(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2009 年 11 月 19 日(19.11.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/139194 A1

(51) 国際特許分類:
C14C 11/00 (2006.01) *B32B 27/40* (2006.01)
B05D 7/12 (2006.01) *B60R 13/02* (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01) *C14B 7/02* (2006.01)
B32B 9/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/002167

(22) 国際出願日: 2009 年 5 月 15 日(15.05.2009)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2008-129427 2008 年 5 月 16 日(16.05.2008) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ミドリホクヨー株式会社(MIDORI HOKUYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒9900898 山形県山形市三社５７－１ Yamagata (JP). 本田技研工業株式会社(HONDA MOTOR CO., LTD) [JP/JP]; 〒1078556 東京都港区南青山二丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 柏倉 伸次(KASHIWAGURA, Shinji) [JP/JP]; 〒9900898 山形県山形市三社５７－１ミドリホクヨー株式会社内 Yamagata (JP). 小川 正彦(OGAWA, Masahiko) [JP/JP]; 〒9900898 山形県山形市三社５７－１ミドリホクヨー株式会社内 Yamagata (JP). 小野孝士(ONO, Takashi) [JP/JP]; 〒9900898 山形県山形市三社５７－１ミドリホクヨー株式会社内 Yamagata (JP). 村形 美和(MURAKATA, Miwa) [JP/JP]; 〒9900898 山形県山形市三社５７－１ミドリホクヨー株式会社内 Yamagata (JP). 伊藤義行(ITO, Yoshiyuki) [JP/JP]; 〒3510193 埼玉県和光市中央１丁目４番１号株式会社本田技術研究所内 Saitama (JP). 石橋正人(ISHIBASHI, Masato) [JP/JP]; 〒3510193 埼玉県和光市中央１丁目４番１号株式会社本田技術研究所内 Saitama (JP). 山口貴志(YAMAGUCHI, Takashi) [JP/JP]; 〒3510193 埼玉県和光市中央１丁目４番１号株式会社本田技術研究所内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 古宮一石(FURUMIYA, Isseki); 〒1050001 東京都港区虎ノ門１丁目５番９号虎ノ門ＮＰビル３階さやか特許事務所 Tokyo (JP).

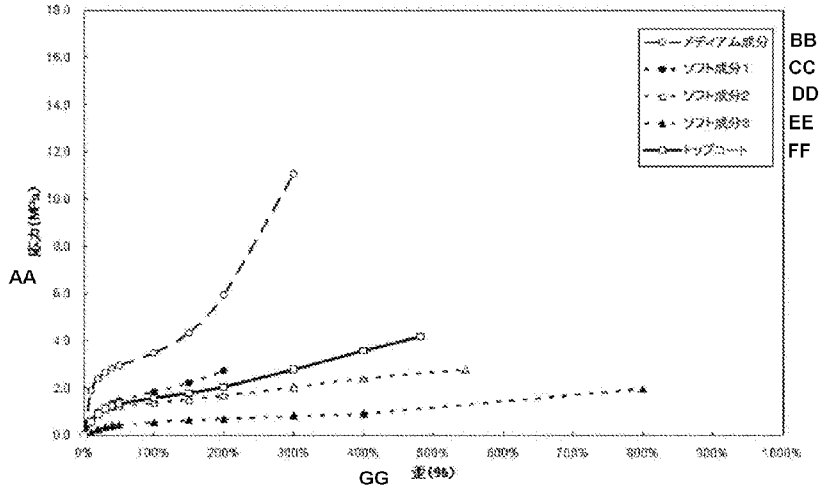
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,

[続葉有]

(54) **Title**: TOPCOAT

(54) 発明の名称: トップコート

[図12]



AA STRESS (MPa)
BB MEDIUM INGREDIENT
CC SOFT INGREDIENT (1)
DD SOFT INGREDIENT (2)
EE SOFT INGREDIENT (3)
FF TOPCOAT
GG STRAIN (%)

(57) **Abstract**: Provided is a natural leather having a novel coating layer which feels leathery. The coating film retains material properties such as strength and wearing resistance. When the user directly touches the natural leather, the coating layer present on the surface of the natural leather gives the moist feeling (wet feeling) characteristic of natural leathers and smoothness (smooth feeling). The natural leather has a coating film formed on a surface thereof, the coating film comprising: a color coat layer formed from a mixture of a hard ingredient (10% modulus: 2.3-3.0, excluding 2.3) and a soft ingredient (10% modulus: 0.0-1.0, excluding 0.0) both for a two-pack polyurethane resin; and a topcoat layer formed from a mixture of a medium ingredient (resin having a 10% modulus of 1.0-2.3, excluding 1.0) and a soft ingredient (resin having a 10% modulus of 0.0-1.0, excluding 0.0) both for a two-pack polyurethane resin.

(57) 要約: 塗膜の強度や耐摩耗性などの物性を維持しつつ、使用者が天然皮革に直接触れるときに天然皮革の表面に存在する塗膜層が、天然皮革特有のしっとりした感じ（ウェット感）と共に平滑性（スムース感）を有する、革らしさを有する新規な塗膜層を有する天然皮革の提供を可能にする。 カラーコート層として、二液性ポリウレタン樹脂のハード成分（１０%モジュラスが２．３を超えて３．０以下）と、ソフト成分（１０%モジュラスが０．０を超えて１．０以下）から、又トップコート層として、二液性ポリウレタン樹脂のメディアム成分（１０%モジュラスが１．０を超えて２．３以下の樹脂）と、ソフト成分（１０%モジュラスが０．０を超えて１．０以下の樹脂）を皮革の表面に混合形成した塗膜を有する天然皮革である。

WO 2009/139194 A1

CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： トップコート

技術分野

[0001] 本発明は、なめした天然皮革の表面に塗膜を形成した天然皮革に関するものである。

技術背景

[0002] 自動車内装用部品として用いられる天然皮革に対する人気は高い。この人気は、天然皮革の特性が優れていることによる。更に、自動車に求められる高級化指向にそって、用いられる天然皮革も高級化指向にふさわしい新しい性能を付加してきた。具体的には、自動車内装部品である自動車シートでは天然皮革の感触に加えて丈夫であること、耐摩耗性があることが求められてきた。ついで、丈夫であることを維持しつつ人と接触したときに柔らかい感触が感じられる天然皮革を求めることになってきた。

現在、高級化を志向している天然皮革の特性は、従来有していた強度や耐摩耗性などの材料物特性を維持しつつ、従来の天然皮革では有していない特性である、固有のタッチ感を有する新規な天然皮革が求められている。

[0003] 固有のタッチ感の意味する内容を技術的な性能で表現すると、天然皮革を形成する塗膜層の特性は、塗膜の強度や耐摩耗性などの物性については現状を維持するものであり、人が天然皮革に直接触れるときに、天然皮革特有のしっとりした感じ（ウェット感）とともに平滑性（スムース感）を感じさせる革らしさである。

このような特性の塗膜層が現在求められている。本発明者が見る限り、このような天然皮革の存在は確認していない。

[0004] 従来天然皮革の塗膜層の特性を達成するために技術的にどのような工夫がなされてきたかを見てみる。

天然皮革を用いた自動車シートの塗膜層は、天然皮革の感触に加えて丈夫であること、耐摩耗性があることが求められてきた。これは合成樹脂を用い

ることにより塗膜層を形成することにより達成されてきた。塗膜の形成には仕上がりの塗膜の透明度が高く、革本来の銀面模様を形成するアニリン仕上げが行われてきた。これを改良したアニリン調仕上げ、セミアニリン仕上げ、カバリング仕上げがある。これらを止めて、ポリマーやポリマーエマルジョン、水性ポリマーエマルジョンによる塗膜の形成が行われ、中でもポリマーとしてポリウレタンが用いられている。現在の塗膜層は、ポリマーやポリマーエマルジョン、水性ポリマーエマルジョンにより、塗膜の形成が行われている。

[0005] 塗膜形成に用いられるポリウレタン樹脂には、湿気硬化性一成分ラッカーを用いるもの、ブロック化イソシネートポリマーの水性分散液に添加剤を添加するもの、連鎖停止剤を反応させて末端芳香族アミノ基を含むポリウレタンを生成させる革なめし剤を用いるものなどがある。ポリオール成分とイソシアネート成分を混合して用いられる二液性ポリウレタン樹脂が塗膜として好ましいとされ、近年では溶剤による環境問題などの点を考慮して水性二液性ポリウレタン樹脂が採用されている。

[0006] 塗膜がその性能を十分に発揮するために、二液性ポリウレタン樹脂に、各種の添加物を添加した塗膜層の開発が進められてきた。

塗膜を形成するにあたっても下塗り、中塗り及び上塗りの三段階処理が行われ、中でも上塗りにより形成されるトップコート層では、各種の機能性材料を添加することが行われている（特許文献１　特許第３７２５５６９号、特開０８－６７９００号公報：特許文献２特開２００５－３３０３５８号公報、：特許文献３　特開２００４－１８７７９号公報）。

[0007] 高分子材料は固有の応力と伸びの関係（Ｓ－Ｓ曲線）を有している（図１：一般的な樹脂の応力－歪曲線を説明する図）。高分子材料に外力がかけられると、材料には、外力に応じて材料内部には応力が発生し、それと同時に材料には伸びが生ずる。前記の曲線はその状態を示している。応力は増加してやがて、降伏点（１Ａ）に達する（σ_Y ：　降伏点の応力、ε_Y ：　降伏点の歪）。この点を過ぎて応力と歪の間に見られる比例関係はなくなり、応

力が取り除かれた場合でも歪は永久歪として残る。更に応力がかけられた状態が続くと、破断点（１Ｂ）に達し（σ_B ： 破断点の応力、ε_b ： 破断点の歪）、高分子材料は破壊する（非特許文献１旭化成アミダス株式会社など編集プラスチック・データブック１９９９年１２月１日株式会社工業調査会発行１０２頁 一般的なＳ－Ｓ曲線（応力―歪曲線の形の項）。逆に引張応力―歪曲線の形状に応じて高分子材料をタイプ別に分類することができる。樹脂の応力－歪曲線から樹脂のタイプを説明する図（図２）（非特許文献１旭化成アミダス株式会社など編集プラスチック・データブック１９９９年１２月１日株式会社工業調査会発行１０２頁（Ｓ－Ｓ曲線のタイプによるプラスチックの分類の項））。図２では、２Ａ（軟らかくて弱い（引張弾性率：小、引張強さ：小、伸び：中）タイプの応力－歪曲線、２Ｂ（硬くて脆い（引張弾性率：小、引張強さ：中～大、伸び：小）タイプの応力－歪曲線、（２Ｃ：硬くて強い（引張弾性率：大、引張強さ：大、伸び：中）タイプの応力－歪曲線）、２Ｄ（硬くて粘り強い（引張弾性率：小、引張強さ：中、伸び：大、又は引張弾性率：中、引張強さ：中～大、伸び：大）タイプの応力－歪曲線）、及び２Ｅ（硬くて粘り強い（引張弾性率：大、引張強さ：大、伸び：大）タイプの応力－歪曲線などに分けられて示されている。この関係を用いて希望する特性の高分子材料を選び出すことが行われる。又、個々の材料（たとえば、ポリウレタン）に注目して、成分を変更させて得られる個々の材料の応力－歪曲線を変化させたときに個々の材料の特性も変化することを調べて、希望する特性の材料を選び出すことも可能となる。

[0008] 耐摩耗性があり、柔らかい特性の応力－歪曲線を選択したことにより課題を解決する場合としては以下の具体例がある。

耐摩耗性を確保すると共にソフト感を維持して触感を向上させた皮革材の提供することを課題とし、「天然皮革又は合成皮革に高分子材料層を被覆して成る皮革材であって、該高分子材料層には、シリコン系共重合体を含有させ、歪みが２０％のときの応力が２．４ＭＰａ以下、且つ歪みが１００％のときの応力が３．５ＭＰａ以上であること」を特徴とする発明（特許文献４

特開２００７－２７７３２３公報）がある。シリコン系共重合体については、「歪み２０%時の応力が２．４ＭＰａより大きくなると触感が悪くなり、歪み１００%時の応力が３．５ＭＰａ未満であると耐摩耗性が悪くなる。」と述べる（００１５）。シリコン系共重合体を特定し、柔らかさと耐摩耗性の特性を得ることを解決したものである。

[0009] 同じく特定のポリマーを選択し、これに特定の成分を添加し効果を達成しようとする場合には、以下の例がある。

「二液性ポリウレタン樹脂（Ａ）１００質量部、ポリイソシアネート系架橋剤（Ｂ）４０～１００質量部、シリコーン系化合物（Ｃ）５～２５質量部、及びフィラー（Ｄ）５～１２０質量部を含有する水性樹脂組成物からなる皮革用表面仕上げ剤であり、前記シリコーン系化合物（Ｃ）がポリエーテル変性シリコーンである皮革用表面仕上げ剤」であるとする発明がある（特許文献５　特開２００７－３１４９１９公報）。

有機溶剤を実質上含まず、塗工適性に優れ、高い耐摩耗性を皮革に付与することのできる水性樹脂組成物からなる皮革用表面仕上げ剤およびそれを用いた皮革に関し、水性ポリウレタン樹脂に対して大過剰のポリイソシアネート系架橋剤およびシリコーン系化合物を配合し、さらには、有機または無機フィラーを配合することで、有機溶剤を実質的に使用せずに、塗工適性に優れ、高い耐摩耗性を皮革に付与するものである。

[0010] 次は、ポリマーにウレタンを特定し、バインダーとしてシリコーン及び微粉末を添加する例である。

塗膜層を形成する表皮材料では、耐摩耗性を確保するとともに、ソフト感を維持して触感をよくすることが必要とされており、耐摩耗性と触感を両立させることを課題とし、トップコートの硬さは標準状態で、通常、２．０～５．０μｍの範囲と定め、ウレタン、シリコーンなどのバインダーと、トルエン、ＭＥＫなどの溶剤と、微粉末などを混合し、基材に塗布して、微粉末を含有し、表面粗さＲａが標準状態で特定の範囲とするトップコート層である（特許文献６　特開２００６－３０７３９７号公報）。

[0011] 以上見てきたことからもわかるように、従来の天然皮革に要求されてきた特性に対応するためには、特性に合致した一種類の高分子材料を選択し、必要とされる添加成分を特定して、課題を解決することが可能であった。

[0012] 本発明者らが今回取り組んでいる塗膜層については、固有のタッチ感とは何かということから出発して、従来の塗膜の強度や耐摩耗性などの物性を維持しつつ、使用者が天然皮革に直接触れるときに天然皮革の表面に存在する塗膜層が、天然皮革特有のしっとりした感じ（ウェット感）とともに平滑性（スムース感）を有する特性（革らしさ）を意味するものであり、このような塗膜を新たに求めることであることは既に述べた。

しっとりした感じ（ウェット感）と、平滑性（スムース感）を有する特性（革らしさ）は特性としては二つの異なる特性であり、従来の行われてきた一成分の応力－歪曲線により、前記の二つの異なる特性を得ることは困難であることがわかる。

[0013] 異質の二つの特性を新たに得ようとする場合には、以下のような特性が相違する高分子材料のポリマーを混合して新たな目的とする特性を得ることが行われてきた。

[0014] 水性分散したポリウレタンを基材とした第１成分、水分散ポリイソシネートを基材とした第２成分及び成分１及び２に対してポリオールを含有する組成物からなる二成分系のポリウレタン分散液を用いることにより、従来にない硬度、可撓性及び耐溶媒性を有する皮膜が得る発明（特許文献７　特許２７０７１６９号、特開平４－２３３９８３号公報）がある。

また、ポリウレタン組成物を得るにあたり、低硬度の熱可塑性ポリウレタン、高硬度の熱可塑性ポリウレタンを混合して得られる組成物は、柔軟性、弾性回復性、力学的強度などに優れているポリウレタン組成物である発明（特許文献８　特許第３４１９５９３号、特開平９－３３２１号公報。）がある。同じく更に芳香族ビニル化合物及びブロック共重合体を一共役ジエンブロック共重合体を含む組成物に関する発明（特許文献９　特開平９－２５４０７号公報）がある。同じく、特定のＪＩＳ　Ａ硬度５５～８５の熱可塑性

ポリウレタン及びＪＩＳＡ硬度が４０～８０のオレフィン系エラストマからなる熱可塑性樹脂組成物は、熱可塑性ポリウレタンの特性として、特に弾性回復性、強伸度、柔軟性などの力学的特性を損なうことなく、製膜安定性、離型性、耐ブロッキング性などに優れ、フィルム、シートなどを得ることができる発明がある（特許文献１０　特許第３６３０８２０号、特開平９－２０８８２０号公報）。発泡倍率の比率（コントラスト）の大きい繊維強化高密度ウレタン樹脂発泡層と低密度ウレタン樹脂発泡層とを一工程で成形することができて、断熱性と曲げ強度・剛性のバランスがとれた成形品を得ることができる発明がある（特許文献１１　特開平１１－５８５３４号公報、特許文献１２　特開平１０－２９６９３９号公報）。又、水性二成分ポリウレタン系からなる向上した耐衝撃性、高安定性および優れた光学特性を与える被膜を有する物品（特許文献１３　特表２００２－５３３４８８号公報）、光学屈折率の異なる２種類の高分子化合物材料を交互に積層して可視光線を反射干渉し発色させる発色性複合繊維を含む塗膜層が基体の上に形成された物品（特許文献１４　特開２００２－６７２３９号公報）、薄厚で高強度・高剛性・高断熱性を有する硬質ポリウレタンフォームを提供するうえで、同一平面上に形成されるものであり、異なる特性を有する２種類以上のポリウレタン形成層２，３を有し、一体とした平板状のパネル（特許文献１５　特開２００７－３２１０３１号公報）なども知られている。ラクトン変性ポリオールを、少なくともイソホロンジイソシアネートを含む２種類以上のポリイソシアネートで架橋したウレタン樹脂にあっては、低硬度の材料特有の圧縮永久歪が大きくなる傾向がるが、硬度及び圧縮永久歪の両方を十分に低くバランスさせ、圧縮永久歪性能を抑制させることができるとする発明がある（特許文献１６　特開２００７－２９８６６２号公報）。又、ポリウレタン発泡体層に隣接してポリウレタン発泡体層よりも弾性率が大きい樹脂層（第２層）があり、更に第２層のポリウレタン発泡体層とは反対側に前記第２層よりは弾性率の低い層（第３層）を積層した構成する半導体ウエハ研磨用パッドの発明がある（特許文献１７　特許第３７８８７２９号、特開２００

２－７５９３３号公報）。

以上の具体例は、種類の異なる２種類のポリウレタン樹脂などの高分子材料を混合することなどにより、天然皮革特有のしっとりした感じ（ウェット感）とともに平滑性（スムース感）を有する特性を得ることを示唆するものではない。

[0015] 本発明に先立って、本発明者らは、天然皮革を製造する際のなめし工程及び再なめし工程に検討を加え、「柔軟性を有し、皮が有している以上の独特の弾力性がある柔らかさに加えて、革が有している以上の伸びがなく、復元力を有する」天然皮革を完成した（特願２００７－１７０３５９）。

皮が有している以上の独特の弾力性がある柔らかさに加えて、革が有している以上の伸びがなく、復元力を有する革に対して、従来の塗膜の強度や耐摩耗性などの物性を維持しつつ、使用者が天然皮革に直接触れるときに天然皮革の表面に存在する塗膜層が、天然皮革特有のしっとりした感じ（ウェット感）とともに平滑性（スムース感）を有する塗膜を形成している天然皮革を形成することが期待される。

特許文献1：特許第３７２５５６９号、特開０８－６７９００号公報

特許文献2：特開２００５－３３０３５８号公報

特許文献3：特開２００４－１８７７９号公報

特許文献4：特開２００７－２７７３２３公報

特許文献5：特開２００７－３１４９１９号公報

特許文献6：特開２００６－３０７３９７号公報

特許文献7：特許第２７０７１６９号、特開平４－２３３９８３号公報

特許文献8：特許第３４１９５９３号、特開平９－３３２１号公報

特許文献9：特開平９－２５４０７号公報

特許文献10：特許第３６３０８２０号、特開平９－２０８８２０号公報

特許文献11：特開平１１－５８５３４号公報

特許文献12：特開平１０－２９６９３９号公報

特許文献13：特表２００２－５３３４８８号公報

特許文献14：特開２００２－６７２３９号公報

特許文献15：特開２００７－３２１０３１号公報

特許文献16：特開２００７－２９８６６２号公報

特許文献17：特許第３７８８７２９号、特開２０００－７５９３３号公報

非特許文献1：旭化成アミダス株式会社など編集「プラスチック・データブック」１９９９年１２月１日株式会社工業調査会発行１０２頁、引張応力―歪曲線（Ｓ－Ｓ曲線）によるプラスチックの分類の項

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0016] 本発明が解決しようとする課題は、塗膜の強度や耐摩耗性などの物性を維持しつつ、使用者が天然皮革に直接触れるときに天然皮革の表面に存在する塗膜層が、天然皮革特有のしっとりした感じ（ウェット感）と共に平滑性（スムース感）を有する、革らしさを有する新規な塗膜層を有する天然皮革を提供することである。

また、本発明が解決しようとする課題は、塗膜の強度や耐摩耗性などの物性を維持しつつ、使用者が天然皮革に直接触れるときに天然皮革の表面に存在する塗膜層が、天然皮革特有のしっとりした感じ（ウェット感）と共に平滑性（スムース感）を有することにより、革らしさを有する新規な塗膜層を有し、塗膜層の下地である天然皮革が、本来天然皮革が有している以上の伸びがなく、復元力を有する特性の天然皮革を提供することである。

課題を解決するための手段

[0017] （１）（イ）本発明者らは、従来の塗膜の強度や耐摩耗性などの物性を維持しつつ、使用者が直接触れるときに問題となる塗膜層が、天然皮革特有のしっとりした感じ（ウェット感）有すると共に平滑性（スムース感）を有する特性の塗膜層を得ようとするものである。

（ロ）このような特性を有する天然皮革を開発するうえで得られた結果を客観的に評価、判断するためには、できるだけその内容を直接表現するための計測手段を用いて測定し、その測定結果に基づいて、天然皮革特有のしっ

とりした感じ（ウェット感）有すると共に平滑性（スムース感）を有する特性の塗膜層であるかどうかを判断して決定することが必要となる。

（ハ）新しく形成した塗膜について以下の項目を数値で測定し（測定法方法は図１３　ＫＥＳによるウェット感を測定することを説明する図、及び図１４ＫＥＳによるスムース感を測定することを説明する図による。）、予め好ましいと判断できる数値結果に、測定結果に含まれる場合には、良好な塗膜であると判断する。

（ａ）しっとりした感じ（ウェット感）の測定（図１３）

しっとりした感じは表面摩擦の測定により行う。

（ｉ）平均表面摩擦係数（ＭＩＵ）の測定

摩擦力検出子（１３ａに図示する１３Ａ）、摩擦力検出子１３Ａを摩擦力測定装置１３Ｄの摩擦力検出子ホルダー１３Ｇに取り付け（１３ｂ）、表面摩擦μ_0を測定し、平均摩擦係数μ_m（ＭＩＵ）を算出する（１３ｃ）。平均摩擦係数μ_m（ＭＩＵ）は、表面の滑りやすさを表わす指標である。

（ｉｉ）表面摩擦係数の平均偏差ＭＭＤの測定

同様にして、表面摩擦μ_0から、平均偏差（表面摩擦係数の変動性ともいう。ＭＭＤ）を算出する。平均偏差（ＭＭＤ）は表面のざらつきを表す指標である（１３ｃ）。

（ｉｉｉ）天然皮革特有のしっとりした感じ（ウエット感）の算出方法

前記（ｉ）平均表面摩擦係数（ＭＩＵ）と（ｉｉ）表面摩擦係数の平均偏差（ＭＭＤ）との比（平均表面摩擦係数（ＭＩＵ）／表面摩擦係数の平均偏差（ＭＭＤ）を計算することにより算出できる。

（ｉｖ）平均表面摩擦係数（ＭＩＵ）／表面摩擦係数の平均偏差（ＭＭＤ）を、しっとりした感じ（ウエット感）を評価する指標とする場合には、この値は大きい方が、表面の触感が良好なことを示す。実用上、２５以上であることが必要となる。

（ｂ）平滑性（スムース感）を有することは、表面粗さを測定し、その平均偏差を求めることにより判断する（図１４）。図１４は、１４ａ（表面粗

さ検出子の構造を示す）、１４ｂ（表面粗さ検出子により摩擦力を測定する装置）及び１４ｃ（表面粗さ検出子により表面粗さを測定して平均偏差ＳＭＤの図示）からなっている。

（ｉ）ＳＭＤ（表面粗さの平均偏差）の算出

表面粗さは、皮革の表面に形成した塗膜表面上を、表面粗さ検出子（１４Ａ、Ｕ字型センサーとも言う）を移動させて、表面粗さ検出子による上下厚み変動を測定することにより、表面粗さを測定し、表面粗さの平均偏差（ＳＭＤ）が算出できる。表面粗さの平均偏差（ＳＭＤ）は表面が平らであることを示す指標である。

（ｉｉ）ＳＭＤ（表面粗さの平均偏差）の値は２．５μｍ以下の場合には良好であると判断れる。

（ニ）塗膜の耐摩耗性などの物性を維持しつつとする点の範囲については、以下の評価項目を測定して確認する。

（ａ）耐摩耗性

（ｉ）耐摩耗性試験機（図１５）は、摩擦子（横幅６０ｍｍ、厚さ２５ｍｍ）を示す図（１５ａ）及びこの摩擦子を取り付けた学振型摩擦堅牢度試験機（１５Ｂ）（１５ｂに全体を示す、テスター産業株式会社製　ＡＢ３０１型）による。摩擦試験機の摩擦子（１５Ａ）に試験片（１５Ｃ）を１５ａに示された通りに取り付け、荷重（１５Ｆ）に摩擦子を接続して、学振型摩擦堅牢度試験機（１５Ｂ）に６号綿帆布（１５Ｄ）を固定する。塗膜の状態を肉眼で観察しながら、塗膜が剥がれるまで摩擦する。塗膜の剥がれがはじめて観察された往復回数を記録し、２枚の試験片の回数を平均して、学振磨耗回数とする。

（ｉｉ）耐摩耗性試験（学振型摩擦堅牢度試験機による測定）の結果が４０００回以上である場合については、塗膜の強度や耐摩耗性などの物性を維持しているとした。

（ホ）形成した塗膜層の強度の測定には、塗膜層を形成する樹脂の応力に対する歪を測定（応力－歪曲線の作成）することにより行う。測定方法は、

ダンベル法による

（ａ）試験片の調製（図１６）

樹脂をシリコーン型に流し込み、室温（２０±５℃）で３日間以上放置して乾燥させ、厚さ０．４～０．８ｍｍ程度の樹脂膜を調製する。

樹脂膜から、抜き型を用いてダンベル型の試験片（図１６）を打ち抜く。試験片の中央に距離３０ｍｍの標点をつける。

試験片の幅Ｗ（ｍｍ）＝２０

試験片の初期標点間距離L_0（ｍｍ）＝３０

（ｂ）試験方法

図１６に示すＣ、Ｌ、Ｒの３点で試験片の厚さを測定し、３点の測定値を平均して試験片の厚さＴ（ｍｍ）とする。

荷重－伸び曲線の作成

テンシロン引っ張り試験機（島津製作所　ＡＧ－１　ＡＵＴＯ　ＧＲＡＰＨ）を用いて、試験片を１００±２０ｍｍ／ｍｉｎの速度で試験片が破断するまで引っ張り、荷重と標点間の伸び量の曲線を得る。

応力－歪曲線の作成

荷重を下式により断面積で割って応力に補正する。

$S = P / (W \times T)$

Ｓ：応力（ＭＰａ）

Ｐ：荷重（Ｎ）

Ｗ：試験片の幅（ｍｍ）

Ｔ：試験片の厚さ（ｍｍ）

標点間の伸び量を下式により歪（伸び率）に補正する。

$s = \triangle L / L_0 \times 100$

ｓ：歪（％）

△Ｌ：標点間の伸び量（ｍｍ）

L_0：初期標点間距離（ｍｍ）

１０％モジュラス

歪み１０％のときの応力を１０％モジュラスとする（単位：ＭＰａ）

（２）本発明者らは、従来の経験から、ポリウレタン樹脂によりコート層を形成しようとする場合には、以下の通りに塗膜を形成すると、前記の特性を有する塗膜が得られるのではないかと考え、それにしたがって、塗膜を形成することとした。

その際に塗膜の形成は、なめし、再なめし・染色・加脂の工程を経て得られる天然皮革（下地）の表面に塗膜を形成する（以下、塗膜形成前の天然皮革を下地と呼び、塗膜形成後の天然皮革を天然皮革と呼んで区別する）。初めにプレコート層、次にベースコート層を形成する。

プレコート層は、ベースコート塗料の下地への浸透を抑えることが主な役割であり、ベースコートの厚みが薄いセミアニリン仕上げの場合には特に重要である。他に、下地とベースコートの密着性を強化する働きがあり、下地表面の銀層を削らずに残す場合に特に重要である。プレコート塗料は、ほとんど下地に浸透する。ベースコート層は、凹凸がある天然皮革の表面をならして平滑な塗装面をつくるための層であり。この上に形成する塗膜層の基礎となる層である。また、この上に形成するカラーコート層の密着性を良くしてはがれないように固定する役割もある。これらの層は層形成のうえでは重要な役割を担っている。塗膜の感触、触感については直接影響せず、感触、触感については専らこの層に上に形成する塗膜が直接影響することを経験上理解していた。そこで、この上に形成する層の性状を前記のものに合致させればよいと考えた。

（３）従来、カーシートなどの塗膜は、３層で形成し、一番上の層のみを塗膜としての特性の強度を有し、耐摩耗性や強度を有する二液性ポリウレタン樹脂により層を形成して来た。この二液性ポリウレタン樹脂について応力―ひずみ曲線より得られる特性を考慮して塗膜を形成すると、目的とするポリウレタンの特徴を有する膜を形成することができると考えた。

（４）実際には以下のようにしてカラーコート層及びトップコート層の二層に対して、特定の形状の応力ーひずみ曲線により特定化される二液性ポリ

ウレタン樹脂を複数混合して各層を形成することが、有効であることがわかった。

なお、以下に出てくる、１０%モジュラスとは、１０%伸びるにはどの程度の力（応力）で引っ張った場合であるかを意味する。実際の組合せについては以下の通りである。

（イ）二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のハード成分（前記樹脂の１０%モジュラスが２．３を超えて３．０以下の樹脂）と、二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のソフト成分（前記樹脂の１０%モジュラスが０．０を超えて１．０以下の樹脂）を混合してカラーコート層を形成し、二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のメディアム成分（前記樹脂の１０%モジュラスが１．０を超えて２．３以下の樹脂）と、二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のソフト成分（１０%モジュラスが０．０を超えて１．０以下の樹脂）を混合してトップコート層を形成した天然皮革。

（ロ）前記各成分に対して混合割合を考慮すると以下の通りである。

前記カラーコート層として、二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のハード成分（前記樹脂の１０%モジュラスが２．３を超えて３．０以下の樹脂）４８～９０重量%、二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のソフト成分（前記樹脂の１０%モジュラスが０．０を超えて１．０以下の樹脂）５２～１０重量%を混合して前記カラーコート層として形成し、二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のメディアム成分（前記樹脂の１０%モジュラスが１．０を超えて２．３以下の樹脂）１５．０～３５．０重量%と、及びポリウレタン樹脂を含む二液性ポリウレタン樹脂のソフト成分（前記樹脂の１０%モジュラスが０．０を超えて１．０以下の樹脂）６５．０～８５．０重量%を混合して前記トップコート層を形成した天然皮革。

（５）今回の発明に先立って、従来では考えられなかった天然皮革の下地について、本発明者らは既に発明した（特願２００７－１７０３５９。この

明細書に記載されているテスト例として具体的に示されている皮革である。）用いた。　これらをまとめて実施例１とした。実施例２から１０は、実施例１で得たテスト６の下地（ＢＬＣ５０）の表面に塗膜を形成する実施例である。

そのうちの実施例２から６は、実施例１で記載した下地の表面に形成する塗膜のカラーコート層及びトップコート層を形成する際の、カラーコート層のソフト成分とハード成分の配合例、及びトップコート層のメディアム成分とハード成分の配合例を具体的に示したものである。また、実施例７から１０は、トップコート層のメディアム成分とハード成分の配合例を一定として、カラーコート層のソフト成分とハード成分の配合例を変化させた検討例である。

実施例１１は、実施例１で得られた下地（ＢＬＣ５０）をバフィング処理して削ったものを下地とし、得られる皮革に塗膜を形成し、良好な結果を得ることを示す具体例である。

実施例１２は、クロムなめしを行って得られる皮革の表面に塗膜を形成し、良好な結果を得ることができる具体例である。

この下地に対して前記塗膜を形成した。

（６）塗膜が形成された下地に対して前記の評価を行った。

（７）評価結果については表４に示したとおりである。

（ａ）塗膜を形成した天然皮革をＫＥＳ－ＳＥ－ＳＲ－Ｕ粗さ付摩擦感テスター（カトーテック（株）製）により測定した結果によれば、スムース感（ＳＭＤ）が１．８μｍ以下、及びウェット感（ＭＩＵ／ＭＭＤ）が２５以上であり、（スムース感（ＳＭＤ）については０．７０μｍから１．５０μｍの間にあることを確認し、基準とした２．５μｍ以下を満たすものとした。

ウエット感（ＭＩＵ／ＭＭＤ）については、２６．３から３４．３の間にあることを確認し、基準としたウェット感（ＭＩＵ／ＭＭＤ）が２５以上を満たすものとした。

（ｂ）また、学振型摩擦堅牢度試験機による耐摩耗性試験については、５０００回から１００００回の間にあることを確認し、基準とした４０００回以上を満たすものとした。

（ｃ）前記塗膜を形成した下地は、いずれも前記（ａ）及び（ｂ）を満たし、基準を満たすものであり、本発明で実際に求めているものである。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、なめし工程、再なめし・染色・加脂工程を経て得られる天然皮革の表面に、プレコート、次にベースコートを形成した後、その表面に特定の成分のカラーコート及びトップコートを形成することにより、従来有していた強度や耐摩耗性などの材料物特性を維持しつつ、従来の天然皮革では有していない特性である、直接触れるときに、天然皮革特有のしっとりした感じ（ウェット感）とともに平滑性（スムース感）を感じさせる塗膜層の天然皮革を得ることができる。

特願２００７－１７０３５９に記載されている天然皮革を下地とし、同じくこの天然皮革をバフィング処理して削ったものを下地としｂ、又、クロムなめしを行って得られる皮革を下地とし、これらの表面に本発明で特定する塗膜を形成することにより、目的とする従来の天然皮革では有していない特性であるタッチ感を有する、新規な天然皮革を得ることができる。

本発明の天然皮革は、ステアリング、シート、ドア、インパネ、アシストグリップ及びグリップ類などの自動車用内装材として有用である。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]一般的な樹脂の応力－歪曲線を説明する図

[図2]樹脂の応力－歪曲線から樹脂のタイプを説明する図

[図3]マット剤である二液性脂肪族ポリウレタン（１０％モジュラスが２．８８）の応力－歪曲線を示す図

[図4]二液性脂肪族ポリウレタン（１０％モジュラスが２．７７）の応力－歪曲線を示す図

[図5]二液性脂肪族ポリウレタン（１０％モジュラスが０．５４）の応力－歪

曲線を示す図

[図6]二液性脂肪族ポリウレタン（１０%モジュラスが０．３０）の応力ー歪曲線を示す図

[図7]前記図３、４、５及び６の各応力ー歪曲線の樹脂を混合して得たカラーコート層樹脂の応力ー歪曲線を示す図

[図8]二液性脂肪族ポリウレタン樹脂（１０%モジュラスが１．８９）の応力ー歪曲線を示す図

[図9]二液性脂肪族ポリウレタン（樹脂マット）（１０%モジュラスが０．６７）の応力ー歪曲線を示す図

[図10]二液性脂肪族ポリウレタン樹脂（１０%モジュラスが０．５４）の応力ー歪曲線を示す図

[図11]アクリルポリマー・ウレタンポリマー共重合体　（１０%モジュラスが０．１１）の応力ー歪曲線を示す図

[図12]前記図８、９、１０、１１の各応力ー歪曲線の樹脂を混合して得たトップコート層樹脂の応力ー歪曲線を示す図

[図13]ＫＥＳによるウェット感を測定することを説明する図

[図14]ＫＥＳによるスムース感を測定することを説明する図

[図15]学振型摩擦堅牢度試験機を説明する図

[図16]引張試験片を説明する図

[図17]再なめし剤の含有率を定める図

[図18]最大ＡＩ含有率を定める図

符号の説明

[0020] １Ａ　降伏点

１Ｂ　破談点

σ_Y　降伏点の応力

ε_Y　降伏点の歪

σ_B　破断点の応力

ε_b　破断点の歪

２Ａ　軟らかくて弱い（引張弾性率：小、引張強さ：小、伸び：中）タイプの応力－歪曲線

２Ｂ　硬くて脆い（引張弾性率：小、引張強さ：中～大、伸び：小）タイプの応力－歪曲線

２Ｃ　硬くて強い（引張弾性率：大、引張強さ：大、伸び：中）タイプの応力－歪曲線

２Ｄ　硬くて粘り強い（引張弾性率：小、引張強さ：中、伸び：大、又は引張弾性率：中、引張強さ：中～大、伸び：大）タイプの応力－歪曲線

２Ｅ　硬くて粘り強い（引張弾性率：大、引張強さ：大、伸び：大）タイプの応力－歪曲線

１３ａ　摩擦力検出子の構造を示す拡大図、

１３ｂ　摩擦力検出子により摩擦力を測定する装置を示す図

１３ｃ　摩擦係数（μ_0）を測定して平均偏差ＭＭＤの図示及び平均摩擦係数（ＭＩＵ

μ_m　）の図示

１３Ａ　摩擦力検出子

１３Ｂ　摩擦力検出端（指の腹）

１３Ｃ　摩擦力検出部

１３Ｄ　摩擦力測定装置

１３Ｅ　試料

１３Ｆ　移動方向を示す

１３Ｇ　摩擦力検出子ホルダー

１４ａ　表面粗さ検出子の構造を示す拡大図

１４ｂ　表面粗さ検出子により摩擦力を測定する装置を示す図

１４ｃ　表面粗さ検出子により表面粗さを測定して平均偏差ＳＭＤの図示

１４Ａ　表面粗さ検出子

１４Ｂ　表面粗さ検出端（指の先）

１４Ｃ　表面粗さ検出部

１４Ｄ　表面粗さ測定装置

１４Ｅ　試料

１４Ｆ　移動方向を示す

１４Ｇ　表面粗さ検出子ホルダー

１５ａ　摩擦子を示す図

１５ｂ　摩擦子を取り付けた学振型摩擦堅牢度試験機

１５Ａ　摩擦子

１５Ｂ　学振型摩擦堅牢度試験機

１５Ｃ　試験片

１５Ｄ　綿帆布

１５Ｅ　荷重腕

１５Ｆ　荷重

発明を実施するための最良の形態

[0021] 本発明は、皮のなめし工程を経て、中和、再なめし、染色・加脂の工程を経た天然皮革は従来から知られていた操作に基づいて製造される、下地となる天然皮革に対して、塗膜を形成するものである。その天然皮革は、好ましい特性を有する特別限定される天然皮革であってもよく、従来の製法にしたがって製造する天然皮革であってもよい。

[0022] 従来の製法にしたがって製造される下地となる天然皮革に対して本発明の塗膜層を設けた場合には、従来有していた強度や耐摩耗性などの材料物特性を維持しつつ、従来の天然皮革では有していない特性である、直接触れるときに、天然皮革特有のしっとりした感じ（ウェット感）とともに平滑性（スムース感）を感じさせる塗膜層を有する天然皮革を得ることができる。

[0023] 本発明者らは、（１）本発明により得られる革は、なめし剤としてクロムを使用せず、従来得られたことがない、柔軟性を有し、皮が有している以上の独特の弾力性ある柔らかさに加えて、天然皮革が有している以上の伸びがなく、復元力を有する特性を有する天然皮革を発明した（特願２００７－１７０３９５）。この革の特性を数値表現すると、「剛軟度が５．０ｍｍ以上

、かつ最大セット率１０％以下」及び「剛軟度が４．４２ｍｍ以上４．９０ｍｍ以下、かつ最大セット率は１０．７以上１３．９以下の状態」という従来知られていない特性値の皮革を得ている。

この天然皮革の下地は、天然皮革は本来天然皮革が有している以上の伸びがなく、復元力を有する特性の天然皮革である。この特性の下地となる天然皮革の表面に、直接触れるときに天然皮革の表面に存在する塗膜層が、天然皮革特有のしっとりした感じ（ウェット感）と共に平滑性（スムース感）を有する塗膜層を有する天然皮革となる。

前記の下地の天然皮革の銀面を、バフィング（サンドペーパーかけ）をして削ったものを下地とする場合でも、本発明の塗膜の特性を有し、又前記の下地となる天然皮革の特性が残されている比較的良好な結果を得ることができる。

又、従来のクロムなめしを行った場合でも前記と同様に好ましい結果を得ることができるケースがある。

[0024] 天然皮革の表面塗膜を形成することも本発明の特徴である。

塗膜の形成法方法は、以下の四層、（１）プレコート層、（２）ベースコート層を形成し、更にその表面に、（３）カラーコート層及び（４）トップコート層を形成する。

[0025] （１）プレコート層はベースコート層の塗装が下地に浸透することを抑えるための層であり、また下地とベースコート層の密着性を強化する働きも持つ。この層を形成するにあたっては、樹脂、顔料、助剤及び水分からなる組成物を皮革の表面に塗布する。固形分となる樹脂と顔料と助剤の割合は、４０～７０：２０～３５：１０～３０（合計１００％．重量比）である。樹脂には二液性ポリウレタン樹脂が用いられる。

顔料には色付けをしたい色の顔料を用いる。助剤には界面活性剤、増粘剤、調整剤などが含まれる。

樹脂、顔料及び助剤対水分の割合は４０～７０：６０～３０（合計１００％．重量比）である。塗布方法には水溶液を含んだ状態で、はけ塗り、スプ

レー、カーテン塗装、ロール塗装が適宜選択して使用される。塗布量は３０から５０ｇ／ｍ²、塗布後に温風を表面にあてて水分を蒸発させる。下地に浸透する割合が多く、膜厚は４～６μｍである。

[0026] （２）ベースコート層は皮革の表面のプレコートと、カラーコート層及びトップコート層の間に形成され、皮革の表面にある凹凸を平らにし、安定して上部に層を形成する準備のための層である。また、両者を相互に安定して固定結合させる働きもある。この層を形成するにあたっても、樹脂、顔料、助剤、触感剤及レベリング剤及び水からなる組成物を皮革の表面に塗布する。

固形分となる樹脂と顔料と助剤の割合は、５０～７５：１０～２０：１０～２０（合計１００%、重量比）である。樹脂には、二液性ポリウレタン樹脂が用いられる。顔料には色付けしたい色の顔料を用いる。助剤には界面活性剤、増粘剤、調整剤、マット剤などが含まれる。樹脂、顔料、助剤、触感剤及レベリング剤と、水分の割合は６０～７０：４０～３０（合計１００%．重量比）である。塗布方法には水溶液を含んだ状態で、はけ塗り、スプレー、カーテン塗装、ロール塗装が適宜選択して使用される。塗布量は３５から５５ｇ／ｍ²　、塗布後に温風を表面にあてて水分を蒸発させる。膜厚は７～１０μｍである。

[0027] （３）カラーコート層は、皮革を着色するための顔料及び染料を存在させるための層であって、皮革から見てベースコートの上部に設けられている。この層を形成するにあたっても、樹脂、顔料、助剤、架橋剤、触感剤及レベリング剤及び水からなる組成物を皮革の表面に塗布する。

固形分となる樹脂と顔料と助剤と架橋剤と触感剤とレベリング剤の割合は、５０～７５：１０～２０：０～１０：３～１０：１～４（合計１００%、重量比）である。樹脂には、二液性ポリウレタン樹脂が用いられる。顔料には色付けしたい色の顔料を用いる。助剤には界面活性剤、増粘剤、調整剤などが含まれる。樹脂、顔料、助剤、触感剤及レベリング剤と、水分の割合は７０～８０：３０～２０（合計１００%．重量比）である。塗布方法には水

溶液を含んだ状態で、はけ塗り、スプレー、カーテン塗装、ロール塗装が適宜選択して使用される。塗布量は３０から４５ｇ／ｍ^2　、塗布後に温風を表面にあてて、水分を蒸発させる。膜厚は７～１０μｍである。

[0028] （４）トップコート層は、カラーコート層の表面に形成され、塗膜表面を強く、硬い表面とし、同時にマット剤やつや消し剤を添加して、光の反射も多くない状態であり、必要以上に光ることを防止するための層である。この層を形成するにあたっても固形分となる樹脂と少量の顔料と架橋剤と触感剤とレベリング剤の割合は、４５～５５：０．１～３．０：３０～４０：８～１５（合計１００％、重量比）である。樹脂には、二液性ポリウレタン樹脂が用いられる。助剤には界面活性剤、増粘剤、調整剤などが含まれる。樹脂、顔料、助剤、架橋剤、触感剤及レベリング剤と、水分の割合は７５～９０：２５～１０（合計１００％．重量比）である。塗布方法には水溶液を含んだ状態で、はけ塗り、スプレー、カーテン塗装、ロール塗装が適宜選択して使用される。塗布量は３０から４５ｇ／ｍ^2

、塗布後に温風を表面にあてて水分を蒸発させる。塗布量は２０から３０ｇ／ｍ^2

、塗布後に温風を表面にあてて水分を蒸発させる。膜厚は１０～１５μｍである。

[0029] 本発明の、プレコート層、ベースコート層、カラーコート層及びトップコート層には、二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂が用いられる。これらには、（１）二液性脂肪族ポリウレタン、このポリウレタン樹脂と類似の（２）アクリルポリマー／ウレタンポリマー共重合体、ポリウレタンつや消し剤など用いられる。

[0030] （１）二液性脂肪族ポリウレタンについて

二液性脂肪族ポリウレタンは水性であり、塗料として使用されるものである。

天然皮革に塗膜形成するに際しては使用時に水性のポリオールと硬化剤として水性ポリ脂肪族イソシアナートを混合して反応させて用いる。

二液性脂肪族ポリウレタンは一定時間内に塗布作業などの処理を進めなければならないという制約があるが（ポットライフ）、本発明の天然皮革処理の場合には２～４時間程度の間に処理すればよく、作業として問題を起こすことはない。できあがり塗膜は安定化したものが得られ、又、塗膜は黄色に変化しないなどの利点を有している。

水性ポリ脂肪族イソシアナートは、以下のようにして製造する。

脂肪族イソシアナートである、１，４－ジイソシアナトブタン、１，６－ジイソシアナトヘキサン、１，５－ジイソシアナト－２，２－ジメチルペンタン、２，２，４－および２，４，４－トリメチル－１，６－ジイソシアナトヘキサン、１，１０－ジイソシアナトデカンなどのイソシアナートなどの脂肪族イソシナートを変性してウレトジオン基、イソシアヌレート基、ウレタン基、アロファネート基、ビューレット基および／またはオキサジアジン基を有するポリイソシアナートを含むものとし、エチレンオキシド単位を含むポリアルキレンオキシドポリエーテルアルコールと反応させてポリイソシアネート混合物を製造する（特許第２９６１４７５明細書）。

水性ポリオールとしては、カルボキシル基含有ジオールである、ジメチロールブタン酸、ジメチロールペンタン酸、ジメチロールヘプタン酸、ジメチロールオクタン酸、ジメチロールノナン酸を用いることができる。中でも工業的コスト等の点からジメチロールブタン酸、ジメチロールヘプタン酸、ジメチロールノナン酸が好ましく、最も好ましいのはジメチロールブタン酸である。カルボキシル基含有ジオールは公知の合成方法により得られることができ通常はアルキルアルデヒドにホルマリンを塩基性触媒存在下でアルドール縮合させ、次いで過酸化物を作用させてアルデヒド基を酸化することによって得られる（特許３４９３７９６号明細書、特開平８－３５９８８４号公報など）。

架橋剤には脂肪族イソシアナートを用いることができる（前記特許第２９６１４７５明細書等に記載の通りである）。前記ジメチロールアルカン酸とポリテトラメチレンエーテルグリコールからなるＯＨ基を用いることにより

水性ポリウレタン樹脂として数平均分子量１８０００から３５０００程度の水性ポリウレタン樹脂塗料を得ている（特許３４９３７９６号明細書、特開平８－３５９８８４号公報）。

上記のポリウレタン樹脂の数平均分子量は通常１，２０００～２００００、更に３５，０００の範囲、７００００程度の水性ポリウレタン樹脂を得ている。ここで数平均分子量とはテトラヒドロフランにポリウレタン樹脂を１重量%溶解してＧＰＣ（ゲル・パーミエーション・クロマトグラフ）で測定し、ポリスチレン換算した数値である。分子量の測定は、以後この測定方法を用いている。

最終のポリウレタンの分子量の目標にしたがって、反応に関与するポリ脂肪族イソシネート及びポリオールの分子量を調節することが行われる。

[0031] 数分子量が１００００以下の水性二液性脂肪族ポリウレタンに関しては以下のようにして製造することもできる。

以下の二種類の組成物（イ）（ａ）及び（ｂ）からなる組成物と（ロ）（ｃ）と（ｄ）からなる組成物と（ハ）（ｃ）アミンと（ニ）水を用いる。（ハ）と（ニ）は連鎖停止剤として作用する。

[0032] 最初に、成分（ａ）及び（ｂ）と、（ｃ）及び（ｄ）を混合し反応させてＮＣＯプレポリマーを得、これを、成分（ｅ）水を添加して反応させて２～６のＯＨ官能性を有するポリウレタンを得る。

反応は７０℃程度の温度下に行う。

（イ）（ａ）１５００～３０００ｇ／モルの数平均分子量を有する少なくとも１種のポリオールと（ｂ）６１～４９９ｇ／モルの分子量を有する少なくとも１種のジオールからなる組成物を用いる。

１５００～３０００ｇ／モルの数平均分子量を有する少なくとも１種のポリオール、具体的には、二価アルコールと二塩基性カルボン酸との反応生成物である。二塩基性カルボン酸は、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸などを挙げることができる。

二価アルコールはエチレングリコール、１，２－及び１，３－プロピレン

グリコール、１，４－、１，３－及び２，３－ブチレングリコール、１，６－ヘキサンジオール、１，８－オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、２－メチル－１，３－プロパンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ジブチレングリコール及びポリブチレングリコールを挙げることができる。

及び（ｂ）６１～４９９ｇ／モルの分子量を有する少なくとも１種のジオール、具体的にはエチレングリコール、１，４－ブタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、トリメチルペンタンジオール、プロピレングリコール、１，３－プロパンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、及びそれらの混合物であり、好ましくは１，４－ブタンジオールを使用する。

（ロ）（ｃ）１６８～２６２ｇ／モルの分子量の脂肪族ジイソシアネートと（ｄ）少なくとも１個のカルボキシル又はカルボキシレート基を有する４５０ｇ／モルより小さい分子量を有する少なくとも１種のジオールからなる組成物を用いる。

（ｃ）の脂肪族イソシアナートは、ヘキサメチレンジイソシアナート、ブタンジイソシアナートなどのイソシアナートである。

（ｄ）少なくとも１個のカルボキシル又はカルボキシレート基を有するシル又はカルボキシレート基を有するジオールは、ジメチロール酢酸、２，２－ジメチロールプロピオン酸、２，２－ジメチロール酪酸、２，２－ジメチロールペンタン酸、ジヒドロキシコハク酸のような２，２－ビス（ヒドロキシメチル）アルカンカルボン酸が適当である。

（ハ）（ｅ）アミンは末端ヒドロキシル基を導入する働きをし、イソシアネートは、本発明に従うポリウレタン分散液の更に下記に説明する製造方法において専らアミノ基と反応する。（ｅ）の化合物は、例えば、エタノールアミン、プロパノールアミン、Ｎ－メチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’－トリス－２－ヒドロキシエチル－エチレンジアミン

であり、好ましくはエタノールアミン及びジエタノールアミンを用いる。

（ニ）（ｆ）水は分散の後、分散液のモル質量を更に増加させる働きをする。NH_2基がＮＣＯ基との反応により形成され、そして更なるＮＣＯ基と反応して尿素結合によりモル質量を増加させる。

（ホ）成分（ａ）のポリオール対ポリオール（ｂ）及び（ｄ）の和のモル比が１：２～１：３であり、ポリオール（ａ）、（ｂ）及び（ｄ）の和対イソシアネート（ｃ）のモル比が１：１．２～１：１．７であり、ポリウレタンのＯＨ官能性は２～４である。

（ヘ）得られるポリウレタンの数平均分子量は、好ましくは２５００～１００００ｇ／モルである（以上は特開２０００－１１９５１１に開示されている。）。

[0033] （２）二液性脂肪族ポリウレタン・アクリルエマルジョンについて

ここでいう、二液性脂肪族ポリウレタンは水性である。

天然皮革に塗膜形成するに際しては使用時に水性のポリオールと硬化剤として水性ポリ脂肪族イソシネートを混合して反応させて用いる。

一定時間内に処理を進めるポットライフの問題があるものの、６時間程度の間に処理すればよく、できあがり塗膜は安定化したものが得られ、又、塗膜は黄色に変化しないなどの特徴がある。

水性ポリ脂肪族イソシアナートは、以下のようにして製造する。

脂肪族イソシアナートである、１，４－ジイソシアナトブタン、１，６－ジイソシアナトヘキサン、１，５－ジイソシアナト－２，２－ジメチルペンタン、２，２，４－および２，４，４－トリメチル－１，６－ジイソシアナトヘキサン、１，１０－ジイソシアナトデカンなどのイソシアナートなどの脂肪族イソシアナートを変性してウレトジオン基、イソシアヌレート基、ウレタン基、アロファネート基、ビューレット基および／またはオキサジアジン基を有するポリイソシアネートを含むものとし、エチレンオキシド単位を含むポリアルキレンオキシドポリエーテルアルコールと反応させてポリイソシアネート混合物を製造する。

前記水性ポリ脂肪族イソシアナートに対して反応させるヒドロキシ基含有化合物として水に溶解または分散されたヒドロキシル基含有ポリアクリレートを用いる。ヒドロキシル基含有ポリアクリレート及びポリエステルおよびアルキド樹脂にアルキレンオキサイドを付加した生成物を含むポリエステル樹脂を用いる。

原則として、イソシアナート反応性の基を含む結合剤のいずれの水溶液または水性分散体も適している。この目的のために使用されるとき、本発明のポリイソシアナート混合物は一般に０．５：１ないし２：１のイソシアナート基対イソシアナート反応性の基、特にアルコール性水酸基の当量比に相当する量で使用される。本発明のポリイソシアネート混合物はまた、或種の特性を改善するために、例えば接着性を改善するための添加剤として一官能性の水性ラッカー結合剤に少量加えることができる。

[0034] （３）ポリウレタンつや消し剤の利用

ポリウレタンつや消し剤とは、僅かな光沢度および僅かな再艶出し可能性を有する被覆のための被覆剤である。製造方法に特徴があり、イソシアナートとヒドロキシ化合物からなるポリウレタンの混合物である。したがって、ポリウレタンとして用いることができる。　具体的には、特表２００５－５３０８６８号公報に示されている。

モノマーＩ（有機基本骨格が側方のアルキル基を有しないモノマーＩであり、脂肪族ジイソシアナートヘキサメチレンジイソシアナート及び４，４′－ジイソシアナトージシクロヘキシルメタンから選ばれる。）、

モノマーＩＩ（有機基本骨格が少なくとも１個の側方のアルキル基を有するモノマーＩＩであり、モノイソシアナート、ジイソシアナートもしくはポリイソシアナートまたはその混合物から選ばれる。）、

モノマーＩＩＩ（２価のポリエステルポリオール及びポリエーテルポリオールである。）、

モノマーＩＶ（２価のアルコールである。）、

モノマーＶ（ヒドロキシカルボン酸である。）、

モノマーＶＩ（ポリアミンである。）、

モノマーＶＩＩ（アミノアルコールである。）、

モノマーＶＩＩＩ（アルキレン酸化物によりアルコキシル化された１価ポリエーテルアルコール又は１価ポリエーテルアルコール）

から構成されている少なくとも１つのポリウレタンＡ１０～６０質量%を含有し、この場合導入されたモノマーＩ～ＶＩＩＩの量は、

モノマーＩＩＩ／モノマーＩ＋ＩＩの（－ＯＨ＋＞Ｎ－Ｈ）／ＮＣＯ当量比が０．１～０．７５であり、

モノマーＩＶ／モノマーＩ＋ＩＩの（－ＯＨ＋＞Ｎ－Ｈ）／ＮＣＯ当量比が０．２～０．８であり、

モノマーＶ／モノマーＩ＋ＩＩの（－ＯＨ＋＞Ｎ－Ｈ）／ＮＣＯ当量比が０．０５～０．５であり、

モノマーＶＩ／モノマーＩ＋ＩＩの（－ＯＨ＋＞Ｎ－Ｈ）／ＮＣＯ当量比が０～０．４であり、

モノマーＶＩＩ／モノマーＩ＋ＩＩの（－ＯＨ＋＞Ｎ－Ｈ）／ＮＣＯ当量比が０～０．４であり、

モノマーＶＩＩＩ／モノマーＩ＋ＩＩの（－ＯＨ＋＞Ｎ－Ｈ）／ＮＣＯ当量比が０～０．２であり、

モノマーＩＩＩ～ＶＩＩＩの総和／モノマー（Ｉ＋ＩＩ）の（－ＯＨ＋＞Ｎ－Ｈ）／ＮＣＯ－当量比が０．８０～１．２５である。

モノマーＩとモノマーＩＩの全体量がモノマーＩに対して５０～１００モル%を含有し、水性調剤中でポリウレタンＡ　１ｋｇ当たり導入されたモノマーＶのカルボキシ基５０

～２０００ｍＭｏｌが陰イオンで存在する程度である水性ポリウレタン調剤（特表２００５－５３０８６８号公報）。

[0035] このポリウレタン調剤は、ポリウレタンマトリックス中で不溶性の粒子を含有し、この場合この粒子の平均直径は、１～２０μｍ、特に有利に２～１５μｍ、殊に有利に３～１０μｍ、殊に３～７μｍである（前記公報中、０

０４２）。ポリウレタン分散液は、市販の助剤および添加剤、例えば発泡剤、消泡剤、乳化剤、濃稠化剤、湿潤剤およびチキソトロープ剤、着色剤、例えば染料および顔料を含有することができる。

水性ポリウレタン調剤は、皮革に用いることが好ましく、減少された光沢を減少させ、耐磨耗性、水安定性、弾性、僅かな再艶出し可能性、濃い色の濃さ及び快く温かく柔らかい感触を有する。

購入して利用する場合には、以下の製品を使用できる。

[0036] （４）これらのポリウレタンを硬化する架橋剤としては、各種ポリイソシアナート、特にジイソシアナートを用いることができ、特に、トリレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、メチレンジイソシアナートの１種以上が好ましい。これらの架橋剤は、トリメチロールプロパン等の水酸基を複数有するものに変性した架橋剤またはジイソシアナート化合物３分子が結合したイソシアヌレート型の架橋剤として用いることが特に好ましい。これらの架橋剤は、上記結合剤に含有される官能基等と結合して樹脂を架橋する。架橋剤の含有量は結合剤１００重量部に対し、１０～３０重量部とすることが好ましい。熱硬化性樹脂を硬化するには、一般に、常温で１２時間熟成すればよい。

[0037] 本発明では、下地の天然皮革に以下の塗膜を形成する。

具体的には、カラーコート層及びトップコート層の形成は、樹脂を応力―歪曲線に形状に応じ各成分に分けた樹脂とし、各成分に分けた樹脂を組み合わせて層を形成する。

カラーコート層の形成に際しては、二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂をハード成分（前記樹脂の１０％モジュラスが２．３を超えて３．０以下の樹脂）と、二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のソフト成分（前記樹脂の１０％モジュラスが０．０を超えて１．０以下の樹脂）を混合して形成する。

又、その上に形成するトップコート層は、二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のメディアム成分（前記樹脂の１０％モジュラス

が１．０を超えて２．３以下の樹脂）と、二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のソフト成分（１０％モジュラスが０．０を超えて１．０以下の樹脂）を混合して形成する。

[0038] また、各成分について量を考慮して以下のようにして層を形成する。

カラーコート層として、二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のハード成分（前記樹脂の１０％モジュラスが２．３を超えて３．０以下の樹脂）４８～９０重量％、二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のソフト成分（前記樹脂の１０％モジュラスが０．０を超えて１．０以下の樹脂）５２～１０重量％を混合して形成し、前記トップコート層として、二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のメディアム成分（前記樹脂の１０％モジュラスが１．０を超えて２．３以下の樹脂）１５．０～３５．０重量％と、二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のソフト成分（前記樹脂の１０％モジュラスが０．０を超えて１．０以下の樹脂）６５．０～８５．０重量％を混合して形成する。

[0039] 本発明では、カラーコート層は、二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂について、二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のハード成分（前記樹脂の１０％モジュラスが２．３を超えて３．０以下の樹脂）と、二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のソフト成分（前記樹脂の１０％モジュラスが０．０を超えて１．０以下の樹脂）を混合して形成している。

その上にトップコート層として、二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のメディアム成分（前記樹脂の１０％モジュラスが１．０を超えて２．３以下の樹脂）と、二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のソフト成分（１０％モジュラスが０．０を超えて１．０以下の樹脂）に属する樹脂を混合して形成する。

このように前記樹脂をハード成分、メディアム成分及びソフト成分の三つの成分にわけて、そのうちのハード成分とソフト成分（カラーコート層）及

びメディアム成分とソフト成分（トップコート層）を組み合わせて新たな積層された層を形成すると従来の特性とは相違する新たな特性の積層体を形成できることとなる。これは従来の応力—歪曲線により分類し、分類された特性だけの特性を示す塗膜とは相違するものである。

重要なことは前記の成分に応じた樹脂を選択することが必要であって、その観点から使用することができる樹脂を分類すると以下の通りである。その中から、樹脂を適宜選択して利用すればよい。

[0040] 二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂について、二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のハード成分の樹脂となる具体的な製品名を挙げると以下の通りである。

ＡＳＴＡＣＩＮ ＭＡＴＴＩＮＧ ＭＡ、ＡＳＴＡＣＩＮ ＦＩＮＩＳＨ ＰＦ、ＡＳＴＡＣＩＮ ＦＩＮＩＳＨ ＰＥ、ＡＳＴＡＣＩＮ ＦＩＮＩＳＨ ＰＦＭ、ＡＳＴＡＣＩＮ ＴＯＰ ＬＨ（以上ＢＡＳＦ社製）、ＡＱＵＡＬＥＮ ＴＯＰ ２００６．Ｂ（ＣＬＡＲＩＡＮＴ社製）、ＦＩＮＩＳＨ ＢＢ、ＢＡＹＤＥＲＭ ＦＩＮＩＳＨ ６１ＵＤ、ＡＱＵＡＤＥＲＭ ＦＩＮＩＳＨ ＨＡＴ、ＢＡＹＤＥＲＭ ＦＩＮＩＳＨ ＤＬＨ、ＢＡＹＤＥＲＭ ＦＩＮＩＳＨ ７１ＵＤ、ＢＡＹＤＥＲＭ ＦＩＮＩＳＨ ８０ＵＤ、ＢＡＹＤＥＲＭ ＦＩＮＩＳＨ ９５ＵＤ（以上ＬＡＮＸＥＳＳ社製）、ＷＴ－７３７０、ＷＴ－２５１１（以上ＳＴＡＨＬ社製）、ＨＵＸ－５６１Ｍ１（アデカ社製）。

[0041] 二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂について、二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のメディアム成分の樹脂となる具体的な製品名を挙げると以下の通りである。

ＡＳＴＡＣＩＮ ＦＩＮＩＳＨ ＰＵＭＮ（ＢＡＳＦ社製）、ＡＱＵＡＬＥＮ ＴＯＰ ＤＰ－２０５５、ＡＱＵＡＬＥＮ ＴＯＰ ２００２．Ａ、ＭＥＬＩＯ ＰＲＯＭＵＬ ６８．Ａ、ＭＥＬＩＯ ＰＲＯＭＵＬ ６６．Ａ、ＡＱＵＡＬＥＮ ＴＯＰ Ｄ－２０１７（以上ＣＬＡＲＩＡＮＴ社製）、ＬＣＣバインダーＵＢ－１７７０（ＤＩＣ社製）、ＢＡＹＤＥ

ＲＭ ＦＩＮＩＳＨ ８５ＵＤ、ＢＡＹＤＥＲＭ ＦＩＮＩＳＨ ６５ＵＤ、ＨＹＤＲＨＯＬＡＣ ＣＲ－５ ＥＭＵＬＳＩＯＮ、ＨＹＤＲＨＯＬＡＣ ＵＤ－２ ＤＩＳＰＥＲＳＩＯＮ（以上、ＬＡＮＸＥＳＳ社製）、ＷＴ－１３－４９２、ＷＴ－１３－４８５、ＲＵ－１３０４５、ＲＵ－６１２５、ＷＴ－２５８６（ＳＴＡＨＬ社製）。

[0042] 二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂について、二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含むソフト成分の樹脂となる具体的な製品名を挙げると以下のとおりである。

ＡＳＴＡＣＩＮ ＦＩＮＩＳＨ ＰＵＭ、ＡＳＴＡＣＩＮ ＦＩＮＩＳＨ ＳＵＳＩ、ＮＯＶＯＭＡＴＴ ＧＧ（以上ＢＡＳＦ社製）、ＡＱＵＡＬＥＮ ＴＯＰ ２００３．Ａ、ＡＱＵＡＬＥＮ ＴＯＰ ２００７．Ａ、ＡＱＵＡＬＥＮ ＴＯＰ Ｄ－２０１２．Ｂ、ＡＱＵＡＬＥＮ ＴＯＰ Ｄ－２０１９、ＰＲＯＭＵＬ９５．Ａ（以上ＣＬＡＲＩＡＮＴ社製）、ＬＣＣバインダーＵＢ－１４５０、ＵＢ－１６５０Ｆ（以上ＤＩＣ社製）、ＢＡＹＤＥＲＭ ＦＩＮＩＳＨ ６０ＵＤ、ＢＡＹＤＥＲＭ ＢＯＴＴＯＭ ５１ＵＤ、ＢＡＹＤＥＲＭ ＢＯＴＴＯＭ ＤＬＶ、ＢＡＹＤＥＲＭ ＦＩＮＩＳＨ ５０ＵＤ、ＢＯＴＴＯＭ ＣＴＲ、ＨＹＤＲＨＯＬＡＣ ３０
８９、ＨＹＤＲＨＯＬＡＣ ＨＷ－Ｇ ＨＹＤＲＨＯＬＡＣ ＴＳ（以上ＬＡＮＸＥＳＳ社製）、ＲＨ－６６６３、ＲＨ－６６７７、ＲＵ－３９０６、ＷＴ－１３－４８６、ＷＴ－２５２４（以上ＳＴＡＨＬ社製）。

[0043] 以下に、各成分について具体的な応力―ひずみ曲線を示して、内容を示す。

応力－ひずみ曲線の形状については、１０％モジュラスの値により分類することができる。１０％モジュラスとは、１０％のひずみを生じさせるために必要な応力であり、１０％伸びるようにするにはどの程度の力で引張ることが必要であるかを意味する。

ある樹脂の１０％モジュラスが他の樹脂に比較して大きいということは他

の樹脂の場合に比較して、より大きな力で引張ることが必要であり、他の樹脂の場合に比較して伸びにくいということを意味する。その伸びにくさの度合に応じてグループ分けするものである。

二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂を成分分けしたときに、成分に含まれる二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂を一つの成分とするか複数の成分とするかは任意に決定できる。成分に含まれる数を多くすればより細かな変化を可能にすることが予想されるが、結果として、すべてが同じに変化するということも一概に述べることは困難であり、多くすればよいというものではない。種類と共に含有量として考慮することが必要とされる。

[0044] カラーコート層は、二液性ポリウレタン樹脂のハード成分（二液性ポリウレタン樹脂の１０%モジュラスが２．３を超えて３．０以下の樹脂）と、二液性ポリウレタン樹脂のソフト成分（１０%モジュラスが０．０を超えて１．０以下の樹脂）を混合して形成する。

[0045] 以下にハード成分に属する樹脂及びソフト成分に属する樹脂を組み合わせる場合について述べる。

成分を組み合わせる場合には、成分の数ではなく、構成する樹脂の合計の量も重要であることがわかる。

[0046] 前記マット剤である二液性脂肪族ポリウレタン樹脂（１０%モジュラスが２．８８　図３）を単独で用いる場合は７８重量%（実施例１１の場合）である。

カラーコートを形成する二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のハード成分（前記樹脂の１０%モジュラスが２．３を超えて３．０以下の樹脂）は、マット剤である二液性脂肪族ポリウレタン樹脂（１０%モジュラスが２．８８　図３）及び二液性脂肪族ポリウレタン樹脂（１０%モジュラスが２．７７　図４）を混合して形成する。

マット剤である二液性脂肪族ポリウレタン樹脂（１０%モジュラスが２．８８　図３）及び二液性脂肪族ポリウレタン樹脂（１０%モジュラスが２．

７７　図４）を組み合わせる場合は、両者合計で７０重量%である（実施例２から６）。

カラーコート層を形成する二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のソフト成分は、脂肪族ポリウレタン（１０%モジュラスが０．５４

図５）及び二液性脂肪族ポリウレタン（１０%モジュラスが０．３０　図６）を混合して形成する。実施例２から６は、両者は合計で３０重量%である。

実施例７～１０はトップコート層の成分を固定し、カラーコート層のハード成分の樹脂の割合とソフト成分の樹脂の割合を変更した場合である。このようにして数値を計算するとカラーコート層の成分の変域をより明確にすることができる。

実施例７は、ハード成分９０重量%、ソフト成分１０重量%、

実施例８はハード成分８０重量%、ソフト成分２０重量%、

実施例９はハード成分７０重量%、ソフト成分３０重量%、

実施例１０はハード成分６０重量%、ソフト成分４０重量%である。

カラーコート層は、二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のハード成分（前記樹脂の１０%モジュラスが２．３を超えて３．０以下の樹脂）４８～９０重量%、二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のソフト成分（前記樹脂の１０%モジュラスが０．０を超えて１．０以下の樹脂）５２～１０重量%であり、混合した結果はいずれもこの範囲に含まれている。

[0047]　トップコート層を形成する、二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のメディアム成分（前記樹脂の１０%モジュラスが１．０を超えて２．３以下の樹脂）は、メディアム成分に属する樹脂（二液性ポリウレタン樹脂の１０%モジュラスが１．０を超えて２．３以下の樹脂）と、二液性ポリウレタン樹脂のソフト成分（１０%モジュラスが０．０を超えて１．０以下の樹脂）を混合して形成する。

二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のメディアム成分（前記樹脂の１０%モジュラスが１．０を超えて２．３以下の樹脂）は、二液性脂肪族ポリウレタン樹脂（１０%モジュラスが１．８９　図８）を用いる。実施例２から実施例６まで７．５、１５、２５、３０，３７．５重量%まで変化する。実施例７から実施例１０のトップコート層のメディアム成分は２５重量%である。

いずれも、二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のトップコート層のメディアム成分は１５．０～３５．０重量%の範囲に入っている。

[0048] トップコート層を形成する、二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のソフト成分（前記樹脂の１０%モジュラスが０．０を超えて１．０以下の樹脂）は、二液性脂肪族ポリウレタン樹脂（樹脂マット）（１０%モジュラスが０．６７　図９）、二液性脂肪族ポリウレタン樹脂（１０%モジュラスが０．５４　図１０）、　アクリルポリマー・ウレタンポリマー共重合体　（１０%モジュラスが０．１１　図１１）を混合して形成している。

実施例２は合計８５重量%、

実施例３は合計７０重量%、

実施例４は合計７５重量%

実施例５は合計７０重量%、

実施例６は合計６２．５重量%、

実施例７から１０は合計７５重量%、

実施例１１は、メディアム成分各２５重量%３成分、合計７５重量%である。

いずれも、ポリウレタン樹脂を含む樹脂二液性ポリウレタン樹脂のソフト成分（前記樹脂の１０%モジュラスが０．０を超えて１．０以下の樹脂）の合計は６５．０～８５．０重量%の範囲に入っている。

[0049] カラーコート層及びトップコート層の各成分の割合については上記の範囲

にある場合が良好な結果を得ることができる。

この範囲を外れると、好ましいトップコート層を得ることができない。

[0050] 塗膜形成後は、必要に応じて熟成、空打ち、バイブレーション、プレスなどを行い、検査工程に回されて検査を受ける。

以上が下地の上に塗膜を形成する工程の説明である。

[0051] 以下は下地についての説明である。皮のなめし工程を経て、中和、再なめし、染色・加脂の工程を経た天然皮革として、従来になく、優れている特性を有する本発明者らの皮革の製造工程を説明する。本発明者らによるなめし工程を経て、中和、再なめし、染色・加脂の工程を経た天然皮革として、従来になく、優れている特性を有する本発明者らの皮革は以下の通りである（特願２００７－１７０３５９に記載のもの）。本発明ではこの部分で得られた皮革を用いて、これに塗膜の形成を行うことが、最もよい結果を得ることができる。そのための前提となる下地である皮革を得る工程を中心に述べるものである。この発明では以下の二つの発明を良好な皮革であることを述べている。以下の発明１が本発明で用いている最もよい天然皮革である。発明２も良好な皮革である。当然本発明の前提となる良好な皮革に含まれる。

[0052] 皮のなめし工程を経て、中和、再なめし、染色・加脂の工程を経た天然皮革として、従来になく、優れている特性を有する本発明者らの皮革は以下の通りである（特願２００７－１７０３５９に記載のもの）。

発明１は以下の通りである。

（１）皮なめしを行う前の前処理、（２）グルタルアルデヒドをなめし剤によりなめしを行う工程、（３）再なめし剤は合成なめし、樹脂及びアルミニウム化合物から構成され、これらの内の合成なめしは、（ア）芳香族スルホン酸とホルムアルデヒドの縮合物類若しくは芳香族スルホン酸及び芳香族スルホン酸とホルムアルデヒドの縮合物、（イ）芳香族スルホン酸とヒドロキシ芳香族化合物のメチレン環重合物若しくは芳香族スルホン酸及び芳香族スルホン酸とヒドロキシ芳香族化合物のメチレン環重合物、並びに（ウ）グリオキサールにより構成され、これらの内の樹脂は（ア）アクリル酸、メタ

クリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルのポリマー及びこれらの混合物、並びにこれらのコポリマー及びこれらの混合物、並びに（イ）メラミンとホルムアルデヒドの重縮合物により構成され、前記構成の再なめし剤により再なめしを行い、染色後、更に（ア）合成油及び天然油並びに（イ）合成油及び天然成分との混合油からなる加脂剤により加脂処理し、（４）再なめし後の後処理を経て得られる天然皮革である。

[0053] 発明２は以下の通りである。

（１）皮なめしを行う前の前処理、（２）グルタルアルデヒドをなめし剤としてなめしを行う工程、（３）再なめし剤は、合成なめし及び樹脂から構成され、これらの内の合成なめしは、（ア）芳香族スルホン酸とホルムアルデヒドの縮合物若しくは芳香族スルホン酸及び芳香族スルホン酸とホルムアルデヒドの縮合物、（イ）芳香族スルホン酸とヒドロキシ芳香族化合物のメチレン環重合物若しくは芳香族スルホン酸及び芳香族スルホン酸とヒドロキシ芳香族化合物のメチレン環重合物、並びに（ウ）グリオキサールにより構成され、これらの内の樹脂は（ア）アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルのポリマー及びこれらの混合物、並びにこれらのコポリマー及びこれらの混合物、並びに（イ）メラミンとホルムアルデヒドの重縮合物により構成され、前記構成の再なめし剤により再なめしを行い、染色後、更に、（ア）合成油及び天然油並びに（イ）合成油及び天然成分の混合油からなる加脂剤により加脂処理し、（４）再なめし後の後処理を経て得られる天然皮革である。

[0054] 前記発明１において、シェービング革重量１００重量%に対して、前記再なめし剤は、合成なめし２０～３０重量%、樹脂１３～２５重量%及びアルミニウム０．７～４．０重量%で構成され、前記合成なめしは、（ア）芳香族スルホン酸とホルムアルデヒドの縮合物類若しくは芳香族スルホン酸及び芳香族スルホン酸とホルムアルデヒドの縮合物０．４５～０．５０、（イ）芳香族スルホン酸とヒドロキシ芳香族化合物のメチレン環重合物若しくは芳香族スルホン酸及び芳香族スルホン酸とヒドロキシ芳香族化合物のメチレン

環重合物０．３８～０．４３及び（ウ）グリオキサール０．１０～０．１５（以上重量比、総計で１．００）であり、前記樹脂は、（ア）アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルのポリマー及びこれらの混合物、並びにこれらのコポリマー及びこれらの混合物０．６７～０．７２、並びに（イ）メラミンとホルムアルデヒドの重縮合物０．２８～０．３３（以上重量比、総計で１．００）であり、（ア）合成油及び天然油並びに（イ）合成油及び天然成分の混合油からなる加脂剤はシェービング革重量１００重量%に対して１５～１９重量%である。

[0055] 前記発明１の特性は、再なめし後の後処理を経て得られる革の一部から取り出された試料が、剛軟度５．０mm以上であり、かつ最大セット率が１０%以下の状態を含む。

[0056] 前記発明２において、

シェービング革重量１００重量%に対して、前記再なめし剤は合成なめし２０～３０重量%及び樹脂１３～２５重量%（いずれもシェービング革重量１００重量%に対して）で構成され、前記合成なめしは、（ア）芳香族スルホン酸とホルムアルデヒド縮合物類、若しくは芳香族スルホン酸及び芳香族スルホン酸及び芳香族スルホン酸とホルムアルデヒドの縮合物０．４５～０．５０、（イ）芳香族スルホン酸とヒドロキシ芳香族化合物のメチレン環重合物、若しくは芳香族スルホン酸及び芳香族スルホン酸とヒドロキシ芳香族化合物のメチレン環重合物０．３８～０．４３及び（ウ）グリオキサール０．１０～０．１５（以上重量比、総計で１．００）であり、前記樹脂は、（ア）アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルのポリマー及びこれらの混合物、並びにこれらのコポリマー及びこれらの混合物０．６７～０．７２、並びに（イ）メラミンとホルムアルデヒドの重縮合物０．２８～０．３３（以上重量比、総計で１．００）であり、（ア）合成油及び天然油並びに（イ）合成油及び天然成分の混合油からなる加脂剤はシェービング革重量１００重量%に対して１５～１９重量%である天然皮革である。

[0057] 前記発明２の特性は、再なめし後の後処理を経て得られる革の一部から取り出された試料が、剛軟度４．４２ｍｍ以上４．９０ｍｍ以下、かつ最大セット率１０．７以上１３．９以下の状態を含むものである。

[0058] 前記２つの発明はいずれも本発明者らの特許願２００７－１７０３９５に記載のものである。

具体的な製法については以下の通りである。

[0059] 皮のなめし工程を経て、中和、再なめし、染色・加脂の工程を経た天然皮革を得る工程を経て一連の処理を行った。

（１）皮なめしを行う前の前処理は以下の通りである。

成牛皮より取り出した原皮を水漬けし、水洗いしたのち取り出し、裏にべ（脂肪や肉）を機械的に除去し、石灰漬けを行って皮表面の毛を溶解させ、皮表面の垢をとり、皮内部に石灰を浸透させて、繊維をほぐした後、皮を銀層（皮の表面）と床（皮の裏面）にバンドナイフを用いて分割する。この工程では表皮のケラチン、下層のエラスチンを取り去ることを目的に処理が行われる。革はコラーゲン線維以外の部分が皮組織から除去された状態となっている。これら処理は従来から行われてきた内容であり、既に公表されている処理手段が適宜採用される。

[0060] （２）「なめし」工程は以下の通りである。

前工程で得られた銀層及び床について、前工程の石灰を中和して除去する脱灰（ｐＨ調節した水の散布、たんぱく質分解酵素が作用しやすくするための処理を行う。３０～３５℃の水、塩化アンモニウム１～２％含有亜硫酸水素ナトリウムなどを含有した水による処理を行う。）、たんぱく質分解酵素（パンクレアチンなどの酵素を配合したベーチング剤を利用する）存在下に酵解し（分解酵素を含んだ水を浸透させる処理、酵素剤０．８から１．２％、塩化アンモニウム０．５％含有する水による処理）、コラーゲン組織をやわらかくして、酵素を除去して、次になめし剤を用いてなめしを行う（なめし剤を含む水を浸透させる）。

なめし剤にはグルタルアルデヒドを用いる。皮の重量に対して１～１０重

量%のグルタルアルデヒドを用いる。ｐＨ１．８から５の条件で、２０℃から３０℃で、８から１２時間の処理を行う温度３０℃程度の水になめし剤による処理であり、グルタルアルデヒドを用いたときの熱収縮温度は６５～７０℃である。

脱灰、酵解及びなめしの一連の処理は一つのドラム中で時間の経過をかけて行う。なめし処理が終了した後脱水し、目的とする皮の厚度に漉いた後、裏側を削ることにより厚さを調整し（シェービング）、さらに皮周縁の不要部分を切り取る（トリミング）。

[0061] （３）「再なめし」工程は以下の通りである。

なめし工程より得られた革を、合成なめし及び樹脂からなる再なめし剤を用いて再なめしを行い、染色し、加脂剤を与えて加脂を行う。再なめし、染色及び加脂は同じドラムの中で各処理を一定時間行う。

[0062] 再なめし剤は、シェービング革重量１００重量%に対して、前記再なめし剤は合成なめし２０～３０重量%及び樹脂１３～２５重量%の割合で用いる。

再なめしに際し中和されているかどうかを予め確認して行う。革の断面にｐＨ指示薬を滴下し、その変色層を観察して行う。おおよその目安として甲革タイプで表面層はｐＨ５から６、内部層は３から４程度とされている。
再なめし工程では、使用される合成なめし剤などのなめし剤は、使用された革の重量に対して有利に５０～２００%の重量を含んだ水溶液状態で用いられる。

条件は３．０～８．０、有利に３．５～６．５のｐＨ範囲内で使用される。再なめし処理は、有利に１．５～２４時間、殊に２～８時間で実施される。

[0063] 前記合成なめしは、（ア）芳香族スルホン酸とホルムアルデヒド縮合物類、若しくは芳香族スルホン酸と芳香族スルホン酸とホルムアルデヒド縮合物０．４５～０．５０、（イ）芳香族スルホン酸とヒドロキシ芳香族化合物のメチレン環重合物、若しくは芳香族スルホン酸と芳香族スルホン酸とヒドロ

キシ芳香族化合物のメチレン環重合物０．３８～０．４３及び（ウ）グリオキサール０．１０～０．１５（以上重量比、総計１．００）である。

又、上記は芳香族スルホン酸と芳香族スルホン酸とホルムアルデヒド縮合物類（これを重量比１．０とする）は、芳香族スルホン酸が０を越えて０．３（重量比）以下、芳香族スルホン酸とホルムアルデヒド縮合物１未満から０．７まで（重量比）の範囲の混合物である。

又、芳香族スルホン酸と芳香族スルホン酸とヒドロキシ芳香族化合物のメチレン環重合物（これを重量比１．０とする）は、芳香族スルホン酸が０を越えて０．３（重量比）以下、ヒドロキシ芳香族化合物のメチレン環重合物（１未満から０．７まで（重量比）の範囲の混合物である。

[0064] 上記芳香族スルホン酸は、ベンゼン、フェニルベンゼン、ジフェニルエーテル、ナフタレンなどから選ばれる芳香族化合物をスルホン化して得られるモノ又はジスルホン又はその塩である。再なめし剤として用いることも知られている（ドイツ特許第５７８５７８号明細書、米国特許第２３１５９５１号明細書、米国特許第３９０６０３７号明細書、特開昭５６－２８３００号公報）。

具体的にはナフタレンスルホン酸、フェノールスルホン酸、スルホン化ジトリルエーテル、４，４’－ジヒドロキシジフェニルスルホン、スルホン化ジフェニルメタン、スルホン化ビフェニル、スルホン化テルフェニル又はベンゼンスルホン酸、ナフタレンジスルホン酸、フェノールジスルホン酸、ジスルホン化ジトリルエーテル、４，４’－ジヒドロキシジフェニルジスルホン、ジスルホン化ジフェニルメタン、ジスルホン化ビフェニル、ジスルホン化テルフェニル又はベンゼンジスルホン酸である。

これらフェノール系スルホン酸とこれらフェノール系スルホン酸のホルムアルデヒド縮合物を用いることができる。具体的には、シネクタンＰＮ、シネクタンＷＦ（いずれも、ゼネカ社製）、タニガンＬＨ（バイエル社製）、フォレスタンＤＷ（フォレスト社製）等を用いることができる。

又、これらナフタレン系スルホン酸とナフタレン系スルホン酸のホルムア

ルデヒド縮合物が用いられる。具体的には、シネクタンＡＣＮＮ（ゼネカ社製）を用いることができる。

又、タニガン３ＬＮ（バイエル社製）、バシンタンＤＬＸ（ＢＡＳＦ社製）、フォレスタンＬＣ（フォレスト社製）等のフェノール系スルホン酸とこれらフェノール系スルホン酸のホルムアルデヒド縮合物やナフタレン系スルホン酸とナフタレン系スルホン酸のホルムアルデヒド縮合物の混合物であるタニガン３ＬＮ（バイエル社製）、バシンタンＤＬＸ（ＢＡＳＦ社製）、フォレスタンＬＣ（フォレスト社製）等のＰＳＡ及びＮＳＡを含む鞣し剤が挙げられる。

又、これらナフタレン系スルホン酸とナフタレン系スルホン酸のホルムアルデヒド縮合物、フェノール系スルホン酸とこれらフェノール系スルホン酸のホルムアルデヒド縮合物の重量平均分子量は、前者の重量平均分子量が４００～４０００であり、後者の重量平均分子量は２００～２０００である。

[0065] 上記芳香族スルホン酸は、ベンゼン、フェニルベンゼン、ジフェニルエーテル、ナフタレンなどから選ばれる芳香族化合物をスルホン化して得られるモノ又はジスルホン又はその塩である。再なめし剤として用いることも知られている（ドイツ特許第５７８５７８号明細書、米国特許第２３１５９５１号明細書、米国特許第３９０６０３７号明細書、特開昭５６－２８３００号公報）。

具体的にはナフタレンスルホン酸、フェノールスルホン酸、スルホン化ジトリルエーテル、４，４’－ジヒドロキシジフェニルスルホン、スルホン化ジフェニルメタン、スルホン化ビフェニル、スルホン化テルフェニル又はベンゼンスルホン酸、ナフタレンジスルホン酸、フェノールジスルホン酸、ジスルホン化ジトリルエーテル、４，４’－ジヒドロキシジフェニルジスルホン、ジスルホン化ジフェニルメタン、ジスルホン化ビフェニル、ジスルホン化テルフェニル又はベンゼンジスルホン酸である。

これらフェノール系スルホン酸とこれらフェノール系スルホン酸のホルムアルデヒド縮合物を用いることができる。具体的には、シネクタンＰＮ、シ

ネクタンＷＦ（いずれも、ゼネカ社製）、タニガンＬＨ（バイエル社製）、フォレスタンＤＷ（フォレスト社製）等を用いることができる。

又、これらナフタレン系スルホン酸とナフタレン系スルホン酸のホルムアルデヒド縮合物が用いられる。具体的には、シネクタンＡＣＮＮ（ゼネカ社製）を用いることができる。

又、タニガン３ＬＮ（バイエル社製）、バシンタンＤＬＸ（ＢＡＳＦ社製）、フォレスタンＬＣ（フォレスト社製）等のフェノール系スルホン酸とこれらフェノール系スルホン酸のホルムアルデヒド縮合物やナフタレン系スルホン酸とナフタレン系スルホン酸のホルムアルデヒド縮合物の混合物であるタニガン３ＬＮ（バイエル社製）、バシンタンＤＬＸ（ＢＡＳＦ社製）、フォレスタンＬＣ（フォレスト社製）等のＰＳＡ及びＮＳＡを含む鞣し剤が挙げられる。

又、これらナフタレン系スルホン酸とナフタレン系スルホン酸のホルムアルデヒド縮合物、フェノール系スルホン酸とこれらフェノール系スルホン酸のホルムアルデヒド縮合物の重量平均分子量は、前者の重量平均分子量が４００～４０００であり、後者の重量平均分子量は２００～２０００である。

[0066] 芳香族スルホン酸とヒドロキシ芳香族化合物のメチレン環重合物は以下のとおりである。

ヒドロキシ芳香族化合物はフェノール、クレゾール及びジヒドロキシジフェニルメタンである。

ヒドロキシ芳香族化合物のメチレン環重合物は、前記ヒドロキシ芳香族化合物とホルムアルデヒドの縮合物である。スルホン化されたフェノールとホルムアルデヒドとの縮合物、スルホン化されたフェノール又はクレゾールとホルムアルデヒドとの縮合物、４、４’－ジヒドロキシジフェニルスルホンと（ヒドロキシ）アリールスルホン酸とのホルムアルデヒド縮合物、スルホ含有芳香族ヒドロキシ化合物とアリールハロゲン化物とのホルムアルデヒド縮合物、フェノールとフェノールスルホン酸との尿素―ホルムアルデヒド縮合物である（特開平８－２３２０００号公報、特開平１０－１０１７５７号

公報）。

[0067] グリオキサールは、本発明のなめし剤のほか、繊維加工剤、紙加工剤、土壌硬化剤、またその他有機合成中間体として用いられている化合物である。

グリオキサールの製造方法としては、対応するアルコール化合物、グリコールアルデヒド等を酸化させる方法が一般的に知られており、これらの方法の中で銀触媒の存在下にエチレングリコールを酸化脱水素させる方法が知られている（特公昭６１－５４０１１号公報、特開平６－３２９５７５公報）。これら公知物質を購入して使用すればよい。

[0068] 前記樹脂は、（ア）アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルのポリマー及びこれらの混合物、及びこれらのコポリマーとこれらの混合物０．６７～０．７２、並びに（イ）メラミンとホルムアルデヒドの重縮合物０．２８～３３．０（以上重量比、総計で１．００）である。

[0069] アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルのポリマーとは、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルから選ばれるモノマーを重合させて得られポリマー、及びこれらのポリマーの混合物をいう。

又、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルのコポリマーとはアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルから選ばれるモノマーからなるコポリマーであり、これらの混合物をいう。

又、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルのコポリマーとはアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルから選ばれるモノマーを重合させ、さらにこれらのモノマーを重合させたグラフト重合物も含まれる。

ポリマーは好ましくは、１，０００～２５０，０００、より好ましくは１，０００～１００，０００の重量平均分子量を有する。市販品を購入して使用することができる。

これらの樹脂は、粘弾性（ゴム）の性質を付与すると同時に、一方で硬く伸びにくくするために性質を付与させるために添加する。これらのアクリル系樹脂は、革に弾力性を与え、セット率の向上（伸びても戻りやすい）に大いに貢献していると考えられる。しかしながら、アクリル系樹脂はその特性から見ても必要以上用いることは革の特性に影響を与えすぎて好ましくない。したがって、前記の範囲とすることが重要である。

アクリル酸又はメタクリル酸並びにこれらの混合物や、アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルとアクリル酸及び／又はメタクリル酸を基礎とするポリマーなどについては、なめし剤として用いることは特開昭５６－５９９００号公報、特開昭５６－１６１５００号公報等により公知である。これらは、安定性が十分でない場合があり、表面にしわやひび割れが生ずることがあることが指摘されており（特開平４－８９９００号公報、特開平９－９５７００公報）、その使用法には、本発明のように組み合わせて使用することが必要となる。

[0070] メラミンとホルムアルデヒドの重縮合物

メラミンとホルムアルデヒドの縮合物からなる樹脂を用いることについては

特開昭６３－８９６００号公報、特開昭６３－８９５９９号公報などに記載されている。

メラミン対ホルムアルデヒドに割合は１対１．５から１対６程度が有効である。

メラミンとホルムアルデヒド樹脂及び陰イオン樹脂により編成されたメラミンホルムアルデヒド樹脂よりなる樹脂混合物又は混合樹脂を用いることも有効である。

また、メラミン対ホルムアルデヒドの少なくとも一部をグリコールエーテル又はアルキルグリコールエーテルによりエーテル化して用いることも有効である。

メラミン樹脂は本来、革にふっくらした感じを与える特性を与えるものと

して期待しているが、アクリル系樹脂メラミン樹脂と組み合わせる結果では両者を組み合わせて使用したことにより本発明の良好な結果につながったものである。

[0071] 染色工程では、染料による染色が行なわれる。

染色工程では染色しようとする色に応じて染料や顔料が用いられる。

上記の処理方法を経て得られた革は、酸性水性染料を用いて染色される。酸性水性染料は、水性媒体、染料等の成分により構成される。水性媒体とは、水及び水とアルコール等の水溶性溶媒との混合物を意味する。また、染料としては、革の加色に使用することができるものをいずれも使用することができるが、例えば、酸性染料、反応染料等が挙げられる。

[0072] 加脂工程では加脂剤による処理が行なわれる。

加脂工程は再なめし後の染色工程の次に行われる処理であり、革製品に要求される柔軟性を付与するために行われ、加脂剤と呼ばれる油剤で処理するものである。皮革内部にも浸透しやすいものとなっている。

染色工程を経て加脂工程で処理する革は水に濡れた状態にあり、繊維束内、繊維間隔に存在する水のために繊維の柔軟性が保持されているが、乾燥すると繊維同志が膠着して繊維及び組織が硬化する。乾燥前に予め繊維間に膠着を阻害する物質となる油剤により処理することが効果的である。又、革繊維の保護（撥水性、防水性）のような機能、感触、膨らみを付与する。このために加脂工程があり、加脂剤が用いられる。

加脂剤による処理は、２５から５０℃程度の処理温度下に、１から６時間処理を行う。

加脂剤はシェービング革重量１００重量%に対して１５～１９重量%である。

加脂剤には、合成油と天然油、合成油と天然油成分の混合物を用いる（両者の割合は重量比０．４～０．６：０．６～０．４）。合成油としてはスルホン化油であり、ポリオフインからなるアルキルスルホン酸である。このほか、エチレンオキシド油を用いることもできる。天然油としては硫酸化油で

ある動植物グリセライドのエステル硫酸、亜硫酸化油である魚油グリセライドのアルキルスルホン酸、モノグリセライド油などがある。

合成油と天然油、合成油と天然油成分の混合物の混合比は適宜決定する。

[0073] （４）革加工工程の再なめし後の後処理工程は以下の通りである。

再なめし後の後処理として、乾燥・仕上げ作業（乾燥・塗装）を行うものである。乾燥する前に湿潤仕上げ作業を行い染色・加脂され濡れた状態の革を一度乾燥することにより加脂剤や染料の固着を強めて染色堅ろう性、耐水性及び柔軟性を持たせる。そして革を平板状にして革表面のしわを伸ばす。このしわ延ばし作業が組み込まれている点が特徴である。

[0074] 中和、再なめし、染色及び加脂後の革の水分は、およそ７０～８０％であり、水分を搾り出して、乾燥を容易にする。セッターにより革を伸ばして、革を平滑にして脱水する。水分は５０～６０％とする。その後に、３０～５０℃で、柄干し乾燥を行い、７％以下に乾燥させる。この乾燥にはガラス張り乾燥や真空乾燥を採用することもある。味とり、により乾燥した状態に対して、水分を与えて調製する。

ステーキングにより革の柔らかさを調整する。このためにはバイブレーションステーキングを行う。

ステーキングの後に、空うちを３．５から６．５時間により革の線維をほぐし、革を柔らかくする。

次にトグルにより革をネットに固定して引っ張るネット張り乾燥を行う。この条件は、温度４５から６５℃、２時間から３時間行う。これらの操作を念入りに行う場合には味入れ、ステーキング、空うち、トグル張りを行うネット張り乾燥の操作を繰り返して行うことができる。

次に、乾燥で硬くなった縁部、トグルのはさみ跡、極端に薄い部分の切り取りを行い革の形を整えるトリミングを行う。空うちを４から６時間行う。

[0075] 本発明では、前記の皮革を下地とするほかに、クロムなめしを行って得られる皮革を下地とし、これらの表面に本発明で特定する塗膜を形成することにより、目的とする従来の天然皮革では有していない特性であるタッチ感を

有する、新規な天然皮革をえることができる。

本発明で特定する塗膜を形成した場合に得られる天然皮革のウェット感（ＭＩＵ／ＭＭＤは、下地のなめし方法には影響されず、クロムなめしの下地を使用した場合でもグルタールアルデヒドなめしの下地と同様に良好なウェット感（ＭＩＵ／ＭＭＤ）を得ることができる。

ただし、下地の柔軟性は、なめし方法にかかわらずウェット感（ＭＩＵ／ＭＭＤ）に影響を与え、硬い下地の場合には、良好なウェット感（ＭＩＵ／ＭＭＤ）を得ることができない。これは、ＭＭＤ（表面摩擦係数の変動性）を測定するときに、柔らかい下地であれば塗膜の微小な凹凸を下地が吸収してＭＭＤが小さくなり、ウェット感（ＭＩＵ／ＭＭＤ）が大きくなるが、硬い下地の場合には微小な凹凸を下地が吸収できずにＭＭＤが大きくなり、ウェット感（ＭＩＵ／ＭＭＤ）が小さくなるためと考えられる。

ＢＬＣ剛軟度３．０以上の下地であれば、良好なウェット感（ＭＩＵ／ＭＭＤ）を得ることができる。

以下、クロムなめしの下地を用いた場合について言及する。

皮なめし及び再なめしが、（１）皮なめしを行う前の前処理、（２）３価クロム錯体をなめし剤として用いてなめしを行う工程、（３）アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルのポリマー及びこれらの混合物、若しくはこれらのコポリマーを含む樹脂なめし剤及び合成なめし剤を革重量に対して１０重量%用いて行い、再なめしを行い、染色後、更に加脂剤により処理し、（４）再なめし後の後処理を経て得られる革であることを特徴とする天然皮革。

この製法は前記の方法と類似する操作であり前記の通りの樹脂なめし剤や合成なめし剤を用いることができる。

（１）なめし、及び再なめし工程は以下のとおりである。

（イ）なめし工程は以下のとおりである。

前工程で得られた銀層及び床について、前工程の石灰を中和して除去する脱灰（ｐＨ調節した水の散布、たんぱく質分解酵素が作用しやすくするため

の処理を行う。３０～３５℃の水、塩化アンモニウム１～２%含有亜硫酸水素ナトリウムなどを含有した水による処理を行う。）、たんぱく質分解酵素（パンクレアチンなどの酵素を配合したベーチング剤を利用する）存在下に酵解し（分解酵素を含んだ水を浸透させる処理、酵素剤０．８から１．２%、塩化アンモニウム０．５%含有する水による処理）、コラーゲン組織をやわらかくして、酵素を除去する。

次いで、硫酸とギ酸を用いてｐＨを２～３に調整し（ピックリング）、約３時間処理した。これは、クロム鞣し剤が酸性でないと溶解しないためである。

次いで、原料皮に対して３．０重量%の市販硫酸クロムなめし剤を添加し、その後、重炭酸ナトリウムを徐々に加えてクロムなめし剤の塩基度を上昇させ、皮にクロムを吸着させた。なめし浴の温度は３０～４０℃に調整し、なめし終了時の最終ｐＨは３．６に調整した。なめし時間は５時間とした。ｐＨを徐々に上げるのは、クロムなめし剤の革への浸透をよくするためである。急激にｐＨを上げると、革の表面のみにクロムが吸着する結果となる。

水洗・脱水後、目的とする革の厚度に漉き、裏側を削ることにより厚さを調整し（シェービング）、さらに皮周縁の不良部分を切り取った（トリミング）。

次いで、ギ酸ナトリウム処理を行い、浴ｐＨを４．０～５．０に調整した（中和工程）後、再なめしを行った。再なめしは、合成なめし剤（ナフタレンスルホン酸のホルムアルデヒド縮合物およびアリルスルホン酸のメチレン環重縮合物）を革重量に対して５～１５重量%およびポリアクリル樹脂なめし剤を革重量に対して３～１０重量%用いて３５℃６０分行なった。クロムなめし剤は、グルタルアルデヒドに較べて鞣皮性が強く、なめし工程でほぼ十分な耐熱性が得られているので、再なめし剤の使用量はグルタルアルデヒドなめし剤に較べて少なくすることができる。革繊維間に再なめし剤を沈着させて、ふくらみなどの触感、充実感を改善することが再なめし工程の主な目的となる。

（ロ）染色・加脂工程は以下のとおりである。

アゾ系酸性染料を革重量に対して０．５～５重量%加えて（目的の色により変える）２時間処理し、ギ酸でｐＨを４．０に下げて染料を固着させ、革を染色した。

次いで、加脂剤（合成油と天然油の混合油）を革重量に対して３～１２%加えて１時間処理し、ギ酸でｐＨを３．５に下げて固着させた。

（２）塗膜の形成

塗膜の形成は、本発明の場合と同様に行なった。

[0076] 以下に本発明で用いる試験測定方法について述べる。

[0077] 本発明では以下の通りの図１３及び図１４に記載されている方法及び手段により測定を行い、評価に客観性を持たせる。

（１）しっとりした感じ（ウェット感）の測定（図１３）

しっとりした感じは表面摩擦の状態により行う。

（ア）平均表面摩擦係数（ＭＩＵ）の測定

摩擦力検出子（１３ａに図示する１３Ａ、Ｕ字型センサーとも言う（Ｕ字幅が１０ｍｍであり、この１０ｍｍの幅の場所に０．５ｍｍのピアノ線を、２０本束ねて１０ｍｍとしたもの）（ＫＥＳ－ＳＥ－ＳＲ－Ｕ粗さ付摩擦感テスター。カトーテック株式会社製）に、５０ｇの加重をかけた状態で、摩擦速度１ｍｍ／ｓｅｃ、一定方向（１３Ｆ）に定速で移動させ、摩擦力検出端（１３Ｂ　指の腹）で表面摩擦μ_0を（１３ｃに図示）測定する。

表面摩擦μ_0を算出するに際しては摩擦力検出子１３Ａを摩擦力測定装置１３Ｄの摩擦力検出子ホルダー１３Ｇに取り付け、試料１３Ｅの表面を移動方向（１３Ｆ）に向かって移動させる。摩擦力検出子１３Ａにより測定される表面摩擦μ_0は摩擦力検出子ホルダー１３Ｇを伝わり、摩擦力検出部（１３Ｃ）を経て摩擦力測定装置（１３Ｄ）内で数値化が行われ、結果が表示される。表面摩擦μ_0から、平均摩擦係数μ_m（ＭＩＵ）を算出する。

平均摩擦係数μ_m（ＭＩＵ）は表面の滑りやすさを表す指標である。

（イ）表面摩擦係数の平均偏差ＭＭＤの測定

同様にして、表面摩擦μ_0から、表面摩擦係数の平均偏差（表面摩擦係数の変動性ともいう。ＭＭＤ）を算出する。表面摩擦係数の平均偏差（ＭＭＤ）は表面のざらつきを表す指標である。

（ウ）天然皮革特有のしっとりした感じ（ウエット感）の算出方法

前記（ア）平均表面摩擦係数と（ｉｉ）表面摩擦係数の平均偏差（平均偏差）との比（平均表面摩擦係数（ＭＩＵ）／表面摩擦係数の平均偏差（ＭＭＤ）を計算することにより算出できる。

（エ）平均表面摩擦係数（ＭＩＵ）／表面摩擦係数の平均偏差（ＭＭＤ）を、ウエット感を評価する指標とする。この値は大きい方が、表面の触感が良好なことを示す。実用上２５以上が許容範囲である。

[0078] （２）平滑性（スムース感）を有することは、表面粗さを測定し、その平均偏差を求めることにより判断する（図１４）。図１４は、１４ａ（表面粗さ検出子の構造を示す拡大図）、１４ｂ（表面粗さ検出子により摩擦力を測定する装置を示す図）及び１４ｃ（表面粗さ検出子により表面粗さを測定して平均偏差ＳＭＤの図示）からなっている。

（ア）ＳＭＤ（表面粗さの平均偏差）の算出

表面粗さを測定し、ＳＭＤ（表面粗さの平均偏差）の算出することによる。

得られた皮革の表面に形成した塗膜表面上を、表面粗さ検出子（１４Ａ、Ｕ字型センサーとも言う）を移動させて上下厚み変動を測定することにより表面粗さを測定することができる。表面粗さ検出子（１４Ａ）は、Ｕ字幅が５ｍｍであり、この５ｍｍの幅の部位に０．５ｍｍのピアノ線を張ったものである（ＫＥＳ－ＳＥ－ＳＲ－Ｕ粗さ付摩擦感テスター。カトーテック株式会社製）。表面粗さ検出子（１４Ａ）に１０ｇの加重をかけた状態で、摩擦速度１ｍｍ／ｓｅｃ、一定方向（１４Ｆ）に定速で移動させ、表面粗さ検出端（１４Ｂ、指の先とも言う）が上下厚み変動することを測定し、ＳＭＤ（表面粗さの平均偏差）を求める。

表面粗さを算出するに際しては、表面粗さ検出子（１４Ａ）を、表面粗さ

測定装置（１４Ｄ）に取り付け、試料（１４Ｅ）の表面を移動方向（１４Ｆ）に向かって移動させる。表面粗さ検出子（１４Ａ）により測定される表面粗さを表す上下厚み変動は表面粗検出子ホルダー１３Ｇを伝わり、表面粗さ測定装置（１４Ｄ）により伝えられ、表面粗さの平均偏差（ＳＭＤ）が算出され、図示される（１４ｃ）。

（イ）ＳＭＤ（表面粗さの平均偏差）の値は２．５μｍ以下の場合には良好であると判断れる。

[0079] （３）塗膜の耐摩耗性などの物性を維持しつつとする点の範囲については、以下の評価項目を測定して確認する。

（ア）耐摩耗性

耐摩耗性試験機（図１５）は、摩擦子（横幅６０ｍｍ、厚さ２５ｍｍ）を示す図（１５ａ）及びこの摩擦子を取り付けた学振型摩擦堅牢度試験機（１５Ｂ）（１５ｂに全体を示す、テスター産業株式会社製　ＡＢ３０１型）により説明する。

（イ）試験方法は以下の通りである。

１０ｍｍ×５０ｍｍの皮革試験片を２枚採る。１枚は長辺が皮革の縦方向（頭－尻方向）に平行になるように、もう１枚は横方向（背―腹方向）に平行になるように採る。摩擦試験機の摩擦子（１５Ａ）に試験片（１５Ｃ）を１５ａに示されたとおり取り付け、荷重腕（１５Ｅ、１１０ｍｍ）及び荷重（１５Ｆ）に摩擦子を接続して、摩擦子を学振型摩擦堅牢度試験機（１５Ｂ）の試験を行う部分にあたるように調整する。６号綿帆布（１５Ｄ）を、幅３０ｍｍ長さ２５０ｍｍの大きさに切り出す。このとき、綿帆布の織り目が長辺に直角になるようにする。次いで、長辺が試験を行う部分（幅１２０ｍｍ、半径２００ｍｍＲの円弧状の部分）の運動方向に平行になるようにして摩擦試験機の試験を行う部分に固定する。

往復速度３０回／分、移動距離１００ｍｍで１．０ｋｇの荷重（１５Ｆ）をかけ、５００から１０００回往復ごとに機械を止めて塗膜の状態を肉眼で観察しながら、塗膜が剥がれるまで摩擦する。

塗膜の剥がれがはじめて観察された往復回数を記録し、２枚の試験片の回数を平均して、学振磨耗回数とする。

[0080] （４）塗膜の強度を維持しつつとする点の範囲については、天然皮革の表面に形成した塗膜について、応力に対する歪を測定（応力－歪曲線の作成）することにより行う。測定方法は、ダンベル法による。

（ア）試験片の調製（図１６）

樹脂をシリコーン型に流し込み、室温（２０±５℃）で３日間以上放置して乾燥させ、厚さ０．４～０．８ｍｍ程度の樹脂膜を調製する。

樹脂膜から、抜き型を用いてダンベル型の試験片（図１６）を打ち抜く。試験片の中央に距離３０ｍｍの標点をつける。

試験片の幅Ｗ（ｍｍ）＝２０

試験片の初期標点間距離L_0（ｍｍ）＝３０

（イ）試験方法

図１６に示すＣ、Ｌ、Ｒの３点で試験片の厚さを測定し、３点の測定値を平均して試験片の厚さＴ（ｍｍ）とする。

荷重－伸び曲線の作成

テンシロン引っ張り試験機（島津製作所　ＡＧ－１　ＡＵＴＯ　ＧＲＡＰＨ）を用いて、試験片を１００±２０ｍｍ／ｍｉｎの速度で試験片が破断するまで引っ張り、荷重と標点間の伸び量の曲線を得る。

応力－歪曲線の作成

（ａ）荷重を下式により断面積で割って応力に補正する。

$S = P / (W \times T)$

Ｓ：応力（ＭＰａ）

Ｐ：荷重（Ｎ）

Ｗ：試験片の幅（ｍｍ）

Ｔ：試験片の厚さ（ｍｍ）

（ｂ）標点間の伸び量を下式により歪（伸び率）に補正する。

$s = \triangle L / L_0 \times 100$

ｓ：歪（%）

△Ｌ：標点間の伸び量（ｍｍ）

L_0：初期標点間距離（ｍｍ）

（ｃ）１０%モジュラス

歪み１０%のときの応力を１０%モジュラスとする（単位：ＭＰａ）。

[0081] 以下に実施例により本発明の内容を説明する。

本発明の内容は以下に述べる実施例により限定されるものではない。

以下に述べる実施例は以下のことが記載されている。

実施例１は、「柔軟性を有し、皮が有している以上の独特の弾力性がある柔らかさに加えて、革が有している以上の伸びがなく、復元力を有する」革についての実施例であり（特願２００７－１７０３５９）、下地を製造する具体例が、多くのテスト例として示されている。本明細書中では、これらテスト例を含めて実施例１として示している。（００７７）から（００８６）に記載した。

実施例２から１０は、前記実施例１で得たテスト６の下地（ＢＬＣ５０）の表面に塗膜を形成する実施例である。そのうちの実施例２から６は、実施例１で記載した下地の表面に形成する塗膜のカラーコート層及びトップコート層を形成する際の、カラーコート層のソフト成分とハード成分の配合例、及びトップコート層のメディアム成分とハード成分の配合例を具体的に示したものである。また、実施例７から１０は、トップコート層のメディアム成分とハード成分の配合例を一定として、カラーコート層のソフト成分とハード成分の配合例を変化させた検討例である。

実施例１１は、実施例１で得られた下地（ＢＬＣ５０）をバフィング処理して得られる皮革に塗膜を形成し、良好な結果を得ることを示す具体例である。

実施例１２は、クロムなめしを行って得られる皮革の表面に塗膜を形成し、良好な結果を得ることができる具体例である。

いずれも結果については表４にまとめて示してある。

本発明の内容は、実施例に限定されるものではない。

実施例 1

[0082] 「柔軟性を有し、皮が有している以上の独特の弾力性がある柔らかさに加えて、革が有している以上の伸びがなく、復元力を有する」革（特願２００７－１７０３５９）の製造例の具体例である。

[0083] 皮のなめし工程を経て、中和、再なめし、染色・加脂の工程を経た天然皮革を得る工程を経て一連の処理を行って天然皮革を得た。

[0084] 以下のなめし剤を用いて再なめしを行った。なめし剤以外の処理条件は、上記の条件にしたがった。

「再なめし」の工程のなめし剤の組成には以下の通りのものを用いた。

[0085]

[表1]

なめし剤		なめし1	なめし2	なめし3	なめし4
植物タンニン		30	0	4	0
合成タンニン	芳香族スルホン酸とホルムアルデヒド縮合物。	−	22	4	12
	芳香族スルホン酸と芳香族ヒドロキシ化合物のメチレン縮合物。	−	0	8	10
	グリオキザール			3	3
	合成タンニン合計	0	22	15	25
樹脂	ポリアクリレート及びアクリル酸コポリマー	0	0	12	12
	メラミンとホルムアルデヒドの重縮合物	0	8	5	5
再なめし剤合計		30	30	36	42
金属	アルミニウム化合物及びアルミニウム含有化合物	0	0	0	0

[0086] 加脂剤には以下のものを用いた。

[表2]

含有成分	使用量（シェービング革重量100重量%に対する割合）
合成油と天然油の混合油（重量比1対1）	17重量%

[0087] 加脂剤の使用量は、従来の再なめしの工程の経験から処理する革重量１００重量%に対する割合であり、１５～１９重量%の範囲が良好であると言う

経験に基づいて算出したものである。

[0088] 上記なめし剤１から４を用いて、その際になめし剤４においてはアルミニウムについては別に添加して、再なめしを行い、得られた革について、剛軟度及びセット率を測定し、各なめし剤及びアルミニウムの効果を確認した。得られた革については、得られた結果をまとめたもののうち最良のものを示した。

再なめしの処理条件及びセット率，ＢＬＣの結果は以下の通りである。

[0089] [表3]

(表3－1)

	再なめし				セット率		
	再なめし剤			加脂剤	平均	最大	BLC値(mm)
テスト	合成・植物なめし剤	樹脂	金属				
テスト1	再なめし剤1			17	6.67	7.6	3.67
	30(植物タンニン)	0	0				
テスト2	再なめし剤2			17	8.33	10.6	4.22
	30(合成タンニン)						
テスト3 NO38	再なめし剤3			17	9.75	13.9	4.47
	15(合成タンニン)、4(植物タンニン)	17	0				
テスト4 NO55	再なめし剤4			17	9.93	11.1	4.78
	25	17	0				
テスト5 NO56	再なめし剤4			17	8.90	11.5	4.90
	25	17	0				

(表3－2)

テスト8 NO42	再なめし剤4			17	8.18	10.7	4.70
	25	17	0				
テスト9 NO52	再なめし剤4			17	8.90	12.0	4.90
	25	17	0				
テスト10 NO57	再なめし剤4			17	10.05	13.9	4.72
	25	17	0				
テスト11 NO53	再なめし剤4			17	9.23	12.4	4.42
	25	17	0				
テスト6 NO61	再なめし剤4			17	6.60	8.5	5.30
	25	17	3.0 重量%				
テスト7 NO82	再なめし剤4			17	7.90	12.4	4.77
	25	17	5.0 重量%				

[0090] ＢＬＣ（剛軟度）は試験片の革に、単位面積あたり５００ｇの荷重を革に押し付けた状態での革に押し付けられた深さを測定するものであり、柔軟性とともに反発力を測定するものであり、単位はｍｍで表現される。示す値は柔らかさの指標となる。

「最大セット率」は試料を直交する革のＸ軸及びＹ軸の二方向から取り出して、測定値の大きい方を最大セット率という。セット率は８Ｋｇの荷重をかけて試料が伸びた状態とした後、荷重を取り去って戻した状態に標線の伸びの百分率により表すものであり、復元力を測定しようとするものである。そして、これらは二つの測定値より、革の状態を判断するものであり、両方の結果が満足する範囲になったときに良好な革であると判断する。

[0091] テスト１（再なめし剤１は植物なめしのみを用いた場合（樹脂を含有しない））、テスト２（再なめし剤２は合成なめしのみを用いた場合（樹脂を含

有しない））場合である。いずれも樹脂を含有しない。

テスト３（植物なめし、合成なめし及び樹脂を含む場合）、テスト４（合成なめしに樹脂の組合せ）について最大セット率とＢＬＣを測定した結果である。

テスト１はＢＬＣ値が３．６７であり、低い結果である。最大セット率は、７．６であり、その点では問題がないが、ＢＬＣ値が低すぎる。本発明ではＢＬＣ値と最大セット率の両方の結果が良好な範囲となることが必要である。

テスト２はＢＬＣ値が４．２２であり、低い結果である。最大セット率は、１０．６であり、その点では問題がないが、ＢＬＣ値が低すぎる。本発明ではＢＬＣ値と最大セット率の両方の結果が良好な範囲となることが必要である。

テスト１及び２は再なめしに従来から用いられてきた植物なめし及び合成なめしを用いた場合の結果を示しているものであり、従来例である。

テスト３は、植物なめし及び合成なめし、これに樹脂を含有する再なめし剤を用いた場合である。テスト３はテスト１及び２と比較して樹脂を含有するからＢＬＣ値では４．４７と高い結果を得ているが、最大セット率は１３．９であり、低い結果となっている。本発明ではＢＬＣ値と最大セット率の両方の結果が良好な範囲となることが必要である。

テスト４（なめし剤４）、テスト５（なめし剤４）テスト８（なめし剤４）、テスト９（なめし剤４）、テスト１０（なめし剤４）、テスト１１（なめし剤４）は、なめし剤に、合成タンニン及び樹脂を用いた場合の結果を示している。テスト１から３と対比すると、いずれもＢＬＣ値と最大セット率の両方の結果では、良好な結果となっている。

テスト４のＢＬＣ値は４．７８であり、最大セット率は１１．１、

テスト５のＢＬＣ値は４．９０であり、最大セット率は１１．５、

テスト８のＢＬＣ値は４．７０であり、最大セット率は１０．７、

テスト９のＢＬＣ値は４．９０であり、最大セット率は１２．０、

テスト１０のＢＬＣ値は４．７２であり、最大セット率は１３．９、

テスト１１のＢＬＣ値は４．４２であり、最大セット率は１２．４

である。

アルミニウムを含有するテスト６及び７の結果を加えて、図２０に結果を示した。実際に得られた数値により、テスト４、５、８、９、１０及び１１の結果とテスト３の結果を比較すると、ＢＬＣ値（剛軟度）が４．４２mm以上４．９０mm以下まで（Ｂで表示）、かつ最大セット率は１０．７以上１３．９以下（Ａで表示）については、本発明の合成なめしと樹脂からなるなめし剤による効果の結果であるということができる（なお、なめし剤と樹脂を組み合わせて用いること自体は本発明の完成前に公知であったものではなく、本発明の効果を明白にするために示したものである。この点から見て上記Ａ及びＢで示される値は本発明の実施例から得られる結果である。）。

[0092] アルミニウム化合物を添加してアルミニウムを含有する状態で処理する場合の結果は以下の通りである。

テスト５（Ｎｏ５６）はアルミニウム０重量%、テスト６（Ｎｏ６１）はアルミニウム３．０重量%及びテスト７（Ｎｏ８２）はアルミニウム５．０重量%を含有する場合の最大セット率、及びＢＬＣについては、以下の通りである。

テスト６（Ｎｏ６１）では、最大セット率８．５であり、ＢＬＣは５．３であり、この結果は最大セット率目標値１０．０以下、ＢＬＣ目標値５．０以上を超えている結果である。アルミニウム含有量０%である場合テスト５（Ｎｏ５６）（ＢＬＣは４．９０であり、最大セット率は１１．５）及びアルミニウム５重量%を含有する場合テスト７（Ｎｏ８２）（最大セット率は１２．４、及びＢＬＣは４．７７）及び前記テスト６（Ｎｏ６１）の場合について、最大セット率及びＢＬＣの結果を曲線で結ぶと図２１の通りである。ＢＬＣの目標値５．０以上の範囲及び最大セット率の範囲１０．０以下を求めてみると、最大セット率のアルミニウム含有量の範囲０．７から４．０の範囲であれば、ＢＬＣ目標値も満たしていることがわかる。

以上の結果より、アルミニウム含有量の範囲が０．７から４．０の範囲にあれば最大セット率１０．０以下であり、ＢＬＣ目標値５．０以上となる範囲であると求めることができる。

実施例 2

[0093] 実施例２から１０は、前記実施例１のテスト６で得た下地（ＢＬＣ５０）の表面に塗膜を形成する実施例である。そのうちの実施例２から６は、実施例１で記載した下地の表面に形成する塗膜のカラーコート層及びトップコート層を形成する際の、カラーコート層のソフト成分とハード成分の配合例、及びトップコート層のメディアム成分とハード成分の配合例を具体的に示したものである。また、実施例７から１０は、トップコート層のメディアム成分とハード成分の配合例を一定として、カラーコート層のソフト成分とハード成分の配合例を変化させた検討例である。

[0094] （イ）以下の実施例２では、前記実施例１のテスト６で得られた天然皮革を、下地にし、これに本発明の塗膜を形成する工程を説明する。

天然皮革にプレコート塗膜を形成した（塗布量は４０ｇ／ｍ^2、膜厚５μｍ）、次にベースコート層を形成した（塗布量は４５ｇ／ｍ^2、膜厚９μｍ）。

これに、以下のカラーコート層及びトップコート層を形成した。

カラーコート層を形成する二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のハード成分（前記樹脂の１０%モジュラスが２．３を超えて３．０以下の樹脂）は４８～９０重量%であり、その内訳はマット剤である二液性脂肪族ポリウレタン（１０%モジュラスが２．８８　図３）及び二液性脂肪族ポリウレタン（１０%モジュラスが２．７７　図４）を混合し、合計で７０重量%であった。

カラーコート層を形成する二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のソフト成分（前記樹脂の１０%モジュラスが０．０を超えて１．０以下の樹脂）は、５２～１０重量%であり、その内訳は二液性脂肪族ポリウレタン（１０%モジュラスが０．５４　図５）及び二液性脂肪族ポリウレタン　（１０%モジュラスが０．３０　図６）であり、ソフト成分の合計

は３０重量%であった。

前記トップコート層を形成する二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のメディアム成分（前記樹脂の１０%モジュラスが１．０を超えて２．３以下の樹脂）は１５．０～３５．０重量%であり、メディアム成分としては、二液性脂肪族ポリウレタン樹脂（１０%モジュラスが１．８９　図８）７．５重量%である。

前記トップコート層を形成する二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のソフト成分（前記樹脂の１０%モジュラスが０．０を超えて１．０以下の樹脂）は８５．０～６５．０重量%であり、その内訳は、二液性脂肪族ポリウレタン（樹脂マット）（１０%モジュラスが０．６７　図９）、二液性脂肪族ポリウレタン樹脂（１０%モジュラスが０．５４　図１０）、アクリルポリマー・ウレタンポリマー共重合体　（１０%モジュラスが０．１１　図１１）であり、合計９２．５重量%であった。

（ロ）評価については、以下の２項目による。（ａ）予め天然皮革をＫＥＳ－ＳＥ－ＳＲ－Ｕ粗さ付摩擦感テスター（カトーテック（株）製）により測定した結果によれば、スムース感（ＳＭＤ）が２．５μｍ以下、及びウェット感（ＭＩＵ／ＭＭＤ）が２５以上であり、（ｂ）耐摩耗性試験の結果は、４０００回以上で良好である。そして、（ａ）及び（ｂ）の二つの評価を満たしたときに、本発明の課題を満足する皮革であると結論付ける。

（ハ）実施例２では（ロ）評価（ａ）につきスムース感（ＳＭＤ）が０．８６、ウェット感（ＭＩＵ／ＭＭＤ）が３４．３であり、前記評価（ｂ）は、５０００回であり、いずれの場合も評価（ａ）及び（ｂ）を満足していることを確認した。

実施例 3

[0095] （イ）実施例３では、前記実施例１のテスト６で得られた天然皮革を下地にし、これに本発明の塗膜を形成する工程をおこなった。

天然皮革にプレコート塗膜を形成した（塗布量は４０ｇ／ｍ^2、膜厚５μｍ）、次にベースコート層を形成した（塗布量は４５ｇ／ｍ^2、膜厚９μｍ）。

これに、以下のカラーコート層及びトップコート層を形成した。

カラーコートを形成する二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のハード成分（前記樹脂の１０%モジュラスが２．３を超えて３．０以下の樹脂）は４８～９０重量%であり、その内訳はマット剤である二液性脂肪族ポリウレタン（１０%モジュラスが２．８８　図３）及び二液性脂肪族ポリウレタン（１０%モジュラスが２．７７　図４）であり合計で７０重量%であった。

カラーコート層を形成する二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のソフト成分（前記樹脂の１０%モジュラスが０．０を超えて１．０以下の樹脂）は、５２～１０重量%であり、その内訳は二液性脂肪族ポリウレタン（１０%モジュラスが０．５４　図５）及び二液性脂肪族ポリウレタン　（１０%モジュラスが０．３０　図６）%であり、ソフト成分の合計は３０重量%であった。

前記トップコート層を構成する二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のメディアム成分（前記樹脂の１０%モジュラスが１．０を超えて２．３以下の樹脂）は１５．０～３５．０重量%であり、
メディアム成分としては、二液性脂肪族ポリウレタン樹脂（１０%モジュラスが１．８９
図　８）１５重量%である。

前記トップコート層を形成する二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のソフト成分（前記樹脂の１０%モジュラスが０．０を超えて１．０以下の樹脂）は８５．０～６５．０重量%であり、その内訳は二液性脂肪族ポリウレタン（樹脂マット）（１０%モジュラスが０．６７　図９）、二液性脂肪族ポリウレタン樹脂（１０%モジュラスが０．５４　図１０）、アクリルポリマー・ウレタンポリマー共重合体　（１０%モジュラスが０．１１　図１１）３０重量%であり、合計９２．５重量%であった。

（ロ）評価については、以下の２項目による。（ａ）予め天然皮革をＫＥＳ－ＳＥ－ＳＲ－Ｕ粗さ付摩擦感テスター（カトーテック（株）製）により

測定した結果によれば、スムース感（ＳＭＤ）が２．５μｍ以下、及びウェット感（ＭＩＵ／ＭＭＤ）が２５以上であり、（ｂ）耐摩耗性試験の結果は、４０００回以上で良好である。そして、（ａ）及び（ｂ）の二つの評価を満たしたときに、本発明の課題を満足する皮革であると結論付ける。

（ハ）実施例３では（ロ）評価（ａ）につきスムース感（ＳＭＤ）が０．８９、ウェット感（ＭＩＵ／ＭＭＤ）が３０．１であり、前記評価（ｂ）は、７５００回であり、いずれの場合も評価（ａ）及び（ｂ）を満足していることを確認した。

実施例 4

[0096] （イ）実施例４は、前記実施例１のテスト６で得られた天然皮革を、下地にし、これに本発明の塗膜を形成する工程である。

天然皮革にプレコート塗膜を形成した（塗布量は４０ｇ／ｍ^2、膜厚５μｍ）、次にベースコート層を形成した（塗布量は４５ｇ／ｍ^2、膜厚９μｍ）。

これに、以下のカラーコート層及びトップコート層を形成した。

カラーコート層を形成する二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のハード成分（前記樹脂の１０%モジュラスが２．３を超えて３．０以下の樹脂）は４８～９０重量%であり、その内訳はマット剤である二液性脂肪族ポリウレタン（１０%モジュラスが２．８８　図３）及び二液性脂肪族ポリウレタン（１０%モジュラスが２．７７　図４）であり合計で７０重量%であった。

カラーコート層を形成する二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のソフト成分（前記樹脂の１０%モジュラスが０．０を超えて１．０以下の樹脂）は、５２～１０重量%であり、その内訳は二液性脂肪族ポリウレタン（１０%モジュラスが０．５４　図５）%及び二液性脂肪族ポリウレタン（１０%モジュラスが０．３０　図６）で、ソフト成分の合計は３０重量%であった。

前記トップコート層を形成する二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のメディアム成分（前記樹脂の１０%モジュラスが１．０を

超えて２．３以下の樹脂）は１５．０～３５．０重量%であり、メディアム成分としては、二液性脂肪族ポリウレタン樹脂（１０%モジュラスが１．８９　図８）２５重量%である。

前記トップコート層を形成する二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のソフト成分（前記樹脂の１０%モジュラスが０．０を超えて１．０以下の樹脂）は８５．０～６５．０重量%であり、その内訳は二液性脂肪族ポリウレタン（樹脂マット）（１０%モジュラスが０．６７　図９）、二液性脂肪族ポリウレタン樹脂（１０%モジュラスが０．５４　図１０）、及びアクリルポリマー・ウレタンポリマー共重合体　（１０%モジュラスが０．１１　図１１）であり、合計７５重量%であった。

（ロ）評価については、以下の２項目による。（ａ）予め天然皮革をＫＥＳ－ＳＥ－ＳＲ－Ｕ粗さ付摩擦感テスター（カトーテック（株）製）により測定した結果によれば、スムース感（ＳＭＤ）が２．５μｍ以下、及びウェット感（ＭＩＵ／ＭＭＤ）が２５以上であり、（ｂ）耐摩耗性試験の結果は、４０００回以上で良好である。そして、（ａ）及び（ｂ）の二つの評価を満たしたときに、本発明の課題を満足する皮革であると結論付ける。

（ハ）実施例４では（ロ）評価（ａ）につきスムース感（ＳＭＤ）が０．７４、ウェット感（ＭＩＵ／ＭＭＤ）が３０．４であり、前記評価（ｂ）は、９０００回であり、いずれの場合も評価（ａ）及び（ｂ）を満足していることを確認した。

実施例 5

[0097] （イ）実施例５は、前記実施例１のテスト６で得られて天然皮革を下地にし、これに本発明の塗膜を形成する工程を示す。

天然皮革にプレコート塗膜を形成した（塗布量は４０ｇ／ｍ^2、膜厚５μｍ）、次にベースコート層を形成した（塗布量は４５ｇ／ｍ^2、膜厚９μｍ）。

これに、以下のカラーコート層及びトップコート層を形成した。

カラーコート層を形成する二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のハード成分（前記樹脂の１０%モジュラスが２．３を超えて３

．０以下の樹脂）は４８～９０重量%であり、その内訳はマット剤である二液性脂肪族ポリウレタン（１０%モジュラスが２．８８　図３）及び二液性脂肪族ポリウレタン（１０%モジュラスが２．７７　図４）%であり合計で７０重量%であった。

カラーコート層を形成する二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のソフト成分（前記樹脂の１０%モジュラスが０．０を超えて１．０以下の樹脂）は、５２～１０重量%であり、その内訳は二液性脂肪族ポリウレタン（１０%モジュラスが０．５４　図５）及び二液性脂肪族ポリウレタン　（１０%モジュラスが０．３０　図６）であり、ソフト成分の合計は３０重量%であった。

前記トップコート層を形成する二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のメディアム成分（前記樹脂の１０%モジュラスが１．０を超えて２．３以下の樹脂）は１５．０～３５．０重量%であり、メディアム成分としては、二液性脂肪族ポリウレタン樹脂（１０%モジュラスが１．８９　図８）３０重量%である。

前記トップコート層を構成する二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のソフト成分（前記樹脂の１０%モジュラスが０．０を超えて１．０以下の樹脂）は８５．０～６５．０重量%であり、その内訳は、二液性脂肪族ポリウレタン（樹脂マット）（１０%モジュラスが０．６７　図９）、二液性脂肪族ポリウレタン樹脂（１０%モジュラスが０．５４　図１０）、及びアクリルポリマー・ウレタンポリマー共重合体（１０%モジュラスが０．１１　図１１）であり、合計７０重量%であった。

（ロ）評価については、以下の２項目による。（ａ）予め天然皮革をＫＥＳ－ＳＥ－ＳＲ－Ｕ粗さ付摩擦感テスター（カトーテック（株）製）により測定した結果によれば、スムース感（ＳＭＤ）が２．５μｍ以下、及びウェット感（ＭＩＵ／ＭＭＤ）が２５以上であり、（ｂ）耐摩耗性試験の結果は、４０００回以上で良好である。そして、（ａ）及び（ｂ）の二つの評価を満たしたときに、本発明の課題を満足する皮革であると結論付ける。

（ハ）実施例５では（ロ）評価（ａ）につきスムース感（ＳＭＤ）が０．６８、ウェット感（ＭＩＵ／ＭＭＤ）が３３．６であり、前記評価（ｂ）は、７５００回であり、いずれの場合も評価（ａ）及び（ｂ）を満足していることを確認した。

実施例 6

[0098] （イ）実施例６は、前記実施例１のテスト６で得られた天然皮革を下地にし、これに本発明の塗膜を形成する。

天然皮革にプレコート塗膜を形成した（塗布量は４０ｇ／ｍ^2、膜厚５μｍ）、次にベースコート層を形成した（塗布量は４５ｇ／ｍ^2、膜厚９μｍ）。

これに、以下のカラーコート層及びトップコート層を形成した。

カラーコート層を形成する二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のハード成分（前記樹脂の１０%モジュラスが２．３を超えて３．０以下の樹脂）は４８～９０重量%であり、その内訳はマット剤である二液性脂肪族ポリウレタン（１０%モジュラスが２．８８　図３）及び二液性脂肪族ポリウレタン（１０%モジュラスが２．７７　図４）であり合計で７０重量%であった。

カラーコート層を形成する二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のソフト成分（前記樹脂の１０%モジュラスが０．０を超えて１．０以下の樹脂）は、５２～１０重量%であり、その内訳は二液性脂肪族ポリウレタン（１０%モジュラスが０．５４　図５）及び二液性脂肪族ポリウレタン　（１０%モジュラスが０．３０　図６）であり、ソフト成分の合計は３０重量%であった。

前記トップコート層を形成する二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のメディアム成分（前記樹脂の１０%モジュラスが１．０を超えて２．３以下の樹脂）は１５．０～３５．０重量%であり、メディアム成分としては、二液性脂肪族ポリウレタン樹脂（１０%モジュラスが１．８９　図８）である。

前記トップコート層として、二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹

脂を含む樹脂のソフト成分（前記樹脂の１０%モジュラスが０．０を超えて１．０以下の樹脂）であり、ソフト成分としては、二液性脂肪族ポリウレタン（樹脂マット）（１０%モジュラスが０．６７　図９）、二液性脂肪族ポリウレタン樹脂（１０%モジュラスが０．５４　図１０）、アクリルポリマー・ウレタンポリマー共重合体　（１０%モジュラスが０．１１　図１１）であり、合計６２．５重量%であった。

（ロ）評価については、以下の２項目による。（ａ）予め天然皮革をＫＥＳ－ＳＥ－ＳＲ－Ｕ粗さ付摩擦感テスター（カトーテック（株）製）により測定した結果によれば、スムース感（ＳＭＤ）が２．５μｍ以下、及びウェット感（ＭＩＵ／ＭＭＤ）が２５以上であり、（ｂ）耐摩耗性試験の結果は、４０００回以上で良好である。そして、（ａ）及び（ｂ）の二つの評価を満たしたときに、本発明の課題を満足する皮革であると結論付ける。

（ハ）実施例６では（ロ）評価（ａ）につきスムース感（ＳＭＤ）が０．７２、ウェット感（ＭＩＵ／ＭＭＤ）が３２．９であり、前記評価（ｂ）は、５５００回であり、いずれの場合も評価（ａ）及び（ｂ）を満足していることを確認した。

実施例 7

[0099] （イ）実施例７から１０は、塗膜のトップコート層のメディアム成分とハード成分の配合例を一定として、塗膜のカラーコート層のソフト成分とハード成分の配合例を変化させた検討例である。

天然皮革にプレコート塗膜を形成した（塗布量は４０ｇ／ｍ^2、膜厚５μｍ）、次にベースコートを形成した（塗布量は４５ｇ／ｍ^2、膜厚９μｍ）。

これに、以下のカラーコート層及びトップコート層を形成した。

カラーコートを形成する二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のハード成分（前記樹脂の１０%モジュラスが２．３を超えて３．０以下の樹脂）は４８～９０重量%であり、その内訳はマット剤である二液性脂肪族ポリウレタン（１０%モジュラスが２．８８　図３）及び二液性脂肪族ポリウレタン（１０%モジュラスが２．７７　図４）であり合計で９０

重量%であった。

カラーコート層を形成する二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のソフト成分（前記樹脂の１０%モジュラスが０．０を超えて１．０以下の樹脂）は、５２～１０重量%であり、その内訳は二液性脂肪族ポリウレタン（１０%モジュラスが０．５４　図５）及び二液性脂肪族ポリウレタン　（１０%モジュラスが０．３０　図６）%で、ソフト成分の合計は１０重量%であった。

前記トップコート層を形成する二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のメディアム成分（前記樹脂の１０%モジュラスが１．０を超えて２．３以下の樹脂）１５．０～３５．０重量%であり、メディアム成分としては、二液性脂肪族ポリウレタン樹脂（１０%モジュラスが１．８９　図８）２５重量%である。

前記トップコート層を構成する二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のソフト成分（前記樹脂の１０%モジュラスが０．０を超えて１．０以下の樹脂）は８５．０～６５．０%であり、ソフト成分としては、二液性脂肪族ポリウレタン（樹脂マット）（１０%モジュラスが０．６７　図９）、二液性脂肪族ポリウレタン樹脂（１０%モジュラスが０．５４　図１０）、及びアクリルポリマー・ウレタンポリマー共重合体（１０%モジュラスが０．１１　図１１）であり、合計７５重量%であった。

（ロ）評価については、以下の２項目による。（ａ）予め天然皮革をＫＥＳ－ＳＥ－ＳＲ－Ｕ粗さ付摩擦感テスター（カトーテック（株）製）により測定した結果によれば、スムース感（ＳＭＤ）が２．５μｍ以下、及びウェット感（ＭＩＵ／ＭＭＤ）が２５以上であり、（ｂ）耐摩耗性試験の結果は、４０００回以上で良好である。そして（ａ）及び（ｂ）の二つの評価を満たしたときに、本発明の課題を満足する皮革であると結論付ける。

（ハ）実施例７では（ロ）評価（ａ）につきスムース感（ＳＭＤ）が０．５９、ウェット感（ＭＩＵ／ＭＭＤ）が３２．７であり、前記評価（ｂ）は、１００００回であり、いずれの場合も評価（ａ）及び（ｂ）を満足してい

ることを確認した

実施例 8

[0100] 実施例８は、塗膜のトップコート層のメディアム成分とハード成分の配合例を一定として、塗膜のカラーコート層のソフト成分とハード成分の配合例を変化させた検討例である。

（イ）実施例８は、前記実施例１のテスト６で得られた天然皮革を下地にし、これに本発明の塗膜を形成する。

天然皮革にプレコート塗膜を形成した（塗布量は４０ｇ／ｍ^2、膜厚５μｍ）、次にベースコート層を形成した（塗布量は４５ｇ／ｍ^2、膜厚９μｍ）。

これに、以下のカラーコート層及びトップコート層を形成した。

カラーコート層を形成する二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のハード成分（前記樹脂の１０%モジュラスが２．３を超えて３．０以下の樹脂）は４８～９０重量%であり、その内訳はマット剤である二液性脂肪族ポリウレタン（１０%モジュラスが２．８８　図３）及び二液性脂肪族ポリウレタン（１０%モジュラスが２．７７　図４）重量%であり合計で８０重量%であった。

カラーコート層を形成する二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のソフト成分（前記樹脂の１０%モジュラスが０．０を超えて１．０以下の樹脂）は、５２～１０重量%であり、その内訳は二液性脂肪族ポリウレタン（１０%モジュラスが０．５４　図５）%及び二液性脂肪族ポリウレタン　（１０%モジュラスが０．３０　図６）%で、ソフト成分の合計は２０重量%であった。

前記トップコート層を形成する二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のメディアム成分（前記樹脂の１０%モジュラスが１．０を超えて２．３以下の樹脂）１５．０～３５．０重量%であり、メディアム成分としては、二液性脂肪族ポリウレタン樹脂（１０%モジュラスが１．８９　図８）２５重量%である。

前記トップコート層を形成する二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン

樹脂を含む樹脂のソフト成分（前記樹脂の１０%モジュラスが０．０を超えて１．０以下の樹脂）は１５．０%～８５．０%であり、その内訳は二液性脂肪族ポリウレタン（樹脂マット）（１０%モジュラスが０．６７　図９）、二液性脂肪族ポリウレタン樹脂（１０%モジュラスが０．５４　図１０）、アクリルポリマー・ウレタンポリマー共重合体（１０%モジュラスが０．１１　図１１）%であり、合計７５重量%であった。

（ロ）評価については、以下の２項目による。（ａ）予め天然皮革をＫＥＳ－ＳＥ－ＳＲ－Ｕ粗さ付摩擦感テスター（カトーテック（株）製）により測定した結果によれば、スムース感（ＳＭＤ）が２．５μｍ以下、及びウェット感（ＭＩＵ／ＭＭＤ）が２５以上であり、（ｂ）耐摩耗性試験の結果は、４０００回以上で良好である。そして、（ａ）及び（ｂ）の二つの評価を満たしたときに、本発明の課題を満足する皮革であると結論付ける。

（ハ）実施例８では（ロ）評価（ａ）につきスムース感（ＳＭＤ）が１．０２、ウェット感（ＭＩＵ／ＭＭＤ）が３０．６であり、前記評価（ｂ）は、８５００回であり、いずれの場合も評価（ａ）及び（ｂ）を満足していることを確認した。

実施例 9

[0101] 実施例９は、塗膜のトップコート層のメディアム成分とハード成分の配合例を一定として、塗膜のカラーコート層のソフト成分とハード成分の配合例を変化させた検討例である

（イ）実施例９では、前記実施例１のテスト６で得られた天然皮革を下地にし、これに本発明の塗膜を形成する工程をおこなった。

天然皮革にプレコート塗膜を形成した（塗布量は４０ｇ／ｍ^2、膜厚５μｍ）、次にベースコート層を形成した（塗布量は４５ｇ／ｍ^2、膜厚９μｍ）。

これに、以下のカラーコート層及びトップコート層を形成した。

カラーコート層を形成する二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のハード成分（前記樹脂の１０%モジュラスが２．３を超えて３．０以下の樹脂）は４８～９０重量%であり、その内訳はマット剤である二

液性脂肪族ポリウレタン（１０%モジュラスが２．８８　図３）及び二液性脂肪族ポリウレタン（１０%モジュラスが２．７７　図４）であり合計で６０重量%であった。

カラーコート層を形成する二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のソフト成分（前記樹脂の１０%モジュラスが０．０を超えて１．０以下の樹脂）は、５２～１０重量%であり、その内訳は二液性脂肪族ポリウレタン（１０%モジュラスが０．５４　図５）及び二液性脂肪族ポリウレタン　（１０%モジュラスが０．３０　図６）であり、ソフト成分の合計は４０重量%であった。

前記トップコート層として、二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のメディアム成分（前記樹脂の１０%モジュラスが１．０を超えて２．３以下の樹脂）１５．０～３５．０重量%であり、メディアム成分としては、二液性脂肪族ポリウレタン樹脂（１０%モジュラスが１．８９　図８）２５重量%である。

前記トップコート層を構成する二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のソフト成分（前記樹脂の１０%モジュラスが０．０を超えて１．０以下の樹脂）は８５．０～６５．０%であり、その内訳は二液性脂肪族ポリウレタン（樹脂マット）（１０%モジュラスが０．６７　図９）、二液性脂肪族ポリウレタン樹脂（１０%モジュラスが０．５４　図１０）及びアクリルポリマー・ウレタンポリマー共重合体　（１０%モジュラスが０．１１　図１１）重量%であり、合計７５重量%であった。

（ロ）評価については、以下の２項目による。（ａ）予め天然皮革をＫＥＳ－ＳＥ－ＳＲ－Ｕ粗さ付摩擦感テスター（カトーテック（株）製）により測定した結果によれば、スムース感（ＳＭＤ）が２．５μｍ以下、及びウェット感（ＭＩＵ／ＭＭＤ）が２５以上であり、（ｂ）耐摩耗性試験の結果は、４０００回以上で良好である。そして（ａ）及び（ｂ）の二つの評価を満たしたときに、本発明の課題を満足する皮革であると結論付ける。

（ハ）実施例９では（ロ）評価（ａ）につきスムース感（ＳＭＤ）が０．

７０、ウェット感（ＭＩＵ／ＭＭＤ）が３４．１であり、前記評価（ｂ）は、５０００回であり、いずれの場合も評価（ａ）及び（ｂ）を満足していることを確認した。

実施例 10

[0102] 実施例１０は、塗膜のトップコート層のメディアム成分とハード成分の配合例を一定として、塗膜のカラーコート層のソフト成分とハード成分の配合例を変化させた検討例である。

（イ）実施例１０では、前記実施例１のテスト６で得られた天然皮革を下地にし、これに本発明の塗膜を形成する工程を行った。

天然皮革にプレコート塗膜を形成した（塗布量は４０ｇ／ｍ^2、膜厚５μｍ）、次にベースコート層を形成した（塗布量は４５ｇ／ｍ^2、膜厚９μｍ）。

これに、以下のカラーコート層及びトップコート層を形成した。

カラーコート層を形成する二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のハード成分（前記樹脂の１０%モジュラスが２．３を超えて３．０以下の樹脂）は４８～９０重量%であり、その内訳はマット剤である二液性脂肪族ポリウレタン（１０%モジュラスが２．８８　図３）及び二液性脂肪族ポリウレタン（１０%モジュラスが２．７７　図４）であり合計で５０重量%であった。

カラーコート層を形成する二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のソフト成分（前記樹脂の１０%モジュラスが０．０を超えて１．０以下の樹脂）は、５２～１０重量%であり、その内訳は二液性脂肪族ポリウレタン（１０%モジュラスが０．５４　図５）及び二液性脂肪族ポリウレタン　（１０%モジュラスが０．３０　図６）%であり、ソフト成分の合計は５０重量%であった。

前記トップコート層を形成する二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のメディアム成分（前記樹脂の１０%モジュラスが１．０を超えて２．３以下の樹脂）１５．０～３５．０重量%であり、メディアム成分としては、二液性脂肪族ポリウレタン樹脂（１０%モジュラスが１．８９

図８）２５重量%である。

前記トップコート層を形成する二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のソフト成分（前記樹脂の１０%モジュラスが０．０を超えて１．０以下の樹脂）は８５．０～６５．０%であり、ソフト成分としては、二液性脂肪族ポリウレタン（樹脂マット）（１０%モジュラスが０．６７

図９）２５重量%、二液性脂肪族ポリウレタン樹脂（１０%モジュラスが０．５４　図１０）２５重量%、アクリルポリマー・ウレタンポリマー共重合体　（１０%モジュラスが０．１１　図１１）であり、合計７５重量%であった。

（ロ）評価については、以下の２項目による。（ａ）予め天然皮革をＫＥＳ－ＳＥ－ＳＲ－Ｕ粗さ付摩擦感テスター（カトーテック（株）製）により測定した結果によれば、スムース感（ＳＭＤ）が２．５μｍ以下、及びウェット感（ＭＩＵ／ＭＭＤ）が２５以上であり、（ｂ）耐摩耗性試験の結果は、４０００回以上で良好である。そして、（ａ）及び（ｂ）の二つの評価を満たしたときに、本発明の課題を満足する皮革であると結論付ける。

（ハ）実施例１０では（ロ）評価（ａ）につきスムース感（ＳＭＤ）が０．７２、ウェット感（ＭＩＵ／ＭＭＤ）が３０．５であり、前記評価（ｂ）は、８５００回であり、いずれの場合も評価（ａ）及び（ｂ）を満足していることを確認した。

実施例 11

[0103] 実施例１１は、実施例１のテスト６で得られた下地（ＢＬＣ５０）をバフィング処理して得られる皮革に塗膜を形成し、良好な結果を得ることを示す具体例である。

（イ）以下にバフィング処理について述べ、その表面に塗膜を形成し、良好な結果を得ることを示す。

（１）下地の調整

下地の調整は以下の通りである。

前記天然皮革について、バフィング（サンドペーパーかけ）をして削った

ものを下地とした（この下地は本発明のスタンダード型となる。）。

（２）塗膜の形成

カラーコート層の形成にあっては、二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のハード成分（前記樹脂の１０％モジュラスが２．３を超えて３．０以下の樹脂）７８重量％、二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のソフト成分（前記樹脂の１０％モジュラスが０．０を超えて１．０以下の樹脂）２２重量％を混合して形成し、前記トップコート層として、二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のメディアム成分（前記樹脂の１０％モジュラスが１．０を超えて２．３以下の樹脂）２５．０重量％と、及びポリウレタン樹脂を含む樹脂二液性ポリウレタン樹脂のソフト成分（前記樹脂の１０％モジュラスが０．０を超えて１．０以下の樹脂）７５．０重量％を混合して形成した。

（ロ）評価については、前と同じく、以下の２項目による。（ａ）予め天然皮革をＫＥＳ－ＳＥ－ＳＲ－Ｕ粗さ付摩擦感テスター（カトーテック（株）製）により測定した結果によれば、スムース感（ＳＭＤ）が２．５μｍ以下、及びウェット感（ＭＩＵ／ＭＭＤ）が２５以上であり、（ｂ）耐摩耗性試験の結果は、４０００回以上で良好である。そして、（ａ）及び（ｂ）の二つの評価を満たしたときに、本発明の課題を満足する皮革であると結論付ける。

（ハ）実施例１１の前記（ロ）評価（ａ）につきスムース感（ＳＭＤ）が２．５０μｍ、ウェット感（ＭＩＵ／ＭＭＤ）が２６．３であり、前記評価（ｂ）は１００００回であり、いずれの場合も評価（ａ）及び（ｂ）を満足していることを確認した。

実施例 12

[0104] 実施例１２は、クロムなめしを行って得られる皮革の表面に塗膜を形成し、良好な結果を得ることができる具体例である。

（イ）本発明者らが発明した前記実施例１で得られた下地（ＢＬＣ５０）、及びこれをバフィング処理して得られる皮革（実施例１１）を下地とし塗

膜を塗布した場合には良好な結果を得ることができることを示した。

この下地を用いなくても良好な結果を得ることができ下地に塗膜を形成することができる結果を以下に示す。

下地の形成については以下の通りであった。

この場合にクロムなめしを行う。なめし工程では３価クロム錯体をなめし剤として用いる。

（１）下地の調製

皮なめし前の前処理、皮のなめし工程、中和、再なめし、染色・加脂の工程を経て天然皮革下地を得た。

前処理

皮なめしを行う前の前処理は以下の通りである。

成牛皮より取り出した原皮を水漬けし、水洗いしたのち取り出し、裏にべ（脂肪や肉）を機械的に除去し、石灰漬けを行って皮表面の毛を溶解させ、皮表面の垢をとり、皮内部に石灰を浸透させて、繊維をほぐした後、皮を銀層（皮の表面）と床（皮の裏面）にバンドナイフを用いて分割する。この工程では表皮のケラチン、下層のエラスチンを取り去ることを目的に処理が行われる。革はコラーゲン線維以外の部分が皮組織から除去された状態となっている。これら処理は従来から行われてきた内容であり、既に公表されている処理手段が適宜採用される。

（ロ）なめし工程

前工程で得られた銀層及び床について、前工程の石灰を中和して除去する脱灰（ｐＨ調節した水の散布、たんぱく質分解酵素が作用しやすくするための処理を行う。３０～３５℃の水、塩化アンモニウム１～２％含有亜硫酸水素ナトリウムなどを含有した水による処理を行う。）、たんぱく質分解酵素（パンクレアチンなどの酵素を配合したベーチング剤を利用する）存在下に酵解し（分解酵素を含んだ水を浸透させる処理、酵素剤０．８から１．２％、塩化アンモニウム０．５％含有する水による処理）、コラーゲン組織を、やわらかくして、酵素を除去する。

次いで、硫酸とギ酸を用いてｐＨを２～３に調整し（ピックリング）、約３時間処理した。これは、クロム鞣し剤が酸性でないと溶解しないためである。次いで、原料皮に対して３．０重量%の市販硫酸クロムなめし剤を添加し、その後、重炭酸ナトリウムを徐々に加えてクロムなめし剤の塩基度を上昇させ、皮にクロムを吸着させた。なめし浴の温度は３０～４０℃に調整し、なめし終了時の最終ｐＨは３．６に調整した。なめし時間は５時間とした。ｐＨを徐々に上げるのは、クロムなめし剤の革への浸透をよくするためである。急激にｐＨを上げると、革の表面のみにクロムが吸着する結果となる。

水洗・脱水後、目的とする革の厚度に漉き、裏側を削ることにより厚さを調整し（シェービング）、さらに革周縁の不良部分を切り取った（トリミング）。

次いで、ギ酸ナトリウム処理を行い、浴ｐＨを４．０～５．０に調整した（中和工程）後、再なめしを行った。再なめしは、合成なめし剤（ナフタレンスルホン酸のホルムアルデヒド縮合物およびアリルスルホン酸のメチレン環重縮合物）を革重量に対して５～１５重量%およびポリアクリル樹脂なめし剤を革重量に対して３～１０重量%用いて３５℃６０分行なった。クロムなめし剤は、グルタルアルデヒドにくらべ鞣皮性が強く、なめし工程でほぼ十分な耐熱性が得られているので、再なめし剤の使用量はグルタルアルデヒドなめしに較べて少なくすることができる。革繊維間に再なめし剤を沈着させて、ふくらみなどの触感、充実感を改善することが再なめし工程の主な目的となる。

（ハ）染色・加脂工程は以下のとおりである

アゾ系酸性染料を革重量に対して０．５～５重量%加えて（目的の色により変える）２時間処理し、ギ酸でｐＨを４．０に下げて染料を固着させ、革を染色した。

次いで、加脂剤（合成油と天然油の混合油）を革重量に対して３～１２重量%加えて１時間処理し、ギ酸でｐＨを３．５に下げて固着させた。

（二）革加工工程の再なめし後の後処理工程は以下の通りである。

再なめし後の後処理として、乾燥・仕上げ作業（乾燥・塗装）を行うものである。湿潤仕上げ作業をする前に染色・加脂され濡れた状態の革を一度乾燥することにより加脂剤や染料の固着を強めて染色堅ろう性、耐水性及び柔軟性を持たせる。そして革を平板状にして革表面のしわを伸ばす。このしわ延ばし作業が組み込まれている点が特徴である。

中和、再なめし、染色及び加脂後の革の水分は、およそ７０～８０％であり、水分を搾り出して、乾燥を容易にする。セッターにより革を伸ばして、革を平滑にして脱水する。水分は５０～６０％とする。その後に、３０～５０℃で、柄干し乾燥を行い、７％以下に乾燥させる。この乾燥にはガラス張り乾燥や真空乾燥を採用することもある。「味とり」により、乾燥した状態に対して水分を与えて調整する。

ステーキングにより革の柔らかさを調整する。このためにはバイブレーションステーキングを行う。

ステーキングの後に、空うちを３．５から６．５時間により革の線維をほぐし、革を柔らかくする。

次に、トグルにより革をネットに固定して引っ張るネット張り乾燥を行う。温度４５から６５℃、２時間から３時間．開き幅２目盛りでおこなう。これらの操作を念入りに行う場合には味入れ、ステーキング、空うち、トグル張りを行うネット張り乾燥の操作を繰り返して行うことができる。

次に、乾燥で硬くなった縁部、トグルのはさみ跡、極端に薄い部分の切り取りを行い革の形を整えるトリミングを行う。空うち４から６時間行う。

このようにして調製したクロムなめし下地のＢＬＣ剛軟度を測定したところ、３．２ｍｍであった。

（２）塗膜の形成は以下の通りである。

下地にプレコート塗膜を形成した（塗布量は４０ｇ／ｍ^2、膜厚５μｍ）、次にベースコートを形成した（塗布量は４５ｇ／ｍ^2、膜厚９μｍ）。

これに、以下のカラーコート層及びトップコート層を形成した。

（イ）カラーコート層の形成にあっては、二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のハード成分（前記樹脂の１０％モジュラスが２．３を超えて３．０以下の樹脂）７８重量%、二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のソフト成分（前記樹脂の１０％モジュラスが０．０を超えて１．０以下の樹脂）２２重量%を混合して形成しており、前記トップコート層として、二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のメディアム成分（前記樹脂の１０％モジュラスが１．０を超えて２．３以下の樹脂）２５．０重量%と、及びポリウレタン樹脂を含む樹脂二液性ポリウレタン樹脂のソフト成分（前記樹脂の１０％モジュラスが０．０を超えて１．０以下の樹脂）７５．０重量%を混合して形成した。

（ロ）評価については、前と同じく、以下の２項目による。（ａ）予め天然皮革をＫＥＳ－ＳＥ－ＳＲ－Ｕ粗さ付摩擦感テスター（カトーテック（株）製）により測定した結果によれば、スムース感（ＳＭＤ）が２．５μｍ以下、及びウェット感（ＭＩＵ／ＭＭＤ）が２５以上であり、（ｂ）耐摩耗性試験の結果は、４０００回以上で良好である。そして（ａ）及び（ｂ）の二つの評価を満たしたときに、本発明の課題を満足する皮革であると結論付ける。

（ハ）実施例１２は、前記（ロ）評価（ａ）につきスムース感（ＳＭＤ）が１．５３μｍ、ウェット感（ＭＩＵ／ＭＭＤ）が２６．３であり、前記評価（ｂ）は１００００回であり、いずれの場合も評価（ａ）及び（ｂ）を満足していることを確認した。

[0105] 比較例６

比較例６は、前記実施例１２と同じくクロムなめしを行った皮革を下地とした。実施例１２では本発明の塗膜を形成したことにより、評価を受けたものである。

（イ）本比較例６では、塗膜の形成方法が本発明で定められた成分及び組成を外れた場合（例えば、トップコートを形成するに当たり、メディアム成分を用いず、ハード成分を用い、これとソフト成分を混合して形成する場合

）では、前記実施例１２の場合と相違して評価を満たさないことを示す例である。

下地の調整

実施例１２示された方法により、クロムなめしを行って皮革を得た。

塗膜の形成は以下の通りである。

クロムなめしによる天然皮革にプレコート塗膜を形成した（塗布量は４０ｇ／m^2、膜厚５μｍ）、次にベースコート層を形成した（塗布量は４５ｇ／m^2、膜厚９μｍ）。

層の形成

前記下地の上に以下のカラーコート層及びトップコート層を形成した。

カラーコート層を形成する二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のハード成分（前記樹脂の１０%モジュラスが２．３を超えて３．０以下の樹脂）は４８～９０重量%であり、その内訳はマット剤である二液性脂肪族ポリウレタン（１０%モジュラスが２．８８　図３。）２５重量%及び二液性脂肪族ポリウレタン（１０%モジュラスが２．７７　図４で示される。）５３重量%であり合計で７８重量%であった。

カラーコート層を形成する二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のソフト成分（前記樹脂の１０%モジュラスが０．０を超えて１．０以下の樹脂）は、５２～１０重量%であり、その内訳は二液性脂肪族ポリウレタン（１０%モジュラスが０．３０　図６）２２重量%で、ソフト成分の合計は２２重量%であった。カラーコート層としては本発明の塗膜の範囲にある。

前記トップコート層を形成する二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のメディアム成分（前記樹脂の１０%モジュラスが１．０を超えて２．３以下の樹脂）が０であり、ハード成分が２７重量%（本発明ではメディアム成分１５．０～３５．０重量%であり、この点が相違）であり、トップコート層を形成する二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のソフト成分（前記樹脂の１０%モジュラスが０．０を超えて１

．０以下の樹脂）としては、アクリルポリマー・ウレタンポリマー共重合体（１０％モジュラスが０．１１　図１０）７３重量％であり、合計７３重量％であった（メディアム成分を含まず、ハード成分を含む点で本発明の塗膜と相違）。

（ロ）評価については、以下の２項目による。（ａ）予め天然皮革をＫＥＳ－ＳＥ－ＳＲ－Ｕ粗さ付摩擦感テスター（カトーテック（株）製）により測定した結果によれば、スムース感（ＳＭＤ）が２．５μｍ以下、及びウェット感（ＭＩＵ／ＭＭＤ）が２５以上であり、（ｂ）耐摩耗性試験の結果は、４０００回以上で良好である。そして、（ａ）及び（ｂ）の二つの評価を満たしたときに、本発明の課題を満足する皮革であると結論付ける。

（ハ）比較例６では（ロ）評価（ａ）につきスムース感（ＳＭＤ）が２．３０、ウェット感（ＭＩＵ／ＭＭＤ）が１９．０であり、前記評価（ｂ）は、２００００回である。評価（ａ）のスムース感（ＳＭＤ）及びウェット感（ＭＩＵ／ＭＭＤ）が外れている。

[0106] 比較例１

比較例１は、一般的ななめし方法であるグルタルアルデヒドを用いて得られる皮革を実施例１１と同様にバフィング処理して得られる皮革を下地とし、これに本発明の塗膜形成から外れた成分により塗膜を形成した結果を示す。具体的には、トップコート層の形成にハード成分を採用し、ハード成分とソフト成分と混合してトップコート層を形成した場合である。この場合には良好な結果を得ることはできない結果となっている。

（１）下地の調整は一般的ななめし方法であるグルタルアルデヒドを用いて得られる皮革を実施例１１と同様にバフィング処理して得られる皮革である。

（２）塗膜層の形成は以下の通りである。

（イ）前記天然皮革にプレコート塗膜を形成した（塗布量は４０ｇ／ｍ^2、膜厚５μｍ）、次にベースコートを形成した（塗布量は４５ｇ／ｍ^2、膜厚９μｍ）。

（ロ）これに、以下のカラーコート層及びトップコート層を形成した。

カラーコート層を形成する二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のハード成分（前記樹脂の１０%モジュラスが２．３を超えて３．０以下の成分）は４８～９０重量%であり、その内訳はマット剤である二液性脂肪族ポリウレタン（１０%モジュラスが２．８８　図３）７８重量%であり、前記の範囲に含まれる。

カラーコート層を形成する二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のソフト成分（前記樹脂の１０%モジュラスが０．０を超えて１．０以下の樹脂）は、５２～１０重量%であり、その内訳は二液性脂肪族ポリウレタン（１０%モジュラスが０．３０　図６）２２重量%で、ソフト成分の合計は２２重量%であった（本発明の塗膜の範囲）。

前記トップコート層として、二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のメディアム成分（前記樹脂の１０%モジュラスが１．０を超えて２．３以下の樹脂）が０であり、ハード成分が２７重量%（本発明ではメディアム成分１５．０～３５．０重量%であり、この点で相違）であり、ソフト成分（前記樹脂の１０%モジュラスが０．０を超えて１．０以下の樹脂）は、二液性脂肪族ポリウレタン（樹脂マット）（１０%モジュラスが０．６７　図９）２５重量%、二液性脂肪族ポリウレタン樹脂（１０%モジュラスが０．５４　図１０）２５重量%、アクリルポリマー・ウレタンポリマー共重合体　（１０%モジュラスが０．１１　図１１）２３重量%であり、合計７３重量%であった（本発明の塗膜の範囲）。

（ロ）評価については、以下の２項目による。（ａ）予め天然皮革をＫＥＳ－ＳＥ－ＳＲ－Ｕ粗さ付摩擦感テスター（カトーテック（株）製）により測定した結果によれば、スムース感（ＳＭＤ）が２．５μｍ以下、及びウェット感（ＭＩＵ／ＭＭＤ）が２５以上であり、（ｂ）耐摩耗性試験の結果は、４０００回以上で良好である。そして（ａ）及び（ｂ）の二つの評価を満たしたときに、本発明の課題を満足する皮革であると結論付ける。

（ハ）比較例１では（ロ）評価（ａ）につきスムース感（ＳＭＤ）が２．

６０、ウェット感（ＭＩＵ／ＭＭＤ）が１７．０であり、前記評価（ｂ）は、２００００回である。評価（ａ）のスムース感（ＳＭＤ）及びウェット感（ＭＩＵ／ＭＭＤ）が外れている。

[0107] 比較例２

（イ）比較例２は、実施例２と同じ良好な下地を使用して、家具などに用いられる塗膜を形成した場合である。家具に用いられる皮革は軟らかい特性を有するものであることが知られている。

膜の形成方法が本発明で定められた組成を外れた場合には、評価を満たすことがないことを示した。

下地の調整

前記実施例１のテスト６で得られた天然皮革を、下地にする。

塗膜の形成は以下の通りである。

前記天然皮革にプレコート塗膜を形成した（塗布量は４０ｇ／ｍ^2、膜厚５μｍ）、次にベースコート層を形成した（塗布量は４５ｇ／ｍ^2、膜厚９μｍ）。

これに、以下のカラーコート層及びトップコート層を形成した。

カラーコート層を形成する二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のハード成分（前記樹脂の１０%モジュラスが２．３を超えて３．０以下の樹脂）は４８～９０重量%であり、その内訳は二液性脂肪族ポリウレタン（１０%モジュラスが２．７７

図４で示される。）２５重量%であり、ハード成分は本発明の塗膜より不足している。

カラーコート層を形成する二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のソフト成分（前記樹脂の１０%モジュラスが０．０を超えて１．０以下の樹脂）は、５２～１０重量%であり、その内訳は二液性脂肪族ポリウレタン（１０%モジュラスが０．５４　図５）、他の二液性脂肪族ポリウレタン（１０%モジュラス　０．７９）であり、ソフト成分の合計は７５重量%であった（本発明の塗膜の範囲を外れている）。

前記トップコート層として、二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のメディアム成分（前記樹脂の１０％モジュラスが１．０を超えて２．３以下の樹脂）が０であり、ソフト成分（きわめて軟らかく測定不能の樹脂）１００％であった（本発明の塗膜の範囲を外れる）。

（ロ）評価については、以下の２項目による。（ａ）予め天然皮革をＫＥＳ－ＳＥ－ＳＲ－Ｕ粗さ付摩擦感テスター（カトーテック（株）製）により測定した結果によれば、スムース感（ＳＭＤ）が２．５μｍ以下、及びウェット感（ＭＩＵ／ＭＭＤ）が２５以上であり、（ｂ）耐摩耗性試験の結果は、４０００回以上で良好である。そして、（ａ）及び（ｂ）の二つの評価を満たしたときに、本発明の課題を満足する皮革であると結論付ける。

（ハ）比較例２では、（ロ）評価（ａ）につきスムース感（ＳＭＤ）が１．０５、ウェット感（ＭＩＵ／ＭＭＤ）が４２．２であり、前記評価（ｂ）は、５００回である。評価（ａ）のスムース感（ＳＭＤ）及びウェット感（ＭＩＵ／ＭＭＤ）は満たすということができるが、評価（ｂ）が極端に外れている。

[0108] 比較例３

（イ）比較例３は、実施例２と同じ良好な下地を使用して、塗膜の形成に関して、塗膜の形成方法が本発明で定められた成分及び組成を外れた場合であり、トップコート層の塗膜がハード成分、メディアム成分とソフト成分を混合して形成した場合である。

下地の調整

前記実施例１のテスト６で得られて天然皮革を下地にする。

塗膜の形成

塗膜の形成方法は以下の通りである。

天然皮革にプレコート塗膜を形成した（塗布量は４０ｇ／ｍ^2、膜厚５μｍ）、次にベースコート層を形成した（塗布量は４５ｇ／ｍ^2、膜厚９μｍ）。

これに、以下のカラーコート層及びトップコート層を形成した。

カラーコート層を形成する二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂

を含む樹脂のハード成分（前記樹脂の１０%モジュラスが２．３を超えて３．０以下の樹脂）は４８～９０重量%であり、その内訳はマット剤である二液性脂肪族ポリウレタン（１０%モジュラスが２．８８　図３）７８重量%であり、本発明の範囲に含まれる。

カラーコート層を形成する二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のソフト成分（前記樹脂の１０%モジュラスが０．０を超えて１．０以下の樹脂）は、５２～１０重量%であり、その内訳は二液性脂肪族ポリウレタン（１０%モジュラスが０．３０　図６）２２重量%であり、本発明の範囲に含まれる。

前記トップコート層として、二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のメディアム成分（前記樹脂の１０%モジュラスが１．０を超えて２．３以下の樹脂）１５．０～３５．０重量%であり、メディアム成分は、二液性脂肪族ポリウレタン樹脂（１０%モジュラスが１．９２　）３３重量%である（本発明の塗膜の範囲を外れている。）。このほかに、本発明ではハード成分はもともと用いていないが、２２重量%も用いている（本発明の塗膜の範囲を外れている。）。

前記トップコート層のソフト成分としては、アクリルポリマー・ウレタンポリマー共重合体（１０%モジュラスが０．１１　図１１）４５重量%であった（本発明の塗膜の範囲を外れている。）。

（ロ）評価については、以下の２項目による。（ａ）予め天然皮革をＫＥＳ－ＳＥ－ＳＲ－Ｕ粗さ付摩擦感テスター（カトーテック（株）製）により測定した結果によれば、スムース感（ＳＭＤ）が２．５μｍｍ以下、及びウェット感（ＭＩＵ／ＭＭＤ）が２５以上であり、（ｂ）耐摩耗性試験の結果は、４０００回以上で良好である。そして（ａ）及び（ｂ）の二つの評価を満たしたときに、本発明の課題を満足する皮革であると結論付ける。

（ハ）比較例３では（ロ）評価（ａ）につきスムース感（ＳＭＤ）が１．２５、ウェット感（ＭＩＵ／ＭＭＤ）が１６．５であり、前記評価（ｂ）は、１００００回であり、いずれの場合も評価（ａ）ウェット感（ＭＩＵ／Ｍ

ＭＤ）が外れる結果となる。

[0109] 比較例４

比較例４は、比較例２と同じく、良好な下地を使用して、家具などに用いられる塗膜を形成した場合である。家具に用いられる皮革は軟らかい特性を有するものであることが知られている。

膜の形成方法が本発明で定められた組成を外れた場合には、評価を満たすことがないことを示した。

下地の調整

前記実施例１のテスト６で得られた天然皮革を下地にする。

塗膜の形成

前記天然皮革にプレコート塗膜を形成した（塗布量は４０ｇ／ｍ^2、膜厚５μｍ）、次にベースコート層を形成した（塗布量は４５ｇ／ｍ^2、膜厚９μｍ）。

これに、以下のカラーコート層及びトップコート層を形成した。

カラーコート層を形成する二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のハード成分（前記樹脂の１０%モジュラスが２．３を超えて３．０以下の樹脂）は４８～９０重量%であり、その内訳はマット剤である二液性脂肪族ポリウレタン（１０%モジュラスが２．８８　図３）７８重量%であった。

カラーコート層を形成する二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のソフト成分（前記樹脂の１０%モジュラスが０．０を超えて１．０以下の樹脂）は、５２～１０重量%であり、その内訳は二液性脂肪族ポリウレタン（１０%モジュラスが０．３０　図６）２２重量%のみで構成した（本発明の塗膜の範囲である。）。

トップコート層として、二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のメディアム成分（前記樹脂の１０%モジュラスが１．０を超えて２．３以下の樹脂）が０であり、ソフト成分はアクリルポリマー・ウレタンポリマー共重合体（前記樹脂の１０%モジュラスが０．１１　図１１）３３

重量%、（きわめて軟らかく測定不能の樹脂）６７重量%であった（本発明の塗膜の範囲を外れる）。

（ロ）評価については、以下の２項目による。（ａ）予め天然皮革をＫＥＳ－ＳＥ－ＳＲ－Ｕ粗さ付摩擦感テスター（カトーテック（株）製）により測定した結果によれば、スムース感（ＳＭＤ）が２．５μｍ以下、及びウェット感（ＭＩＵ／ＭＭＤ）が２５以上であり、（ｂ）耐摩耗性試験の結果は、４０００回以上で良好である。そして（ａ）及び（ｂ）の二つの評価を満たしたときに、本発明の課題を満足する皮革であると結論付ける。

（ハ）比較例１では（ロ）評価（ａ）につきスムース感（ＳＭＤ）が０．８７、ウェット感（ＭＩＵ／ＭＭＤ）が３０．０であり、前記評価（ｂ）は、２０００回である。評価（ａ）のスムース感（ＳＭＤ）及びウェット感（ＭＩＵ／ＭＭＤ）は満たすということができるが、評価（ｂ）が極端に外れている。

[0110] 比較例５

前記比較例１の下地と同じ下地である。

（イ）比較例５は、一般的ななめし方法であるグルタルアルデヒドを用いて得られる皮革を実施例１１と同様にバフィング処理して得られる皮革を下地とし、これに本発明の塗膜形成に含まれる成分及び成分量を用いた場合であっても、この場合には良好な結果を得ることはできない結果となっている。

下地の調整

下地の調整は一般的ななめし方法であるグルタルアルデヒドを用いて得られる皮革を実施例１１と同様にバフィング処理して得られる皮革である。

塗膜の形成

塗膜の形成方法は、比較例５は、（イ）前記天然皮革にプレコート塗膜を形成した（塗布量は４０ｇ／ｍ^2、膜厚５μｍ）、次にベースコート層を形成した（塗布量は４５ｇ／ｍ^2、膜厚９μｍ）。

これに、以下のカラーコート層及びトップコート層を形成した。

カラーコート層を形成する二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のハード成分（前記樹脂の１０%モジュラスが２．３を超えて３．０以下の樹脂）は４８～９０重量%であり、その内訳はマット剤である二液性脂肪族ポリウレタン（１０%モジュラスが２．８８　図３）２５重量%及び二液性脂肪族ポリウレタン（１０%モジュラスが２．７７　図４）５３重量%であり合計で７８重量%であった。

カラーコート層を形成する二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のソフト成分（前記樹脂の１０%モジュラスが０．０を超えて１．０以下の樹脂）は、５２～１０重量%であり、本発明のソフト成分は、二液性脂肪族ポリウレタン（１０%モジュラスが０．３０　図６）２２重量%で、あり、ハード成分はマット剤である二液性脂肪族ポリウレタン（１０%モジュラスが２．８８。図３。）７８重量%である。カラーコート層のハード成分及びソフト成分は本発明の範囲に含まれる。

トップコート層として、二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のメディアム成分（前記樹脂の１０%モジュラスが１．０を超えて２．３以下の樹脂）１５．０～３５．０重量%であり、メディアム成分の二液性脂肪族ポリウレタン樹脂（１０%モジュラスが１．８９　図８）２５重量%は、本発明の範囲に含まれる。

前記トップコート層を形成する二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のソフト成分（前記樹脂の１０%モジュラスが０．０を超えて１．０以下の樹脂）は８５．０～６５．０重量%であり、その内訳は二液性脂肪族ポリウレタン（樹脂マット）（１０%モジュラスが０．６７　図９）２５重量%、二液性脂肪族ポリウレタン樹脂（１０%モジュラスが０．５４　図１０）２５重量%、アクリルポリマー・ウレタンポリマー共重合体（前記樹脂の１０%モジュラスが０．１１　図１１）２５重量%であり、合計７５重量%であった。これも本発明の範囲に含まれる。

（ロ）評価については、以下の２項目による。（ａ）予め天然皮革をＫＥＳ－ＳＥ－ＳＲ－Ｕ粗さ付摩擦感テスター（カトーテック（株）製）により

測定した結果によれば、スムース感（ＳＭＤ）が２．５μｍ以下、及びウェット感（ＭＩＵ／ＭＭＤ）が２５以上であり、（ｂ）耐摩耗性試験の結果は、４０００回以上で良好である。そして、（ａ）及び（ｂ）の二つの評価を満たしたときに、本発明の課題を満足する皮革であると結論付ける。

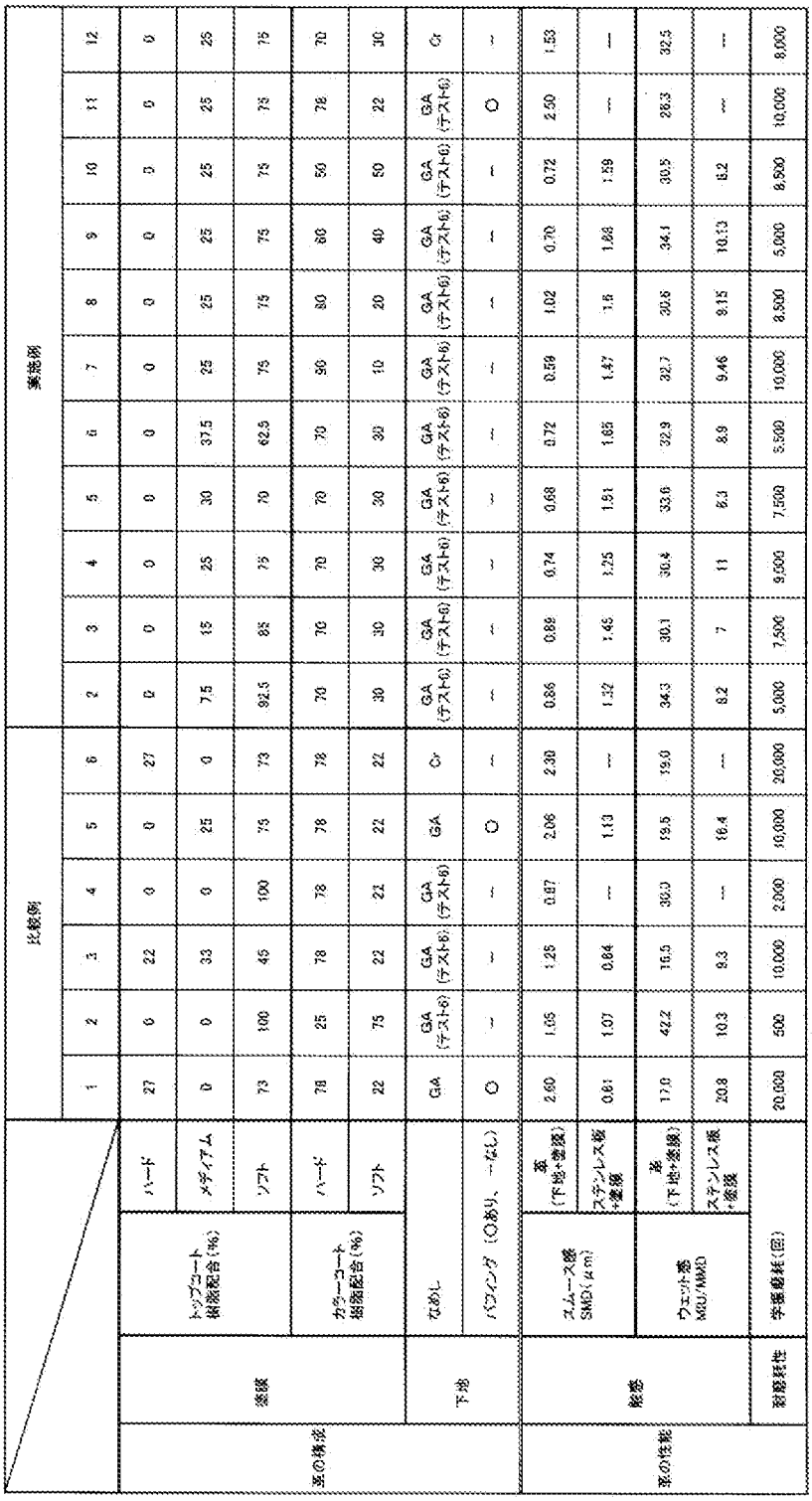
（ハ）比較例５の評価結果は、スムース感（ＳＭＤ）が２．０６μｍであり、ウェット感（ＭＩＵ／ＭＭＤ）が１９．５、及び学振型摩擦堅牢度試験機による耐摩耗性試験の結果が１００００回であった。ウェット感（ＭＩＵ／ＭＭＤ）は及ばない。

（ニ）比較例１と比較例５の結果を対比する。比較例５の場合はスムース感（ＳＭＤ）が２．０６μｍであり、ウェット感（ＭＩＵ／ＭＭＤ）が１９．５である。一方、比較例１はスムース感（ＳＭＤ）が２．６０、ウェット感（ＭＩＵ／ＭＭＤ）が１７．０である。

これらの結果より、一般的ななめし方法であるグルタルアルデヒドを用いて得られる皮革を下地とした場合について、本発明の塗膜形成に含まれる成分及び成分量を用いた比較例５の場合は、本発明の塗膜と相違する塗膜を用いた比較例１の場合と比較すると、スムース感（ＳＭＤ）及びウェット感（ＭＩＵ／ＭＭＤ）の点で良好な結果が得られることがわかる。一般的に知られている皮革に本発明の塗膜を形成することにより、スムース感（ＳＭＤ）及びウェット感（ＭＩＵ／ＭＭＤ）では良好な結果を得ることができるという根拠となることが理解できる。

[0111]

[表4]



産業上の利用可能性

[0112] 本発明のクロム又はグルタルアルデヒドを含むなめし剤を用いる皮のなめし工程を経て、再なめし、染色・加脂の工程を経た天然皮革の表面に、プレ

コート、ベースコートを形成し、その上に特定の樹脂により形成したカラーコート層及びトップコート層を形成した天然皮革は、天然皮革特有のしっとりした感じ（ウェット感）と共に平滑性（スムース感）を有する、革らしさを有するものであるから、自動車用内装部品以外の分野においても有効に用いることができる。

請求の範囲

[請求項1] クロム又はグルタルアルデヒドを含むなめし剤を用いる皮のなめし工程を経て、再なめし、染色・加脂の工程を経た天然皮革の表面に、プレコート、ベースコートを形成し、その上にカラーコート層として、二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のハード成分（前記樹脂の１０％モジュラスが２．３を超えて３．０以下の樹脂）と、二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のソフト成分（前記樹脂の１０％モジュラスが０．０を超えて１．０以下の樹脂）を混合して形成し、その上にトップコート層として、二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のメディアム成分（前記樹脂の１０％モジュラスが１．０を超えて２．３以下の樹脂）と、二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のソフト成分（１０％モジュラスが０．０を超えて１．０以下の樹脂）を混合して形成していることを特徴とする天然皮革。

[請求項2] 前記カラーコート層として、二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のハード成分（前記樹脂の１０％モジュラスが２．３を超えて３．０以下の樹脂）４８～９０重量%、二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のソフト成分（前記樹脂の１０％モジュラスが０．０を超えて１．０以下の樹脂）５２～１０重量%を混合して形成し、前記トップコート層として、二液性ポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含む樹脂のメディアム成分（前記樹脂の１０％モジュラスが１．０を超えて２．３以下の樹脂）１５．０～３５．０重量%と、及びポリウレタン樹脂を含む二液性ポリウレタン樹脂のソフト成分（前記樹脂の１０％モジュラスが０．０を超えて１．０以下の樹脂）６５．０～８５．０重量%を混合して形成したものであることを特徴とする前記１記載の天然皮革。

[請求項3] 前記クロム又はグルタルアルデヒドを含むなめし剤を用いる皮のなめし工程を経て、再なめし、染色・加脂の工程を経た天然皮革が、（

１）皮なめしを行う前の前処理、（２）グルタルアルデヒドをなめし剤としてなめしを行う工程、（３）再なめし剤は、合成なめし及び樹脂から構成され、これらの内の合成なめしは、（ア）芳香族スルホン酸とホルムアルデヒドの縮合物若しくは芳香族スルホン酸及び芳香族スルホン酸とホルムアルデヒドの縮合物、（イ）芳香族スルホン酸とヒドロキシ芳香族化合物のメチレン環重合物若しくは芳香族スルホン酸及び芳香族スルホン酸とヒドロキシ芳香族化合物のメチレン環重合物、並びに（ウ）グリオキサールにより構成され、これらの内の樹脂は（ア）アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルのポリマー及びこれらの混合物、並びにこれらのコポリマー及びこれらの混合物、並びに（イ）メラミンとホルムアルデヒドの重縮合物により構成され、前記構成の再なめし剤により再なめしを行い、染色後、更に、（ア）合成油及び天然油並びに（イ）合成油及び天然成分の混合油からなる加脂剤により加脂処理し、（４）再なめし後の後処理を経て得られる天然皮革であることを特徴とする前記１又は２記載の天然皮革。

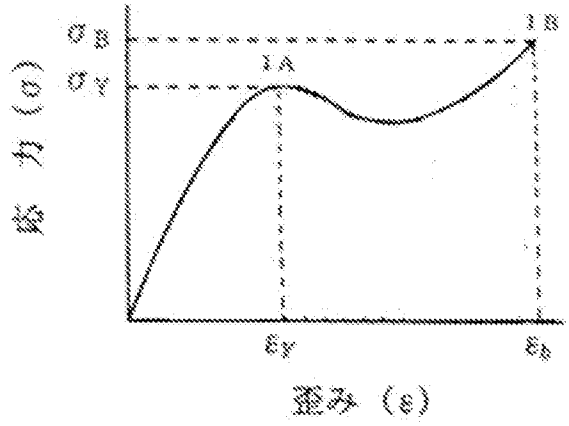
[請求項4] 前記クロム又はグルタルアルデヒドを含むなめし剤を用いる皮のなめし工程を経て、再なめし、染色・加脂の工程を経た天然皮革が、再なめし、染色・加脂の工程を経た天然皮革が、（１）皮なめしを行う前の前処理、（２）グルタルアルデヒドをなめし剤によりなめしを行う工程、（３）再なめし剤は合成なめし、樹脂及びアルミニウム化合物から構成され、これらの内の合成なめしは、（ア）芳香族スルホン酸とホルムアルデヒドの縮合物類若しくは芳香族スルホン酸及び芳香族スルホン酸とホルムアルデヒドの縮合物、（イ）芳香族スルホン酸とヒドロキシ芳香族化合物のメチレン環重合物若しくは芳香族スルホン酸及び芳香族スルホン酸とヒドロキシ芳香族化合物のメチレン環重合物、並びに（ウ）グリオキサールにより構成され、これらの内の樹脂は（ア）アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタク

リル酸エステルのポリマー及びこれらの混合物、並びにこれらのコポリマー及びこれらの混合物、並びに（イ）メラミンとホルムアルデヒドの重縮合物により構成され、前記構成の再なめし剤により再なめしを行い、染色後、更に（ア）合成油及び天然油並びに（イ）合成油及び天然成分との混合油からなる加脂剤により加脂処理し、（４）再なめし後の後処理を経て得られることを特徴とする前記１又は２記載の天然皮革。

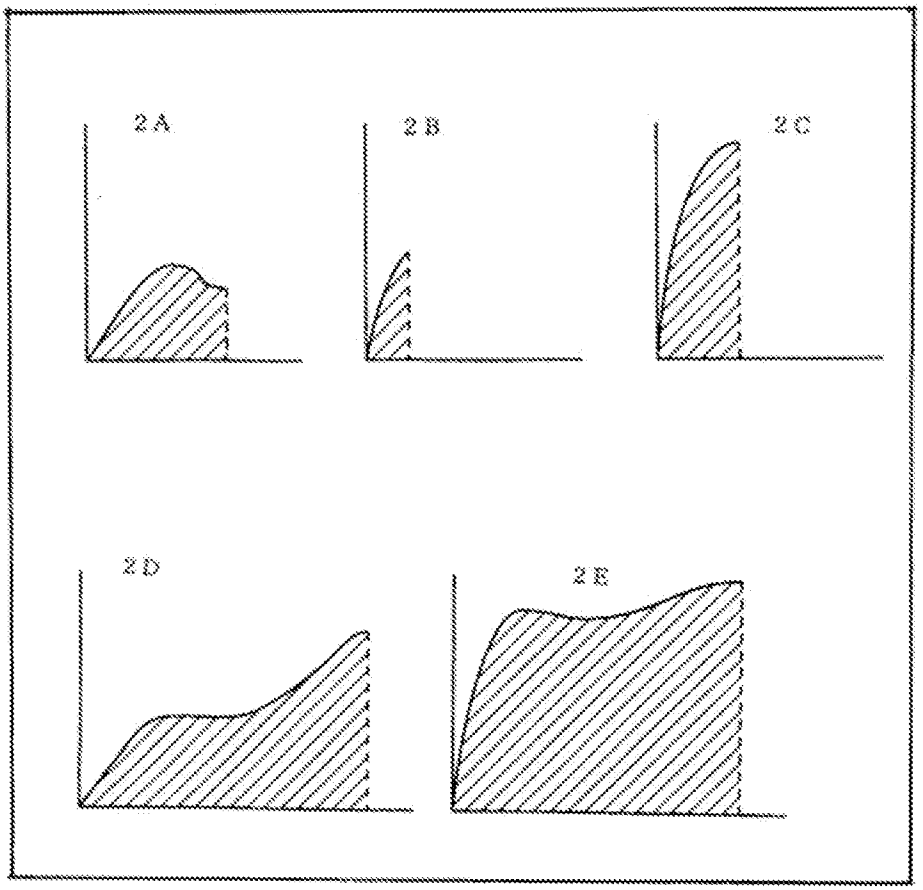
[請求項5] 前記１から４のいずれか記載の天然皮革は、その表面をＫＥＳ－ＳＥ－ＳＲ－Ｕ粗さ付摩擦感テスター（カトーテック株式会社製）で測定したスムース感（ＳＭＤ）が２．５μｍ以下、ウェット感（ＭＩＵ／ＭＭＤ）が２５以上、及び学振型摩擦堅牢度試験機による耐摩耗性試験の結果が４０００回以上である場合を含むことを特徴とする天然皮革。

[請求項6] 天然皮革が自動車用内装材であることを特徴とする前記１から５いずれか記載の天然皮革。

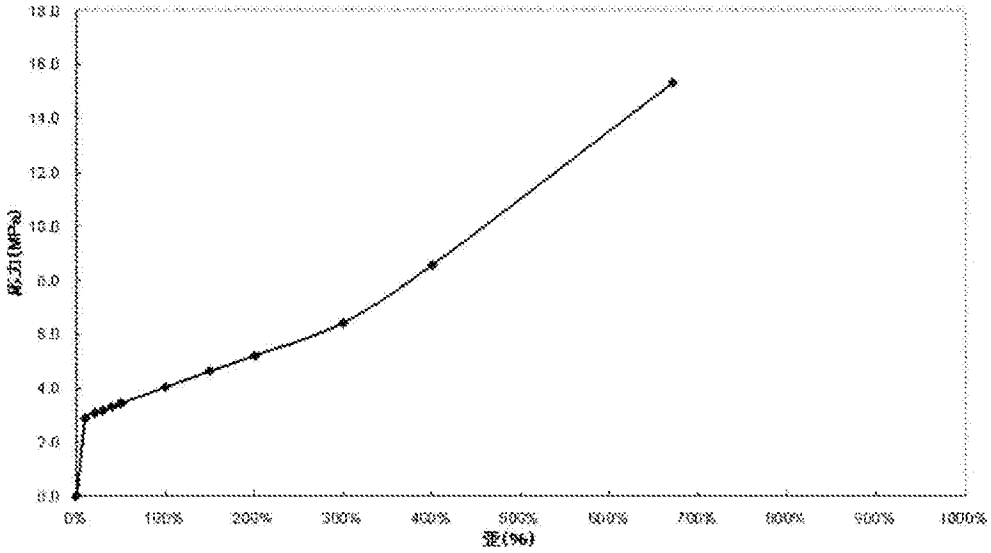
[図1]



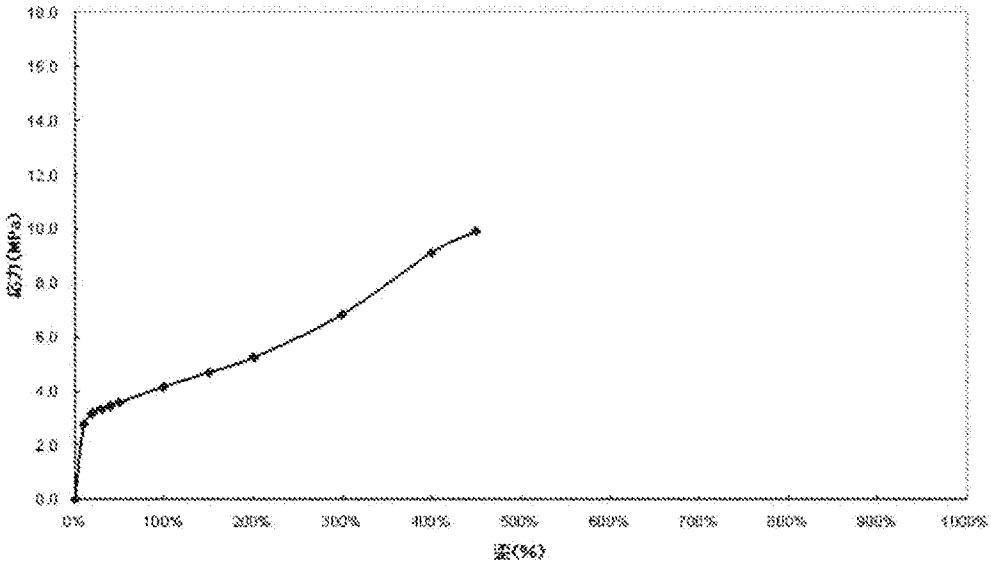
[図2]



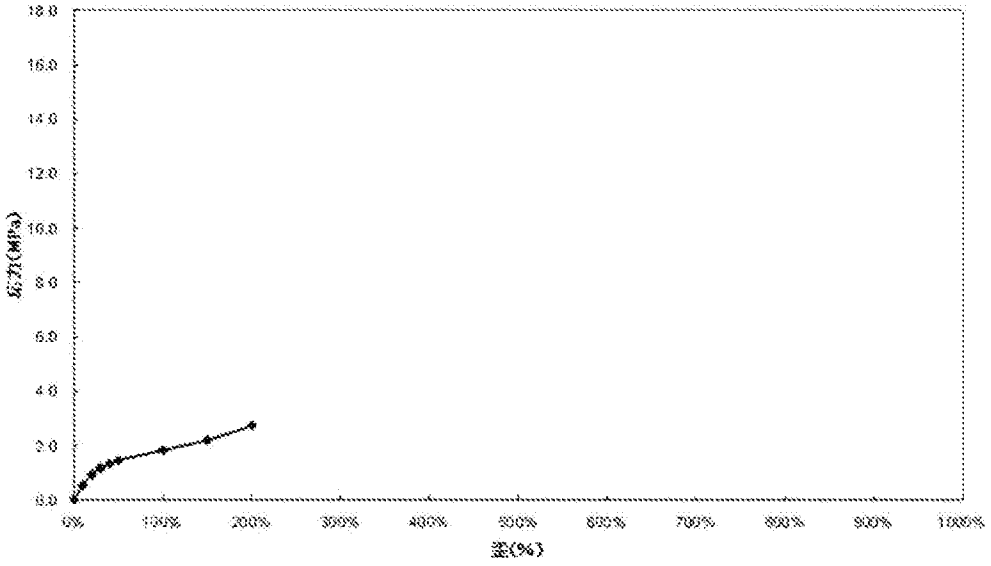
[図3]


18.0
16.0
14.0
12.0
10.0
8.0
6.0
4.0
2.0
0.0
0%
100%
200%
300%
400%
500%
600%
700%
800%
900%
1000%
歪(%)

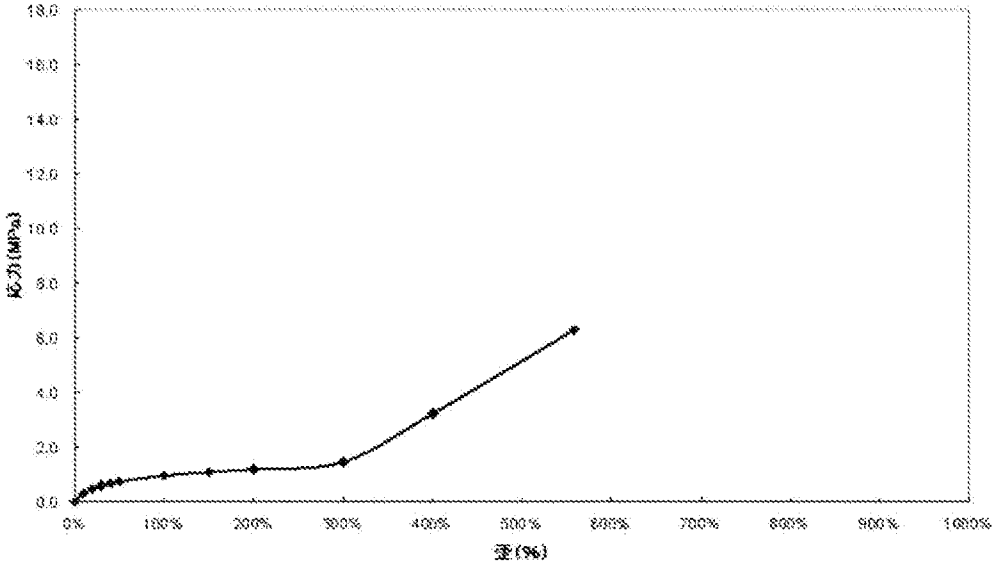
[図4]


18.0
16.0
14.0
12.0
10.0
8.0
6.0
4.0
2.0
0.0
0%
100%
200%
300%
400%
500%
600%
700%
800%
900%
1000%
歪(%)

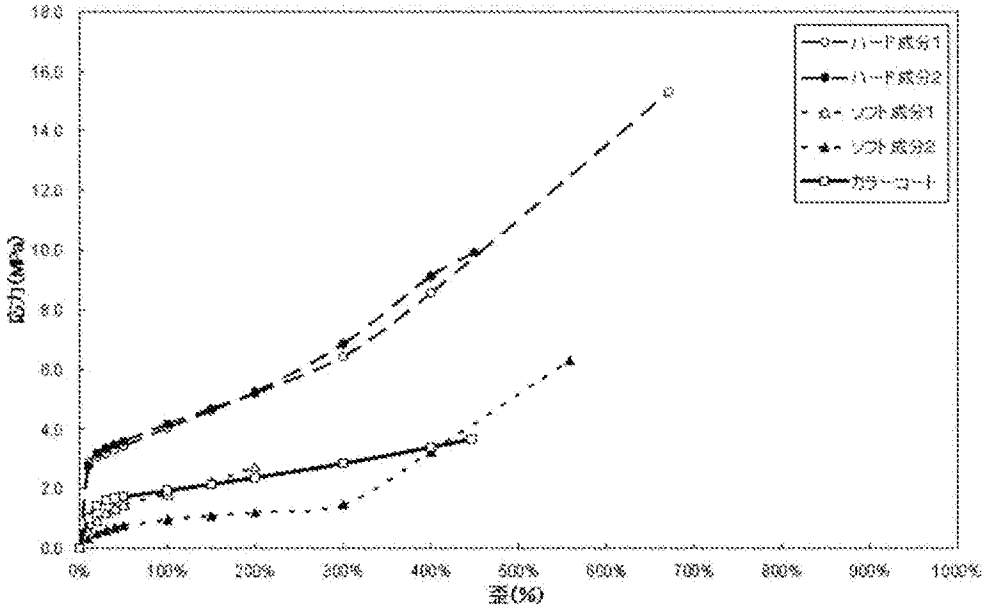
[図5]


18.0
16.0
14.0
12.0
10.0
8.0
6.0
4.0
2.0
0.0
0%
100%
200%
300%
400%
500%
600%
700%
800%
900%
1000%
歪(%)

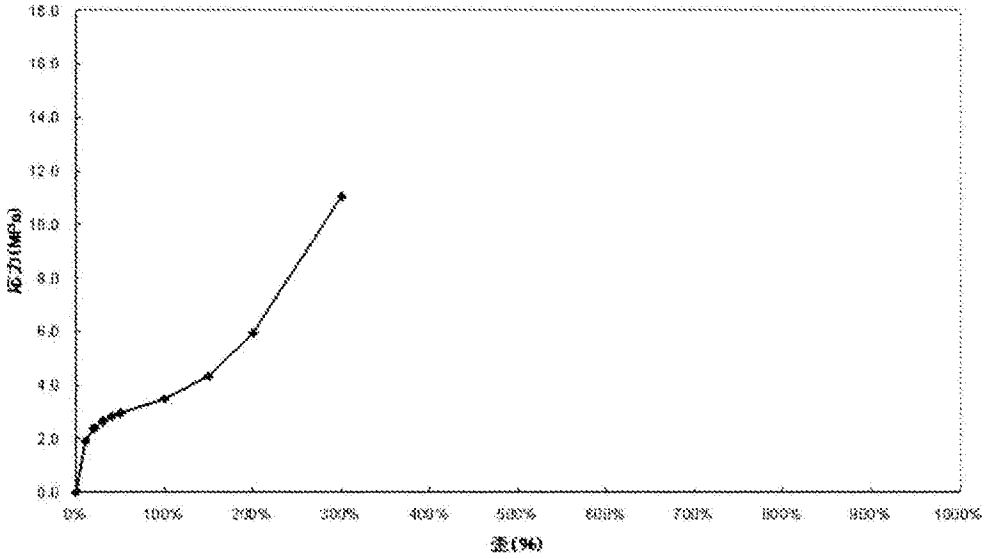
[図6]


18.0
16.0
14.0
12.0
10.0
8.0
6.0
4.0
2.0
0.0
0%
100%
200%
300%
400%
500%
600%
700%
800%
900%
1000%
歪(%)

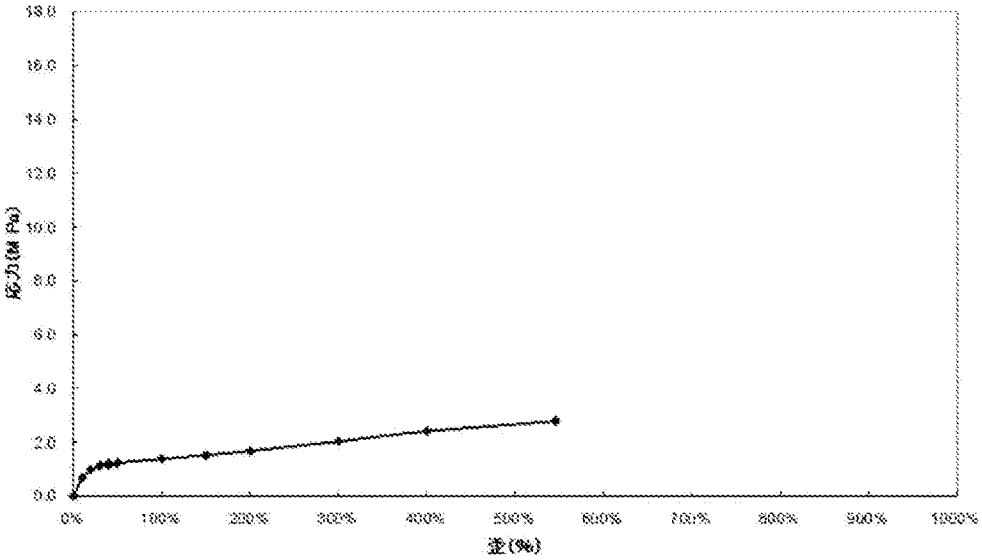
[図7]


18.0
16.0
14.0
12.0
10.0
8.0
6.0
4.0
2.0
0.0
0%
100%
200%
300%
400%
500%
600%
700%
800%
900%
1000%
歪(%)
ハード成分1
ハード成分2
ソフト成分1
ソフト成分2
カラーコート

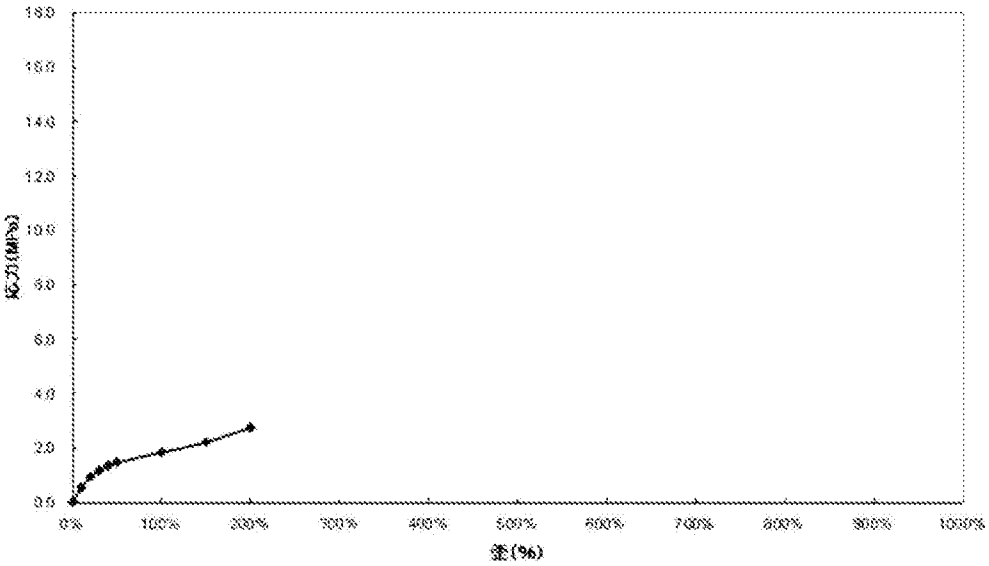
[図8]


18.0
16.0
14.0
12.0
10.0
8.0
6.0
4.0
2.0
0.0
0%
100%
200%
300%
400%
500%
600%
700%
800%
900%
1000%
歪(%)

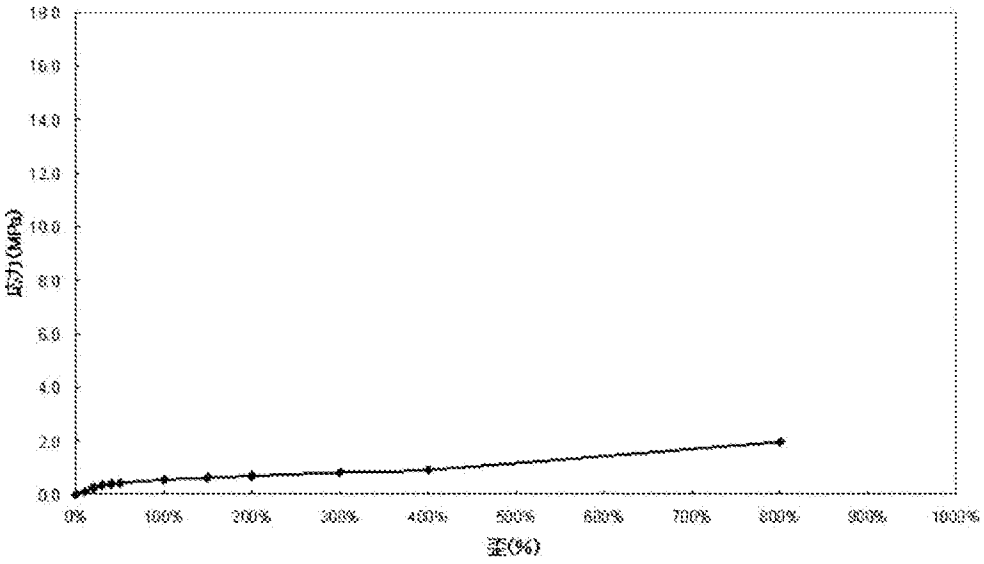
[図9]


18.0
16.0
14.0
12.0
10.0
8.0
6.0
4.0
2.0
0.0
0%
100%
200%
300%
400%
500%
600%
700%
800%
900%
1000%
歪(%)

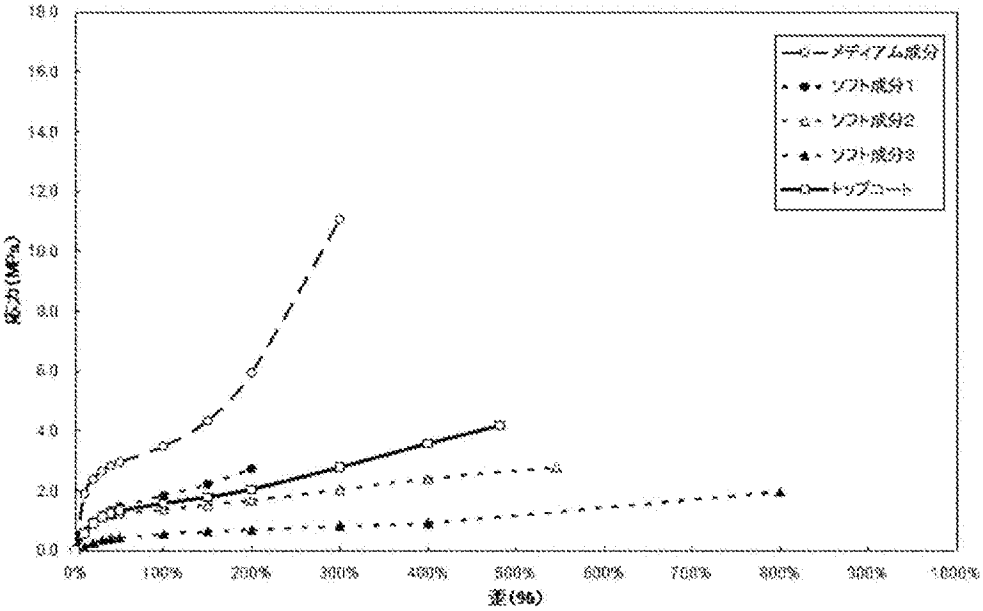
[図10]


18.0
16.0
14.0
12.0
10.0
8.0
6.0
4.0
2.0
0.0
0%
100%
200%
300%
400%
500%
600%
700%
800%
900%
1000%
歪(%)

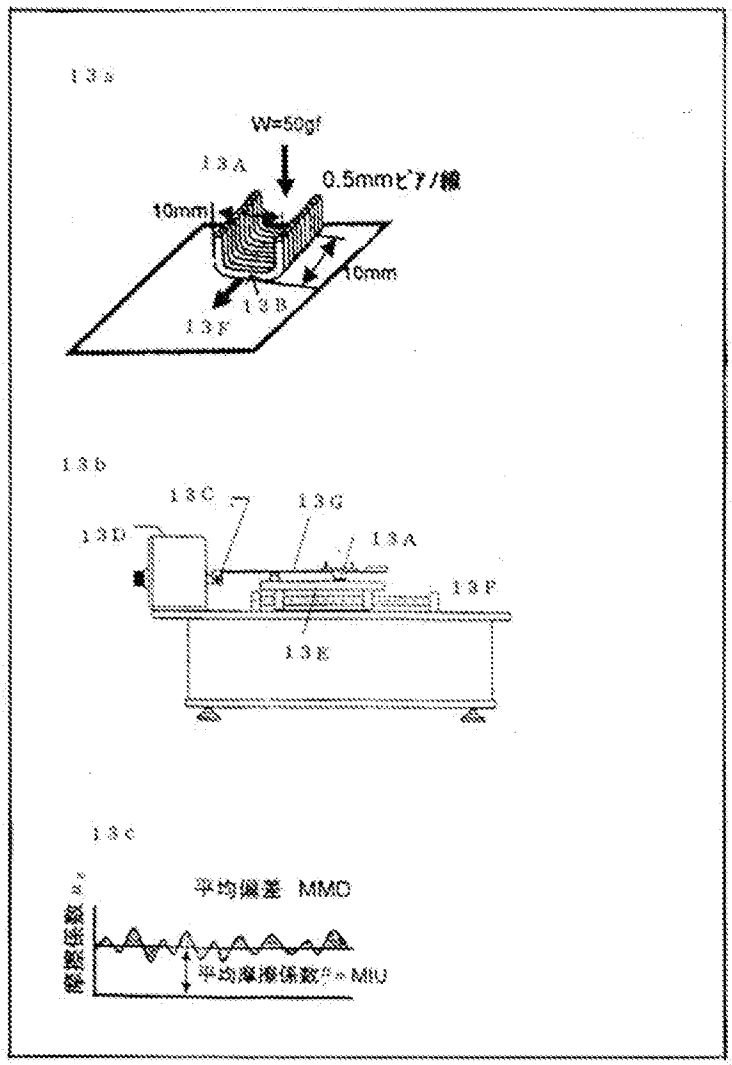
[図11]


18.0
16.0
14.0
12.0
10.0
8.0
6.0
4.0
2.0
0.0
0%
100%
200%
300%
400%
500%
600%
700%
800%
900%
1000%
歪(%)

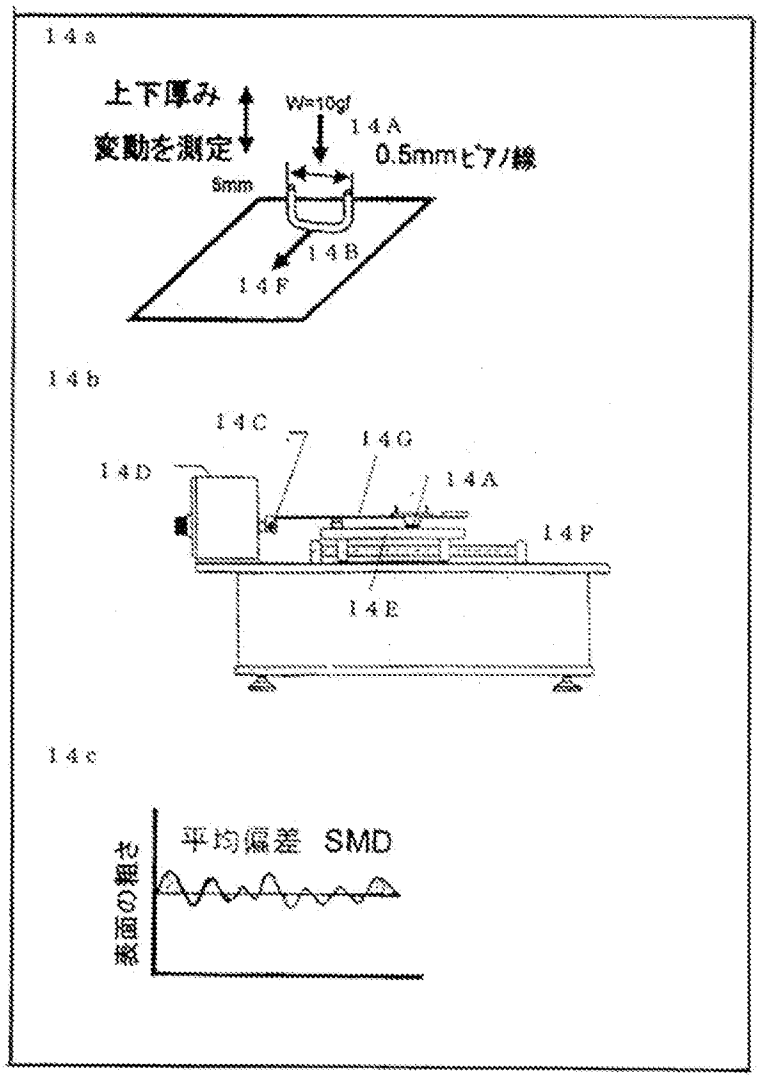
[図12]


18.0
16.0
14.0
12.0
10.0
8.0
6.0
4.0
2.0
0.0
0%
100%
200%
300%
400%
500%
600%
700%
800%
900%
1000%
歪(%)
メディアム成分
ソフト成分1
ソフト成分2
ソフト成分3
トップコート

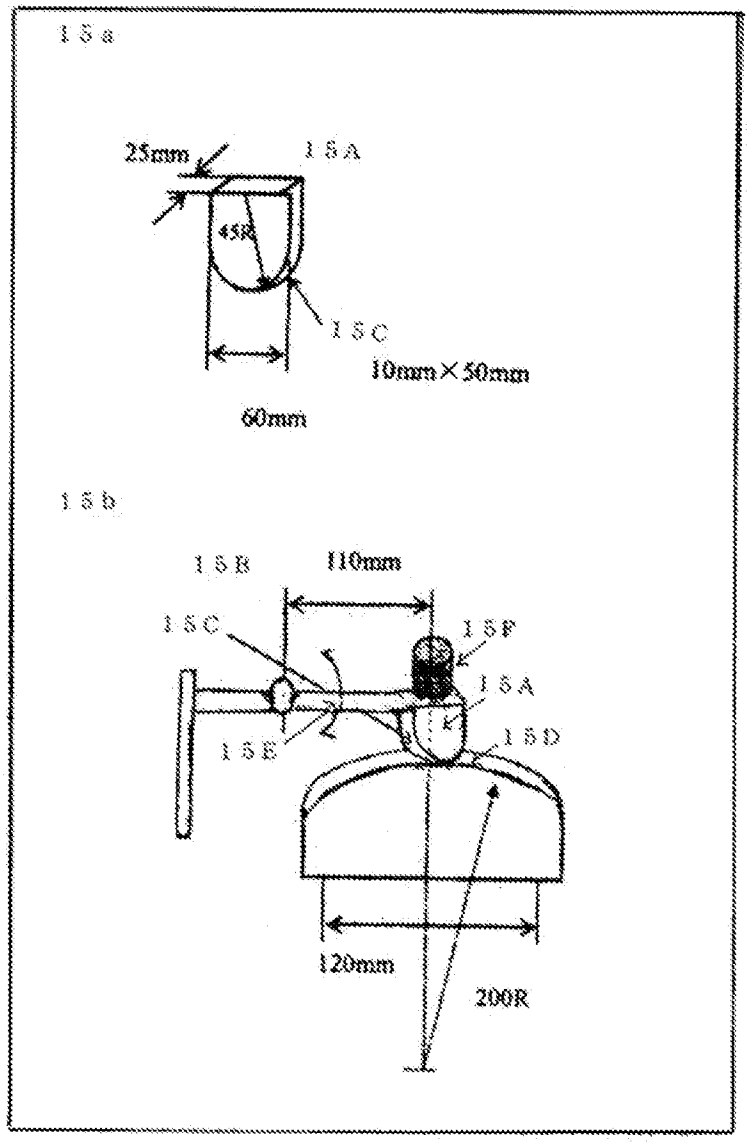
[図13]


13a
W=50gf
13A
0.5mmピアノ線
10mm
10mm
13B
13F
13b
13C
13G
13D
13A
13P
13E
13c
平均偏差 MMD
摩擦係数
平均摩擦係数=MIU

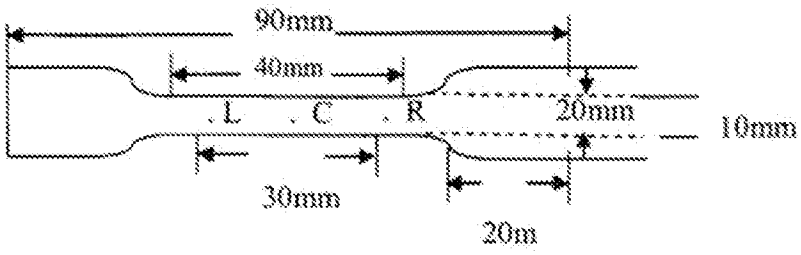
[図14]


14a
上下厚み
変動を測定
W=10gf
14A
0.5mmピアノ線
9mm
14B
14F
14b
14C
14G
14A
14D
14P
14E
14c
平均偏差 SMD
表面の粗さ

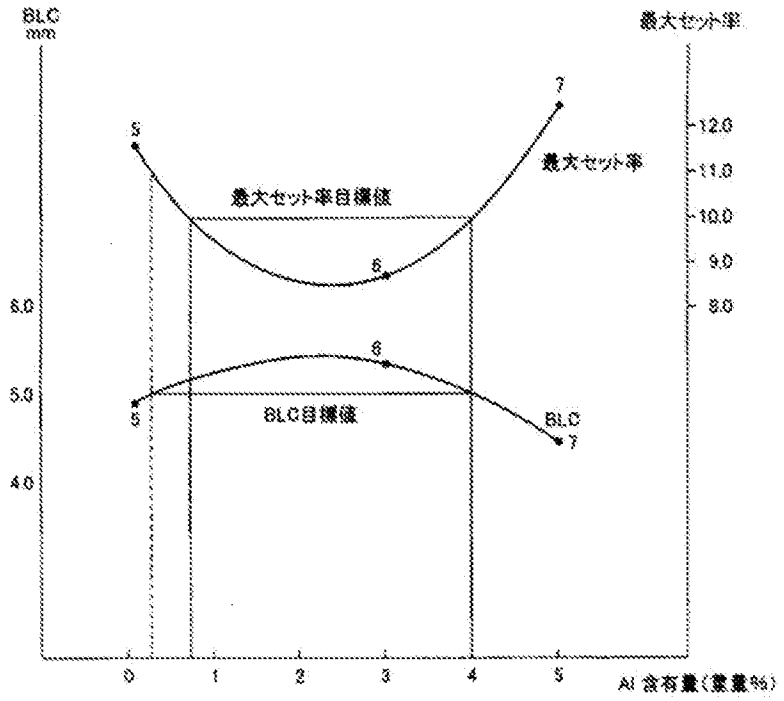
[図15]


15a
25mm
15A
45R
15C
10mm×50mm
60mm
15b
15B
110mm
15C
15F
15A
15E
15D
120mm
200R

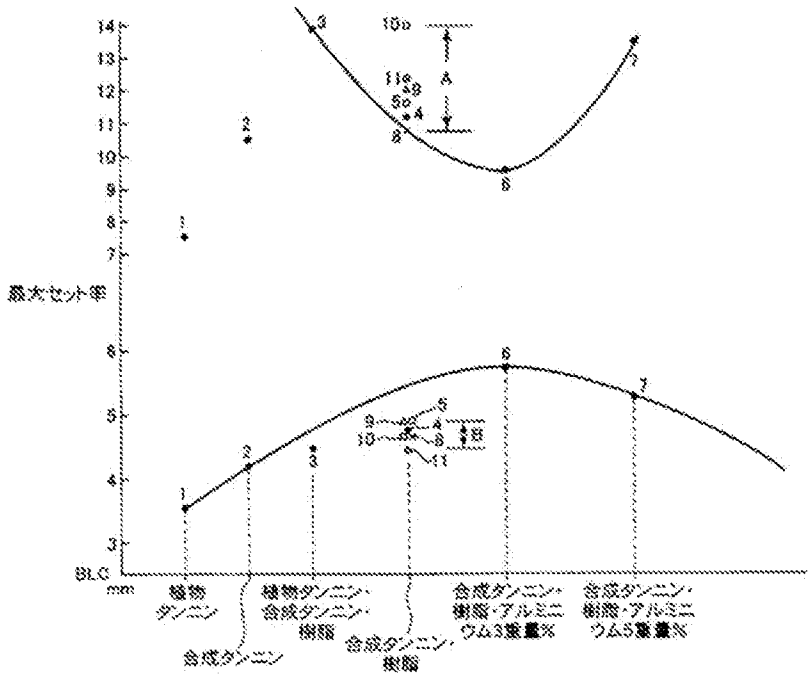
[図16]


90mm
40mm
L
C
R
20mm
10mm
30mm
20m

[図17]


BLC
mm
最大セット率
最大セット率目標値
BLC目標値
BLC
6.0
5.0
4.0
12.0
11.0
10.0
9.0
8.0
0
1
2
3
4
5
Al 含有量(重量%)

[図18]


最大セット率
BLC
mm
植物
タンニン
合成タンニン
植物タンニン・
合成タンニン・
樹脂
合成タンニン・
樹脂
合成タンニン・
樹脂・アルミニ
ウム3重量%
合成タンニン・
樹脂・アルミニ
ウム5重量%

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/002167

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C14C11/00(2006.01)i, *B05D7/12*(2006.01)i, *B05D7/24*(2006.01)i, *B32B9/02*(2006.01)i, *B32B27/40*(2006.01)i, *B60R13/02*(2006.01)i, *C14B7/02*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C14C11/00, B05D7/12, B05D7/24, B32B9/02, B32B27/40, B60R13/02, C14B7/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-31467 A (Seiren Co., Ltd.), 14 February, 2008 (14.02.08), Claims; Par. Nos. [0035], [0054], [0075] & US 2008/0008864 A1 & CN 101100580 A	1-6
A	JP 63-199800 A (Henkel KGaA), 18 August, 1988 (18.08.88), Full text & EP 278278 A1 & DE 3702615 A & DE 3865693 C & DE 3865693 A & DE 3702615 A1 & AT 68832 E & BR 8800352 A & AT 68832 T & IN 170277 A & TR 23664 A & ES 2026578 T & GR 3002986 T	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
13 August, 2009 (13.08.09)	25 August, 2009 (25.08.09)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００９／００２１６７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C14C11/00(2006.01)i, B05D7/12(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, B32B9/02(2006.01)i, B32B27/40(2006.01)i, B60R13/02(2006.01)i, C14B7/02(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C14C11/00, B05D7/12, B05D7/24, B32B9/02, B32B27/40, B60R13/02, C14B7/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００９年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2008-31467 A (セーレン株式会社) 2008.02.14, 特許請求の範囲、段落【００３５】、段落【００５４】、段落【００７５】 & US 2008/0008864 A1 & CN 101100580 A	１－６
A	JP 63-199800 A (ヘンケル・コマンデイツトゲゼルシャフト・アウフ・アクチエン) 1988.08.18, 全文 & EP 278278 A1 & DE 3702615 A & DE 3865693 C & DE 3865693 A & DE 3702615 A1 & AT 68832 E & BR 8800352 A & AT 68832 T & IN 170277 A & TR 23664 A & ES 2026578 T & GR 3002986 T	１－６

☐　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

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

国際調査を完了した日 １３．０８．２００９	国際調査報告の発送日 ２５．０８．２００９
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｓ　７１４８ 鴨野　研一 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７４