

(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
2010年3月4日(04.03.2010)

PCT

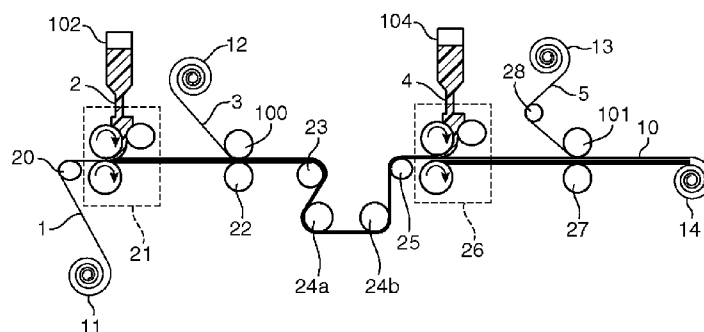
(10) 国際公開番号
WO 2010/024249 A1

- (51) 国際特許分類:
D06N 3/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/064784
- (22) 国際出願日: 2009年8月25日(25.08.2009)
- (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 2008-220087 2008年8月28日(28.08.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒7108622 岡山県倉敷市酒津1621番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 米田 久夫 (YONEDA, Hisao) [JP/JP]; 〒7028601 岡山県岡山市海岸通1丁目2番1号 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 井上 和正 (INOUE, Kazumasa) [JP/JP]; 〒7028601 岡山県岡山市海岸通1丁目2番1号 株式会社クラレ内 Okayama (JP).
- (74) 代理人: 小谷 悦司(KOTANI, Etsuji); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島2丁目2番2号大阪中之島ビル2階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, 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, PE, 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, SM, 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))

(54) Title: LEATHER-LIKE SHEET AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(54) 発明の名称: 皮革様シート及びその製造方法

[図2]



(57) Abstract: A method for manufacturing a leather-like sheet (10) that is characterized by having a first polyurethane layer formation step in which a first polyurethane layer (2) is formed by applying a heat melted hot-melt type moisture-cured polyurethane (2) on the surface of a base fabric (1) or a release sheet, a porous sheet adhesion step in which a porous sheet (3) is adhered to the first polyurethane layer (2), and a second polyurethane layer formation step in which a second polyurethane layer (4) is formed on the outer surface of the porous sheet (3).

(57) 要約: 基布 1 又は離型紙表面に加熱溶融させたホットメルト型湿分硬化ポリウレタン 2 を塗布することにより第 1 ポリウレタン層 2 を形成する第 1 ポリウレタン層形成工程と、第 1 ポリウレタン層 2 に多孔性シート 3 を貼り合わせる多孔性シート貼り合せ工程と、多孔性シート 3 の外表面に第 2 ポリウレタン層 4 を形成する第 2 ポリウレタン層形成工程とを備えることを特徴とする皮革様シート 10 の製造方法。

WO 2010/024249 A1

明 細 書

発明の名称： 皮革様シート及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリウレタン積層体から形成される皮革様シート及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来から、履物、衣類、鞆、家具等の表面素材としてポリウレタン積層体からなる皮革様シートが広く用いられている。

[0003] このような皮革様シートの代表的な構成としては、不織布、織布、編布等の繊維質基材にポリウレタン等を含浸させた複合繊維基材を基布とし、このような基布表面に、ポリウレタンからなる中間層を積層した後、形成された中間層表面にさらにポリウレタンやアクリル樹脂等から形成される銀面層を形成したような構成が挙げられる。該中間層は、基布表面に、溶剤型ポリウレタンや水系ポリウレタンを塗布した後、乾燥する方法や、基布表面に、予め離型紙表面に成膜されたポリウレタン膜を接着剤により接着する方法を用いて形成されている。

[0004] ところで、近年、環境負荷を低減させるために、ポリウレタン製品の生産分野において、有機溶剤を大量に使用しない水性ポリウレタンや無溶剤型ポリウレタンを用いたプロセスが求められている。皮革様シートの製造においても水系ポリウレタンを用いたプロセスが、一部、実用化されている。しかしながら、水系ポリウレタンは、耐水性や耐久性等が劣る点、あるいは、乾燥効率が低い点等から、溶剤型ポリウレタンを十分に置き換えるには至っていない。

[0005] 例えば、下記特許文献 1 には、有機溶剤の使用量を低減しうる皮革様シートの製造方法としてホットメルト型湿分硬化ポリウレタンを用いる方法が開示されている。具体的には、特許文献 1 の [図 3] には、基材上にホットメルト型湿分硬化ポリウレタンからなる皮膜層をホットメルト型湿分硬化ポリ

ウレタンからなる接着剤で接着する方法が記載されている。以下、この方法を詳しく説明する。

[0006] 図1に、特許文献1に記載された〔図3〕を引用した図面を示す。図1中、30は剥離紙（離型紙）301の送り出しリール、36は基材37の送り出しリール、38は製品である皮革様シートの巻き取りリールであり、31、32、33a、33b、34、35はローラー、303及び305はホットメルト型湿分硬化ポリウレタン312、314を塗布するためのナイフコーター、304は水蒸気噴霧器である。

[0007] 図1においては、送り出しリール30に巻かれた剥離紙301を、ローラー31、32に乗せて搬送する。そして、ナイフコーター303で剥離紙301表面に熔融状態のホットメルト型湿分硬化ポリウレタン312を塗布することにより皮膜層を形成する。続いて、ホットメルト型湿分硬化ポリウレタン312からなる皮膜層に、水蒸気噴霧器304で水蒸気を吹きつける。そして、ローラー33a、33bに乗せてローラー34に送りこみ、ナイフコーター305でホットメルト型湿分硬化ポリウレタン312からなる皮膜層上にさらに接着剤として熔融状態のホットメルト型湿分硬化ポリウレタン314を塗布する。そして、送り出しリール36から基材37を供給し、ローラー35でホットメルト型湿分硬化ポリウレタンの接着層に基材37を貼り合わせて皮革様シートを製造している。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2000-54272号公報

[0009] 特許文献1に記載されたような無溶剤型のホットメルト型湿分硬化ポリウレタンを用いて皮膜層や接着剤層を形成した場合、無溶剤化を確かに実現しうる。しかしながら、上記のような方法を用いて、工業的に皮革様シートを連続生産する場合、次のような問題があった。

[0010] ホットメルト型湿分硬化ポリウレタンは、塗布の際に加熱熔融されて基材や離型紙上に塗布される。そして、塗布後に所定の温度にまで冷却されるこ

とにより再固化する。このような、熱溶融性により優れた塗布作業性が発揮される。なお、再固化された直後においては硬化反応が十分に進行していないために表面には粘着性（タック）が残る。そして、空気中の水分や工程中で噴射された水蒸気等により硬化反応が進んで高分子量化され、硬化反応が完了することによりタックが消失する。

[0011] 図1に示したようなプロセスにおいては、剥離紙301表面に溶融状態で塗布されたホットメルト型湿分硬化ポリウレタン312からなる皮膜層は、水蒸気噴霧器304で水蒸気を吹きつけられた後、ローラー33a, 33bに乗せられてローラー34に送りこまれる。このような工程においては、水蒸気を吹きつけることにより硬化反応が促進される。そして、硬化反応を促進させてタック性を抑制することによりスムーズな搬送性を確保しようとしていると思われる。しかしながら、十分に硬化が進行していないホットメルト型湿分硬化ポリウレタン312から形成された皮膜層が、ローラー33a, 33bの表面と接触した場合、ホットメルト型湿分硬化ポリウレタン312の表面に残るタックにより、ホットメルト型湿分硬化ポリウレタン312の皮膜層がローラー33a, 33bの表面に付着してローラー33a, 33bに巻き付いて、スムーズな搬送を阻害するという問題が生じる。また、ホットメルト型湿分硬化ポリウレタン312から形成された皮膜層が十分に架橋硬化された後、ポリウレタン層を積層形成する場合には、搬送性は改善されるものの、積層されるホットメルト型湿分硬化ポリウレタンからなる層との接着性が十分に高いものにならなかった。

[0012] このように、ホットメルト型湿分硬化ポリウレタンを用いて工業的なプロセスにおいて皮革様シートを連続生産する場合、塗布直後の積層中間体をローラー等を用いてスムーズに搬送することが困難であったり、積層体の接着強度が充分にならなかったりするといった問題があった。

発明の概要

[0013] 本発明は、上記課題を解決すべく、ホットメルト型湿分硬化ポリウレタンを用いて基布表面や離型紙表面に塗布層を形成した場合において、タック性

を有するホットメルト型湿分硬化ポリウレタン膜がローラー等に直接接触することにより生産性が低下することを抑制できるとともに、積層間の接着性が高いホットメルト型湿分硬化ポリウレタンを用いた皮革様シートの製造方法を提供することを目的とする。

[0014] 本発明の一局面は、基布又は離型紙表面に加熱溶融させたホットメルト型湿分硬化ポリウレタンを塗布することにより第1ポリウレタン層を形成する第1ポリウレタン層形成工程と、前記第1ポリウレタン層に多孔性シートを貼り合わせる多孔性シート貼り合せ工程と、前記多孔性シートの外表面に第2ポリウレタン層を形成する第2ポリウレタン層形成工程とを備えることを特徴とする皮革様シートの製造方法である。

[0015] また、本発明の他の一局面は、基布と、前記基布表面に積層されたホットメルト型湿分硬化ポリウレタンから形成された第1ポリウレタン層と、前記第1ポリウレタン層表面に積層された多孔性シートと、前記多孔性シートに積層された第2ポリウレタン層とを備えることを特徴とする皮革様シートである。

[0016] 本発明の目的、特徴、局面、および利点は、以下の詳細な説明と添付図面とによって、より明白となる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]図1は、特許文献1に記載された[図3]を引用した図面である。

[図2]図2は、第1実施形態の皮革様シートの製造方法を説明する模式工程図である。

[図3]図3は、第1実施形態の工程により得られた皮革様シートの断面模式図である。

[図4]図4は、第2実施形態の皮革様シートの製造方法を説明する模式工程図である。

[図5]図5は、第1実施形態の工程により得られた皮革様シートの断面模式図である。

[図6]図6は、第3実施形態の皮革様シートの製造方法を説明する模式工程図

である。

[図7] 図7は、第4実施形態のポリウレタン積層体の積層中間体の製造方法を説明する模式工程図である。

[図8] 図8は、図7で巻き取った積層中間体の不織布表面を加熱平滑化処理した不織布表面側にスプレーによって第2のポリウレタン層を塗布し、加熱押圧エンボス処理を行う工程を説明する模式工程図である。

[図9] 図9は、離型紙上に第2のホットメルト型湿分硬化ポリウレタンを塗布し、図7で巻き取った積層中間体の不織布表面を加熱平滑化処理した不織布表面側と貼り合わせる工程を説明する模式工程図である。

[図10] 図10は、比較例2の皮革様シートの製造方法を説明する模式工程図である。

発明を実施するための形態

[0018] [第1実施形態]

本実施形態の皮革様シートの製造方法は、基布又は離型紙表面に加熱溶融させたホットメルト型湿分硬化ポリウレタン（以下、単に湿分硬化ポリウレタンとも略称する）を塗布することにより第1ポリウレタン層を形成する第1ポリウレタン層形成工程と、前記第1ポリウレタン層に多孔性シートを貼り合わせる多孔性シート貼り合せ工程と、前記多孔性シートの外表面に第2ポリウレタン層を形成する第2ポリウレタン層形成工程とを備えるものである。

[0019] 以下、この第一実施形態について、図2を参照しながら説明する。

[0020] 図2は、本実施形態の皮革様シートの製造方法を説明する模式工程図である。図2中、1は基布、2は第1の湿分硬化ポリウレタン、3は多孔性シート、4は第2の湿分硬化ポリウレタン、5は離型紙である。また、11は基布1の送り出しリール、12は多孔性シート3の送り出しリール、13は離型紙5の送り出しリール、14は離型紙5で被覆された皮革様シート10の巻き取りリールである。さらに、20、22、23、24a、24b、25、27、28は搬送ローラーである。また、100及び101はカレンダー

ロールである。また、21及び26は加熱ロールを備えたリバースロールコーター、102、104は図略のヒーターを備えた樹脂フィーダーである。

[0021] 図2の工程においては、はじめに送り出しリール11からローラー20、22、23、24a、24b、27を経て、巻き取りリール14に向けて基布1が送り出されて基布1のラインが形成される。

[0022] そして、ライン上の基布1に向けて、樹脂フィーダー102中に收容されて加熱溶融された第1の湿分硬化ポリウレタン2が溶融状態を維持しながら流下される。そして、第1の湿分硬化ポリウレタン2が加熱状態のリバースロールコーター21により基布1表面に均一な厚みで溶融状態で塗布される（第1ポリウレタン層形成工程）。

[0023] 本実施形態で使用される基布1の具体例としては、例えば、不織布や織布、編布等の一般的に皮革様シートに用いられている繊維基材；上記繊維基材に溶剤系、水系、エマルジョン系又は無溶剤系のポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、及びブタジエン系樹脂（SBR、NBR、MBR）等を含浸させた複合繊維基材等が挙げられる。これらの中では、柔軟な風合いとより優れた機械的強度を有する皮革様シートが得られる点から、極細繊維から形成された不織布にポリウレタン樹脂を含浸させた複合繊維基材が特に好ましく用いられる。

[0024] 次に、本実施形態で使用されるホットメルト型湿分硬化ポリウレタンについて説明する。

[0025] ホットメルト型湿分硬化ポリウレタンは、ポリオールとポリイソシアネートとを反応させて得られるウレタンプレポリマーを主成分として含有する、ホットメルト性と湿気硬化性を備えたポリウレタン形成成分である。

[0026] 湿分硬化ポリウレタンが有するホットメルト性は、常温では固体ないしは塗布が困難な程度の粘稠性を有するものであるが、加熱溶融することにより塗布が可能な粘度になり、冷却により再固化して接着性を発現する。このように、湿分硬化ポリウレタンは、加熱溶融状態で基布や離型紙等に塗布することができ、塗布した後、冷却することにより急激に粘度上昇して再固化す

る。

[0027] 一方、湿分硬化ポリウレタンが有する湿気硬化性は、ウレタンプレポリマー中のイソシアネート基末端と湿気（水）が反応してウレタン結合や尿素結合を形成する硬化反応による。また、形成されたウレタン結合や尿素結合は、さらに系内に存在するイソシアネート基と反応することによる架橋反応にもよる。そして、このような硬化反応及び架橋反応を経て、高分子量化することにより機械的特性及び耐湿性等に優れたポリウレタン硬化物が形成される。

[0028] 湿分硬化ポリウレタンが有する湿気硬化反応は、短時間で生じる冷却固化とは対照的に、比較的長い時間、具体的には例えば、20～50時間程度掛けて完全硬化する。従って、加熱溶融して塗布した後、冷却固化した直後においては、表面に、著しい粘着性（タック性）が残っている。そして、硬化及び架橋反応が進行して高分子量化することによりタックが消失する。

[0029] ホットメルト型湿分硬化ポリウレタン中のウレタンプレポリマーの数平均分子量としては、500～30000、さらには1000～10000の範囲であることが好ましい。ウレタンプレポリマーの数平均分子量がこのような範囲であれば、優れた柔軟性、機械的強度、耐摩耗性、耐加水分解性を有するポリウレタン層を形成することができる。

[0030] また、ホットメルト型湿分硬化ポリウレタンの溶融粘度としては、コーンプレート粘度計で測定した125℃における溶融粘度が、100～10000 mPa・s、さらには1000～8000 mPa・sの範囲であることが好ましい。

[0031] 本発明における湿分硬化ポリウレタンは、通常、ポリウレタンプレポリマーを主成分とする樹脂成分の他、ウレタン化触媒、顔料等の着色剤、増粘剤、架橋剤、架橋促進剤、酸化防止剤等の添加剤を配合した樹脂組成物として用いられる。また、第1ポリウレタン層を発泡ポリウレタン層として形成する場合には発泡剤が配合される。このような樹脂組成物は、ポリウレタンプレポリマーを主成分とする樹脂成分とその他の成分を加熱溶融状態で均一に

混合させることにより得ることができる。

[0032] ホットメルト型湿分硬化ポリウレタンを加熱溶融させて基布 1 表面に塗布する装置の具体例としては、上記リバースロールコーターのほか、例えば、ナイフコーター、リバースコーター、キスロールコーター、ロールコーター、スプレーコーター、T-ダイコーター、又はコンマコーター等が用いられる。とくには、ホットメルト型湿分硬化ポリウレタンの溶融状態を維持する点から、加熱ロールを備えたリバースロールコーターやロールコーターが好ましい。

[0033] 塗布時の溶融粘度としては、 $1000 \sim 15000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、さらには $2000 \sim 10000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の範囲であることが塗装作業性に優れている点から好ましい。

[0034] なお、形成される第 1 ポリウレタン層 2 の厚みとしては、硬化後の厚みとして、 $5 \sim 800 \mu\text{m}$ 、さらには $10 \sim 500 \mu\text{m}$ の範囲であることが柔軟性と機械的強度に優れた皮革様シートが得られる点から好ましい。

[0035] 次に、溶融または軟化状態の第 1 の湿分硬化ポリウレタン 2 の塗布層表面に向けて、送り出しリール 12 から多孔性シート 3 が送り出される。そして、多孔性シート 3 がカレンダーロール 100 により第 1 の湿分硬化ポリウレタン 2 の塗布層表面に貼り合わされる（多孔性シート貼り合せ工程）。このようにして、湿分硬化ポリウレタン 2 の塗布層表面を多孔性シート 3 で被覆することにより、未硬化の湿分硬化ポリウレタン 2 が有するタック性が工程に及ぼす悪影響を抑制することができる。

[0036] 多孔性シート 3 としては、従来から知られたスパンボンド法やメルトブロー法等の公知の方法により得られた不織布、織布、編布等の繊維基材シート；発泡性ポリウレタンシート等の発泡性樹脂シートが特に限定なく用いられる。特に繊維基材シートを用いた場合には、溶融状態の湿分硬化ポリウレタンが繊維基材の中に沈みこむことで、該ポリウレタンが繊維を把持することからアンカー効果により、第 1 の湿分硬化ポリウレタン層と第 2 の湿分硬化ポリウレタンの層との接着性に優れる点で好ましい。また、不織布を用い

ることで皮革様シートの表面上に織物や編物のような規則正しいパターンが発現し難く、天然皮革様の不規則な平滑感を維持しやすいため好ましい。

- [0037] 多孔性シート3として用いられる不織布を形成する繊維の具体例としては、例えば、ポリウレタン繊維、ポリエチレンテレフタレート（PET）繊維、各種ポリアミド系繊維、各種ポリオレフィン系繊維、ポリビニールアルコール系繊維等が挙げられる。これらの中では、ポリウレタン繊維が第1ポリウレタン層及び第2ポリウレタン層との接着性と一体感に優れる点から好ましい。
- [0038] 不織布を形成する繊維は、繊維径が $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、さらには $1 \sim 15 \mu\text{m}$ であるような極細繊維であることが好ましい。このような極細繊維は剛性が低く、柔らかいために、柔軟な風合いを有する皮革様シートが得られる点から好ましい。
- [0039] 不織布としては、ウェブを形成した後、複数枚のウェブを重ねてニードルパンチ処理等により絡合させて得られるものであってもよい。
- [0040] 不織布の目付けとしては $10 \sim 100 \text{ g/m}^2$ の範囲、さらには $20 \sim 60 \text{ g/m}^2$ の範囲であることが、柔軟な風合いの皮革様シートが得られる点及び工程通過性に優れる点から好ましい。
- [0041] 一方、発泡性樹脂シートとしては、発泡構造を有する樹脂シートが特に限定なく用いられうる。その具体例としては、例えば、発泡性ポリウレタンシート、発泡性アクリルシート、発泡性ポリエステルシート、発泡性オレフィン系シート、発泡性ポリアミド系シート等が挙げられる。これらの中では、発泡性ポリウレタンシートが第1ポリウレタン層及び第2ポリウレタン層との接着性と一体感に優れる点から好ましい。
- [0042] 発泡性樹脂シートの厚みとしては、 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 、さらには $10 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましい。
- [0043] 多孔性シート3を溶融または軟化状態の第1の湿分硬化ポリウレタン2の塗布層表面に貼り合わせる方法としては、上記カレンダーロールが好ましく用いられうる。

- [0044] なお、多孔性シートとしてポリウレタン不織布のような熱可塑性樹脂不織布を用いる場合には、熱可塑性樹脂不織布を第1の湿分硬化ポリウレタン2の塗布層表面に貼り合わせる際に、加熱カレンダーロールを用いることにより、熱可塑性樹脂不織布を加熱押圧することにより平滑化させながら貼り合わせることが好ましい。不織布は比較的多くの内部空間を有するために見掛け密度が低い。従って、熱可塑性樹脂不織布を加熱押圧しながら第1ポリウレタン層に貼り合わせることで、多くの空間を有する熱可塑性樹脂不織布が平滑化されて適度な空隙を有するシートになるように圧縮される。これにより、空隙率を適度に調整することができるために、強度を向上させることができる。また、第1ポリウレタン層と多孔性シートの接着性が向上する。
- [0045] 次に、多孔性シート3を貼り合わせて形成された積層中間体は、ローラー23, 24a, 24b, 及び25を経て、第2の湿分硬化ポリウレタン4を収容する樹脂フィーダー104の直下部に向けて搬送される。そして、樹脂フィーダー104に収容された第2の湿分硬化ポリウレタン4は、積層中間体の多孔性シート3の表面に熔融状態で流下され、リバーズロールコーター26により均一な厚みで塗布される（第2ポリウレタン層形成工程）。
- [0046] 第2の湿分硬化ポリウレタン4としては、上述した第1の湿分硬化ポリウレタン2で用いたものと同様のものが用いられる。なお、第2の湿分硬化ポリウレタン4が皮革様シートの表皮を形成する場合には、所望の表皮機能を付与した配合組成の湿分硬化ポリウレタンを用いる。塗装方法や塗装条件も第1の湿分硬化ポリウレタン2で用いたものと同様のものが用いられる。
- [0047] そして、送り出しリール13から離型紙5が送り出され、塗布された第2の湿分硬化ポリウレタン4が熔融又は軟化している状態でカレンダーロール101により離型紙5と貼り合わされる（シート貼り合せ工程）。このようにして、皮革様シート10が形成される。そして、得られた皮革様シート10は、離型紙5で被覆された状態で巻き取りリール14により巻き取られる。そして、巻き取られた状態で、所定の時間熟成することにより、第1の湿分硬化ポリウレタン2及び第2の湿分硬化ポリウレタン4の湿分硬化反応が

進行する。

[0048] 離型紙5としては、表面平滑な離型紙の他、表面意匠性を付与する目的で、エンボス模様を有するような離型紙を用いてもよい。

[0049] 得られた皮革様シート10の熟成条件としては、温度20～40℃、相対湿度50～80%の条件で、20～50時間程度熟成することが好ましい。このような熟成条件で熟成することにより、湿分硬化ポリウレタンが湿気硬化、湿気架橋することにより、機械的強度や耐水性に優れた皮革様シートが得られる。なお、皮革様シート10は、表面に被覆された離型紙5を剥離したものである。

[0050] 以上、説明したような工程においては、第1の湿分硬化ポリウレタン2の塗布層表面はローラー24a、24bの表面と接触する前に、多孔性シート3により被覆される。従って、多孔性シート3で被覆された後の工程においては、未硬化の第1の湿分硬化ポリウレタン2のタック性による悪影響が製造ラインに及ばない。従って、各ローラーによる搬送等がスムーズになるために、連続生産を安定化させることができる。

[0051] このような工程により得られた皮革様シート10の断面模式図を図3に示す。

[0052] 図3に示すように皮革様シート10は、表面に被覆された離型紙5を剥離することにより完成する。このような皮革様シート10においては、第1の湿分硬化ポリウレタン層2及び第2の湿分硬化ポリウレタン4が多孔性シート3を介して貼り合されている。そのために多孔性シート3の空隙によるアンカー効果により第1の湿分硬化ポリウレタン層2及び第2の湿分硬化ポリウレタン層4との接着力を高めることができる。

[0053] [第2実施形態]

つぎに、第2実施形態について、図4を参照しながら説明する。

[0054] なお、第1実施形態と同様の符号を付した部分は第1実施形態と共通する部分であるために詳細な説明を省略する。

[0055] 図4は、第2実施形態の皮革様シート50の製造方法を説明する模式工程

図である。第2実施形態の工程においては、多孔性シート3を第1の湿分硬化ポリウレタン2の塗布層表面に貼り合わされる多孔性シート貼り合せ工程までは第1実施形態の工程と同様である。一方、多孔性シート3の外表面に、水性ポリウレタン接着剤44により、離型紙5表面に予め形成されたポリウレタン膜42を接着することにより第2ポリウレタン層を形成する点が異なる。

[0056] 図4中、44は水性ポリウレタン接着剤、45は離型紙表面にポリウレタン膜42が形成された離型紙付ポリウレタン膜である。また、43は離型紙付ポリウレタン膜45の送り出しリールである。さらに、20、22、23、24a、24b、25、26、27、28は搬送ローラーである。なお、21は加熱ロールを備えたリバースロールコーター、154はナイフコーターである。

[0057] 図4においては、多孔性シート貼り合せ工程までは図2に示した工程と同様である。そして、多孔性シート3を貼り合わせて形成された積層中間体は、ローラー23、24a、24b、25を経て、水性ポリウレタン接着剤44を収容する樹脂フィーダー144の直下部に向けて搬送される。そして、樹脂フィーダー144に収容された水性ポリウレタン接着剤44は、積層中間体の表層の多孔性シート3の表面に流下され、多孔性シート3の表面にナイフコーター154により均一な厚みで塗布される。そして、乾燥炉46により乾燥することにより接着剤層47が形成される。そして、送り出しリール43から送り出された離型紙付ポリウレタン膜45と合流させ、カレンダーロール101により接着剤層47と離型紙付ポリウレタン膜45表面のポリウレタン膜42とを対向するように貼り合わせる（第2ポリウレタン層形成工程）。これにより、皮革様シート50が形成される。

[0058] 第2実施形態の工程においては、多孔性シート3の外表面に、離型紙付ポリウレタン膜45表面のポリウレタン膜42を接着剤層47により接着することにより、第2ポリウレタン層を形成している。このような工程においても、予め湿分硬化ポリウレタン2の塗布層表面を多孔性シート3で被覆して

いるために、未硬化の湿分硬化ポリウレタン2が有するタック性がスムーズなローラー送りを妨げることがない。

[0059] 接着剤層47の形成に用いられうる水性ポリウレタンとしては、従来から皮革様シートを製造する際の層間接着に用いられているポリウレタン水系ディスパージョンやポリウレタンエマルジョン等が好ましく用いられうる。また、本実施形態においては、有機溶剤使用量を抑制する目的で水性ポリウレタンを用いたが、水性ポリウレタンを用いる代わりに溶剤型ポリウレタンも用いられうる。接着剤層47の厚みとしては、10～100 μ m、さらには20～60 μ mの範囲であることが柔軟性と機械的特性に優れた皮革様シートが得られる点から好ましい。

[0060] また、離型紙付ポリウレタン膜45としては、離型紙表面に第2ポリウレタン層を形成するためのポリウレタン膜42が予め形成されたものであれば特に限定なく用いられる。離型紙表面のポリウレタン膜42としては、ホットメルト型（湿分硬化）ポリウレタン、水性ポリウレタン、溶剤型ポリウレタン等から形成された膜などが挙げられる。これらの中では、ホットメルト型ポリウレタン及び水性ポリウレタンら形成された膜が、有機溶剤使用量を抑制することができる点から好ましく、とくに、ホットメルト型湿分硬化ポリウレタンから形成された膜である場合には、機械的特性や耐湿性等に優れる点から好ましい。ポリウレタン膜42の厚みとしては、10～500 μ m、さらには20～200 μ mの範囲であることが柔軟性と機械的特性に優れた皮革様シートが得られる点から好ましい。

[0061] そして、得られた皮革様シート50は巻き取りリール14により巻き取られる。そして、巻き取られた状態で、所定の時間熟成することにより、第1ポリウレタン2の湿分硬化反応が進行する。

[0062] このようにして得られた皮革様シート50の断面模式図を図5に示す。

[0063] [第3実施形態]

つぎに、第3実施形態について、図6を参照しながら説明する。

[0064] なお、第1実施形態と同様の符号を付した部分は第1実施形態と共通する

部分であるために詳細な説明を省略する。

[0065] 図6は、第3実施形態の皮革様シートの製造方法を説明する模式工程図である。第3実施形態の工程においては、第1実施形態の第1ポリウレタン層形成工程において、送り出しリール11から基布1を送り出す代わりに離型紙5を送り出し、シート貼り合せ工程において送り出しリール13から離型紙5を送り出す代わりに基布1を送り出すこと以外は、第1実施形態と同様である。すなわち、基布1の供給と離型紙5を供給する順を入れ替えただけである。

[0066] 得られた皮革様シート60は第1実施形態で得られた皮革様シート10と同様の層構成を有する。

[0067] [第4実施形態]

つぎに、第4実施形態について、図7、図8及び図9を参照しながら説明する。

[0068] なお、第1実施形態と同様の符号を付した部分は第1実施形態と共通する部分であるために詳細な説明を省略する。

[0069] 図7は、第4実施形態のポリウレタン積層体における積層中間体140の製造工程を説明する模式工程図である。

[0070] 第4実施形態の工程においては、図7に示すように、第1実施形態において形成されたのと同様の多孔性シート3を加熱押圧して積層した積層中間体140を巻き取りリール74により一旦巻き取る。そして、第1のホットメルト型湿分硬化ポリウレタンを熟成硬化させる。なお、このような積層中間体140の表面の多孔性シート3を造面仕上げ処理したり、水性ポリウレタン樹脂を用いて公知の方法により乾式造面仕上げ処理を行ってもよい。

[0071] 次に、多孔性シート3が熱可塑性不織布の場合、第1のホットメルト型湿分硬化ポリウレタンを熟成硬化した後にさらにその表面を加熱ロールにより加熱押圧することにより平滑化させて、内部および表面に微細孔や連通孔を有するシートを形成する。

[0072] そして、例えば、図8に示すように、平坦化された多孔性シート3の表面

に、水性ポリウレタン樹脂をスプレー塗装機 200 によりスプレー塗布し、乾燥炉 46 により乾燥することにより第 2 のポリウレタン層が形成される。また、スプレー塗布の代わりにグラビア塗布を用いてもよい。なお、スプレー塗布またはグラビア塗布を用いて第 2 のポリウレタン層を形成した場合には、薄い表皮層を形成することができる。このようにして得られる皮革様シートは、特に微細な折れ皺と平滑性を両立することができるものである。

[0073] なお、図 8 に示すような工程を用いる代わりに、図 9 に示すように離型紙 5 上にリバースロールコーター 21 により第 2 のホットメルト型湿分硬化ポリウレタン 2 を塗布し、一旦巻き取られた積層中間体 140 の多孔性シート 3 と貼り合わせる工程を用いてもよい。

[0074] 以上、本実施形態に係る製造方法の一例を第 1 実施形態～第 4 実施形態として例示したが、本発明は上記のようなプロセスに限られるものではなく、ポリウレタン積層体の製造において、ホットメルト型湿分硬化ポリウレタンを基布または離型紙に塗布した後に多孔性シートを積層することにより、未硬化の状態の湿分硬化ポリウレタンのタック性の影響を消失させるようなプロセスであれば、特に限定なく用いられうる。

[0075] このようにして得られた、ポリウレタン積層体は、特に多孔性シートの空隙によるアンカー効果により第 1 ポリウレタン層及び第 2 ポリウレタン層との高い接着性を維持しうる。このために、皮革様シートにおいては、折れ皺の外観性も向上する。

[0076] なお、得られた皮革様シートに対しては、さらに公知慣用の方法により、表面意匠性を付与するために、溶剤系、水系、エマルジョン系若しくは無溶剤系のポリウレタン樹脂やアクリル樹脂をコーティングしたり、あるいはバフing加工やエンボス加工等の後加工を適宜行ってもよい。

[0077] このようにして得られた皮革様シートは、履物、衣類、鞆、家具等の表面素材になる皮革様シートとして好ましく用いられうる。

実施例

[0078] 以下に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は実施例に何

ら限定されるものではない。

[0079] はじめに、本実施例で用いた原材料を以下にまとめて説明する。

[0080] 〈基布 1, 37〉

水溶性熱可塑性ポリビニールアルコール系樹脂を海成分に用い、イソフタル酸変性度 6 モル%のポリエチレンテレフタレートを島成分とし、繊維一本あたりの島数が 25 島となるような溶融複合紡糸用口金を用い、海成分／島成分の質量比 30／70 となるように 260℃で口金より溶融吐出した。紡速が 4500 m／分となるようにエジェクター圧力を調整し、平均繊度 2.0 デシテックスの極細繊維発生型繊維からなる長繊維をネットで捕集し、目付け 30 g／m²の長繊維ウェブを得た。上記長繊維ウェブ 8 枚相当分をクロスラッピングにより重ね合わせ、紡糸油剤を付与した。ついで両面からニードル針で 3600 P／cm²のニードルパンチ処理をおこない、長繊維ウェブを絡合せしめた。このシートをカレンダー処理して目付け 510 g／m²、比重 0.45 の長繊維絡合不織布を得た。この長繊維絡合不織布に水系ウレタンエマルジョン原液としてエバファノール AP-12（日華化学株式会社）を樹脂固形分 20%、感熱ゲル化剤を樹脂に対し 15 部になるように調整した。このエマルジョン液を上記長繊維絡合不織布に含浸付与し、乾燥、及びキュアリングを施した後、95℃の温水中で極細繊維発生型繊維中の水溶性熱可塑性ポリビニールアルコール系樹脂を溶解除去して島成分よりなる極細繊維束を発現させた厚さ 1.0 mm の基布 1 を得た。

[0081] 〈ポリウレタン不織布 3〉

平均分子量 1150 のポリ 3-メチルー 1,5-メチルアジペートグリコールと 4,4-ジフェニールメタンジイソシアネートおよび 1,4-ブタンジオールを 1：4：3 のモル比で仕込みスクリー式混練型重合機を用い溶融重合法でポリウレタンを重合した。得られたポリウレタンは溶融状態のままメルトブローン法で温度 260℃で加熱したダイオリフィスの両端にあるスロットから温度 260℃に加熱した高速空気流で繊維状溶融ポリウレタンを微細繊維状に搬送し、2 m／分で移動する金網上に捕集距離 40 cm の位置

で捕集してランダムウェブとした。このような方法により、平均直径 $8\ \mu\text{m}$ の微細繊維からなり、平均目付 $25\ \text{g}/\text{m}^2$ のポリウレタン不織布 3 を得た。

[0082] 〈ホットメルト型湿分硬化ポリウレタン 2, 312〉

タスクフォース KMM-100 (DIC (株) 製のホットメルト型湿分硬化ポリウレタン) 100 質量部、顔料 15 質量部、発泡剤 2 部を 120°C で溶融混合して 125°C における溶融粘度が $3000\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ である発泡型のホットメルト型湿分硬化ポリウレタン 2 を得た。

[0083] 〈ホットメルト型湿分硬化ポリウレタン 4, 314〉

タスクフォース KMM-100 (DIC (株) 製のホットメルト型湿分硬化ポリウレタン) 100 質量部、顔料 15 質量部を 120°C で溶融混合して、 125°C における溶融粘度が $3000\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ であるホットメルト型湿分硬化ポリウレタン 4 を得た。

[0084] 〈水性ポリウレタン接着剤 44〉

ハイドラン WLA-404 (DIC (株) 製) を樹脂成分として、架橋剤、架橋促進剤、着色剤、添加剤を配合した水性ポリウレタンディスパージョン。

[0085] 〈離型紙付ポリウレタン膜 45〉

水性ポリウレタンであるハイドラン ULK-003 (DIC (株) 製) を樹脂成分として、架橋剤、架橋促進剤、着色剤、添加剤を配合した水性ポリウレタンディスパージョンを離型紙 (リンテック (株) 製の R-70N) の表面に塗布及び乾燥して、厚み $30\ \mu\text{m}$ のポリウレタン膜 42 を形成したものの。

[0086] 〈離型紙 5, 301〉

リンテック (株) 製の R-70N

[0087] [実施例 1]

図 2 に示したような製造プロセスを用いて皮革様シート 10 を製造した。

[0088] 具体的には、はじめに送り出しリール 11 からローラー 20, 22, 23, 24a, 24b, 25, 27 を経て、巻き取りリール 14 に向けて基布 1

を1 m／分の速度で送り出してラインを形成した。そして、ライン上の基布1に向けて、樹脂フィーダー102中に收容されて加熱溶融されたホットメルト型湿分硬化ポリウレタン2を溶融状態で流下した。そして、流下されたホットメルト型湿分硬化ポリウレタン2を表面温度110℃の加熱ロールを備えたりバースロールコーター21により基布1表面に塗布した。このとき塗布厚を200 μmになるように調整した。

[0089] 次に、送り出しリール12からポリウレタン不織布3が、溶融または軟化状態のホットメルト型湿分硬化ポリウレタン2の塗布層表面に向けて送り出された。そして、ポリウレタン不織布3を加熱カレンダーロール100により第1の湿分硬化ポリウレタン2の塗布層表面に貼り合わせると同時に、ポリウレタン不織布3を加熱平滑処理することにより表面および内部に微細孔や連通孔構造が形成された。なお、このとき加熱カレンダーロール100の表面温度は155℃であった。

[0090] 次に、加熱平滑処理されたポリウレタン不織布3を貼り合わせて形成された積層中間体をローラー23, 24a, 24b, 及び25を経て、ホットメルト型湿分硬化ポリウレタン4を收容する樹脂フィーダー104の直下部に向けて搬送した。そして、樹脂フィーダー104に收容されたホットメルト型湿分硬化ポリウレタン4を溶融状態で、積層中間体に流下して、表面温度110℃の加熱ロールを備えたりバースロールコーター26により塗布して第2ポリウレタン層を形成した。このとき塗布厚を40 μmになるように調整した。

[0091] そして、送り出しリール13から離型紙5を送り出し、塗布されたホットメルト型湿分硬化ポリウレタン4にカレンダーロール101により貼り合わせた。このようにして、図3に示したような層構造を有する皮革様シート10が形成された。そして、得られた皮革様シート10は、離型紙5で被覆された状態で巻き取りリール14により巻き取られた。

[0092] 上記プロセスにおいては、積層中間体がローラー24a, 24bに巻きつく等の現象が起こらず、連続生産性に優れたものであった。

[0093] そして、巻き取られた状態で、皮革様シート 10 を温度 40℃、相対湿度 60% の条件で 35 時間熟成した。熟成後、得られた皮革様シート 10 を所定の面積だけ切断し、離型紙 5 を剥離して以下の方法により層間接着性を評価した。

[0094] (層間接着性)

離型紙が剥離された皮革様シート 10 の第 2 ポリウレタン層 4 の表面に、布ホットメルトテープ〔商標：メルコテープ、サン化成（株）製〕を 130℃ で 5 秒間熱圧着した後、200 mm/分のヘッドスピードにて、JISK 6854-2 に準拠してテンシロン（島津製作所製）を用いて剥離強さを測定した。また、そのときの剥離した部分の位置を確認した。

[0095] その結果、皮革様シート 10 の剥離強さは 10.6 kg/25 mm であり、基布 1 層内で内部剥離していた。

[0096] [実施例 2]

図 4 に示したような製造プロセスを用いて皮革様シート 50 を製造した。

[0097] 具体的には、はじめに送り出しリール 11 からローラー 20, 22, 23, 24a, 24b, 25, 26, 27 を経て、巻き取りリール 14 に向けて基布 1 を 1 m/分の速度で送り出してラインを形成した。そして、ライン上の基布 1 に向けて、樹脂フィーダー 102 中に收容されて加熱溶融されたホットメルト型湿分硬化ポリウレタン 2 を溶融状態で流下した。そして、流下されたホットメルト型湿分硬化ポリウレタン 2 を表面温度 110℃ の加熱ロールを備えたリバースロールコーター 21 により基布 1 表面に塗布した。このとき塗布厚を 30 μm になるように調整した。

[0098] 次に、送り出しリール 12 からポリウレタン不織布 3 が、溶融または軟化状態のホットメルト型湿分硬化ポリウレタン 2 の塗布層表面に向けて送り出され、加熱カレンダーロール 100 により第 1 の湿分硬化ポリウレタン 2 の塗布層表面に貼り合わせると同時に、ポリウレタン不織布 3 を加熱平滑処理することで表面および内部に微細孔や連通孔構造が形成された。なお、このとき加熱カレンダーロール 100 の表面温度は 155℃ であった。

[0099] 次に、加熱平滑処理されたポリウレタン不織布 3 を貼り合わせて形成された積層中間体は、ローラー 23, 24a, 24b, 及び 25 を経て、水性ポリウレタン接着剤 44 を収容する樹脂フィーダー 144 の直下部に向けて搬送された。そして、樹脂フィーダー 144 に収容された水性ポリウレタン接着剤 44 は、ポリウレタン不織布 3 の表面に流下され、ポリウレタン不織布 3 の表面にナイフコーター 154 により均一な厚みで塗布された。このとき塗布厚を $50\text{ }\mu\text{m}$ になるように調整した。そして、乾燥炉 46 により乾燥することにより水性ポリウレタン接着剤 44 に由来する接着剤層 47 が形成された。そして、送り出しリール 43 から送り出された離型紙付ポリウレタン膜 45 と合流させ、接着剤層 47 と離型紙付ポリウレタン膜 45 表面のポリウレタン膜 42 とが対向するようにカレンダーロール 101 により貼り合せた。このようにして、図 5 に示すような層構成を有する皮革様シート 50 が形成された。そして、得られた皮革様シート 50 は、離型紙 5 で被覆された状態で巻き取りリール 14 により巻き取られた。

[0100] 上記工程においては、プロセスにおいて積層中間体がローラーに巻きつく等の現象が起こらず、連続生産性に優れたものであった。

[0101] そして、巻き取られた状態で、皮革様シート 50 を温度 40°C 、相対湿度 60% の条件で 35 時間熟成した。

[0102] 熟成後、得られた皮革様シート 50 を所定の面積だけ切断し、離型紙 5 を剥離して実施例 1 と同様の方法により層間接着性を評価した。その結果、皮革様シート 50 の剥離強さは $13.3\text{ kg}/25\text{ mm}$ であり、基布 1 層内で内部剥離していた。

[0103] [実施例 3]

図 7 および図 8 に示した製造プロセスを用いてポリウレタン積層体を製造した。

[0104] 具体的には、図 7 に示すように、送り出しリール 11 からローラー 20 を経て、巻き取りリール 74 に向けて基布 1 を $1\text{ m}/\text{分}$ の速度で送り出してラインを形成した。そして、ライン上の基布 1 に向けて、樹脂フィーダー 10

2中に收容されて加熱溶融されたホットメルト型湿分硬化ポリウレタン2を溶融状態で流下した。そして、流下されたホットメルト型湿分硬化ポリウレタン2を表面温度110℃の加熱ロールを備えたリバーロールコーター21により基布1表面に塗布した。このとき塗布厚を200 μ mになるように調整した。

[0105] 次に、送り出しリール12からポリウレタン不織布3が、溶融または軟化状態のホットメルト型湿分硬化ポリウレタン2の塗布層表面に向けて送り出され、カレンダーロール100により第1の湿分硬化ポリウレタン2の塗布層表面に貼り合わされて積層中間体140を形成した。そして積層中間体140を巻き取りリール74にて一旦巻き取った。そして、巻き取られた積層中間体140を温度40℃、相対湿度60%の条件で35時間熟成した。熟成後の積層中間体140のポリウレタン不織布3の表面を、温度155℃のカレンダーロールにて加熱平滑化することによって第1ポリウレタン層とポリウレタン不織布層との合計厚さが125 μ mになるようにした。加熱平滑化されたポリウレタン不織布3の内部および表面には微細孔や連通孔が形成されていた。そして、図8に示すように、積層中間体140の表層のポリウレタン不織布3表面に第2のポリウレタン層として、水性ポリウレタン樹脂を固形分換算で15g/m²になるようにスプレー塗装机200によりスプレー塗布し、乾燥炉46で乾燥し、さらに、加熱カレンダーロール101により平板加熱エンボスで型押しを行うことで、微細な折れ皺と平滑性を両立するポリウレタン積層体を得られた。得られたポリウレタン積層体を実施例1と同様の方法により層間接着性を評価した。その結果、ポリウレタン積層体の剥離強さは12.5kg/25mmであり、基布1層内で内部剥離していた。

[0106] [比較例1]

図2に示したようなポリウレタン不織布3を貼り合わせる工程を有するプロセスを用いる代わりに、図1に示したような、ポリウレタン不織布3を貼り合わせる工程を有しないプロセスを用いて皮革様シートを製造した以外は、実

施例 1 と同様にして皮革様シートを製造した。

[0107] 具体的には、図 1 に示すように、送り出しリール 30 から巻き取りリール 38 に向けて離型紙 301 を 1 m/分の速度で送り出してラインを形成した。そして、送り出しリール 30 に巻かれた離型紙 301 を、ローラー 31、32 に乗せて搬送した。そして、ナイフコーター 303 で剥離紙 301 表面に熔融状態のホットメルト型湿分硬化ポリウレタン 312 を塗布することにより皮膜層を形成した。このとき塗布厚を 40 μ m になるように調整した。続いて、ホットメルト型湿分硬化ポリウレタン 312 からなる皮膜層に、水蒸気噴霧器 304 で水蒸気を吹きつけた。そして、ローラー 33a, 33b に乗せてローラー 34 に送りこみ、ナイフコーター 305 で熔融状態のホットメルト型湿分硬化ポリウレタン 314 を塗布した。そして、送り出しリール 36 から基布 37 を供給し、ローラー 35 でホットメルト型湿分硬化ポリウレタンの接着層に基布 37 を貼り合わせて皮革様シートを製造した。

[0108] 上記工程においては、プロセスにおいて積層中間体が図 1 に示すローラー 33a, 33b に対して、巻きついてスムーズな搬送が行われなくなることが頻発し、連続生産が困難であった。また、かろうじて得られた皮革様シートを温度 40℃、相対湿度 60% の条件で 35 時間熟成した。そして熟成後、得られた皮革様シートを所定の面積だけ切断し、離型紙を剥離して実施例 1 と同様の方法により層間接着性を評価した。その結果、皮革様シートの剥離強さは 6.5 kg/25 mm であり、湿分硬化ポリウレタン 312 からなる層と湿分硬化ポリウレタン 314 からなる層の界面で界面剥離していた。

[0109] [比較例 2]

図 4 に示したようなポリウレタン不織布 3 を貼り合わせる工程を有するプロセスを用いる代わりに、図 10 に示したような水蒸気噴霧器 304 で水蒸気を吹きつける工程を有するプロセスを用いて皮革様シート 80 を製造した以外は、実施例 2 と同様にして皮革様シートを製造した。

[0110] 具体的には、はじめに送り出しリール 11 からローラー 20, 23, 24a, 24b, 25, 26, 27 を経て、巻き取りリール 14 に向けて基布 1

を1 m／分の速度で送り出してラインを形成した。そして、ライン上の基布1に向けて、樹脂フィーダー102中に收容されて加熱溶融されたホットメルト型湿分硬化ポリウレタン2を溶融状態で流下した。そして、流下されたホットメルト型湿分硬化ポリウレタン2を表面温度110℃の加熱ロールを備えたりバースロールコーター21により基布1表面に塗布した。このとき塗布厚を30 μmになるように調整した。続いて、ホットメルト型湿分硬化ポリウレタン2からなる皮膜層に、水蒸気噴霧器304で水蒸気を吹きつけた。そして、ローラー23, 24a, 24b, 及び25を経て、水性ポリウレタン接着剤44を收容する樹脂フィーダー144の直下部に向けて搬送された。そして、樹脂フィーダー144に收容された水性ポリウレタン接着剤44は、ホットメルト型湿分硬化ポリウレタン2からなる被膜の表面に流下され、ナイフコーター154により均一な厚みで塗布された。このとき塗布厚を50 μmになるように調整した。そして、乾燥炉46により乾燥することにより水性ポリウレタン接着剤44に由来する接着剤層47が形成された。そして、送り出しリール43から送り出された離型紙付ポリウレタン膜45と合流させ、接着剤層47と離型紙付ポリウレタン膜45表面のポリウレタン膜42とが対向するようにカレンダーロール101により貼り合せた。このようにして、皮革様シート80が形成された。そして、得られた皮革様シート80は、離型紙5で被覆された状態で巻き取りリール14により巻き取られた。

[0111] 上記工程においては、プロセスにおいて積層中間体が図10に示すローラー24a, 24bに対して巻きついてスムーズな搬送が行われない現象が頻発し、連続生産が困難であった。また、かろうじて得られた皮革様シートを温度40℃、相対湿度60%の条件で35時間熟成した。そして熟成後、得られた皮革様シート80を所定の面積だけ切断し、離型紙を剥離して実施例1と同様の方法により層間接着性を評価した。その結果、皮革様シートの剥離強さは6.5 kg／25 mmであり、湿分硬化ポリウレタン2からなる層とポリウレタン膜42からなる層の界面で界面剥離していた。

[0112] 以上の実施例の結果のように、本願発明に係る、第1の湿分硬化ポリウレタンの表面をポリウレタン不織布で被覆した後、さらに、第2の湿分硬化ポリウレタンを積層して皮革様シートを形成した実施例1、第1の湿分硬化ポリウレタンの表面をポリウレタン不織布で被覆した後、離型紙付ポリウレタン膜として予め形成されたポリウレタン膜を水性ポリウレタンに由来する接着剤層により接着して皮革様シートを形成した実施例2においては、生産時にローラーへ第1の湿分硬化ポリウレタン2が巻きつくことがなく、プロセスにおいてスムーズな搬送が行われて、連続生産性に優れていた。また、第1の湿分硬化ポリウレタンの表面をポリウレタン不織布で被覆した後、水性ポリウレタン樹脂をスプレー塗布することにより第2のポリウレタン層を形成した実施例3においては、ポリウレタン不織布で被覆することにより、一旦積層中間体を巻き取ることが可能になるために、生産工程を簡略化することもできる。一方、第1の湿分硬化ポリウレタン2の表面をポリウレタン不織布3で被覆しなかった比較例1及び2においては、生産時にローラーへ第1の湿分硬化ポリウレタンの塗布層が巻きついて、プロセスにおいてスムーズな搬送ができず、そのために連続生産が困難であった。

[0113] また、実施例1～3で得られた皮革様シートは、いずれも層間接着性試験における剥離強さが高く、また、第1の湿分硬化ポリウレタンからなる層で内部剥離した。一方、比較例で得られた皮革様シートの剥離強さは低く、第1の湿分硬化ポリウレタンと第2の湿分硬化ポリウレタンとの界面で剥離した。これは、実施例1～3においては、ポリウレタン不織布が第1のポリウレタン層及び第2のポリウレタン層に対してアンカー効果を示す、いわゆる、プライマーの機能を奏しているためであると思われる。

[0114] 以上説明されたように、本発明の一局面は、基布又は離型紙の表面に加熱溶解させたホットメルト型湿分硬化ポリウレタンを塗布することにより第1ポリウレタン層を形成する第1ポリウレタン層形成工程と、前記第1ポリウレタン層に多孔性シートを貼り合わせる多孔性シート貼り合せ工程と、前記多孔性シートの外表面に第2ポリウレタン層を形成する第2ポリウレタン層形

成工程とを備える、皮革様シートの製造方法である。

[0115] このような製造方法によれば、第1ポリウレタン層として形成されたタック性を有するホットメルト型湿分硬化ポリウレタンの表面を、実質的にタック性を有さない多孔性シートで被覆するために、該タック性の悪影響による皮革様シートの生産性低下を抑制することができる。また、多孔性シートが有する空隙がアンカー効果を発揮するために、形成される第2ポリウレタン層と第1ポリウレタン層との接着性を高めることができる。なお、多孔性シートによれば、水分の通路を十分に確保することができるために、ホットメルト型湿分硬化ポリウレタンの湿分硬化性を十分に維持することができる。そして、無溶剤のホットメルト型湿分硬化ポリウレタンを用いることにより、有機溶剤の使用量を低減できる。

[0116] また、前記製造方法は、さらに、前記第2ポリウレタン層形成工程の後に、第2ポリウレタン層の表面にシートを貼り合わせるシート貼り合せ工程を備え、第1ポリウレタン層形成工程において第1ポリウレタン層が基布の表面に形成されていれば、前記シート貼り合せ工程におけるシートは離型紙であり、第1ポリウレタン層が離型紙の表面に形成されていれば、前記シートは基布であることが好ましい。この構成によれば、第1ポリウレタン層形成工程での基布の使用に代えて、シート貼り合せ工程で基布を使用すればよく、また第1ポリウレタン層形成工程での離型紙の使用に代えて、シート貼り合せ工程で離型紙を使用すればよいので、いずれの製造方法であっても、第1ポリウレタン層形成工程またはシート貼り合せ工程で用いた離型紙を剥離することにより、皮革様シートを完成させることができる。

[0117] また、前記製造方法においては、前記多孔性シートがポリウレタン不織布であり、前記多孔性シート貼り合せ工程が、前記ポリウレタン不織布を加熱押圧することにより平滑化させて前記第1ポリウレタン層に貼り合わせる工程であることが好ましい。このようにポリウレタン不織布を加熱押圧して第1ポリウレタン層に貼り合わせるにより、多くの空間を有するポリウレタン不織布が圧縮されて適度な空隙を有する平滑化されたシートになる。これにより

、多孔性シートからなる層の強度が向上する。また、前記第 1 ポリウレタン層及び第 2 ポリウレタン層との接着性も向上する。

[0118] 前記多孔性シート貼り合せ工程が、前記ポリウレタン不織布を第 1 ポリウレタン層に貼り合せると同時または貼り合せた後に、ポリウレタン不織布の面を加熱押圧することにより平滑化させる工程を含む場合には、ポリウレタン不織布がより平滑化されたシートになるため、多孔性シートからなる層の強度がより向上する点から好ましい。

[0119] また、前記多孔性シートが発泡性ポリウレタンシートである場合には、予め空隙率を調整することが容易であるために、強度やアンカー効果の調整が容易である点から好ましい。

[0120] 前記製造方法においては、溶融又は軟化している状態の前記第 1 ポリウレタン層に、前記多孔性シートを貼り合せることが、高い接着力を維持しながら多孔性シートを容易に貼り合せることができる点から好ましい。

[0121] 前記第 2 ポリウレタン層形成工程が、前記多孔性シートの外表面に加熱溶融させたホットメルト型湿分硬化ポリウレタンを塗布する工程である場合には、さらに有機溶剤の使用量を低減することができる点から好ましい。

[0122] また、前記製造方法においては、前記第 2 ポリウレタン層形成工程が、予めシートの表面に形成されたホットメルト型湿分硬化ポリウレタンまたは水性ポリウレタンに由来するポリウレタン膜を、前記多孔性シートの外表面に接着する工程であり、第 1 ポリウレタン層が基布の表面に形成されていれば前記シートは離型紙であり、第 1 ポリウレタン層が離型紙の表面に形成されていれば前記シートは基布であることが、さらに有機溶剤の使用量を低減することができる点から好ましい。

[0123] また、前記製造方法においては、前記第 1 ポリウレタン層または第 2 ポリウレタン層が発泡ポリウレタン層である場合には、弾性に富んだソフトな皮革様シートが得られる点から好ましい。

[0124] また、本発明の本発明の他の一局面は、基布と、前記基布表面に積層されたホットメルト型湿分硬化ポリウレタンから形成された第 1 ポリウレタン層

と、前記第1ポリウレタン層表面に積層された多孔性シートと、前記多孔性シートに積層された第2ポリウレタン層とを備える皮革様シートである。このような構成によれば、前記多孔性シートの空隙がアンカー効果を発揮することにより、多孔性シートと第1ポリウレタン層および第2ポリウレタン層との接着性が向上する。それにより、得られる皮革様シートの剥離強さ及び折れ皺の状態が改善される。また、有機溶剤の使用量を低減させて製造することができる。

[0125] また、前記多孔性シートが、加熱押圧されることにより平滑化されたポリウレタン不織布である場合には、前記第1ポリウレタン層及び第2ポリウレタン層との接着性、皮革様シートの平滑性および折れ皺の状態が優れる点で好ましい。

[0126] また、前記第1ポリウレタン層が発泡ポリウレタン層である場合には、弾性に富んだ皮革様シートになる点から好ましい。

[0127] また、前記第2ポリウレタン層がホットメルト型湿分硬化ポリウレタンまたは水性ポリウレタンから形成されたものである場合には、有機溶剤の使用量をさらに低減させて製造することができる。

産業上の利用可能性

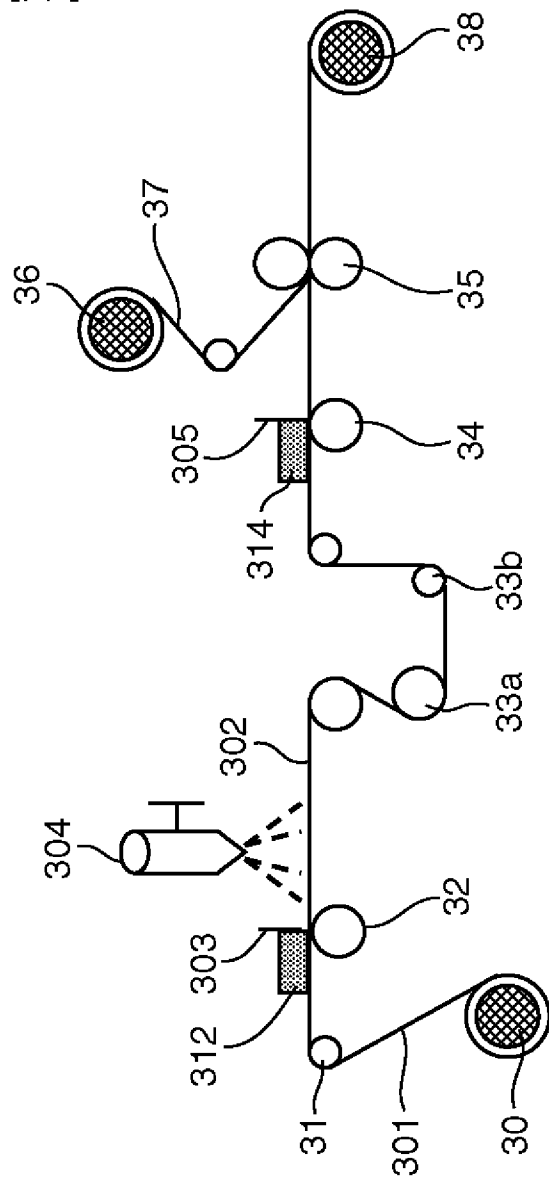
[0128] 本発明の皮革様シートの製造方法によれば、第1ポリウレタン層として形成されたタック性を有するホットメルト型湿分硬化ポリウレタンの表面を実質的にタック性を有さない多孔性シートで被覆するために、該タック性の悪影響による皮革様シートの生産性の低下を抑制することができる。また、無溶剤のホットメルト型湿分硬化ポリウレタンを用いるために有機溶剤の使用量を低減できる。さらに、得られる皮革様シートは、多孔性シートのアンカー効果により、第1ポリウレタン層と第2ポリウレタン層との接着性が高いものである。

請求の範囲

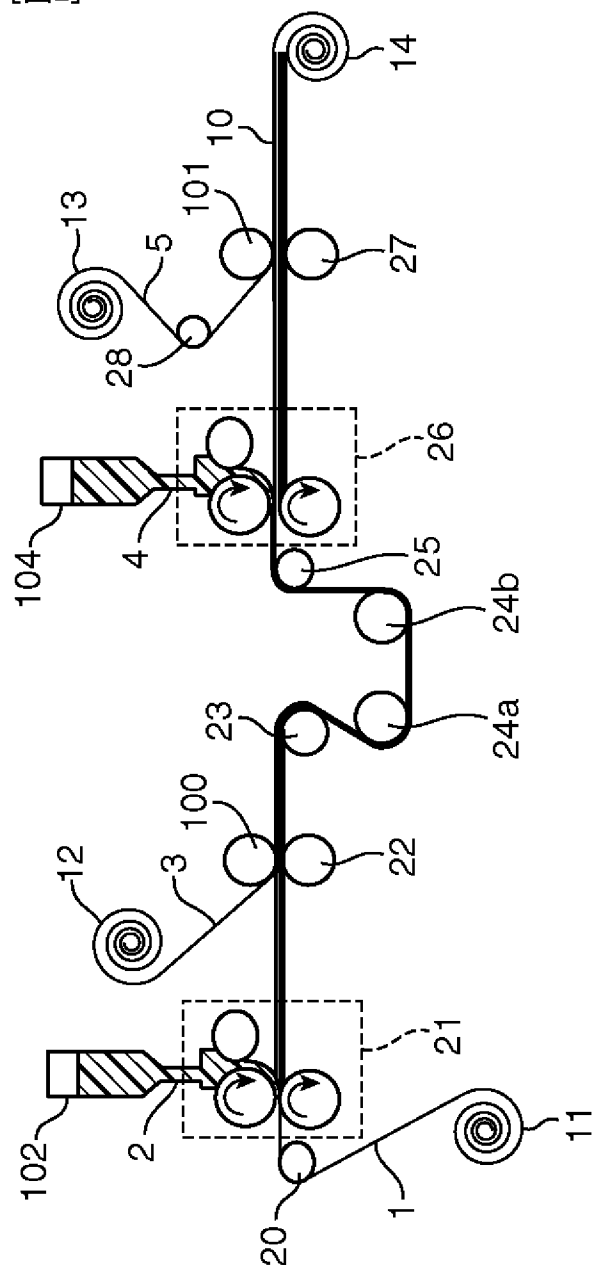
- [請求項1] 基布又は離型紙表面に加熱溶融させたホットメルト型湿分硬化ポリウレタンを塗布することにより第1ポリウレタン層を形成する第1ポリウレタン層形成工程と、前記第1ポリウレタン層に多孔性シートを貼り合わせる多孔性シート貼り合せ工程と、前記多孔性シートの外表面に第2ポリウレタン層を形成する第2ポリウレタン層形成工程とを備えることを特徴とする皮革様シートの製造方法。
- [請求項2] さらに、前記第2ポリウレタン層形成工程の後に、第2ポリウレタン層の表面にシートを貼り合わせるシート貼り合せ工程を備え、第1ポリウレタン層が基布の表面に形成されていれば前記シートは離型紙であり、第1ポリウレタン層が離型紙の表面に形成されていれば前記シートは基布である請求項1に記載の皮革様シートの製造方法。
- [請求項3] 前記多孔性シートがポリウレタン不織布であり、前記多孔性シート貼り合せ工程が、前記ポリウレタン不織布を加熱押圧することにより平滑化させて前記第1ポリウレタン層に貼り合わせる工程である請求項1または2に記載の皮革様シートの製造方法。
- [請求項4] 前記多孔性シート貼り合せ工程が、前記ポリウレタン不織布を第1ポリウレタン層に貼り合わせると同時または貼り合せた後に、ポリウレタン不織布の面を加熱押圧することにより平滑化させる工程を含む請求項3に記載の皮革様シートの製造方法。
- [請求項5] 前記多孔性シートが発泡性ポリウレタンシートである請求項1または2に記載の皮革様シートの製造方法。
- [請求項6] 溶融又は軟化している状態の前記第1ポリウレタン層に、前記多孔性シートを貼り合わせる請求項1～5の何れか1項に記載の皮革様シートの製造方法。
- [請求項7] 前記第2ポリウレタン層形成工程が、前記多孔性シートの外表面に加熱溶融させたホットメルト型湿分硬化ポリウレタンを塗布する工程である請求項1～6の何れか1項に記載の皮革様シートの製造方法。

- [請求項8] 前記第2ポリウレタン層形成工程が、予めシートの表面に形成されたホットメルト型湿分硬化ポリウレタンまたは水性ポリウレタンに由来するポリウレタン膜を、前記多孔性シートの外表面に接着する工程であり、第1ポリウレタン層が基布の表面に形成されていれば前記シートは離型紙であり、第1ポリウレタン層が離型紙の表面に形成されていれば前記シートは基布である請求項1～7の何れか1項に記載の皮革様シートの製造方法。
- [請求項9] 前記第1ポリウレタン層または第2ポリウレタン層が発泡ポリウレタン層である請求項1～8の何れか1項に記載の皮革様シートの製造方法。
- [請求項10] 基布と、前記基布表面に積層されたホットメルト型湿分硬化ポリウレタンから形成された第1ポリウレタン層と、前記第1ポリウレタン層に積層された多孔性シートと、前記多孔性シートに積層された第2ポリウレタン層とを備えることを特徴とする皮革様シート。
- [請求項11] 前記多孔性シートが、加熱押圧されることにより平滑化されたポリウレタン不織布である請求項10に記載の皮革様シート。
- [請求項12] 前記第1ポリウレタン層が発泡ポリウレタン層である請求項10または11に記載の皮革様シート。
- [請求項13] 前記第2ポリウレタン層がホットメルト型湿分硬化ポリウレタンまたは水性ポリウレタンから形成されたものである請求項10～12の何れか1項に記載の皮革様シート。

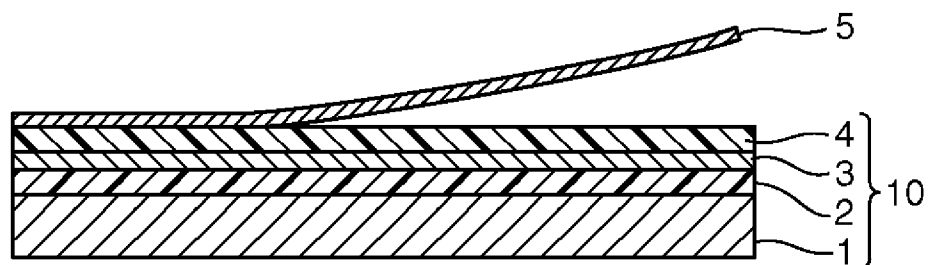
[図1]



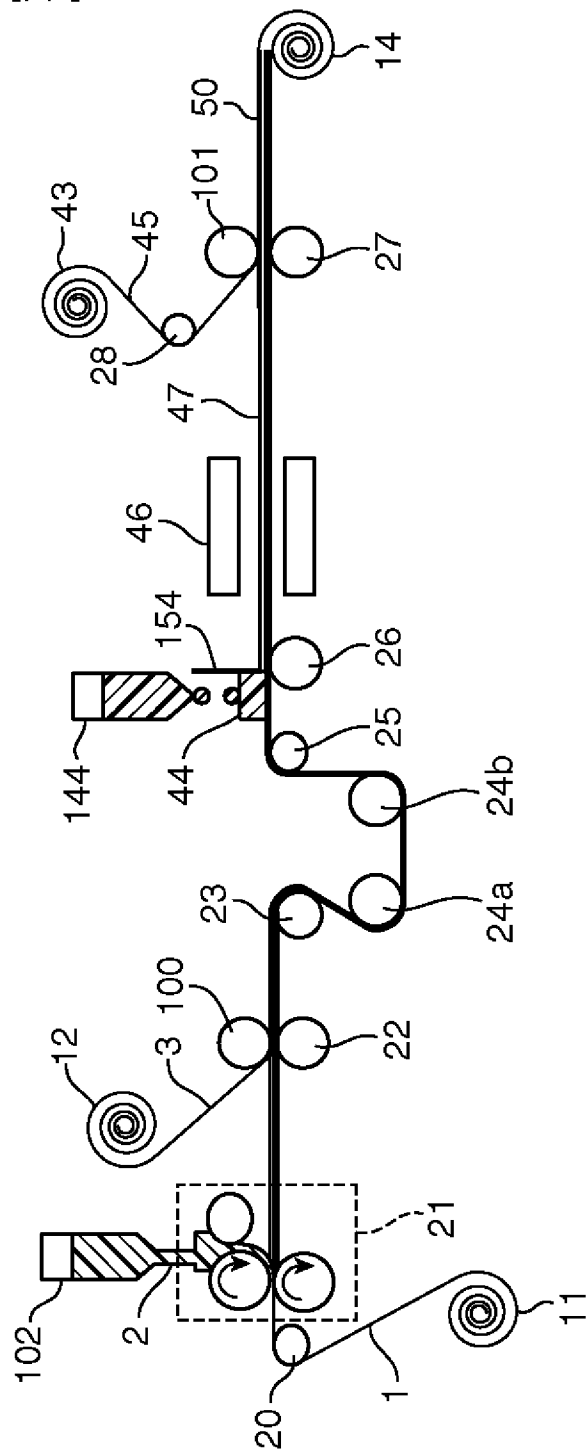
[図2]



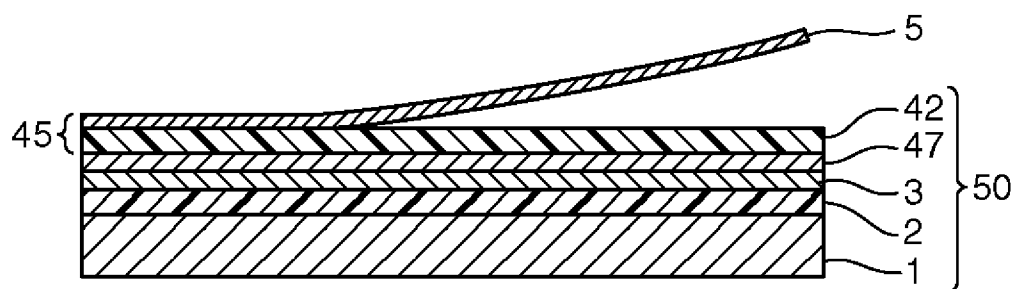
[図3]



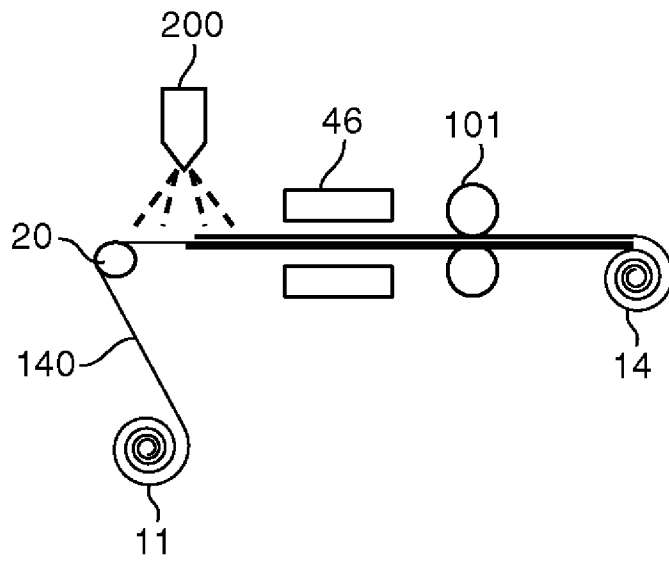
[図4]



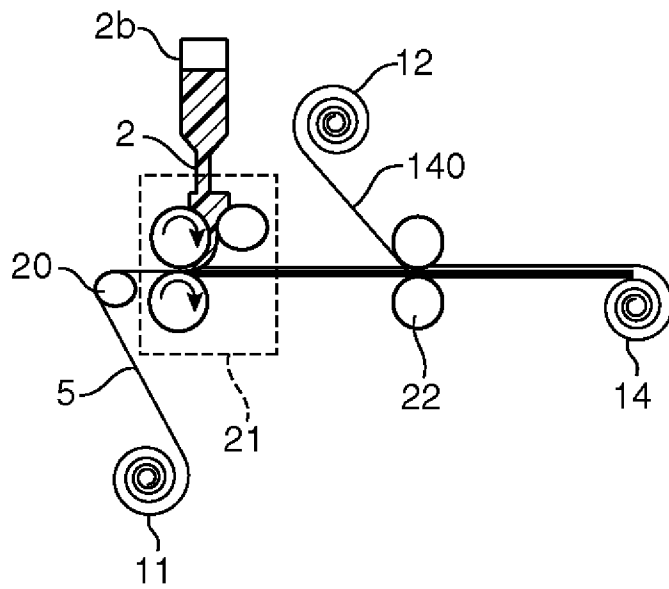
[図5]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/064784

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

D06N3/14 (2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

D06N3/14

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 59-1822 B2 (Achilles Corp.), 14 January 1984 (14.01.1984), claims; column 4, line 4 to column 5, line 4; column 6, lines 18 to 33 (Family: none)	1-13
A	JP 5-5280 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 14 January 1993 (14.01.1993), claims; paragraphs [0008] to [0010] (Family: none)	1-13
A	JP 6-192967 A (Achilles Corp.), 12 July 1994 (12.07.1994), claims; paragraphs [0010], [0011], [0021] (Family: none)	1-13



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

24 November, 2009 (24.11.09)

Date of mailing of the international search report

08 December, 2009 (08.12.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. D06N3/14(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. D06N3/14

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	1 9 2 2－1 9 9 6年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1－2 0 0 9年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6－2 0 0 9年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4－2 0 0 9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 59-1822 B2（アキレス株式会社）1984.01.14, 特許請求の範囲、第4欄4行－第5欄4行、第6欄18－33行（ファミリーなし）	1－13
A	JP 5-5280 A（旭化成工業株式会社）1993.01.14, 特許請求の範囲、【0008】－【0010】（ファミリーなし）	1－13
A	JP 6-192967 A（アキレス株式会社）1994.07.12, 特許請求の範囲、【0010】、【0011】、【0021】（ファミリーなし）	1－13

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

2 4 . 1 1 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

0 8 . 1 2 . 2 0 0 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

鴨野 研一

4 S

7 1 4 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4