

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7367371号
(P7367371)

(45)発行日 令和5年10月24日(2023.10.24)

(24)登録日 令和5年10月16日(2023.10.16)

(51)国際特許分類		F I	
D 0 6 N	3/00 (2006.01)	D 0 6 N	3/00
D 0 4 H	1/4382(2012.01)	D 0 4 H	1/4382
D 0 6 M	15/564 (2006.01)	D 0 6 M	15/564
D 0 4 H	1/435(2012.01)	D 0 4 H	1/435

請求項の数 6 (全21頁)

(21)出願番号	特願2019-141091(P2019-141091)	(73)特許権者	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(22)出願日	令和1年7月31日(2019.7.31)	(72)発明者	大根田 俊 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内
(65)公開番号	特開2021-25137(P2021-25137A)	(72)発明者	宮原 駿一 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内
(43)公開日	令和3年2月22日(2021.2.22)	(72)発明者	萩原 達也 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内
審査請求日	令和4年6月20日(2022.6.20)	(72)発明者	石倉 康弘 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 人工皮革およびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリエステル系樹脂からなり、平均単繊維直径が1.0 μm以上6.0 μm以下である極細繊維Aとポリエステル系樹脂からなり、平均単繊維直径が1.0 μm以上6.0 μm以下である極細繊維Bとからなる繊維絡合体、および、黒色顔料を含有する高分子弾性体とを含む人工皮革であって、以下の要件1~5をすべて満たす人工皮革。

要件1：前記極細繊維Aは黒色顔料を含有し、該黒色顔料の含有量が極細繊維Aの質量に対し0.01質量%以上1.0質量%以下である

要件2：前記繊維絡合体に占める前記極細繊維Aの質量比が10質量%以上90質量%以下である

要件3：前記繊維絡合体の表面における前記極細繊維Bの占有率のバラツキが10%以下である

要件4：前記繊維絡合体の表面のL*値が25以上80以下である

要件5：前記人工皮革に占める高分子弾性体の質量比が15質量%以上50質量%以下である

【請求項2】

前記高分子弾性体に含まれる黒色顔料の含有量が0.01質量%以上2.0質量%以下である、請求項1に記載の人工皮革。

【請求項3】

前記要件1の黒色顔料がカーボンブラックである、請求項1または2に記載の人工皮革。

【請求項 4】

前記高分子弾性体に含まれる黒色顔料がカーボンブラックである、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の人工皮革。

【請求項 5】

下記(1) ~ (4)の工程を含む、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の人工皮革の製造方法。

工程(1)：繊維長 25 mm 以上 90 mm 以下の極細繊維発現型繊維 A₀、および、繊維長 25 mm 以上 90 mm 以下の極細繊維発現型繊維 B₀ を前記極細繊維発現型繊維 A₀ の質量比が 10 質量% 以上 90 質量% 以下となるよう混綿された原綿を開繊し、さらに、ニードルパンチ処理して繊維絡合体を製造する工程

10

工程(2)：前記極細繊維発現型繊維 A₀、および、前記極細繊維発現型繊維 B₀ の易溶解性成分を除去し、平均単繊維直径が 1.0 μm 以上 6.0 μm 以下である極細繊維 A とポリエステル系樹脂からなり、平均単繊維直径が 1.0 μm 以上 6.0 μm 以下である極細繊維 B を発現させる工程

工程(3)：黒色顔料を含有する高分子弾性体を人工皮革の質量に対して 15 質量% 以上 50 質量% 以下となるように付与し、シート状物を得る工程

工程(4)：前記シート状物を起毛処理し、染色する工程

【請求項 6】

前記極細繊維発現型繊維 A₀、および、前記極細繊維発現型繊維 B₀ が捲縮を有する、請求項 5 に記載の人工皮革の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、黒色顔料を含有する極細繊維と黒色顔料を含有しない極細繊維とを混綿してなる繊維絡合体と高分子弾性体とからなり、淡色から濃色までの染色カラーにおいて均一な表面色相かつ良好な風合いを有し、優れた耐光性を併せ持つ人工皮革およびその製法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

主として熱可塑性樹脂からなる繊維絡合体と高分子弾性体とからなる天然皮革調の人工皮革は、耐久性の高さや品質の均一性などの天然皮革対比で優れた特徴を有している。そのため、衣料用素材としてのみならず、車両内装材、インテリアや靴および衣料など様々な分野で使用される。中でも、人工皮革が車両内装材等に使用される際には、優れた発色性かつ実使用に耐えうる高い耐光性が求められる。

30

【0003】

しかしながら、極細繊維の繊維径を小さくするにつれて極細繊維の比表面積が大きくなっていくため、濃色への染色は難しく発色性に劣ることが知られている。これに対して、濃色の色彩を出すために染料の濃度を上げて染色することが試みられることもあるが、その場合、染料使用量が多くなることでコストが高くなるとともに、人工皮革の耐光堅牢度や摩擦堅牢度などの堅牢性が低下してしまう。そこで、極細繊維にカーボンブラック等の黒色顔料を添加する方法、いわゆる原着繊維を使用する方法が提案されている。一方で、上記の方法では、淡色や淡色と濃色の中間色といった色相に対応するためには、各色相の原着繊維が必要となる。

40

【0004】

上記の課題に対し、極細繊維を使用した人工皮革において、淡色や淡色と濃色の中間色といった色相と堅牢性を両立させる手段として、極細繊維にカーボンブラック等の顔料を添加した原着繊維と非原着繊維を混綿する方法が提案されている(例えば、特許文献 1 を参照。)。

【先行技術文献】

【特許文献】

50

【0005】

【文献】特開2018-178297号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

特許文献1に開示された技術においては、極細繊維に顔料を添加した原着繊維と非原着繊維とを抄造法により水中で均一に分散させてシート状にすることで、2種以上の色相の繊維を用いても実質的に1つの色相に見え、表面色相の均一化を達成することが可能である。また、前記シート状物を構成する原着繊維と非原着繊維の混合比率を任意に変更することで灰色から黒色までの発色が可能である。しかしながら、抄造法ではシートに高粘性を持たせることが難しく、結果として高分子弾性体を付着しにくくなる傾向にある。その結果、人工皮革の弾力感が低下し、ペーパーライクな硬い風合いを有する人工皮革となってしまうといった課題がある。

10

【0007】

そこで本発明は、上記の事情に鑑みてなされたものであって、その目的は、熱可塑性樹脂からなる繊維絡合体と高分子弾性体からなる人工皮革において、淡色から濃色までの染色カラーにおいて均一な表面色相かつ良好な風合いを有し、優れた耐光性を併せ持つ人工皮革およびその製法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記の目的を達成すべく本発明者らが検討を重ねた結果、黒色顔料を含有する極細繊維と黒色顔料を含有しない極細繊維とからなる繊維絡合体に、特定の質量比で高分子弾性体を付与することで、淡色から濃色までの染色カラーにおいて均一な表面色相かつ良好な風合いを有し、優れた耐光性を併せ持つ人工皮革とすることが可能であることを見出した。

20

【0009】

本発明は、これら知見に基づいて完成に至ったものであり、本発明によれば、以下の発明が提供される。

【0010】

すなわち、本発明の人工皮革は、ポリエステル系樹脂からなり、平均単繊維直径が1.0 μm以上6.0 μm以下である極細繊維Aとポリエステル系樹脂からなり、平均単繊維直径が1.0 μm以上6.0 μm以下である極細繊維Bとからなる繊維絡合体、および、黒色顔料を含有する高分子弾性体とを含む人工皮革であって、以下の要件1~5をすべて満たす。

30

要件1：前記極細繊維Aは黒色顔料を含有し、該黒色顔料の含有量が極細繊維Aの質量に対し0.01質量%以上1.0質量%以下である

要件2：前記繊維絡合体に占める前記極細繊維Aの質量比が10質量%以上90質量%以下である

要件3：前記繊維絡合体の表面における前記極細繊維Bの占有率のバラツキが10%以下である

要件4：前記繊維絡合体の表面のL*値が2.5以上8.0以下である

40

要件5：前記人工皮革に占める高分子弾性体の質量比が15質量%以上50質量%以下である

本発明の人工皮革の好ましい態様によれば、前記の高分子弾性体に含まれる黒色顔料の含有量が0.01質量%以上2.0質量%以下である。

【0012】

本発明の人工皮革の好ましい態様によれば、前記の要件1の黒色顔料がカーボンブラックである。

【0013】

本発明の人工皮革の好ましい態様によれば、前記の高分子弾性体に含まれる黒色顔料がカーボンブラックである。

50

【0014】

本発明における人工皮革の製造方法は、下記(1)～(4)の工程を含む。

工程(1)：繊維長25mm以上90mm以下の極細繊維発現型繊維A₀、および、繊維長25mm以上90mm以下の極細繊維発現型繊維B₀を前記極細繊維発現型繊維A₀の質量比が10質量%以上90質量%以下となるよう混綿された原綿を開繊し、さらに、ニードルパンチ処理して繊維絡合体を製造する工程

工程(2)：前記極細繊維発現型繊維A₀、および、前記極細繊維発現型繊維B₀の易溶解性成分を除去し、平均単繊維直径が1.0μm以上6.0μm以下である極細繊維Aとポリエステル系樹脂からなり、平均単繊維直径が1.0μm以上6.0μm以下である極細繊維Bを発現させる工程

工程(3)：黒色顔料を含有する高分子弾性体を人工皮革の質量に対して15質量%以上50質量%以下となるように付与し、シート状物を得る工程

工程(4)：前記シート状物を起毛処理し、染色する工程

本発明の人工皮革の製造方法の好ましい態様によれば、前記の極細繊維発現型繊維A₀、および、前記極細繊維発現型繊維B₀が捲縮を有する。

【発明の効果】

【0015】

本発明の人工皮革によれば、黒色顔料を含有する極細繊維と黒色顔料を含有しない極細繊維とからなる繊維絡合体に、特定の質量比で高分子弾性体が付与されているため、淡色から濃色までの染色カラーにおいて均一な表面色相、かつ、柔軟で良好な風合いを有し、さらに、黒色顔料を含有する極細繊維が特定の割合で含有されていることによって、優れた耐光性を併せ持つ人工皮革を得ることが可能である。本発明の人工皮革は、家具、椅子および車両内装材から衣料用途まで幅広く用いることができるが、上記のとおり均一な表面色相かつ良好な風合いを有し、優れた耐光性を併せ持つことから、特に車両内装材に好適に用いることができる。

【発明を実施するための形態】

【0016】

本発明の人工皮革は、ポリエステル系樹脂からなり、平均単繊維直径が1.0μm以上6.0μm以下である極細繊維Aとポリエステル系樹脂からなり、平均単繊維直径が1.0μm以上6.0μm以下である極細繊維Bとからなる繊維絡合体、および、黒色顔料を含有する高分子弾性体とを含む人工皮革であって、以下の要件1～5をすべて満たす。

要件1：前記極細繊維Aは黒色顔料を含有し、該黒色顔料の含有量が極細繊維Aの質量に対し0.01質量%以上1.0質量%以下である

要件2：前記繊維絡合体に占める前記極細繊維Aの質量比が10質量%以上90質量%以下である

要件3：前記繊維絡合体の表面における前記極細繊維Bの占有率のバラツキが10%以下である

要件4：前記繊維絡合体の表面のL^{*}値が25以上80以下である

要件5：前記人工皮革に占める高分子弾性体の質量比が15質量%以上50質量%以下である

以下に、その構成要素について詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下に説明する範囲に何ら限定されるものではない。

【0017】

〔繊維絡合体〕

本発明において、繊維絡合体を構成する極細繊維Aおよび極細繊維Bは、耐久性や耐熱性、特に機械的強度等に優れることから、ポリエステル系樹脂からなる。

【0018】

前記のポリエステル系樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサレンジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレ-ト、およ

10

20

30

40

50

びポリエチレン - 1 , 2 - ビス (2 - クロロフェノキシ) エタン - 4 , 4 ' - ジカルボキシレート等が挙げられる。中でも最も汎用的に用いられているポリエチレンテレフタレート、または主としてエチレンテレフタレート単位を含むポリエステル共重合体が好適に使用される。

【 0 0 1 9 】

この極細繊維 A および極細繊維 B に用いられるポリエステル系樹脂には、種々の目的に応じ、本発明の目的を阻害しない範囲で、酸化チタン粒子等の無機粒子、潤滑剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、導電剤、蓄熱剤および抗菌剤等を添加することができる。

【 0 0 2 0 】

さらに、極細繊維 A は黒色顔料を含有する。この黒色顔料としては、カーボンブラックや黒鉛などの炭素系黒色顔料やチタンブラックなどの絶縁性黒色顔料、四酸化三鉄、銅・クロムの複合酸化物などの酸化物系黒色顔料を用いることができるが、粒子径が小さく均一に分散しやすいことから、カーボンブラックを用いることが好ましい。

10

【 0 0 2 1 】

一方で、極細繊維 B は実質的に黒色顔料を含有しない。ここでいう、「実質的に黒色顔料を含有しない」とは、人工皮革の製造時においては、極細繊維 B の原料に黒色顔料が含まれないポリエステル系樹脂を用いることを指し、人工皮革の状態で判断する場合には、極細繊維 B の黒色顔料の含有量が、後述する極細繊維中の黒色顔料の含有量の測定方法によって含有量を測定した場合に、黒色顔料が検出されないか、極細繊維 B 中の質量割合が 0 . 0 0 1 質量 % 以下であることを指す。極細繊維 B が実質的に黒色顔料を含有しないことによって、極細繊維 A と極細繊維 B とを混綿した際に淡色から濃色までの色相を発色することができる。

20

【 0 0 2 2 】

極細繊維 A および極細繊維 B の断面形状としては、加工操作性の観点から、丸断面にすることが好ましいが、楕円、扁平および三角などの多角形、扇形および十字型、中空型、Y 型、T 型、および U 型などの異形断面の断面形状を採用することもできる。

【 0 0 2 3 】

極細繊維 A および極細繊維 B の平均単繊維直径は、好ましくは 1 . 0 μm 以上 1 0 . 0 μm 以下である。極細繊維の平均単繊維直径を、1 . 0 μm 以上、好ましくは 1 . 5 μm 以上とすることにより、染色後の発色性や耐光および摩擦堅牢性、紡糸時の安定性に優れた効果を奏する。一方、1 0 . 0 μm 以下、好ましくは 6 . 0 μm 以下、より好ましくは 4 . 5 μm 以下とすることにより、緻密でタッチの柔らかい表面品位に優れた人工皮革が得られる。

30

【 0 0 2 4 】

本発明において、極細繊維の平均単繊維直径は以下の方法により算出されるものとする。

(1) 人工皮革断面の走査型電子顕微鏡 (S E M) 写真を撮影し、円形または円形に近い楕円形の極細繊維をランダムに 1 0 本選ぶ。

(2) 単繊維直径を測定して 1 0 本の算術平均値を計算して、小数点以下第二位で四捨五入する。

(ただし、異型断面の極細繊維を採用した場合には、まず単繊維の断面積を測定し、当該断面を円形と見立てた場合の直径を算出することによって単繊維の直径を求めるものとする。)

40

また、本発明で用いられる黒色顔料は、極細繊維中の粒子径の算術平均が好ましくは 0 . 0 1 μm 以上 0 . 3 0 μm 以下である。

【 0 0 2 5 】

ここでいう粒子径とは、黒色顔料が極細繊維中に存在している状態での粒子径のことであり、一般に二次粒子径とよばれるものをいう。

【 0 0 2 6 】

粒子径の算術平均が 0 . 0 1 μm 以上、より好ましくは 0 . 0 5 μm 以上、あるいは、0 . 3 0 μm 以下、より好ましくは 0 . 2 5 μm 以下、さらに好ましくは 0 . 2 0 μm 以

50

下であると、発色性と紡糸時の安定性、糸強度に優れたものとなる。

【0027】

本発明において、粒子径の算術平均は以下の方法により算出されるものとする。

- (1) 極細繊維の長手方向に垂直な面の断面方向に厚さ5～10 μm の超薄切片を作製する。
- (2) 透過型電子顕微鏡(TEM)にて超薄切片中の繊維断面を10000倍で観察する。
- (3) 画像解析ソフトを使用して、観察像の2.3 μm ×2.3 μm の視野の中に含まれる顔料の粒子径の円相当径を20点測定する。
- (4) 測定した20点の粒子径について、平均値(算術平均)を算出する。

10

【0028】

極細繊維Aに含まれる黒色顔料の割合は、極細繊維Aの質量に対し0.01質量%以上2.0質量%以下であることが好ましい。前記の割合を0.01質量%以上、より好ましくは0.05質量%以上、さらに好ましくは0.1質量%以上とすることで、淡色から濃色までの発色性に優れた人工皮革とすることができる。一方、2.0質量%以下、より好ましくは1.5質量%以下とすることで、糸強度などの物理特性の高い人工皮革とすることができる。

【0029】

本発明において、極細繊維Aに含まれる黒色顔料の割合は以下の方法により算出されるものとする。

20

- (1) ジメチルホルムアミド等を含む溶液に人工皮革を浸漬させ高分子弾性体を取り除き、極細繊維を採取する。
- (2) 採取した極細繊維について、フェノールとテトラクロロエタンの混合液を用いてポリエステル成分を溶解させ、黒色顔料のみを抽出する。
- (3) 抽出した黒色顔料について発生ガス分析を実施し、黒色顔料由来の発生ガスについての検量線を作成する。
- (4) 人工皮革を脱染料処理後、ジメチルホルムアミド等を用いて高分子弾性体を抽出し極細繊維のみにしたのち、極細繊維Aを採取する。
- (5) 採取した極細繊維Aについて発生ガス分析を実施し、黒色顔料由来の発生ガス検出強度と(3)で作成した検量線から、極細繊維Aに含まれる黒色顔料の割合を算出する。

30

【0030】

本発明の人工皮革は、その中において極細繊維が繊維絡合体の形態をなしているものである。繊維絡合体とすることにより、表面を起毛した際に均一で優美な外観や風合いを得ることができる。

【0031】

繊維絡合体の形態としては、主としてフィラメントから構成される長繊維絡合体と、主として100 μm 以下の繊維から構成される短繊維絡合体がある。人工皮革を構成する繊維層の基材を長繊維絡合体とする場合においては、強度に優れた人工皮革を得られるため好ましい。一方、短繊維絡合体とする場合においては、長繊維絡合体の場合に比べて人工皮革の厚さ方向に配向する繊維を多くすることができ、起毛させた際の人工皮革の表面に高い緻密感を有させることができる。

40

【0032】

本発明の繊維絡合体に占める極細繊維Aの質量比は、10質量%以上90質量%以下であることが重要である。極細繊維Aの質量比を10質量%以上、より好ましくは20質量%以上、さらに好ましくは30質量%以上とすることにより、耐光堅牢性に優れた人工皮革とすることができる。一方、90質量%以下、より好ましくは80質量%以下、さらに好ましくは70質量%以下とすることにより、濃色における色相のバリエーションに優れた人工皮革とすることができる。

【0033】

繊維絡合体の表面における極細繊維Bの占有率のバラツキは、10%以下であることが

50

重要である。占有率バラツキを10%以下、より好ましくは7.5%以下、さらに好ましくは5%以下とすることにより、表面色相が均一な繊維絡合体とすることができる。

【0034】

本発明において、占有率のバラツキは以下の方法により算出されるものとする。

(1) デジタルマイクロスコープにて繊維絡合体の表面画像を100倍で、ランダムに10枚撮像する。

(2) 画像解析ソフトを使用して、撮像した表面画像をそれぞれ二値化し、全体面積に占める白色(極細繊維Bが存在する場所に相当)の占有率を10点算出する。

(3) 算出した10点の占有率の平均値(算術平均)と標準偏差を求め、占有率のバラツキ(CV)を下式より算出する。

$$\cdot CV = \text{標準偏差} / \text{平均値} \times 100$$

また、本発明の繊維絡合体は極細繊維Aと極細繊維Bとの混合比率により表面の明度(L*値)を調節することができ、表面の明度(L*値)は好ましくは25以上80以下、より好ましくは30以上75以下、さらに好ましくは35以上70以下とすることにより、淡色から濃色までの色相を発色することができる。なお、表面の明度とは、繊維絡合体の表面を測定面として、JIS Z 8781-4:2013「測色-第4部: CIE 1976 L*a*b*色空間」の「3.3 CIE 1976 明度指数」で規定されるL*値のことを指す。本発明において、L*値の計測は分光測色計を用いて10回測定し、その測定結果の算術平均を繊維絡合体のL*値として採用する。

【0035】

本発明に係る人工皮革を構成する繊維絡合体の目付は、JIS L 1913:2010「一般不織布試験方法」の「6.2 単位面積当たりの質量(ISO法)」で測定され、50g/m²以上400g/m²以下であることが好ましい。前記繊維絡合体の目付を、50g/m²以上、より好ましくは80g/m²以上とすることで、充実感のある、風合いの優れた人工皮革とすることができる。一方、400g/m²以下、より好ましくは300g/m²以下とすることで成型性に優れた、柔軟な人工皮革とすることができる。

【0036】

[高分子弾性体]

本発明の人工皮革を構成する高分子弾性体は、人工皮革を構成する極細繊維を把持するバインダーであるため、本発明の人工皮革の柔軟な風合いを考慮すると、用いられる高分子弾性体としては、ポリウレタン、ポリウレタン、スチレン・ブタジエンゴム(SBR)、アクリロニトリル・ブタジエンゴム(NBR)およびアクリル樹脂等が挙げられる。中でも、ポリウレタンを主成分として用いることが好ましい態様である。ポリウレタンを用いることにより、充実感のある触感、皮革様の外観および実使用に耐える物性を備えた人工皮革を得ることができる。なお、本発明でいう「主成分である」とは、高分子弾性体全体の質量に対してポリウレタンの質量が50質量%より多いことをいう。

【0037】

本発明においてポリウレタンを用いる場合には、有機溶剤に溶解した状態で使用する有機溶剤系ポリウレタンと、水に分散した状態で使用する水分散型ポリウレタンのどちらも採用することができる。また、ポリウレタンとしては、ポリマージオールと有機ジイソシアネートと鎖伸長剤との反応により得られるポリウレタンが好ましく用いられる。

【0038】

また、高分子弾性体には、目的に応じて各種の添加剤、例えば、カーボンブラックなどの顔料、「リン系、ハロゲン系および無機系」などの難燃剤、「フェノール系、イオウ系およびリン系」などの酸化防止剤、「ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、サリシレート系、シアノアクリレート系およびオキサリクアシッドアニリド系」などの紫外線吸収剤、「ヒンダードアミン系やベンゾエート系」などの光安定剤、ポリカルボジイミドなどの耐加水分解安定剤、可塑剤、耐電防止剤、界面活性剤、凝固調整剤および染料などを含有させることができる。

【0039】

10

20

30

40

50

本発明において優れた耐光性を達成するために、高分子弾性体には顔料としての黒色顔料を含むことが好ましい。本発明における黒色顔料としては、カーボンブラックや黒鉛などの炭素系黒色顔料やチタンブラックなどの絶縁性黒色顔料、四酸化三鉄、銅・クロムの複合酸化物などの酸化物系黒色顔料を用いることができるが、粒子径が小さく均一に分散しやすいことから、カーボンブラックを用いることが好ましい。

【0040】

高分子弾性体に含まれる黒色顔料の割合は、高分子弾性体の質量に対し0.01質量%以上2.0質量%以下であることが好ましい。前記の割合を0.01質量%以上、より好ましくは0.05質量%以上、さらに好ましくは0.1質量%以上とすることで、耐光性に優れた人工皮革とすることができる。一方、2.0質量%以下、より好ましくは1.5質量%以下とすることで、摩擦堅牢性に優れた人工皮革とすることができる。

10

【0041】

本発明において、高分子弾性体に含まれる黒色顔料の割合は以下の方法により算出されるものとする。

(1) フェノールとテトラクロロエタンの混合液に人工皮革を浸漬させ極細繊維を溶解し、高分子弾性体採取する。

(2) 採取した高分子弾性体を、ジメチルホルムアミド等を用いて溶液化させ、黒色顔料のみを抽出する。

(3) 抽出した黒色顔料について発生ガス分析を実施し、黒色顔料由来の発生ガスについての検量線を作成する。

20

(4) 人工皮革に含まれる高分子弾性体を、ジメチルホルムアミド等を用いて溶液化したのち、ジメチルホルムアミド等を取り除くことで、再度、高分子弾性体を固化させる。

(5) (4)で得られた高分子弾性体について発生ガス分析を実施し、黒色顔料由来の発生ガス検出強度と(3)で作成した検量線から、人工皮革を構成する高分子弾性体に含まれる黒色顔料の割合を算出する。

【0042】

一般に、人工皮革における高分子弾性体の含有量は、使用する高分子弾性体の種類、高分子弾性体の製造方法および風合や物性を考慮して、適宜調整することができるが、本発明においては、高分子弾性体の含有量は、人工皮革の質量に対して15質量%以上50質量%以下とすることが重要である。前記の高分子弾性体の含有量を15質量%以上、より好ましくは20質量%以上、さらに好ましくは25質量%以上とすることで、繊維間的高分子弾性体による結合を強めることができ、人工皮革の耐摩耗性を向上させることができる。一方、前記の高分子弾性体の含有量を50質量%以下、より好ましくは45質量%以下、さらに好ましくは40質量%以下とすることで、人工皮革をより柔軟性の高いものとすることができる。

30

【0043】

[人工皮革]

本発明の人工皮革においては、表面に立毛を有することが好ましい態様である。立毛は人工皮革の表面のみに有していてもよく、両面に有することも許容される。表面に立毛を有する場合の立毛形態は、意匠効果の観点から指でなぞったときに立毛の方向が変わることで跡が残る、いわゆるフィンガーマークが発する程度の立毛長と方向柔軟性を備えていることが好ましい。より具体的には、表面の立毛長は100 μ m以上であることが好ましく、150 μ m以上であることがより好ましく、200 μ m以上であることがさらに好ましい。一方、立毛長が長すぎると人工皮革の摩擦に対する耐久性が低下するため、400 μ m以下であることが好ましく、350 μ m以下であることがより好ましい態様である。表面の立毛長は、リントブラシ等を用いて人工皮革の立毛を逆立てた状態で人工皮革の断面を倍率50倍でSEM撮影し、立毛部(極細繊維のみからなる層)の高さを10点測定して平均値を計算することにより算出する。

40

【0044】

本発明の人工皮革は、JIS L1913:2010「一般不織布試験方法」の「6.1

50

厚さ（ISO法）」の「6.1.1 A法」で測定される厚みが、0.2 mm以上1.2 mm以下であることが好ましい。人工皮革の厚みを、0.2 mm以上、より好ましくは0.3 mm以上、さらに好ましくは0.4 mm以上とすることで、製造時の加工性に優れるだけでなく、充実感のある、風合いに優れたものとなる。一方、厚みを1.2 mm以下、より好ましくは1.1 mm以下、さらに好ましくは1.0 mm以下とすることで、成型性に優れた、柔軟な人工皮革とすることができる。

【0045】

本発明の人工皮革は、JIS L0849:2013「摩擦に対する染色堅ろう度試験方法」の「9.1 摩擦試験機I型（クロックメータ）法」で測定される摩擦堅牢度およびJIS L0843:2006「キセノンアーク灯光に対する染色堅ろう度試験方法」の「7.2 露光方法 a) 第1露光法」で測定される耐光堅牢度がそれぞれ4級以上であることが好ましい。摩擦堅牢度および耐光堅牢度が4級以上であることで、実使用時に色落ちや衣服等への汚染を防ぐことができる。

10

【0046】

また、本発明の人工皮革はJIS L1096:2010「織物及び編物の生地試験方法」の「8.19 摩耗強さ及び摩擦変色性」の「8.19.5 E法（マーチンデール法）」で測定される耐摩耗試験において、押圧荷重を12.0 kPaとし、20000回の回数を摩耗した後の人工皮革の重量減が10 mg以下であることが好ましく、8 mg以下であることがより好ましく、6 mg以下であることがさらに好ましい。重量減が10 mg以下であることで、実使用時の毛羽落ちによる汚染を防ぐことができる。

20

【0047】

[人工皮革の製造方法]

本発明の人工皮革は次の工程(1)～(4)を含んで製造される。

工程(1)：繊維長25 mm以上90 mm以下の極細繊維発現型繊維A₀、および、繊維長25 mm以上90 mm以下の極細繊維発現型繊維B₀を前記極細繊維発現型繊維A₀の質量比が10質量%以上90質量%以下となるよう混綿された原綿を開繊し、さらに、ニードルパンチ処理して繊維絡合体を製造する工程

工程(2)：前記極細繊維発現型繊維A₀、および、前記極細繊維発現型繊維B₀の易溶解性成分を除去する工程

工程(3)：黒色顔料を含有する高分子弾性体を人工皮革の質量に対して15質量%以上50質量%以下となるように付与し、シート状物を得る工程

30

工程(4)：前記シート状物を起毛処理し、染色する工程

以下に、各工程の詳細について説明する。

【0048】

<工程1>

本工程においては、まず、極細繊維発現型繊維A₀および極細繊維発現型繊維B₀を製造する。極細繊維発現型繊維A₀および極細繊維発現型繊維B₀としては、海島複合繊維や混合紡糸型複合繊維などを挙げることができる。そのうち、5.0 μm以下の極細繊維を容易に安定して製造できることから海島複合繊維が好ましい。

【0049】

40

海島複合繊維を用いる場合、黒色顔料を含有するポリエステル系樹脂からなる極細繊維Aが島部を形成し、易溶解性ポリマーが海部を形成する海島複合繊維である極細繊維発現型繊維A₀と、黒色顔料を含有しないポリエステル系樹脂からなる極細繊維Bが島部を形成し、易溶解性ポリマーが海部を形成する海島複合繊維である極細繊維発現型繊維B₀とを製造する。

【0050】

前記の極細繊維発現型繊維A₀と極細繊維発現型繊維B₀は、溶剤溶解性の異なる熱可塑性樹脂を海部（易溶解性ポリマー）と島部（難溶解性ポリマー）とする海島複合繊維であり、前記の海部を、溶剤などを用いて溶解除去することによって島部を極細繊維とする繊維のことである。海島複合繊維を用いることによって、海部を除去する際に島部間、す

50

なわち繊維束内部の極細繊維間に適度な空隙を付与することができるため、人工皮革の風合いや表面品位の観点から好ましい。海島複合繊維を紡糸する方法としては、海島型複合用口金を用い、海部と島部を相互配列して紡糸する高分子相互配列体を用いる方式が、均一な単繊維織度の極細繊維が得られるという観点から好ましい。なお、この繊維は、公知の方法によって製造することができる。

【0051】

この製造工程において、延伸加工後に捲縮加工することによって、極細繊維発現型繊維A₀と極細繊維発現型繊維B₀が捲縮を有するものとするのが好ましい。

【0052】

極細繊維発現型繊維A₀の島成分に含まれる黒色顔料の割合は、人工皮革の発色性と、極細繊維の糸強度低下の抑制を両立するため、極細繊維発現型繊維A₀の島成分の質量に対し0.01質量%以上2.0質量%以下とすることが好ましい。極細繊維発現型繊維A₀が海島複合繊維でない場合においても同様に、極細繊維発現型繊維A₀を構成する難溶解性ポリマーの質量に対し0.01質量%以上2.0質量%以下とすることが好ましい。

10

【0053】

極細繊維発現型繊維を構成する難溶解性ポリマーに黒色顔料を含有させる方法としては、予め黒色顔料を前記のポリエステル系樹脂に混練したチップのみを用いて紡糸しても、前記のポリエステル系樹脂に黒色顔料を混練したマスターバッチと、前記のポリエステル系樹脂のチップとを混合して紡糸する方法のいずれも採用することができる。その中でも、マスターバッチを用いてポリエステル系樹脂のチップと混合する手法は極細繊維に含まれる顔料の量を適宜調整可能であるため好ましい。

20

【0054】

極細繊維発現型繊維の易溶解性ポリマーとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ナトリウムスルホイソフタル酸やポリエチレングリコールなどを共重合した共重合ポリエステル、およびポリ乳酸などを用いることができる。その中でも、糸切れしにくく容易にポリマーを溶出できることから、ポリスチレンや共重合ポリエステルが好ましく用いられる。これらの樹脂についても、所望の特性に合わせて酸化チタン粒子等の無機粒子、潤滑剤、熱安定剤、紫外線吸収剤および抗菌剤等の各種添加剤を加えることができる。

【0055】

本発明の人工皮革の製造方法において、極細繊維発現型繊維を用いる場合には、その難溶解性ポリマーの強度が、2.5 cN/dtex以上である極細繊維発現型繊維を用いることが好ましい。難溶解性ポリマーの強度が2.5 cN/dtex以上、より好ましくは2.8 cN/dtex以上、さらに好ましくは3.0 cN/dtex以上であることによって、人工皮革の耐摩耗性を向上させることができる。

30

【0056】

本発明において、極細繊維発現型繊維を構成する難溶解性ポリマーの強度は以下の方法により算出されるものとする。

(1) 長さ20cmの極細繊維発現型繊維を10本束ねる。

(2) (1)の試料から易溶解性ポリマーを溶解除去したのちに、風乾する。

(3) JIS L1013:2010「化学繊維フィラメント系試験方法」の「8.5 引張強さ及び伸び率」の「8.5.1 標準時試験」にて、つかみ長さ5cm、引張速度5cm/分、荷重2Nの条件にて10回試験する(N=10)。

(4) (3)で得られた試験結果の算術平均値(cN/dtex)を小数点以下第二位で四捨五入して得られる値を、極細繊維発現型繊維を構成する難溶解性ポリマーの強度とする。

40

【0057】

また、捲縮加工後の極細繊維発現型繊維の繊維長は、好ましくは25mm以上90mm以下である。繊維長を90mm以下、より好ましくは80mm以下、さらに好ましくは70mm以下とすることにより、良好な品位と風合いとなる。一方、繊維長を25mm以上

50

、より好ましくは35mm以上、さらに好ましくは40mm以上とすることにより、耐摩耗性に優れた人工皮革とすることができる。

【0058】

本発明において、捲縮加工されていない、もしくは、捲縮加工されている極細繊維発現型繊維の繊維長は以下の方法により算出されるものとする。

(1) 切断後の極細繊維発現型繊維を10本採取する。

(2) 定規等の計測器具を用いて、捲縮加工されていない場合は採取した10本の極細繊維発現型繊維の長さを測定(N=10)し、捲縮加工されている場合は採取した10本の極細繊維発現型繊維に、極細繊維発現型繊維の長手方向に1cNの荷重をかけたのち長さを測定(N=10)する。

(3) (2)で得られた測定結果の算術平均値(mm)を小数点以下第一位で四捨五入して得られる値を、極細繊維発現型繊維の繊維長とする。

【0059】

本工程では、紡糸・延伸・捲縮加工後、繊維長25mm以上90mm以下に切断された極細繊維発現型繊維A₀、および、極細繊維発現型繊維B₀を混綿する。極細繊維発現型繊維A₀と極細繊維発現型繊維B₀を混綿する方法としては、板状や刃状、ピン状の突起物をもつ回転体を有する混綿機やエアブレンダー等を用いることができる。

短繊維化後に混綿することで、極細繊維Aと極細繊維Bとが人工皮革内で均一に分散された人工皮革を得ることができ、繊維絡合体の表面色相を均一にすることができる。なお、繊維絡合体に占める極細繊維発現型繊維A₀の質量比は、繊維絡合体の中の10質量%以上90質量%以下である。

【0060】

本工程では、紡出された極細繊維型発現繊維を混綿・開織したのちにクロスラッパー等により繊維ウェブとし、絡合させることにより繊維絡合体を得る。繊維ウェブを絡合させ繊維絡合体を得る方法としては、ニードルパンチ処理やウォータージェットパンチ処理等を用いることができる。

【0061】

繊維絡合体の形態としては、前述のように短繊維絡合体でも長繊維絡合体でも用いることができるが、短繊維絡合体であると、人工皮革の厚さ方向を向く繊維が長繊維絡合体に比べて多くなり、起毛した際の人工皮革の表面に高い緻密感を得ることができる。

【0062】

ニードルパンチ処理あるいはウォータージェットパンチ処理後の極細繊維型発現繊維からなる繊維絡合体の表面における極細繊維発現型繊維B₀の占有率のバラツキは、10%以下である。

【0063】

また、繊維絡合体の見掛け密度は、0.15g/cm³以上0.45g/cm³以下であることが好ましい。見掛け密度を好ましくは0.15g/cm³以上とすることにより、人工皮革が十分な形態安定性と寸法安定性が得られる。一方、見掛け密度を好ましくは0.45g/cm³以下とすることにより、高分子弾性体を付与するための十分な空間を維持することができる。

【0064】

本発明において、繊維絡合体の見掛け密度は以下の方法により算出されるものとする。

(1) ニードルパンチ処理後の繊維絡合体の加工重量(kg)、加工長さ(m)、加工幅(m)および厚さ(mm)を測定する。

(2) 測定した繊維絡合体の加工重量、加工長さ、加工幅、厚さから、繊維絡合体の見掛け密度(g/cm³)を下式より算出する。

・見掛け密度(g/cm³) = 加工重量(kg) / (加工長さ(m) × 加工幅(m) × 厚さ(mm))

前記の繊維絡合体には、繊維の緻密感向上のために、温水やスチームによる熱収縮処理を施すことも好ましい態様である。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 5 】

次に、前記の繊維絡合体に水溶性樹脂の水溶液を含浸し、乾燥することにより水溶性樹脂を付与することもできる。繊維絡合体に水溶性樹脂を付与することにより、繊維が固定されて寸法安定性が向上される。

【 0 0 6 6 】

< 工程 2 >

本工程では、得られた繊維絡合体を溶剤で処理して、極細繊維発現型繊維 A₀、および、極細繊維発現型繊維 B₀ から、単繊維の平均単繊維径が 1.0 μm 以上 10.0 μm 以下の極細繊維を発現させる。

【 0 0 6 7 】

極細繊維の発現処理は、溶剤中に極細繊維発現型繊維からなる繊維絡合体を浸漬させて、極細繊維発現型繊維の易溶解性ポリマーを溶解除去することにより行うことができる。

【 0 0 6 8 】

易溶解性ポリマーを溶解除去する溶剤としては、易溶解性ポリマーがポリエチレン、ポリプロピレンおよびポリスチレンの場合には、トルエンやトリクロロエチレンなどの有機溶剤を用いることができる。また、易溶解性ポリマーが共重合ポリエステルやポリ乳酸の場合には、水酸化ナトリウムなどのアルカリ水溶液を用いることができる。また、易溶解性ポリマーが水溶性熱可塑性ポリビニルアルコール系樹脂の場合には、熱水を用いることができる。

【 0 0 6 9 】

< 工程 3 >

本工程では、極細繊維または極細繊維発現型繊維を主構成成分とする繊維絡合体に高分子弾性体の溶液を含浸し固化したのち、人工皮革の質量に対して黒色顔料を含有する高分子弾性体を 15 質量% 以上 50 質量% 以下付与する。高分子弾性体としては、前記したものが好ましく用いられる。なお、高分子弾性体を繊維絡合体に固定する方法としては、高分子弾性体の溶液を繊維絡合体に含浸させた後に、凝固浴中に浸漬させて固定する「湿式凝固する方法」、または、乾燥させて固定する「乾式凝固する方法」などがあり、使用する高分子弾性体の種類により適宜これらの方法を選択することができる。

【 0 0 7 0 】

高分子弾性体としてポリウレタンを付与させる際に用いられる溶媒としては、N, N'-ジメチルホルムアミドやジメチルスルホキシド等が好ましく用いられる。また、ポリウレタンを水中にエマルジョンとして分散させた水分散型ポリウレタン液を用いてもよい。

【 0 0 7 1 】

なお、繊維絡合体への高分子弾性体の付与は、極細繊維発現型繊維から極細繊維を発生させる前に付与してもよいし、極細繊維発現型繊維から極細繊維を発生させる後に付与してもよい。

【 0 0 7 2 】

< 工程 4 >

前記工程 3 を終えて、高分子弾性体が付与されてなるシート状物は、製造効率を向上させる観点から、厚み方向に半裁して 2 枚のシート状物となるようにすることも好ましい態様である。

【 0 0 7 3 】

さらに、前記の高分子弾性体が付与されてなるシート状物あるいは半裁された高分子弾性体が付与されてなるシート状物の表面に、起毛処理を施すことができる。起毛処理は、サンドペーパーやロールサンダーなどを用いて、研削する方法などにより施すことができる。起毛処理は、シート状物の片側表面のみに施しても、両面に施すこともできる。

【 0 0 7 4 】

起毛処理を施す場合には、起毛処理の前にシリコンエマルジョンなどの滑剤をシート状物の表面へ付与することができる。また、起毛処理の前に帯電防止剤を付与することで、研削によってシート状物から発生した研削粉がサンドペーパー上に堆積しにくくなる。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 5 】

上記のシート状物は、黒色顔料の色彩と同色の染料にて染色処理を施すことが好ましい。この染色処理としては、例えば、ジッガー染色機や液流染色機を用いた液流染色処理、連続染色機を用いたサーモゾル染色処理等の浸染処理、あるいはローラー捺染、スクリーン捺染、インクジェット方式捺染、昇華捺染および真空昇華捺染等による立毛面への捺染処理等を用いることができる。中でも、柔軟な風合いが得られること等から、品質や品位面から液流染色機を用いることが好ましい。また、必要に応じて、染色後に各種の樹脂仕上げ加工を施すことができる。

【 0 0 7 6 】

上記のシート状物には、必要に応じてその表面に意匠性を施すことができる。例えば、パーフォレーション等の穴開け加工、エンボス加工、レーザー加工、ピンソニック加工、およびプリント加工等の後加工処理を施すことができる。

10

【 0 0 7 7 】

以上に例示された製造方法によって得られる本発明の人工皮革は、淡色から濃色までの染色カラーにおいて均一な表面色相かつ柔軟な風合いを有し、さらに優れた耐久性を併せ持つことから、家具、椅子および車両内装材から衣料用途まで幅広く用いることができるが、特にその優れた耐光堅牢度から車両内装材に好適に用いられる。

【実施例】

【 0 0 7 8 】

次に、実施例を用いて本発明の人工皮革についてさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。次に、実施例で用いた評価法とその測定条件について説明する。ただし、各物性の測定において、特段の記載がないものは、前記の方法に基づいて測定を行ったものである。また、以降「実施例6」と記載されている箇所は、表1の中も含め、それぞれ「参考例1」と読み替えることとする。

20

【 0 0 7 9 】

[測定方法および評価用加工方法]

A . 顔料の粒子径の算術平均 :

極細繊維の長手方向に垂直な面の断面方向の超薄切片は、Sorvall社製ウルトラミクロトーム「MT6000型」を用いて作製した。得られた切片は、透過型電子顕微鏡(日立ハイテクノロジーズ製「H7700型」)を用いて観察した。次いで顔料の粒子径については、画像解析ソフト(三谷商事製「WinROOF」)を用いて測定した。

30

【 0 0 8 0 】

B . 占有率のバラツキ :

繊維絡合体の表面画像は、キーエンス社製デジタルマイクロスコープ「VHX-950F」を用いて撮像した。次いで撮像した表面画像の二値化処理については、画像解析ソフト「ImageJ」を使用した。

【 0 0 8 1 】

C . 黒色顔料の含有率 :

極細繊維A、および、高分子弾性体に含まれる黒色顔料の割合は、SHIMADZU社製発生ガス分析装置「GCMS-QP2010」を用いて測定した。

40

【 0 0 8 2 】

D . 繊維絡合体および人工皮革の明度 (L^* 値) :

分光測色系を用いて前記したJIS Z 8781-4:2013「測色-第4部: CIE 1976 $L^* a^* b^*$ 色空間」の3.3で規定される L^* 値を計測した。計測はコニカミノルタ社製色彩色差計「CR-310」によって10回測定し、その平均を繊維絡合体および人工皮革の L^* 値とした。

【 0 0 8 3 】

E . 人工皮革の摩擦堅牢度 :

測定後のサンプルの汚染度合いをJIS L 0805:2005「汚染用グレースケール」に規定の汚染用グレースケールを用いて級判定し、4級以上 ($L^* a^* b^*$ 表色系によ

50

る色差 E^*_{ab} が 4.5 ± 0.3 以下) を合格とした。

【0084】

F. 人工皮革の耐光堅牢度：

照射後サンプルの変退色度合いを JIS L 0804 : 2004 「変退色用グレースケール」に規定の変退色用グレースケールを用いて級判定し、4級以上 ($L^*a^*b^*$ 表色系による色差 E^*_{ab} が 1.7 ± 0.3 以下) を合格とした。

【0085】

G. 人工皮革の耐摩耗性：

摩耗試験器として James H. Heal & Co. 製「Model 406」を、標準摩擦布として同社の「Abrastive CLOTH SM25」を用いて耐摩耗試験を行い、人工皮革の摩耗減量が 10 mg 以下であった人工皮革を合格とした。

10

【0086】

H. 人工皮革の表面の均一性：

健康な成人男性と成人女性各 10 名ずつ、計 20 名を評価者として、目視評価によって、下記のように評価し、最も多かった評価を表面の均一性とした。なお、評価が同数となった場合は、より高い評価をその人工皮革の表面の均一性とすることとした。本発明において良好なレベルは、「A または B」である。

- ・ A : 非常に均一な表面色相である
- ・ B : 均一な表面色相である
- ・ C : ムラの大きい表面色相である
- ・ D : 非常にムラの大きい表面色相である。

20

【0087】

I. 人工皮革の風合い：

健康な成人男性と成人女性各 10 名ずつ、計 20 名を評価者として、官能評価によって、下記のように評価し、最も多かった評価を人工皮革の風合いとした。なお、評価が同数となった場合は、より高い評価をその人工皮革の風合いとすることとした。本発明において良好なレベルは、「A または B」である。

- ・ A : 柔軟で良好な風合いである
- ・ B : わずかに柔軟で良好な風合いである
- ・ C : わずかに強硬で不良な風合いである
- ・ D : 強硬で不良な風合いである。

30

【0088】

[実施例 1]

< 工程 1 >

海島型複合構造を有する、海島複合繊維 A₀ (島部 : 極細繊維 A)、および、海島複合繊維 B₀ (島部 : 極細繊維 B) を、以下の条件で熔融紡糸した。

[海島複合繊維 A₀]

・ 島部 (極細繊維 A) : 以下の成分 (a) と (b) が 95 : 5 の質量比で混合したもの
 (a) 固有粘度 (IV 値) が 0.73 のポリエチレンテレフタレート A
 (b) 上記ポリエチレンテレフタレート A 中に、黒色顔料としてカーボンブラック (粒子径の平均 : 0.20 μm) がマスターバッチの質量対比で 20 質量 % 含有されている、マスターバッチ

40

- ・ 海部 : MFR が 65 g / 10 分のポリスチレン
- ・ 口金 : 島数が 16 島 / ホールの海島型複合口金
- ・ 紡糸温度 : 285
- ・ 島部 / 海部 質量比率 : 80 / 20
- ・ 吐出量 : 1.2 g / (分・ホール)
- ・ 紡糸速度 : 1100 m / 分。

[海島複合繊維 B₀]

・ 島部 (極細繊維 B) : 固有粘度 (IV 値) が 0.73 のポリエチレンテレフタレート A

50

- ・海部： MFRが65g/10分のポリスチレン
- ・口金： 島数が16島/ホールの海島型複合用口金
- ・紡糸温度： 285
- ・島部/海部 質量比率： 80/20
- ・吐出量： 1.2g/(分・ホール)
- ・紡糸速度： 1100m/分。

【0089】

次いで、それぞれの海島複合繊維において、90とした紡糸用油剤液浴中で2.7倍に延伸した。そして、押し込み型捲縮機を用いて捲縮加工処理した後、51mmの長さにカットし、単繊維織度が3.8dtexの海島複合繊維の原綿を得た。この海島複合繊維から得られる極細繊維の平均単繊維直径は4.4μmであった。

上記のようにして得られた原綿を、繊維絡合体における極細繊維Aと極細繊維Bの比率が質量比率で50:50となるよう、ピン状の突起物をもつ回転体を有する混綿機を用いて混綿した。

【0090】

上記のようにして得られた原綿を用いて、カードおよびクロスラッパー工程を経て積層ウェブを形成した。そして、2500本/cm²のパンチ本数でニードルパンチ処理して、目付が540g/m²で、厚みが2.4mmの繊維絡合体を得た。前記繊維絡合体の表面における極細繊維Bの占有率は49%であり、占有率のバラツキは6.2%であった。

【0091】

<工程2>

上記のようにして得られた繊維絡合体を96の熱水で収縮処理させた。その後、濃度が12質量%となるように調製した、鹸化度88%のポリビニルアルコール(PVA)水溶液を熱水で収縮処理させた繊維絡合体に含浸させた。さらにこれをロールで絞り、温度120の熱風で10分間PVAをマイグレーションさせながら乾燥させ、シート基体の質量に対するPVA質量が25質量%となるようにしたPVA付シートを得た。このようにして得られたPVA付シートをトリクロロエチレンに浸漬させて、マンダによる搾液と圧縮を10回行った。これによって、海部の溶解除去とPVA付シートの圧縮処理を行い、PVAが付与された極細繊維束が絡合してなるPVA付シートを得た。

【0092】

<工程3>

上記のようにして得られたPVA付シートに、黒色顔料としてカーボンブラックを含むポリウレタンを主成分とする固形分の濃度が13%となるように調製した、ポリウレタンのDMF(ジメチルホルムアミド)溶液を浸漬させた。その後、ポリウレタンのDMF溶液に浸漬させた脱海PVA付シートをロールで絞った。次いで、このシートを濃度30質量%のDMF水溶液中に浸漬させ、ポリウレタンを凝固させた。その後、PVAおよびDMFを熱水で除去し、110の温度の熱風で10分間乾燥させた。これによって、厚みが1.8mmで、繊維絡合体の質量に対するポリウレタン質量が30質量%、ポリウレタンに含まれるカーボンブラックの含有量が0.1質量%となるようにしたポリウレタン付シートを得た。

【0093】

<工程4>

上記のようにして得られたポリウレタン付シートを厚みがそれぞれ1/2ずつとなるように半裁した。続いて、サンドペーパー番手180番のエンドレスサンドペーパーで半裁面の反対側の面の表層部を0.3mm研削して表面の立毛長が300μmとなるように起毛処理を行い、厚み0.6mmの立毛シートを得た。

【0094】

上記のようにして得られた立毛シートを、液流染色機を用いて染色した。このとき、120で分散染料を用い、染色後の人工皮革のL*値が26.5、a*値が1.4、b*値が1.0の茶色となるように調整したレサイブを用いた。その後、100で7分間、

10

20

30

40

50

乾燥処理を行って、極細繊維の平均単繊維直径が $4.4 \mu\text{m}$ で、目付が $220 \text{g}/\text{m}^2$ 、厚みが 0.7mm の人工皮革を得た。得られた人工皮革は、優れた摩擦堅牢性および耐光堅牢度を有し、耐摩耗性を併せ持っていた。また、人工皮革の表面は均一な色相であり、かつ良好な風合いを有していた。結果を表 1 に示す。

【0095】

[実施例 2]

高分子弾性体に含まれるカーボンブラックの含有量が 1.5 質量% である以外は実施例 1 と同様にして、人工皮革を得た。得られた人工皮革は、優れた摩擦堅牢性および耐光堅牢度を有し、耐摩耗性を併せ持っていた。また、人工皮革の表面は均一な色相であり、かつ良好な風合いを有していた。結果を表 1 に示す。

10

【0096】

[実施例 3、4]

繊維絡合体における極細繊維 A と極細繊維 B の比率が質量比率で $20:80$ 、 $80:20$ である以外は実施例 1 と同様にして、人工皮革を得た。得られた人工皮革は、優れた摩擦堅牢性および耐光堅牢度を有し、耐摩耗性を併せ持っていた。また、人工皮革の表面は均一な色相であり、かつ良好な風合いを有していた。結果を表 1 に示す。

【0097】

[実施例 5]

高分子弾性体に含まれるカーボンブラックの含有量が 3.0 質量% である以外は実施例 1 と同様にして、人工皮革を得た。得られた人工皮革は、摩擦堅牢性がわずかに劣るものの優れた耐光堅牢度を有し、耐摩耗性を併せ持っていた。また、人工皮革の表面は均一な色相であり、かつ良好な風合いを有していた。結果を表 1 に示す。

20

【0098】

[実施例 6]

極細繊維 A に含まれるカーボンブラックの含有量が 3.0 質量% である以外は実施例 1 と同様にして、人工皮革を得た。得られた人工皮革は、耐摩耗性がわずかに劣るものの優れた摩擦堅牢度および耐光堅牢性を有していた。また、人工皮革の表面は均一な色相であり、かつ良好な風合いを有していた。結果を表 1 に示す。

【0099】

[実施例 7]

極細繊維 A に含まれる黒色顔料がチタンブラックである以外は実施例 1 と同様にして、人工皮革を得た。得られた人工皮革は、耐摩耗性がわずかに劣るものの優れた摩擦堅牢度および耐光堅牢性を有していた。また、人工皮革の表面は均一な色相であり、かつ良好な風合いを有していた。結果を表 1 に示す。

30

【0100】

[実施例 8]

高分子弾性体に含まれる黒色顔料がチタンブラックである以外は実施例 1 と同様にして、人工皮革を得た。得られた人工皮革は、摩擦堅牢性がわずかに劣るものの優れた耐光堅牢度を有し、耐摩耗性を併せ持っていた。また、人工皮革の表面は均一な色相であり、かつ良好な風合いを有していた。結果を表 1 に示す。

40

【0101】

【表 1】

【表 1】

		実施例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
極細繊維 A	成分	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET
	繊維径 (μm)	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4
	黒色顔料の有無	有	有	有	有	有	有	有	有
	黒色顔料の含有量 (質量%)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	3.0	1.0	1.0
	黒色顔料の種類	カーボンブラック	カーボンブラック	カーボンブラック	カーボンブラック	カーボンブラック	カーボンブラック	チタンブラック	カーボンブラック
極細繊維 B	成分	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET
	繊維系 (μm)	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4
	黒色顔料の有無	無	無	無	無	無	無	無	無
繊維絡合体	極細繊維 A の含有率 (質量%)	50	50	20	80	50	50	50	50
	極細繊維 B の占有率 (%)	49	48	80	19	50	49	50	48
	占有率バラツキ (%)	6.2	5.0	5.8	5.2	5.5	6.1	6.5	5.9
高分子弾性体	高分子弾性体付量 (質量%)	30	30	30	30	30	30	30	30
	黒色顔料の含有量 (質量%)	0.1	1.5	0.1	0.1	3.0	0.1	0.1	0.1
	黒色顔料の種類	カーボンブラック	カーボンブラック	カーボンブラック	カーボンブラック	カーボンブラック	カーボンブラック	カーボンブラック	チタンブラック
人工皮革	人工皮革の L* 値	26.5	26.5	26.5	26.5	26.5	26.5	26.5	26.5
	人工皮革の摩擦堅牢度 (級)	4.5	4.5	4.5	4.5	4	4.5	4.5	4
	人工皮革の耐光堅牢度 (級)	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
	人工皮革の耐摩耗性 (mg)	4.4	5.1	4.9	4.6	5.0	7.1	6.8	5.2
	人工皮革の表面の均一性	A	A	A	A	A	A	A	A
	人工皮革の風合い	A	A	A	A	A	A	B	B

10

20

30

【0102】

[比較例 1]

繊維絡合体における極細繊維 A と極細繊維 B の比率が質量比率で 0 : 100、すなわち、繊維絡合体が極細繊維 B のみから構成される以外は実施例 1 と同様にして、人工皮革を得た。得られた人工皮革は、実施例 1 対比で摩擦堅牢度および耐光堅牢度に劣るものであった。結果を表 2 に示す。

40

【0103】

[比較例 2]

繊維絡合体の表面における極細繊維 B の占有率のバラツキが 15.0% である以外は実施例 1 と同様にして、人工皮革を得た。得られた人工皮革は、実施例 1 対比で表面の色相バラツキが大きく表面色相の均一性に劣るものであった。結果を表 2 に示す。

【0104】

50

[比較例 3]

実施例 1 に記載の単繊維織度が 3 . 8 d t e x の海島複合繊維を長さ 5 m m に切断したのちトリクロロエチレンに浸漬させて、単繊維織度 4 . 4 μ m の極細繊維 A および極細繊維 B を製造し、極細繊維 A と極細繊維 B の比率が質量比率で 5 0 : 5 0 になるように水中で分散させ抄造法により目付 1 0 0 g / m² の抄造シートを製造し表面繊維層として用いた。同様の方法にて目付 5 0 g / m² の抄造シートを製造し裏面繊維層として用いた。表面繊維層と裏面繊維層の中間にポリエステル樹脂からなる織物をスクリムとして挿入し、3 層構造のシートとした。次いで、高速水流の噴射により繊維絡合体を得た。この繊維絡合体の表層をサンドペーパーでバフingし起毛した繊維絡合体を得た。次いで、黒色顔料を含有する高弾性体を起毛処理した繊維絡合体に付与することで人工皮革を得た。なお、人工皮革に占める高弾性体の質量比は 1 0 質量%であった。得られた人工皮革は、実施例 1 対比で風合いに劣るものであった。結果を表 2 に示す。

10

【 0 1 0 5 】

20

30

40

50

【表 2】

【表 2】

		比較例		
		1	2	3
極細繊維 A	成分	PET	PET	PET
	繊維径 (μm)	4.4	4.4	4.4
	黒色顔料の有無	有	有	有
	黒色顔料の含有量 (質量%)	1.0	1.0	1.0
	黒色顔料の種類	カーボンブラック	カーボンブラック	カーボンブラック
極細繊維 B	成分	PET	PET	PET
	繊維系 (μm)	4.4	4.4	4.4
	黒色顔料の有無	無	無	無
繊維絡合体	極細繊維 A の含有率 (質量%)	0	50	50
	極細繊維 B の占有率 (%)	100	50	49
	占有率バラツキ (%)	0.1	15.0	5.0
高分子弾性体	高分子弾性体付量 (質量%)	30	30	10
	黒色顔料の含有量 (質量%)	0.1	0.1	0.1
	黒色顔料の種類	カーボンブラック	カーボンブラック	カーボンブラック
人工皮革	人工皮革の L* 値	26.5	26.5	26.5
	人工皮革の摩擦堅牢度 (級)	3	4.5	4.5
	人工皮革の耐光堅牢度 (級)	3	4.5	4.5
	人工皮革の耐摩耗性 (mg)	4.5	5.0	6.1
	人工皮革の表面の均一性	A	D	A
	人工皮革の風合い	A	A	C

10

20

30

【0106】

表 1 の実施例 1 ~ 8 に示すように、極細繊維 A と極細繊維 B とを混綿することで、淡色から濃色までの範囲において均一な表面色相を有し、また、得られる人工皮革は優れた摩擦堅牢度および耐光堅牢度を有し、耐摩耗性を併せ持つものとなる。

【0107】

一方、比較例 1 に示すように、人工皮革に含まれる繊維絡合体が極細繊維 B のみから構成される場合、染料使用量が多いため汚染しやすく、また光照射により染料が劣化することで極細繊維の色相が著しく変化するため、得られる人工皮革は摩擦堅牢度および耐光堅牢度に劣るものとなる。

【0108】

また、比較例 2 に示すように、繊維絡合体の表面における極細繊維 B の占有率のバラツ

40

50

キが大きい場合、表面の色相バラツキが大きくなるため、得られる人工皮革は表面色相の均一性に劣るものとなる。

【 0 1 0 9 】

また、比較例 3 に示すように、人工皮革の質量に対する高分子弾性体の割合が少ない場合、繊維間の高分子弾性体による結合が弱く、また柔軟性が低いため、得られる人工皮革は耐摩耗性および風合いに劣るものとなる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

審査官 長谷川 大輔

- (56)参考文献 特開2003-306876(JP,A)
特表2011-523985(JP,A)
特開2016-191160(JP,A)
特開2004-360123(JP,A)
特表2019-511644(JP,A)
特開2004-143654(JP,A)
特開2003-171883(JP,A)
特開2002-146624(JP,A)
特開2018-178297(JP,A)

- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

D04H1/00-18/04
D06M10/00-16/00
19/00-23/18
D06N1/00-7/06