(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
2005 年1 月27 日 (27.01.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/007960 A1

(51) 国際特許分類[7]: D04H 1/42

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/009626

(22) 国際出願日: 2004 年7 月7 日 (07.07.2004)

(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2003-198962 2003 年7 月18 日 (18.07.2003) JP
特願 2003-417656
2003 年12 月16 日 (16.12.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町２丁目２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): 堀口 智之 (HORIGUCHI, Tomoyuki) [JP/JP]; 〒5200842 滋賀県大津市園山２丁目１５番Ｂ３−３２ Shiga (JP). 横井 京子 (YOKOI, Kyoko) [JP/JP]; 〒5291171 滋賀県犬上郡豊郷町安食西２３４ Shiga (JP). 梶原 健太郎 (KAJIWARA, Kentaro) [JP/JP]; 〒5200842 滋賀県大津市園山２丁目５番Ａ１１−２２ Shiga (JP).

(74) 代理人: 岩見 知典 (IWAMI, Tomonori); 〒5208558 滋賀県大津市園山１丁目１番１号 東レ株式会社知的財産部内 Shiga (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, HU, IE, IT, LU, MC, NL, 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:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: MICRO STAPLE FIBER NONWOVEN FABRIC AND LEATHER-LIKE ARTICLE IN SHEET FORM, AND METHOD FOR THEIR PRODUCTION

(54) 発明の名称: 極細短繊維不織布および皮革様シート状物ならびにそれらの製造方法

(57) Abstract: A micro staple fiber nonwoven fabric, characterized in that it comprises staple fibers having a single fiber fineness of 0.0001 to 0.5 dtex and a fiber length of 10 cm or less, has a weight of 100 to 550 g/m^2, and has an apparent density of fiber of 0.280 to 0.700 g/cm^3, a tensile strength of 70 N/cm or more and a tear strength of 3 to 50 N. The micro staple fiber nonwoven fabric is suitable for use in a leather-like sheet and, and can be used for providing a leather-like sheet excellent in the sense of fullfilment.

(57) 要約: 皮革様シートに好適な極細短繊維不織布および充実感に優れた皮革様シート状物を提供する。単繊維繊度０．０００１～０．５デシテックス、繊維長が１０ｃｍ以下の短繊維を含み、目付が１００～５５０ｇ／ｍ^2、繊維見掛け密度が０．２８０～０．７００ｇ／ｃｍ^3、引張強力が７０Ｎ／ｃｍ以上、引き裂き強力が３～５０Ｎであることを特徴とする極細短繊維不織布である。

WO 2005/007960 A1

明 細 書

極細短繊維不織布および皮革様シート状物ならびにそれらの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、特に皮革様シート状物の基布に好適な極細短繊維不織布、およびその製造方法に関し、より詳細には皮革様シート状物におけるポリウレタン付与量を低減できる、強度物性に優れた極細短繊維不織布に関する。

[0002] さらに、本発明は、靴、家具、衣料等に用いることができる充実感に優れた皮革様シート状物およびその製造方法に関する。より詳細には、主として繊維素材からなり、十分な風合い、物性を有する皮革様シート状物およびその製造方法に関する。

背景技術

[0003] 極細繊維と高分子弾性体からなる皮革様シート状物は、天然皮革にない優れた特徴を有しており、種々の用途に広く使用されている。かかる皮革様シート状物を製造するにあたっては、繊維シート状物にポリウレタン等の高分子弾性体溶液を含浸せしめた後、その繊維シート状物を水または有機溶剤水溶液中に浸漬して高分子弾性体を湿式凝固せしめる方法が一般的に採用されている。

[0004] しかし、強度、寸法安定性等を得るために多量のポリウレタンが使用されていることから、ポリウレタンの原料コストや製造プロセスの煩雑化等によって、皮革様シート状物は高価なものになっている。また高分子弾性体が多くなるとゴムライクな風合いになりやすく、天然皮革に似た充実感を得ることが困難になる。さらには、かかるポリウレタンを含浸するために、N, N'ージメチルホルムアミド等の水混和性有機溶剤が一般に用いられているが、これらの有機溶剤は一般に作業環境の点から好ましくない。

[0005] また、近年は環境や資源の保護等の目的でリサイクル性が重視されており、そのため例えばポリエステルの分解回収方法(例えば、特許文献1)やポリウレタンの分解方法(例えば、特許文献2)が検討されている。しかし、これらの方法はいずれも主として単一成分のものに適用され、上記のような繊維とポリウレタン等の高分子弾性体が不離一体化した複合素材においては、その分解方法が異なるため適用することが困難である。そこで、それぞれの成分に分離する必要があるが、一般に非常にコストがか

かり、また完全に分離することも困難である。

[0006] さらに、ポリウレタン等はNOxガス等による黄変も指摘されており、白色のスエード調シート状物を得ることが困難である。

[0007] 従って、ポリウレタン等の高分子弾性体を低減させた、若しくは実質的に含まない皮革様シート状物が望まれている。

[0008] そこで、これらの課題を解決するためには、不織布自体の強度を向上させることが有効な手段となる。不織布自体の強度を向上させる手段としては、これまでにも幾つか検討されてきた。例えばセルロース等の自己接着性繊維を用いて自己接着繊維束を形成し、次いでニードルパンチなどの手段でシート化した後、高速の流体流をそのシートに噴射させることにより、繊維束同士、繊維束と単繊維および単繊維同士を交絡させ、繊維束と単繊維からなる皮革様シート状物用の不織布が開示されている(例えば、特許文献3)。しかし、かかる方法で繊維束を接着すると、染色した場合には色むらが発生したり、表面品位や風合いが低下したりするなどの問題がある。また、高速流体流によって自己接着している極細繊維の相当部分を剥がして絡合させるため、処理ムラによって剥がれ具合にムラが生じ、その制御が困難であるといった問題もある。

[0009] 一方、ニードルパンチを行った後、高速流体流処理を行う方法によって、絡合を向上させる方法が種々提案されている(例えば、特許文献4、5)。この方法は高速流体流処理の交絡効率を高める手段として有用である。しかし、本発明者らの知見によると、単にニードルパンチと高速流体流処理を組み合わせても、満足する物性や品位等を維持しつつ、ポリウレタンの付与量を低下させることができる程の不織布を得ることが困難であることが判った。

[0010] また、上記とは別手段で、低モジュラスのポリエステル繊維と加熱収縮性のポリエステル繊維を用いてニードルパンチを行い、次いで加熱処理および熱プレス処理を行うことで、ポリウレタンの含浸なしでも十分な性能を有する皮革様シート状物用基材が得られることが開示されている(例えば、特許文献6)。しかし、本発明者らの知見によると、このようにして得られた不織布を、例えば液流染色機などで染色した場合、揉み作用等によってやぶれが多発することが判った。

特許文献1:WO01／30729号公報

特許文献2:特開平2001−348457号公報

特許文献3:特開昭52−12902号公報

特許文献4:特公平1−18178号公報

特許文献5:特開平5−78986号公報

特許文献6:特公平7−62301号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明は、特に皮革様シート状物用基材として有用な、十分な強力を有する極細短繊維不織布、およびその製造方法を提供することである。またさらには、ポリウレタン等の高分子弾性体を実質的に含まないでも、十分な品位、風合い、物性を有することができ、またリサイクル性、耐黄変性等に優れる皮革様シート状物およびその製造方法を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明は、上記課題を解決するため、以下の構成を有する。すなわち本発明の極細短繊維不織布は、単繊維繊度0．0001ー0．5デシテックス、繊維長が10cm以下の短繊維を含み、目付が100ー550g／m^2、繊維見掛け密度が0．280ー0．700g／cm^3、引張強力が70N／cm以上、引き裂き強力が3ー50Nであることを特徴とするものである。

[0013] また本発明の極細短繊維不織布の製造方法は、0．0001ー0．5デシテックスの極細繊維が発生可能な1ー10デシテックスの複合短繊維を用いてニードルパンチ法により複合短繊維不織布を製造し、次いで少なくとも10MPaの圧力で高速流体流処理を行うことを特徴とするものである。

[0014] さらに、本発明の皮革様シート状物の一態様は、不織布で構成され、かつ実質的に非弾性ポリマーの繊維素材からなることを特徴とするものである。

[0015] また、本発明の皮革様シート状物の他の態様は、繊維繊度0．0001ー0．5デシテックス、繊維長10cm以下、目付が100ー550g／m^2、繊維見掛け密度が0．230ー0．700g／cm^3である染色されてなる極細短繊維不織布を含み、引き裂き強力が3

ー50Nであり、かつ下式を満足することを特徴とするものである。

[0016] 引張強力(N／cm)≧0．45×目付(g／m^2)−40

そして、本発明の皮革様シート状物の製造方法の一態様は、単繊維繊度0．0001ー0．5デシテックス、繊維長が10cm以下の短繊維を含み、目付が100ー550g／m^2、繊維見掛け密度が0．280ー0．700g／cm^3、引張強力が70N／cm以上、引き裂き強力が3ー50Nである極細短繊維不織布を染色することを特徴とするものである。

[0017] また、本発明の皮革様シート状物の製造方法の他の態様は、0．0001ー0．5デシテックスの極細繊維が発生可能な複合短繊維をニードルパンチにより絡合させた後に、極細繊維を発生させて極細短繊維不織布とし、次いで少なくとも10MPaの圧力で高速流体処理を行って再度絡合させ、その後に染色することを特徴とするものである。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、特に皮革様シート状物の基布に好適な、強度物性に優れた極細短繊維不織布を提供することが出来る。また、ポリウレタン付与量を大きく低減でき、又は全く使用することなく高品位な皮革様シート状物を提供できる。

[0019] さらに、本発明によれば、靴、家具、衣料等に用いることができる充実感に優れた皮革様シート状物を得ることが出来る。

発明を実施するための最良の形態

[0020] 本発明の極細短繊維不織布は、単繊維繊度が0．0001ー0．5デシテックスであるものを含んでなるものである。単繊維繊度は、好ましくは0．001ー0．3デシテックス、より好ましくは0．005ー0．15デシテックスである。0．0001デシテックス未満であると、強度が低下するため好ましくない。また0．5デシテックスを越えると、風合いが堅くなり、また、絡合が不十分になって表面品位が低下する等の問題も発生するため好ましくない。また、本発明の効果を損なわない範囲で、上記の範囲を越える繊度の繊維が含まれていても良い。

[0021] 単繊維繊度が上述の範囲にある、いわゆる極細繊維の製造方法は特に限定されず、例えば直接極細繊維を紡糸する方法、通常繊度の繊維であって極細繊維を発

生することができる繊維（極細繊維発生型繊維）を紡糸し、次いで極細繊維を発生させる方法がある。そして極細繊維発生型繊維を用いる方法としては、例えば海島型複合繊維を紡糸してから海成分を除去する方法、分割型複合繊維を紡糸してから分割して極細化する方法等の手段で製造することができる。これらの中で、本発明においては極細繊維を容易に安定して得ることが出来る点で、海島型複合繊維または分割型複合繊維によって製造することが好ましく、さらには皮革様シート状物とした場合、同種の染料で染色できる同種ポリマーからなる極細繊維を容易に得ることが出来る点で、海島型複合繊維によって製造することがより好ましい。

[0022] 本発明でいう海島型複合繊維とは、2成分以上の成分を任意の段階で複合、混合して海島状態とした繊維をいい、この繊維を得る方法としては、特に限定されず、例えば（1）2成分以上のポリマーをチップ状態でブレンドして紡糸する方法、（2）予め2成分以上のポリマーを混練してチップ化した後、紡糸する方法、（3）溶融状態の2成分以上のポリマーを紡糸機のパック内で静止混練器等で混合する方法、（4）特公昭44－18369号公報、特開昭54－116417号公報等の口金を用いて製造する方法、等が挙げられる。本発明においてはいずれの方法でも良好に製造することが出来るが、ポリマーの選択が容易である点で上記（4）の方法が好ましく採用される。

[0023] かかる（4）の方法において、海島型複合繊維および海成分を除去して得られる島繊維の断面形状は特に限定されず、例えば丸、多角、Y、H、X、W、C、π型等が挙げられる。また用いるポリマー種の数も特に限定されるものではないが、紡糸安定性や染色性を考慮すると2ー3成分であることが好ましく、特に海1成分、島1成分の2成分で構成されることが好ましい。またこのときの成分比は、島繊維の海島型複合繊維に対する重量比で0．30ー0．99であることが好ましく、0．40ー0．97がより好ましく、0．50ー0．80がさらに好ましい。0．30未満であると、海成分の除去率が多くなるためコスト的に好ましくない。また0．99を越えると、島成分同士の合流が生じやすくなり、紡糸安定性の点で好ましくない。

[0024] また用いるポリマーは特に限定されるものではなく、例えば島成分としてポリエステル、ポリアミド、ポリプロピレン、ポリエチレン等適宜用途に応じて使用することができるが、染色性や強度の点で、ポリエステル、ポリアミドであることが好ましい。

[0025] 本発明に用いることのできるポリエステルとしては、ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体及びジオールまたはそのエステル形成性誘導体から合成されるポリマーであって、複合繊維として用いることが可能なものであれば特に限定されるものではない。具体的には、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、ポリシクロヘキシ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ート、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。本発明は、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。

[0026] 本発明に用いることのできるポリアミドとしては、たとえばナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン12、等のアミド結合を有するポリマーを挙げることができる。

[0027] 海島型複合繊維の海成分として用いるポリマーは、島成分を構成するポリマーよりも溶解性、分解性の高い化学的性質を有するものであれば特に限定されるものではない。島成分を構成するポリマーの選択にもよるが、例えばポリエチレンやポリスチレン等のポリオレフィン、5−ナトリウムスルホイソフタル酸、ポリエチレングリコール、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ビスフェノールA化合物、イソフタル酸、アジピン酸、ドデカジオン酸、シクロヘキシルカルボン酸等を共重合したポリエステル等を用いることができる。紡糸安定性の点ではポリスチレンが好ましいが、有機溶剤を使用せずに容易に除去できる点でスルホン基を有する共重合ポリエステルが好ましい。かかる共重合比率としては、処理速度、安定性の点から5モル%以上、重合や紡糸、延伸のしやすさから20モル%以下であることが好ましい。本発明において好ましい組み合わせとしては、島成分にポリエステルまたはポリアミド、あるいはその両者を用い、海成分にポリスチレン又はスルホン基を有する共重合ポリエステルである。

[0028] これらのポリマーには、隠蔽性を向上させるためにポリマー中に酸化チタン粒子等の無機粒子を添加してもよいし、その他、潤滑剤、顔料、熱安定剤、紫外線吸収剤、導電剤、蓄熱材、抗菌剤等、種々目的に応じて添加することもできる。

[0029] また海島型複合繊維を得る方法については、特に限定されず、例えば上記(4)の方法に示した口金を用いて未延伸糸を引き取った後、湿熱または乾熱、あるいはそ

の両者によって1ー3段延伸することによって得ることが出来る。

[0030] 本発明における不織布の種類としては、品位や風合いが優れる点で短繊維不織布であることが必要である。そのため、上述の繊維は適当な長さにカットする必要があり、生産性や得られるものの風合いを考慮して10cm以下とする。好ましくは7cm以下である。10cmを越える繊維長のものも、本発明の効果を損なわない限り含まれていても良い。また下限は特に限定されずに不織布の製造方法によって適宜設定できるが、0．1cm未満であると脱落が多くなり、強度や耐摩耗性等の特性が低下する傾向があるため、0．1cm以上とすることが好ましい。そして、これらの短繊維は、充実感や強度の点から絡合していることが好ましい。なお、本発明の極細短繊維不織布は、これから得られる皮革様シート状物における強度等の物性、品位等を考慮すると、各短繊維の繊維長が均一でない方が好ましい。すなわち0．1ー10cmの繊維長の範囲内において、短い繊維と長い繊維が混在することが好ましい。例えば0．1ー1cm、好ましくは0．1ー0．5cmの短い繊維と、1ー10cm、好ましくは2ー7cmの長い繊維が混在する不織布を例示することができる。このような不織布においては、例えば短い繊維長の繊維が表面品位の向上や緻密化等のために寄与し、長い繊維長の繊維が高い物性を得ることに寄与する等の役割を担う。

[0031] このように繊維長の異なる繊維を混合させる方法は特に限定されず、島繊維長が異なる海島型複合繊維を使用する方法、種々の繊維長を有する短繊維を混合する方法、不織布としてから繊維長に変化を与える方法、等が挙げられる。本発明においては、特に容易に繊維長が混合された不織布を得ることができる点、後述する2種の絡合手段に適した繊維長をそれぞれの段階で発生させることが出来るという点で、不織布としてから繊維長に変化を与える方法が好ましく採用される。例えば、不織布の厚み方向に対して垂直に2枚以上にスプリットする方法（スプリット処理）によって、スプリット処理前には単一繊維長であっても、スプリット処理後には種々の繊維長からなる不織布を容易に製造することができる。ここでいうスプリット処理とは、一般の天然皮革における分割工程に類似した処理であり、例えば室田製作所（株）の漉割機等によって行うものである。

[0032] なお、分割型複合繊維を用いる場合は、主に口金内で2成分以上を複合し、上述

の海島型複合繊維の製造方法に準じて行うことができる。

[0033] 本発明の極細短繊維不織布を製造する方法として好ましく採用されるのは、ニードルパンチ法と高速流体流処理を組み合わる方法であるが、ニードルパンチを行う時点では繊維長が1ー10cm、好ましくは3ー7cmの繊維長である不織布とし、次いで厚み方向に垂直に2枚以上にスプリット処理することで、短い繊維を発生させ、高速流体流処理を行うことで、物性に優れ、緻密な表面感を有する極細短繊維不織布を容易に得ることができる。

[0034] 短繊維を不織布化する方法としては、ウェブをカードやクロスラッパー、ランダムウエバーを用いて得る乾式法や、抄紙法等による湿式法を採用することができるが、本発明では、ニードルパンチ法と高速流体流処理の2種の絡合方法を容易に組み合わせることができる乾式法が好ましい。絡合処理の際に、適度な伸び又は伸び止まりを付与するため、または得られる不織布の強度等の物性を向上させるために他の繊物、編物、不織布と一体化させることもできる。

[0035] 次に、本発明の極細短繊維不織布は、目付が100ー550g／m^2である。目付は、120ー450g／m^2であることが好ましく、140ー350g／m^2であることがより好ましい。100g／m^2未満であると、不織布構造体のみでは物性が低下し、繊物および／または編み物を積層している場合は、表面に繊物および／または編み物の外観が見えやすくなり、品位が低下するため好ましくない。また550g／m^2を越える場合は、耐摩耗性が低下する傾向があるため好ましくない。また、繊維見掛け密度が0．280ー0．700g／cm^3である。繊維見掛け密度は、0．300ー0．600g／cm^3であることが好ましく、0．330ー0．500g／cm^3であることがさらに好ましい。0．280g／cm^3未満であると、染色を行った場合に破れやももけ等が発生したり、十分な強度や耐摩耗性を得ることが困難になる。0．700g／cm^3を越えると、ペーパーライクな風合いとなり、好ましくない。

[0036] なお、繊維見掛け密度は、JIS L1096 8．4．2(1999)によって目付を測定し、次いでその厚みを測定して、それから得られる繊維見掛け密度の平均値をもって繊維見掛け密度とした。なお、厚みの測定には、ダイヤルシックネスゲージ((株)尾崎製作所製、商品名“ピーコックH”)を用い、サンプルを10点測定して、その平均値を

用いた。本発明における繊維見掛け密度とは、繊維素材の見掛け密度を言う。従って、例えば繊維素材以外の樹脂が含浸されている不織布構造体の場合は、その樹脂を除いた繊維素材の見掛け密度を示す。

[0037] また、本発明の極細短繊維不織布は、タテおよびヨコ方向のいずれの引張強力も70N／cm以上である。タテおよびヨコ方向のいずれの引張強力も80N／cm以上であることが好ましい。タテまたはヨコ方向いずれかの引張強力が70N／cm未満であると、例えば皮革様シート状物とする場合、次の高次加工工程における工程通過性が悪くなり、破れや寸法変化等が発生する傾向があるため好ましくない。また、皮革様シート状物とする場合に、十分な物性を得るために多量のポリウレタンを付与する必要があるなどの問題もある。なお、上限は特に限定されるものではないが、通常200N／cm以下となる。引張強力はJIS L 1096 8.12.1(1999)により、幅5cm、長さ20cmのサンプルを採取し、つかみ間隔10cmで定速伸長型引張試験器にて、引張速度10cm／分にて伸長させて求めた。得られた値から幅1cm当たりの荷重を引張強力(単位;N／cm)とした。これらの強度を得るためには、用いる繊維の強度が2cN／デシテックス以上であることが好ましい。

[0038] さらに、本発明の極細短繊維不織布は、タテおよびヨコ方向のいずれの引き裂き強力も3ー50Nである。タテおよびヨコ方向のいずれの引き裂き強力も5ー30Nであることが好ましい。タテまたはヨコ方向いずれかの引き裂き強力が3N未満であると、工程通過性が低下し、安定した生産が困難になる。逆に、タテまたはヨコ方向いずれかの引き裂き強力が50Nを越えると、一般に柔軟化しすぎる傾向があり、風合いとのバランスが取りにくくなるため好ましくない。なお、引き裂き強力はJIS L 1096 8.15.1(1999)D法(ペンジュラム法)に基づいて測定した。

[0039] これらの引き裂き強力を得るためには、繊維見掛け密度を適正な範囲に調整することで達成でき、一般に高密度化すると強力は低下する傾向がある。

[0040] 本発明の極細短繊維不織布は、さらに用途に応じて行われる後工程においてシートの変形や破れを防ぐために、タテ方向の10%モジュラスが8N／cm以上であることが好ましく、10N／cmであることがより好ましい。なお、上限は特に限定されないが、50N／cmを越えると、風合いが硬化し、作業性が低下するので好ましくない。上述

の製造方法で製造する場合は、ニードルパンチ処理や高速流体流処理を十分に行うことで、10%モジュラスの値を向上させることができる。また織物および／または編み物等を積層させることによっても増加させることができる。

[0041] また、これらの値は、当然染色処理や揉み処理を施すことによって低下するが、これらの処理を行う前の極細短繊維不織布の段階で、本発明の範囲にあることで、より良好な工程通過性と、良好な品位の皮革様シート状物を得ることが容易に可能となる。

[0042] なお、10%モジュラスは、引張強力の測定方法と同様にして行い、10%伸長時の強力をその値とした。

[0043] このようにして得られる本発明の極細短繊維不織布は、繊維素材のみからなる場合であっても強固な絡合によって、例えば液流染色機のような強い揉み作用においても破れ等が発生しにくいため、良好な工程通過性を有する。従って本発明の極細繊維不織布は好適には皮革様シート状物用基布として使用することができる。例えば本発明の極細短繊維不織布を用いれば、ポリウレタン等の高分子弾性体を用いないか、又は従来より少量の使用で、充実感のある皮革様シート状物を得ることが可能となる。例えば、好適には繊維素材に対し、10重量%以下の高分子弾性体を付与することで、充実感のある皮革様シート状物を製造することが可能となる。また、特に、実質的に高分子弾性体を含まない構造であっても、充実感のある良好な風合い、物性、品位の皮革様シート状物を製造することも可能である。従って、目的の風合いや物性等に応じて、適宜高分子弾性体を付与することができる。

[0044] また、本発明の極細短繊維不織布は、高い物性と緻密な構造を有していることから、皮革様シート状物以外にも研磨布、フィルター、ワイパー、断熱材、吸音材等に適用することができる。

[0045] 次に、本発明の極細短繊維不織布を製造する方法の一例について説明する。

[0046] 本発明の極細短繊維不織布を得るのに好ましい方法は、極細繊維が発生可能な1ー10デシテックスの複合繊維を用いてニードルパンチ法により複合短繊維不織布を製造し、次いで少なくとも10MPa以上の圧力で高速流体流処理、例えば水流によるウォータージェットパンチ処理を行うことである。このニードルパンチ法と高速流体流

処理を組み合わせることで、高度に絡合を行うことができる。

[0047] かかる複合短繊維不織布は、ニードルパンチ処理によって、好ましくは繊維見掛け密度が0．120ー0．300g／cm^3、より好ましくは0．150ー0．250g／cm^3とすることが好ましい。0．120g／cm^3未満であると、絡合が不十分であり、目的の物性が得られにくくなる。また上限は特に規定されないが、0．300g／cm^3を越えると、ニードル針の折れや、針穴が残留するなどの問題が生じるため、好ましくない。

[0048] また、ニードルパンチを行う際には、複合繊維の単繊維繊度が1ー10デシテックスであることが好ましく、2ー8デシテックスがより好ましく、2ー6デシテックスがさらに好ましい。単繊維繊度が1デシテックス未満である場合や10デシテックスを越える場合は、ニードルパンチによる絡合が不十分となり、良好な物性の極細短繊維不織布を得ることが困難になる。

[0049] 本発明におけるニードルパンチでは、単なる工程通過性を得るための仮止めとしての役割ではなく、繊維を十分に絡合させることが好ましい。従って好ましくは、100本／cm^2以上の打ち込み密度がよく、より好ましくは500本／cm^2以上、さらに好ましくは1000本／cm^2以上が良い。

[0050] このようにして得られた複合短繊維不織布は、乾熱または湿熱、あるいはその両者によって収縮させ、さらに高密度化することが好ましい。

[0051] 次いで、極細化処理をした後または極細化処理と同時に、あるいは極細化処理と同時かつその後に、高速流体流処理を行って、極細繊維同士の絡合を行うことが好ましい。高速流体流処理を極細化処理と兼ねることは可能であるが、少なくとも極細化処理が大部分終了した後にも高速流体流処理を行うことが、より極細繊維同士の絡合を進める上で好ましく、さらに、極細化処理を行った後に高速流体流処理を行うことが好ましい。

[0052] 極細化処理の方法としては、特に限定されるものではないが、例えば機械的方法、化学的方法が挙げられる。機械的方法とは、物理的な刺激を付与することによって極細化する方法であり、例えば上記のニードルパンチ法やウォータージェットパンチ法等の衝撃を与える方法の他に、ローラー間で加圧する方法、超音波処理を行う方法等が挙げられる。また化学的方法とは、例えば、複合繊維を構成する少なくとも1

成分に対し、薬剤によって膨潤、分解、溶解等の変化を与える方法が挙げられる。特にアルカリ易分解性海成分を用いて成る極細繊維発生型繊維で複合短繊維不織布を作製し、次いで中性ーアルカリ性の水溶液で処理して極細化する方法は、溶剤を使用せず作業環境上好ましいことから、本発明の好ましい態様の一つである。ここでいう中性ーアルカリ性の水溶液とは、pH6ー14を示す水溶液であり、使用する薬剤等は特に限定されるものではない。例えば有機または無機塩類を含む水溶液で上記範囲のpHを示すものであれば良く、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等のアルカリ金属塩、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等のアルカリ土類金属塩等が挙げられる。また、必要によりトリエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン等のアミンや減量促進剤、キャリアー等を併用することもできる。中でも水酸化ナトリウムが価格や取り扱いの容易さ等の点で好ましい。さらにシートに上述の中性ーアルカリ性の水溶液処理を施した後、必要に応じて中和、洗浄して残留する薬剤や分解物等を除去してから乾燥を施すことが好ましい。

[0053] これらの極細化処理と高速流体流処理を同時に行う方法としては、例えば水可溶性の海成分からなる複合繊維を用い、ウォータージェットパンチによって除去と絡合を行う方法、アルカリ分解速度の異なる2成分以上の複合繊維を用い、アルカリ処理液を通して易溶解成分を分解処理した後に、ウォータージェットパンチによって最終除去および絡合処理を行う方法、等が挙げられる。

[0054] 高速流体流処理としては、作業環境の点で水流を使用するウォータージェットパンチ処理を行うことが好ましい。この時、水は柱状流の状態で行うことが好ましい。柱状流を得るには、通常、直径0．06ー1．0mmのノズルから圧力1ー60MPaで噴出させることで得られる。かかる処理は、効率的な絡合性と良好な表面品位を得るために、ノズルの直径は0．06ー0．15mm、間隔は5mm以下であることが好ましく、直径0．06ー0．12mm、間隔は1mm以下がより好ましい。これらのノズルスペックは、複数回処理する場合、すべて同じ条件にする必要はなく、例えば大孔径と小孔径のノズルを併用することも可能であるが、少なくとも1回は上記構成のノズルを使用することが好ましい。特に直径が0．15mmを超えると極細繊維同士の絡合性が低下し、表面

がモモケやすくなるとともに、表面平滑性も低下するため好ましくない。従ってノズル孔径は小さい方が好ましいが、0．06mm未満となるとノズル詰まりが発生しやすくなるため、水を高度に濾過する必要性からコストが高くなる問題があり好ましくない。また、厚さ方向に均一な交絡を達成する目的、および／または不織布表面の平滑性を向上させる目的で、好ましくは多数回繰り返して処理する。また、その水流圧力は処理する不織布の目付によって適宜選択し、高目付のもの程高圧力とすることが好ましい。さらに、極細繊維同士を高度に絡合させる目的で、少なくとも1回は10MPa以上の圧力で処理することが好ましく、15MPa以上がより好ましい。また上限は特に限定されないが、圧力が上昇する程コストが高くなり、また低目付であると不織布が不均一となったり、繊維の切断により毛羽が発生する場合もあるため、好ましくは40MPa以下であり、より好ましくは30MPa以下である。こうすることによって、例えば複合繊維から得た極細繊維の場合、繊維同士が集束した極細繊維束が主として絡合しているものが一般的であるが、本発明においては極細繊維束による絡合がほとんど観察されない程度にまで極細繊維同士が高度に絡合した極細短繊維不織布を得ることができ、またこれにより耐摩耗性等の表面特性を向上させることもできる。なお、ウォータージェットパンチ処理を行う前に、水浸積処理を行ってもよい。さらに表面の品位を向上させるために、ノズルヘッドと不織布を相対的に移動させたり、交絡後に不織布とノズルの間に金網等を挿入して散水処理する等の方法を行うこともできる。また、高速流体流処理を行う前には、厚み方向に対して垂直に2枚以上にスプリット処理を行うことが好ましい。このようにして、好ましくはタテ方向の10％モジュラスが8N／cm以上となるまで、より好ましくは10N／cm以上となるまで極細繊維同士を絡合させるとよい。

[0055] また、高速流体流処理を行った後、さらにカレンダーによって100ー250℃の温度で厚みを0．1ー0．8倍に圧縮すると、さらに繊維見掛け密度を増加させることができ、また本発明の極細短繊維不織布を皮革様シート状物とした場合に、耐摩耗性が向上したり、緻密な風合いが得られる点で好ましい。0．1倍未満に圧縮すると風合いが堅すぎて好ましくない。また0．8倍を越えても良いが、圧縮の効果が少なくなり、例えば染色処理等を行うことにより厚みが回復する。さらに、100℃未満で処理しても、圧

縮の効果が少なくなり、好ましくない。また250℃を越える温度で処理すると、融着等によって風合いが硬化する傾向があるため、好ましくない。なお、高速流体流処理の前に圧縮すると、高速流体流処理による絡合が進みにくくなるため、好ましくない。

[0056] 本発明は、ニードルパンチによる絡合のしやすい繊維と高速流体流処理による絡合のしやすい繊維の相違に着目し、特に上記のようなプロセスにより製造することで、容易に本発明の優れた極細短繊維不織布が得られることを見出したものである。すなわち、1ー10デシテックスの繊維が太い状態ではニードルパンチによる絡合が優れ、0．0001ー0．5デシテックスの極細領域では高速流体流処理による絡合が優れる傾向があることを利用したものである。これらの繊維繊度と絡合方法を組み合わせるために、繊度1ー10デシテックスの極細繊維発生型複合繊維を用いてニードルパンチにより十分に絡合させ、次いで0．0001ー0．5デシテックスの極細繊維を得る極細化処理をした後、または極細化処理と同時に、あるいは極細化処理と同時およびその後に、高速流体流処理を行うことが好ましい。

[0057] 次に、本発明の皮革様シート状物について説明する。

[0058] 本発明の皮革様シート状物の一態様は、不織布で構成され、かつ実質的に非弾性ポリマーの繊維素材からなる皮革様シート状物である。ここでいう皮革様シート状物とは、天然皮革のようなスエード、ヌバック、銀面等の優れた表面外観を有してなるものであり、特に本発明において好ましいものはスエードやヌバックといった立毛調の外観において、滑らかなタッチと優れたライティングエフェクトを有するものである。一般に合成皮革や人工皮革と称される皮革様シート状物はポリウレタン等の高分子弾性体と繊維材料から構成されるが、本発明の皮革様シート状物の一態様は実質的にポリウレタン等の高分子弾性体を含まず、実質的に非弾性ポリマーの繊維材料からなるものである。ここでいう非弾性ポリマーの繊維とは、ポリエーテルエステル系繊維やいわゆるスパンデックス等のポリウレタン系繊維などのゴム状弾性に優れる繊維を除くポリマーを意味する。具体的には、ポリエステル、ポリアミド、ポリプロピレン、ポリエチレン等からなる繊維が挙げられる。前述した極細短繊維不織布を構成するポリマーが好適である。実質的に非弾性ポリマーの繊維素材からなることにより、ゴム感がなく充実感のある風合いを達成することができる。また、さらには、易リサイクル性、高発

色性、高耐光性、耐黄変性等種々の効果が達成できる。特にケミカルリサイクルを行うためには、繊維素材がポリエチレンテレフタレートまたはナイロン6からなるものが好ましい。なお、本発明の皮革様シート状物の一態様は、ポリエーテルエステル系繊維やスパンデックスなどのポリウレタン系繊維などの高分子弾性体を全く含まないものが最も好ましいが、本発明の効果を逸脱しない範囲において高分子弾性体が含まれていても構わない。また、例えば染料、柔軟剤、風合い調整剤、ピリング防止剤、抗菌剤、消臭剤、撥水剤、耐光剤、耐候剤等の機能性薬剤が含まれていても良い。

[0059] 本発明の皮革様シート状物の一態様は、少なくとも不織布で構成されている必要があり、これにより革のような風合いを得ることが可能となる。なお、不織布を含むものであれば、織編物を積層などして含むものであっても良いが、織編物のみからなるものであると、良好な風合いを得ることが困難になる。

[0060] また、皮革様シート状物としては、銀付き調や立毛調等いずれでも良いが、繊維素材のみからなる場合は、特に立毛調とする方がより良好な表面品位を得ることができるので、少なくとも一方の面が起毛されていることが好ましい。銀付き調の表面を得る場合には、従来のポリウレタン等の樹脂層を形成させるものと異なり、表面に超高密度繊維層を形成させる方法が好ましい。なお、本発明の皮革様シート状物は、実質的に繊維素材からなるものであるが、単なる不織布とは異なり、一般の天然皮革や人工皮革と類似した表面品位を有するものである。

[0061] このような皮革様シート状物は、特に単繊維繊度が0．0001ー0．5デシテックスの極細繊維から構成されることが好ましく、0．005ー0．15デシテックスがより好ましく、0．005ー0．1デシテックスがさらに好ましい。

[0062] このような繊維素材からなる皮革様シート状物を得る手段としては、特に限定されないが、例えば上記の本発明の極細繊維不織布を用いて製造することが可能である。0．0001デシテックス未満であると、強度が低下したり、発色性が低下するため好ましくなく、0．5デシテックスを越えると、風合いが堅くなり、表面品位も低下するため好ましくない。なお、本発明の効果を損なわない範囲で、上記範囲を超える単繊維繊度の繊維が含まれていても良い。

[0063] そして、このような皮革様シート状物は、染色されてなることが好ましい。

[0064] 次に、本発明の皮革様シート状物の他の態様は、単繊維繊度0．0001ー0．5デシテックス、繊維長10cm以下、目付が100ー550g／m^2、繊維見掛け密度が0．230ー0．700g／cm^3である染色されてなる極細短繊維不織布を含み、引き裂き強力が3ー50Nであり、かつ下式を満足することを特徴とするものである。

[0065] 引張強力（N／cm）≧0．45×目付（g／m^2）ー40

単繊維繊度は0．0001ー0．5デシテックスであり、好ましくは0．001ー0．3デシテックス、より好ましくは0．005ー0．15デシテックス、さらに好ましくは0．005ー0．1デシテックスである。0．0001デシテックス未満であると、強度が低下するため好ましくない。また0．5デシテックスを越えると、風合いが堅くなり、また、表面品位が低下する等の問題も発生するため好ましくない。また、本発明の効果を損なわない範囲で、上記の範囲を越える繊度の繊維が含まれていてもよい。

[0066] また品位や風合いが優れる点で、本発明の皮革様シート状物は短繊維不織布を含み、その繊維長は10cm以下である。繊維長は7cm以下であることが好ましい。10cmを越える繊維長のものも、本発明の効果を損なわない限り含まれていても良い。また下限は特に限定されず、不織布の製造方法によって適宜設定できるが、0．1cm未満であると脱落が多くなり、また強度や摩耗等の特性が低下する傾向があるため、好ましくない。また、強度等の物性、品位等を考慮した場合、繊維長が均一でない方が好ましい。すなわち0．1ー10cmの繊維長の範囲内のおいて、短い繊維と長い繊維が混在することが好ましい。例えば0．1ー1cm、好ましくは0．1ー0．5cmの短い繊維と、1ー10cm、好ましくは2ー7cmの長い繊維が混在する不織布を例示することができる。ここで例えば短い繊維は表面品位の向上や緻密化等のために、また長い繊維は高い物性を得るため等の役割がある。

[0067] 皮革様シート状物の目付は100ー550g／m^2であり、好ましくは120ー450g／m^2、より好ましくは140ー350g／m^2である。100g／m^2未満であると、物性が低下し、織物および／または編み物を積層している場合は、表面に織物および／または編み物の外観が見えやすくなり、品位が低下するため好ましくない。また550g／m^2を越える場合は、耐摩耗性が低下する傾向があるため好ましくない。またこの皮革様シート状物の繊維見掛け密度は、0．230ー0．700g／cm^3である。繊維見掛け密度は0

．280ー0．650g／cm^3であることが好ましく、0．300ー0．600g／cm^3であることがより好ましい。0．230g／cm^3未満であると、特に耐摩耗性が低下するため好ましくない。また0．700g／cm^3を越えると風合いが堅くなり好ましくない。

[0068] 本発明の皮革様シート状物のタテおよびヨコ方向のいずれの引き裂き強力は3ー50Nの範囲であり、タテおよびヨコ方向のいずれの引き裂き強力も好ましくは5ー30N、より好ましくは10ー25Nである。3N未満であると、破れやすくなる他、工程通過性も低下し、安定した生産が困難になる。また50Nを越えると、一般に柔軟化しすぎる傾向があり、風合いとのバランスが取りにくくなるため好ましくない。これらの引き裂き強力を得るためには、繊維見掛け密度を適正な範囲に調整することで達成でき、一般に高密度化すると強力は低下する傾向がある。また揉み加工等によって柔軟化することで向上させることもできる。

[0069] タテおよびヨコ方向のいずれの引張強力も以下の式を満足する必要がある。

[0070] 引張強力（N／cm）≧0．45×目付（g／m^2）−40

引張強力がこの式を満足しない範囲であると、特に実質的に高分子弾性体を含まない皮革様シート状物においては、やぶれ等の問題が発生する可能性があるため好ましくない。また上限は特に限定されるものではないが、通常250N／cm以下となる。

[0071] また、タテおよびヨコ方向のいずれの引張強力も、以下の式を満足することが好ましい。

[0072] 引張強力（N／cm）≧0．5×目付（g／m^2）−40

さらにまた、タテおよびヨコ方向のいずれの引張強力も、以下の式を満足することがより好ましい。

[0073] 引張強力（N／cm）≧0．6×目付（g／m^2）−40

本発明の皮革様シート状物は、ポリウレタン等の高分子弾性体を含まず、実質的に繊維素材からなるものであれば、充実感のある風合いとなるほか、リサイクル性等に優れるため好ましい。また同様に、繊維素材についても、いわゆるスパンデックスなどの弾性ポリマーからなる繊維を含まず、非弾性ポリマーからなる繊維であることが好ましい。

[0074] また、本発明の皮革様シート状物は、銀付き調や立毛調等いずれでもよいが、立毛調とする方がより良好な表面品位を得ることができるので、少なくとも一方の面が起毛されていることが好ましい。

[0075] さらに、皮革様シート状物を構成する繊維素材に微粒子が含まれていることは、耐摩耗性に優れる点で好ましい。特に繊維素材の極細繊維同士が絡合した構造となっていることがより好ましく、微粒子の存在によって大きな耐摩耗性向上効果を得ることができる。

[0076] ここでいう微粒子の材質は水に不溶であれば特に限定されるものではなく、例えばシリカ、酸化チタン、アルミニウム、マイカ等の無機物質や、メラミン樹脂等の有機物質を例示することができる。また微粒子の平均粒子径は好ましくは0．001ー30μmであり、より好ましくは0．01ー20μm、さらに好ましくは0．05ー10μmである。0．001μm未満であると、期待する効果が得られにくくなり、また30μmを越えると繊維からの脱落によって洗濯耐久性が低下する。なお平均粒子径は材質やサイズに応じて適した測定方法、例えばBET法やレーザー法、コールター法を用いて測定できる。

[0077] これらの微粒子は、本発明の効果が発揮できる範囲で適宜使用量を調整することができるが、好ましくは0．01ー10重量％であり、より好ましくは0．02ー5重量％、さらに好ましくは0．05ー1重量％である。0．01重量％以上であれば、耐摩耗性の向上効果が顕著に発揮でき、量を増加させる程、その効果は大きくなる傾向がある。ただし、10重量％を越えると風合いが硬くなり、好ましくない。なお、微粒子の脱落を防ぎ、耐久性を向上させるためには、少量の樹脂を併用することが好ましい。

[0078] また、柔軟な風合いと滑らかな表面タッチを得るために、本発明の皮革様シート状物は柔軟剤を含むことが好ましい。柔軟剤としては特に限定されず、織編物に一般的に使用されているものを繊維種に応じて適宜選択する。例えば染色ノート第23版（発行所 株式会社色染社、2002年8月31日発行）において、風合い加工剤、柔軟仕上げ剤の名称で記されているものを適宜選択することができる。その中でも柔軟性の効果が優れる点でシリコーン系エマルジョンが好ましく、アミノ変性やエポキシ変性されたシリコーン系エマルジョンがより好ましい。これらの柔軟剤が含まれると耐摩耗

性は低下する傾向があるため、この柔軟剤の量と上記の微粒子の量は目標とする風合いと耐摩耗性のバランスを取りながら、適宜調整することが好ましい。従って、その量は特に限定されるものではないが、少なすぎると効果が発揮できず、多すぎるとべたつき感があるため、0．01ー10重量%の範囲が好ましい。

本発明の皮革様シート状物のいずれの態様も、JIS L 1096(1999)8．17．5 E法(マーチンデール法)家具用荷重(12kPa)に準じて測定される耐摩耗試験において、20000回の回数を摩耗した後の試験布の摩耗減量が20mg以下、好ましくは15mg以下、より好ましくは10mg以下であり、かつ毛玉が5個以下存在することが好ましく、3個以下であることがより好ましく、1個以下であることがさらに好ましい。摩耗減量が20mgを越える場合、実使用において毛羽が服等に付着する傾向があるため好ましくない。一方下限は特に限定されず、本発明の皮革様シートであればほとんど摩耗減量がないものも得ることが出来る。また発生する毛玉については、5個を越えると、使用した時の外観変化によって品位が低下するため好ましくない。

[0079] このような耐摩耗性を得るためには、特に繊維見掛け密度が重要であり、高密度化する程良好になる。また微粒子を付与すると大きく向上させることができ、逆に柔軟剤等を多量に使用すると低下する傾向が見られる。従って風合いとのバランスをとりながら、これらの条件を設定する必要がある。

[0080] 本発明の皮革様シート状物のいずれの態様も、極細短繊維がポリエステルおよび／またはポリアミドであることが染色性や強度の観点から好ましい。

[0081] さらに、本発明の皮革様シート状物のいずれの態様も、1ー10cmの繊維長である極細短繊維を含み、かつ極細短繊維同士が絡合していることが、質感や強度、品位の観点から好ましい。

[0082] 本発明の皮革様シート状物の製造方法は特に限定されるものではないが、目的とする物性が容易に得られる点で、前述した本発明の極細短繊維不織布を染色することにより製造することが好ましい。前述した本発明の極細短繊維不織布を用いることによって、本発明の皮革様シート状物の種々の特徴を満足することが可能である。

[0083] また、本発明の皮革様シート状物の製造方法の他の態様は、0．0001ー0．5デシテックスの極細繊維が発生可能な複合短繊維をニードルパンチにより絡合させた後

に、極細繊維を発生させて極細短繊維不織布とし、次いで少なくとも10MPaの圧力で高速流体処理を行って再度絡合させ、その後に染色を施すものである。これらの具体的手段は本発明の極細短繊維不織布の製造方法と同様にして行い、次いで染色するものである。

[0084] 本発明の皮革様シート状物を製造するにおいて、ウレタン等の高分子弾性体を付与する場合は、極細短繊維不織布を製造した後、高分子弾性体を含浸する。かかる高分子弾性体としては、適宜目的とする風合い、物性、品位が得られるものを種々選択して使用することができ、例えばポリウレタン、アクリル、スチレンーブタジエン等が挙げられる。この中で柔軟性、強度、品位等の点でポリウレタンを用いることが好ましい。ポリウレタンの製造方法としては、特に限定されるものではなく、従来から知られている方法、すなわち、ポリマーポリオール、ジイソシアネート、鎖伸張剤を適宜反応させて製造することができる。また、溶剤系であっても水分散系であっても良いが、作業環境の点で水分散系の方が好ましい。

[0085] しかしながら、本発明の極細短繊維不織布の特徴がより明確であり、本発明の皮革様シート状物が従来と比較してより優れる点で、実質的に高分子弾性体を含まず、主として繊維素材からなることが好ましい。さらに、繊維素材についても実質的に非弾性ポリマーの繊維からなることが好ましい。

[0086] この極細短繊維不織布を染色する方法は特に限定されるものではなく、用いる染色機としても、液流染色機の他、サーモゾル染色機、高圧ジッガー染色機等いずれでもよいが、得られる皮革様シート状物の風合いが優れる点で液流染色機を用いて染色することが好ましい。

[0087] また、主として繊維素材からなる皮革様シート状物において、半銀面調の表面を得るためには、染色した後、0．1ー0．8倍に圧縮する方法を採用することができる。これにより、表面が半銀面調になり、また耐摩耗性を向上させることもできる。かかる圧縮処理は、染色前であっても染色後であっても構わない。

[0088] さらにまた、スエード調やヌバック調の皮革様シート状物を得る場合は、サンドペーパーやブラシ等による起毛処理を行うことが好ましい。かかる起毛処理は染色の前または後、あるいは染色前および染色後に行うことができる。また上述の圧縮処理を行

った後に起毛処理を行う方法は、耐摩耗性が向上するため好ましい。

[0089] 本発明の皮革様シート状物の製造方法においては、耐摩耗性を向上させる目的で微粒子を繊維素材へ付与する工程を含むことが好ましい。繊維素材へ微粒子を付与することによって、ドライ感やきしみ感等の風合いを与える効果を得ることもできる。この微粒子を付与する手段としては特に限定されるものではなく、パッド法の他、液流染色機やジッガー染色機を用いる方法、スプレーで噴射する方法等、適宜選択することができる。

また柔軟な風合いと滑らかな表面タッチを得るために、繊維素材へ柔軟剤を付与する工程を含むことも好ましい。柔軟剤を付与する手段も特に限定されず、パッド法の他、液流染色機やジッガー染色機を用いる方法、スプレーで噴射する方法等を用いることができる。製造コストの点からは微粒子と同時に付与することが好ましい。

[0090] なお、微粒子や柔軟剤は、好ましくは染色後に付与する。染色前に付与すると、染色時の脱落により効果が減少する場合や、染色ムラが発生する場合があるため好ましくない。また、微粒子を含む不織布は起毛されにくい傾向があるため、起毛する場合は起毛した後に微粒子を付与することが好ましい。

実施例

[0091] 以下、実施例により、本発明をさらに詳細に説明する。なお、実施例中の物性値は以下に述べる方法で測定した。

(1)目付、繊維見掛け密度

目付はJIS L 1096 8.4.2(1999)の方法で測定した。また、厚みをダイヤルシックネスゲージ((株)尾崎製作所製、商品名“ピーコックH”)により測定し、目付の値から計算によって繊維見掛け密度を求めた。

(2)引張強力、10%モジュラス

JIS L 1096 8.12.1(1999)により、幅5cm、長さ20cmのサンプルを採取し、つかみ間隔10cmで定速伸長型引張試験器にて、引張速度10cm/分にて伸長させた。得られた値を幅1cm当たりに換算して引張強力とした。またタテ方向における10%伸長時の強力を10%モジュラスの値とした。

(3)引き裂き強力

JIS L 1096 8.15.1(1999)D法(ペンジュラム法)に基づいて測定した。

(4)マーチンデール摩耗試験

JIS L 1096(1999)8.17.5 E法(マーチンデール法)家具用荷重(12kPa)に準じて測定される耐摩耗試験において、20000回の回数を摩耗した後の試験布の重量減を評価すると共に外観から毛玉の数を数えた。

[0092] 実施例1

海成分としてポリスチレン45部、島成分としてポリエチレンテレフタレート55部からなる単繊維繊度3デシテックス、36島、繊維長51mmの海島型複合短繊維を用い、カード、クロスラッパーを通してウェブを作製した。次いで1バーブ型のニードルパンチにて1500本/cm^2の打ち込み密度で処理し、繊維見掛け密度0.210g/cm^3の複合短繊維不織布を得た。次に約95℃に加温した重合度500、ケン化度88%のポリビニルアルコール(PVA1)12%の水溶液に固形分換算で不織布重量に対し25%の付着量になるように浸積し、PVAの含浸と同時に2分間収縮処理を行い、100℃にて乾燥して水分を除去した。得られたシートを約30℃のトリクレンでポリスチレンを完全に除去するまで処理し、単繊維繊度約0.046デシテックスの極細繊維を得た。次いで、室田製作所(株)製の標準型漉割機を用いて、厚み方向に対して垂直に2枚にスプリット処理した後、0.1mmの孔径で、0.6mm間隔のノズルヘッドからなるウォータージェットパンチにて、1m/分の処理速度で表裏ともに10MPaと20MPaで処理し、PVA1の除去とともに絡合を行った。

[0093] このようにして得られた極細短繊維不織布はPVA1が完全に脱落しており、極細繊維同士が絡合した緻密なシートであった。この物性を評価した結果を表1に示した。

[0094] 実施例2

高速流体流処理を行う前にPVA1を95℃の熱水でPVA1が完全に除去するまで処理した以外は実施例1と同様に処理した。このようにして得られた極細短繊維不織布は実施例1と同様に極細繊維同士が絡合した緻密なシートであった。この物性を評価した結果を表1に示した。

[0095] 実施例3

海成分としてポリスチレン20部、島成分としてポリエチレンテレフタレート80部から

なる単繊維繊度5デシテックス、25島、繊維長51mmの海島型複合繊維(島成分の繊度が約0．16デシテックス)を用いた以外は実施例1と同様に処理して極細短繊維不織布を得た。このようにして得られた極細短繊維不織布は極細繊維同士が絡合した緻密なシートであった。この物性を評価した結果を表1に示した。

[0096] 実施例4

島成分としてポリエチレンテレフタレートの代わりにナイロン6を用いた以外は実施例1と同様にして、極細短繊維不織布を得た。このようにして得られた極細短繊維不織布は極細繊維同士が絡合した緻密なシートであった。この物性を評価した結果を表1に示した。

[0097] 比較例1

海成分としてポリスチレン45部、島成分としてポリエチレンテレフタレート55部からなる単繊維繊度3デシテックス、36島、繊維長51mmの海島型複合繊維を用い、カード、クロスラッパーを通してウェブを作製した。次いで1バーブ型のニードルパンチにて1500本／cm^2の打ち込み密度で処理し、繊維見掛け密度0．210g／cm^3の複合短繊維不織布を得た。次いで0．1mmの孔径で、0．6mm間隔のノズルヘッドからなるウォータージェットパンチにて、1m／分の処理速度で両面ともに10MPa、20MPaで処理し、絡合を行った。次に約95℃に加温したPVA1の12％水溶液に固形分換算で不織布重量に対し25％の付着量になるように浸積し、PVA1の含浸と同時に2分収縮処理を行い、100℃にて乾燥して水分を除去した。得られたシートを約30℃のトリクレンでポリスチレンを完全に除去するまで処理し、次いでPVA1を除去して、単繊維繊度約0．046デシテックスの極細繊維を得た。

[0098] このようにして得られた極細短繊維不織布は極細繊維束が主として絡合した構造であり、実施例1ー4と比較して容易に変形するほど形態保持性に劣るものであった。この物性を評価した結果を表1に示した。

[0099] 比較例2

実施例1のPVA1を重合度500、鹸化度98％のPVA2とし、150℃、5分乾燥熱処理した以外は実施例1と同様に処理した。高速流体流処理を行った後にはPVA2が付着量に対し約90％残留していたため、さらに90℃の熱水にて抽出除去した。得ら

れた極細短繊維不織布は極細繊維束が主として絡合した構造であり、実施例1ー4と比較して容易に変形するほど形態保持性に劣るものであった。この物性を評価した結果を表1に示した。

[0100] 比較例3

実施例1において、ウォータージェットパンチの条件として、0．25mmの孔径で、2．5mm間隔のノズルヘッドを用い、かつノズルヘッドを振幅7mm、5Hzでシート直角方向に揺動させながら、1m／分の速度で表裏共に9MPaの圧力で2回づつ処理した。得られた極細短繊維不織布は、極細繊維束と極細繊維の絡合が混在しており、比較例1や比較例2と比較して形態保持性に優れるものであったが、実施例1ー4と比較すると劣るものであった。この物性を評価した結果を表1に示した。

[0101] 実施例5

実施例1で得られた極細短繊維不織布を用い、エマルジョンポリウレタン（日華化学（株）製“エバファノールAPC−55”）を固形分5％付与するように含浸した後、150℃、10分で熱処理した。次いで液流染色機によってSumikaron Blue S−BBL200（住化ケムテックス（株）製）を用い20％owfの濃度で、120℃、45分で染色した後、サンドペーパーによる起毛処理を行ってスエード調の皮革様シート状物を得た。得られたものの物性は表2に示すように、ポリウレタンの量が少ないにも関わらず非常に強い物性が得られた。

[0102] 実施例6

実施例1で得られた極細短繊維不織布を用い、次いで液流染色機にて実施例5と同様に染色した後、150℃、5m／分の処理速度で加熱したカレンダープレスによって、厚みを0．52倍に圧縮した。次いでサンドペーパーにて起毛処理して皮革様シート状物を得た。得られたものは、非常に充実感のある風合いであり、また物性も表2に示すように優れていた。

[0103] 実施例7

繊維の使用量を変更した以外は実施例1と同様にして目付139g／m^2、繊維見掛け密度0．317g／cm^3の極細繊維同士が絡合した極細繊維不織布を作製し、次いで実施例6と同様に処理して皮革様シート状物を得た。得られたものは、薄地で柔軟

でありながら充実感のある風合いであり、また物性も表2に示すように優れていた。

[0104] 実施例8

繊維の使用量を変更した以外は実施例1と同様にして目付495g／m^2、繊維見掛け密度0．326g／cm^3の極細繊維同士が絡合した極細繊維不織布を作製し、次いで実施例6と同様に処理して皮革様シート状物を得た。得られたものは、厚地で特に充実感のある風合いであり、また物性も表2に示すように優れていた。

[0105] 実施例9

繊維の使用量を変更し、さらにスプリット処理を行わなかった以外は実施例1と同様にして、目付181g／m^2、繊維見掛け密度0．322g／cm^3の極細繊維同士が絡合した極細短繊維不織布を得た。次いで実施例6と同様に処理して皮革様シート状物を得た。得られたものは、表2に示すように、特に耐摩耗性と引き裂き強力が高い等の優れた物性を有していたが、表面品位は実施例7と比較してやや低かった。

[0106] 実施例10

実施例1で得られた極細短繊維不織布を用い、サンドペーパーにて起毛処理を行い、液流染色機にて染色した。ついで、微粒子（コロイダルシリカ“スノーテックス20L”日産化学工業株式会社製、平均粒径0．04ー0．05μm：BET法）を固形重量で0．1重量％付与した。得られた皮革様シートは柔軟性と耐摩耗性に優れるものであった。得られた結果を表2に示した。

[0107] 比較例4

比較例1で得られた極細短繊維不織布を用い、エマルジョンポリウレタン（日華化学（株）製“エバファノールAPC−55”）を固形分5％付与するように含浸した後、150℃、10分で熱処理した。次いで液流染色機によって実施例6と同様に染色を行ったところ、染色中に破れてしまい、皮革様シート状物を得ることが出来なかった。

[0108] 比較例5

比較例2で得られた極細短繊維不織布を用い、液流染色機によって実施例6と同様に染色を行ったところ、染色中に破れてしまい、皮革様シート状物を得ることが出来なかった。

[0109] 比較例6

ポリマージオールとして、分子量2000のポリヘキサメチレンカーボネートジオールと、分子量2000のポリトリメチレングリコールの、50:50の混合物、ジイソシアネートとして4, 4'ージフェニルメタンジアミンイソシアネート、鎖伸長剤としてエチレングリコールを用い、常法によりポリウレタンを得て固形分が12重量%になるようにDMFで希釈し、さらに添加剤としてベンゾフェノン系紫外線吸収剤を1．5重量%加えてポリウレタン含浸液を調製した。次いで目付が150g／m^2である以外は比較例1と同様にして得られた極細短繊維不織布をこのポリウレタン含浸液に浸漬し、絞りロールにてポリウレタンの固形分が繊維重量に対し60%となるように含浸液の付き量を調節した後、DMF水溶液中でポリウレタンを凝固せしめた。しかる後、85℃の熱水でDMFを除去した後、100℃にて乾燥した。次いで実施例6と同様に染色した後、サンドペーパーによる起毛処理を行って皮革様シート状物を得た。得られた物はゴム感覚が強く、天然皮革に類似した充実感はなかった。得られた皮革様シート状物の物性を表2に示した。

[0110] 比較例7

比較例1で得た極細短繊維不織布を染色することなくサンドペーパーにて起毛処理を行って白色のシート状物を得た。得られた物はほぼ極細短繊維不織布と同様の物性であったが、皮革様の外観は得られず、耐摩耗性にも劣るものであった。この結果を表2に示した。

[0111] 比較例8

比較例3で得た極細繊維不織布を用い、実施例7と同様に処理してシート状物を得た。得られたものは染色で破れることはなく引張や引裂等の物性は優れていたが表面にモモケが発生し、表面品位が劣り皮革様の外観が得られず、また耐摩耗性にも劣るものであった。この物性の結果を表2に示した。

[0112] [表1]

	目付（g／m²）	繊維見掛け密度（g／cm³）	引張強力（N／cm）		引き裂き強力（N）		10%モジュラス（N／cm）	
			タテ	ヨコ	タテ	ヨコ	タテ	ヨコ
実施例1	210	0.334	131	102	8.6	6.0	14.6	6.1
実施例2	212	0.337	132	109	9.4	6.5	15	5.5
実施例3	300	0.370	133	122	19.3	14.6	14.4	8.4
実施例4	199	0..343	123	100	13.2	6.5	10.3	4.6
比較例1	198	0.274	109	99	22.8	23.4	6	3
比較例2	191	0.265	105	90	23.1	22.6	5.5	3
比較例3	255	0.275	143	117	13.7	12.7	7.1	5.4

[0113] [表2]

	目付（g／m²）	繊維見掛け密度（g／cm³）	引張強力（N／cm）		引き裂き強力（N）		マーチンデール摩耗	
			タテ	ヨコ	タテ	ヨコ	減量（mg）	毛玉（個）
実施例5	250	0.340	143	130	19.1	14.1	3	3
実施例6	242	0.592	119	105	14.1	11.3	1	1
実施例7	185	0.501	106	75	15.6	8.1	4	0
実施例8	480	0.571	322	271	31	31	10	5
実施例9	171	0.546	112	91	20.8	13.3	0	1
実施例10	244	0.350	144	100	13.0	10.1	2	0
比較例6	240	0.210	70	62	8.5	6.0	1	1
比較例7	195	0.255	101	82	23.0	22.7	22	18
比較例8	220	0.275	105	94.6	20.6	23.5	12	6

産業上の利用可能性

[0114] 本発明により、実質的に高分子弾性体を含まず、主として繊維素材からなる不織布構造体であっても、皮革様シート状物として十分な物性と品位を得ることが可能となる。本発明の皮革様シート状物は、リサイクル性やイージーケア性、耐黄変性等に優れる特徴を有することから、衣料、家具、カーシート、雑貨、研磨布、ワイパー、フィルター等の用途は勿論のこと、その中でもリサイクル性や特徴ある風合いを活かして特にカーシートや衣料に好ましく使用することができる。また、本発明の立毛調皮革様シート状物は、極細繊維が束となりにくく、表面の繊維緻密性や開繊性、均一性に優れるため、記録ディスク等の磁気記録媒体基材を研磨する研磨布としても有用で好ましい用途の一つである。

請求の範囲

[1] 単繊維繊度0．0001ー0．5デシテックス、繊維長が10cm以下の短繊維を含み、目付が100ー550g／m^2、繊維見掛け密度が0．280ー0．700g／cm^3、引張強力が70N／cm以上、引き裂き強力が3ー50Nであることを特徴とする極細短繊維不織布。

[2] 該短繊維が1cm以上であり、かつ該短繊維同士が絡合してなることを特徴とする請求項1に記載の極細短繊維不織布。

[3] タテ方向の10％モジュラスが8N／cm以上であることを特徴とする請求項1または2に記載の極細短繊維不織布。

[4] 該短繊維がポリエステル系繊維および／またはポリアミド系繊維からなることを特徴とする請求項1ー3のいずれかに記載の極細短繊維不織布。

[5] 0．0001ー0．5デシテックスの極細繊維が発生可能な1ー10デシテックスの複合短繊維を用いてニードルパンチ法により複合短繊維不織布を製造し、次いで少なくとも10MPaの圧力で高速流体流処理を行うことを特徴とする極細短繊維不織布の製造方法。

[6] 該ニードルパンチ法により複合短繊維不織布の繊維見掛け密度を0．120ー0．300g／cm^3とすることを特徴とする請求項5に記載の極細短繊維不織布の製造方法。

[7] 0．06ー0．15mmの直径を有するノズルを用いて高速流体処理を行うことを特徴とする請求項5または6に記載の極細短繊維不織布の製造方法。

[8] 該ニードルパンチを行った後、該高速流体流処理を行う前および／または高速流体流処理と同時に極細化処理を行うことを特徴とする請求項5ー7のいずれかに記載の極細短繊維不織布の製造方法。

[9] 該高速流体流処理を行う前に、厚み方向に垂直に2枚以上にスプリット処理を行うことを特徴とする請求項5ー8のいずれかに記載の極細短繊維不織布の製造方法。

[10] 該高速流体流処理を施した後に、厚みを0．1ー0．8倍に圧縮処理することを特徴とする請求項5ー9のいずれかに記載の極細短繊維不織布の製造方法。

[11] 不織布で構成され、かつ実質的に非弾性ポリマーの繊維素材からなることを特徴とする皮革様シート状物。

[12] 少なくとも一方の面が起毛されてなり、かつ染色されてなることを特徴とする請求項11記載の皮革様シート状物。

[13] 単繊維繊度0．0001ー0．5デシテックス、繊維長10cm以下、目付が100ー550g／m^2、繊維見掛け密度が0．230ー0．700g／cm^3である染色されてなる極細短繊維不織布を含み、引き裂き強力が3ー50Nであり、かつ下式を満足することを特徴とする皮革様シート状物。

引張強力（N／cm）≧0．45×目付（g／m^2）−40

[14] 実質的に繊維素材からなることを特徴とする請求項13に記載の皮革様シート状物。

[15] 該繊維素材が非弾性ポリマーの繊維からなることを特徴とする請求項14に記載の皮革様シート状物。

[16] 少なくとも一方の面が起毛されて成ることを特徴とする請求項13ー15のいずれかに記載の皮革様シート状物。

[17] マーチンデール法における摩耗試験において、20000回摩耗した時の摩耗減量が20mg以下であり、かつ毛玉の数が5個以下であることを特徴とする請求項11ー16のいずれかに記載の皮革様シート状物。

[18] 該極細短繊維がポリエステルおよび／またはポリアミドである請求項11ー17のいずれかに記載の皮革様シート状物。

[19] 1ー10cmの繊維長である極細短繊維を含み、かつ極細短繊維同士が絡合していることを特徴とする請求項11ー18のいずれかに記載の皮革様シート状物。

[20] 該繊維素材に微粒子が含まれていることを特徴とする請求項11ー19のいずれかに記載の皮革様シート状物。

[21] 該微粒子の粒径が0．001ー30μmであることを特徴とする請求項20に記載の皮革様シート状物。

[22] 請求項1ー4のいずれかに記載の極細短繊維不織布を染色することを特徴とする皮革様シート状物の製造方法。

[23] 厚みを0．1ー0．8倍に圧縮処理することを特徴とする請求項22に記載の皮革様シート状物の製造方法。

[24] サンドペーパーにより起毛処理を施すことを特徴とする請求項22または23に記載の皮革様シート状物の製造方法。

[25] 0.0001ー0.5デシテックスの極細繊維が発生可能な複合短繊維をニードルパンチにより絡合させた後に、極細繊維を発生させて極細短繊維不織布とし、次いで少なくとも10MPaの圧力で高速流体処理を行って再度絡合させ、その後に染色することを特徴とする皮革様シート状物の製造方法。

[26] 0.06ー0.15mmの直径を有するノズルを用いて高速流体処理を行うことを特徴とする請求項25に記載の皮革様シート状物の製造方法。

[27] 該複合短繊維が海島型複合繊維であることを特徴とする請求項25または26に記載の皮革様シート状物の製造方法。

[28] 液流染色機により染色することを特徴とする請求項22ー27のいずれかに記載の皮革様シート状物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/009626

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] D04H1/42

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)
Int.Cl[7] D04H, D06N3/00-3/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 99/23289 A (Teijin Ltd.), 14 May, 1999 (14.05.99), Claims; page 7, line 15 to page 8, line 22; page 11, lines 12 to 14; page 15, lines 18 to 21; examples & EP 1028186 A & US 6566287 B	1-19,22-28 20,21
Y	JP 5-171014 A (Toray Industries, Inc.), 09 July, 1993 (09.07.93), "prior art" (Family: none)	20,21
A	JP 61-275483 A (Toray Industries, Inc.), 05 December, 1986 (05.12.86), All references (Family: none)	1-28

☐ 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
01 October, 2004 (01.10.04)	19 October, 2004 (19.10.04)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００４／００９６２６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Ｉｎｔ.Ｃｌ⁷ Ｄ０４Ｈ１／４２

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.Ｃｌ⁷ Ｄ０４Ｈ、Ｄ０６Ｎ３／００－３／１８

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　1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004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）

ＷＰＩＬ

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	関連する請求の範囲の番号
Ｘ Ｙ	ＷＯ　９９／２３２８９　Ａ　（帝人株式会社）、１９９９．０５．１４、請求の範囲、第７頁第１５行－第８頁第２２行、第１１頁第１２－１４行、第１５頁第１８－２１行、実施例 & ＥＰ　１０２８１８６　Ａ　& ＵＳ　６５６６２８７　Ｂ	１－１９、２２－２８ ２０、２１
Ｙ	ＪＰ　５－１７１０１４　Ａ　（東レ株式会社）、１９９３．０７．０９、従来の技術　（ファミリーなし）	２０、２１
Ａ	ＪＰ　６１－２７５４８３　Ａ　（東レ株式会社）、１９８６．１２．０５、全文献　（ファミリーなし）	１－２８

☐ 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	国際調査報告の発送日
０１．１０．２００４	19.10.2004

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）		
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	平井　裕彰	４Ｓ	９６３３
	電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４３０		

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（２００４年１月）