

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年4月3日 (03.04.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/027380 A1

- (51) 国際特許分類: D06N 3/00 (HANAOKA,Jun) [JP/JP]; 〒520-0842 滋賀県大津市園山2丁目13番1号 Shiga (JP). 飯島弘通 (IIJIMA,Hiromichi) [JP/JP]; 〒520-0833 滋賀県大津市晴嵐2丁目6-19 Shiga (JP). 池山正己 (IKEYAMA,Masami) [JP/JP]; 〒527-0086 滋賀県八日市市上平木町2030-34 Shiga (JP). 渡辺幸二 (WATANABE,Koji) [JP/JP]; 〒525-0057 滋賀県草津市桜ヶ丘1丁目10番30号 Shiga (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/09456
- (22) 国際出願日: 2002年9月13日 (13.09.2002)
- (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2001-287129 2001年9月20日 (20.09.2001) JP
特願2001-287130 2001年9月20日 (20.09.2001) JP
- (74) 代理人: 佐藤 謙二 (SATO,Kenji); 〒520-8558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 株式会社東レアイ・ピーイー 滋賀支所内 Shiga (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]; 〒103-8666 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- (72) 発明者; および
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 花岡 純

[続葉有]

(54) Title: ARTIFICIAL LEATHER EXCELLENT IN EXPANDABILITY AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 伸縮性に優れた人工皮革およびその製造方法

(57) Abstract: An artificial leather being composed of an entangled fiber material and an polymeric elastomer and excellent in expandability, characterized in that it exhibits an elongation percentage in the longitudinal direction of 15 % or more and an elongation recovery in the longitudinal direction of 80 % or more; and a method for producing the artificial leather, which comprises integrating a fiber web and a shrinkable sheet, attaching a polymeric elastomer to the integrated sheet, subjecting the resulting sheet to a shrinking treatment, and then removing the shrinkable sheet. The artificial leather exhibits excellent expandability, in particular, excellent expandability in the longitudinal direction which has not been achieved by a conventional artificial leather, without lowering the surface quality thereof.

(57) 要約:

本願発明は、繊維絡合体と高分子弾性体で構成された人工皮革において、長さ方向の伸長率が15%以上かつ長さ方向の伸長回復率が80%以上であることを特徴とする伸縮性に優れた人工皮革に係る。

本願発明に係る人工皮革は、繊維ウェブと収縮性シートを一体化した後、高分子弾性体付与処理を施して得られたシートを収縮させた後に、前記収縮性シートを除去することによって製造することができる。

本願発明によって、人工皮革の表面品位を低下させることなく、伸縮性、特に従来の方法では達成できなかった長さ方向の伸縮性に優れた人工皮革の製造方法を提供することができる。



WO 03/027380 A1



添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

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。

明 細 書

伸縮性に優れた人工皮革およびその製造方法

5 技術分野

本願発明は、伸縮性に優れた人工皮革の製造方法に関する。

背景技術

従来の不織布構造物からなる人工皮革は、伸縮性に乏しく、特に長さ方向に
10 ついては、殆ど伸縮性がないものであった。そのため従来人工皮革を衣料用途
に用いた場合、タイトなフォルムの服種をつくれず、服種が寸胴に近いやや大
きめのものに限定されるという問題、また従来人工皮革を資材用途に用いた場
合、自動車シートなどに加工する際の成形性が悪いという問題があった。

従来の不織布構造物からなる人工皮革において長さ方向の伸縮性が乏しい
15 原因としては、製造工程において絶えず長さ方向に張力が加えられ、長さが伸
びることが挙げられる。幅方向については、製造工程において比較的リラック
スした状態で加工されるので、長さ方向に比べると伸縮性を付与しやすく、例
えば特公平6-39747号公報では、極細繊維絡合体の内部に伸縮性織物が
介在した積層絡合体中に高分子弾性体が充填された人工皮革により、幅方向に
20 伸縮性を有する人工皮革が示されているが、長さ方向あるいは長さ方向・幅方
向ともに伸縮性を有する人工皮革を製造することは難しかった。

長さ方向の伸縮性を付与する方法として、特開2000-303365号公
報では、染色前にオーバーフィードし熱処理する方法が示唆されているが、不
織布の絡合体では生機加工段階までに収縮処理が施されているため、熱処理に
25 よる長さ方向の収縮は極めて難しく、伸長率15%を越えるような十分な伸縮
性を得ることが難しいので、一般的とは言い難い。

また極細繊維に対し、高分子弾性体の割合を高くしても、長さ方向の伸縮性
を付与することには限界があり、極細繊維の密度が低いことにより表面品位が
良好な人工皮革を得るのが難しかった。

発明の目的

本願発明の目的は、人工皮革の表面品位を低下させることなく、伸縮性、特に従来の方法では安定して達成できなかった長さ方向の伸縮性を付与することのできる伸縮性に優れた人工皮革の製造方法を提供することにある。

発明の開示

本願発明は、かかる課題を解決するために次のような構成を有する。

すなわち本願発明は、繊維絡合体と高分子弾性体で構成された人工皮革において、長さ方向の伸長率が15%以上かつ長さ方向の伸長回復率が80%以上であることを特徴とする伸縮性に優れた人工皮革に係る。

発明を実施するための最良の形態

本願発明で言う伸縮性に優れた人工皮革とは、長さ方向の伸長率が15%以上、好ましくは20%以上で、かつ長さ方向の伸長回復率が80%以上、好ましくは85%以上であるものを言う。伸長率が15%未満では、人工皮革をシャツなどに縫製して着用した時の「つっぱり感」が大きいため好ましくない。伸長回復率が80%未満では、肘などの伸びやすい部分で「わらい」が生じやすいので好ましくない。長さ方向に加え、幅方向の伸長率が15%以上、好ましくは20%以上で、かつ幅方向の伸長回復率が80%以上、好ましくは85%以上であることが、着用感を高めるためには好ましい。

本願発明の伸縮性に優れた人工皮革は、裏面に高分子層を形成させることにより伸縮性を高めることができる。本願発明における高分子層とは、高分子が人工皮革の少なくとも片側の表面に膜状、格子状などの形状で存在しているものを言う。

本願発明に用いる高分子弾性体は、酢酸ビニル樹脂、アクリル樹脂、天然ゴム、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂など、接着剤の成分として用いられるものであればどのようなものでも良いが、中でもポリウレタン樹脂が伸縮性および実用性に優れている点で特に好ましい。

本願発明の伸縮性に優れた人工皮革の製造方法について以下に示す。

本願発明の伸縮性に優れた人工皮革の製造方法では、好ましくは極細繊維あるいは極細化可能な繊維ウェブと、収縮性シートを重ねて絡合処理、例えばニードルパンチあるいはウォータージェットパンチして、あるいは接着して一体化した後、極細化処理、高分子弾性体付与処理、および立毛処理を含む処理を行って得られたシートを熱処理し、収縮性シートの収縮力を利用してシートを長さ方向および／または幅方向に収縮させた後に、収縮性シートを除去する。

本願発明において、上記の極細化処理、高分子弾性体付与処理、および立毛処理を含む処理としては、極細化処理を行った後、次いで高分子弾性体付与処理を行い立毛処理を行うことも、あるいは高分子弾性体付与処理を行った後、次いで極細化処理を行い立毛処理を行うこともできる。

繊維を形成するポリマーとしては、例えば、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12、共重合ナイロンなどのポリアミド類、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレートおよび／またはそれらの共重合体などのポリエステル類などを挙げることができるが、特に限定されるものではない。

繊維の繊度は、好ましくは0.0001 d t e x以上0.9 d t e x以下である。繊維の繊度が0.9 d t e xを越えると、人工皮革特有の表面のソフトなタッチが得られ難いので好ましくない。繊維の繊度が0.0001 d t e x未満だと、繊維強度が低くなるため好ましくない。

極細化可能な繊維と溶解除去あるいは物理的、化学的作用により剥離、分割されるポリマーの組合せとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレートおよび／またはそれらの共重合体などのポリエステル類、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12、共重合ナイロンなどのポリアミド類、ポリエチレン、ポリスチレンなどのポリオレフィン類などを適宜組み合わせ用いることができる。

本願発明の伸縮性に優れた人工皮革の製造方法に用いる収縮性シートとしては、編織物や収縮性フィルムを用いることができ、編織物としては、平織、紗織などどのような組織を用いても構わない。ここで高収縮性とは、一体化シ

ートの処理条件（温度、雰囲気）において、単独処理して10%以上、このま
しくは15%以上収縮するものをいう。

5 編織物を構成する糸としては、ポリエステル、ポリアミドなどの合成繊維糸
条が使用される。高収縮糸を用いれば熱処理してシートを長さ方向および／ま
たは幅方向に収縮させる際の収縮率を高め、人工皮革の伸縮性を向上させるこ
とができる。本願発明において、高収縮糸とは、沸騰水収縮率または乾熱収縮
率が5%以上、好ましくは10%以上である糸を言う。

10 そのような高収縮糸としては、例えばイソフタル酸を共重合させたポリエス
テルを用いることができるが、特に限定されるものではない。絡合手段として
ニードルパンチングを用いる場合には、糸条の撚数は、700T/m以上であ
り、1000T/m以上4000T/m以下が好ましく、2000T/m以上
3000T/m以下がより好ましい。撚数が700T/m未満だと、ニードル
15 パンチング中の刺激による糸の損傷が大きくなるので好ましくなく、撚数が4
000T/mを越えると、撚糸の加工限界と経済性の点で好ましくない。また、
強撚糸を用いれば、熱処理の際の解撚トルクによりシートを長さ方向および／
または幅方向に収縮させることができる。

本願発明に用いられる繊維絡合体シートを得るに当たっては、例えば、極細
化可能な複合繊維の短繊維をウェブ化し、ニードルパンチ、ウォータージェッ
トパンチなどの絡合手段によりシート化する方法が挙げられるが、特に限定さ
20 れるものではない。

本願発明の極細化処理は、海島型繊維での脱海処理、分割型繊維でのアルカ
リ処理や擦過、叩解などの機械的刺激によって、極細繊維を発現させることが
できる。

25 本願発明は、この極細繊維、極細繊維束または極細化可能な複合繊維を含む
繊維絡合体に高分子弾性体を付与する。高分子弾性体は、極細化可能な複合繊
維を極細化処理する前に付与してもよいし、後に付与してもよい。高分子弾性
体としては、例えば、ポリウレタンエラストマー、ポリウレアエラストマー、
ポリウレタン・ポリウレアエラストマー、ポリアクリル酸樹脂、アクリロニト
リル・ブタジエンエラストマー、スチレン・ブタジエンエラストマーなどが挙

げられるが、中でも、ポリウレタンエラストマー、ポリウレアエラストマー、ポリウレタン・ポリウレアエラストマーなどのポリウレタン系エラストマーが好ましい。これらのポリウレタン系エラストマーとしては、例えば、ポリエステルジオール、ポリエーテルジオール、ポリエステルポリエーテルジオール、
5 ポリラクトンジオール、ポリカーボネートジオールなどの平均分子量500～3500のポリマージオールから選ばれた少なくとも1種を用いるのが好ましい。製品の耐久性の観点から、より好ましくは、ポリカーボネートジオールを30重量%以上含むポリマージオールを用いたポリウレタンがよい。ポリカーボネートジオールが30重量%未満では、耐久性が低下するので好ましくない。
10

本願発明で言うポリカーボネートジオールとは、ジオール骨格がカーボネート結合を介して連結されて高分子鎖を形成し、その両末端に水酸基を有するものである。該ジオール骨格は、原料として用いるグリコールにより決定されるが、その種類は特に制限されることはなく、例えば、1,6-ヘキサンジオール、
15 1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオールを用いることができる。また、これらのグリコール群から選ばれた少なくとも2種以上のグリコールを原料として用いた共重合ポリカーボネートジオールは、特に柔軟性と外観に優れた人工皮革を得ることができるので好ましい。また、特に柔軟性に優れた人工皮革を得る場合は、耐久性
20 を損なわない範囲でポリマージオール中にカーボネート結合以外の結合、例えば、エステル結合、エーテル結合などを導入することが好ましい。

かかる化学結合を導入する形態としては、ポリカーボネートジオールとそれ以外のポリマージオールをそれぞれ単独で重合したものを混合して、ポリウレタンの重合時に適当な比率で組み合わせて用いる方法を採用することができる。
25

高分子弾性体の付量は、製品の柔軟性、表面タッチ、染色均一性などから、固形分として対繊維重量比で10～70重量%の範囲が好ましい。付量が10重量%未満では、摩耗性が低下しやすく、付量が70重量%を越えると風合が硬くなり、かつ熱処理時のシートの収縮が抑えられて十分な収縮効果、すなわ

ちストレッチ性付与効果が得られ難くなる。

高分子弾性体中に必要に応じて着色剤、酸化防止剤、制電防止剤、分散剤、柔軟剤、凝固調整剤などの添加剤を配合してもよい。

次に、このシートの少なくとも一面を立毛処理して繊維立毛面を形成させる。

- 5 繊維立毛面を形成させる方法は、サンドペーパーなどによるバフingなどの各種方法を用いる。また、繊維立毛面にポリウレタンなどの高分子弾性体をコーティングして銀付人工皮革にしても構わない。

- 10 上記のシートは、熱処理して編織物の収縮力によって収縮させる。熱処理は、熱風加熱装置、スチーム加熱装置、サーキュラー、ユニエースなどの液流染色機、タンブラー、リラクサーなどを用いて行うことができる。液流染色機などで揉み処理を加えながら熱処理するとシートの収縮を促進することができる。熱処理温度は、シートが柔軟となり編織物の収縮力が発現する温度、加撚編織物であれば解撚トルクが発生する温度である。かかる温度の目安としては、100℃以上135℃以下の範囲で任意に選ぶのが妥当である。この際、シート
- 15 は熱処理により、不織布と絡合一体化した編織物の作用により長さおよび／または幅が縮む。染色は熱処理と同時に行ってもよいし、熱処理した後に行ってもよい。

- 次いで上記の人工皮革から編織物を取り除くことにより、長さ方向および／または幅方向の伸縮性を発現させる。編織物を取り除く方法としては、裏面を
- 20 針布やサンドペーパーを用いて研削する方法、機械的に剥離する方法、またはスライス機により厚み方向に半裁（厚さ1/2ずつにスライスすること）して除去する方法などを用いることができる。

- 次に、本願発明において接着により繊維絡合体と収縮性シートを一体化させる場合、高分子弾性体付与後に一体化させた後に、収縮処理を施し、次いで収縮性シートを除去することにより、人工皮革に伸縮性を与えることもできる。
- 25

収縮性シートとしては、収縮性フィルムやポリエステル系高収縮糸で構成された編織物のように加熱により面積収縮するシートや、ポリアミド糸で構成された編織物のようにベンジルアルコールまたはフェニルエチルアルコールの乳化液を用いて面積収縮させることのできるシートを使用することができる。

収縮性シートの収縮率は、長さ方向に10%以上、好ましくは15%以上である。収縮率が10%未満では、人工皮革に15%以上の伸長率を与えるのが難しいので好ましくない。長さ方向および幅方向ともに10%以上収縮する収縮性シートを用いれば、長さ方向および幅方向の両方に伸縮性を付与することも可能である。

収縮性フィルムの素材としては、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレートなどを適宜選択することができる。また収縮性フィルムの厚みを厚くすることにより、収縮性フィルムの収縮力を高め、人工皮革と接着させた後、収縮処理した時の収縮率を高めることができる。

10 ポリエステル系高収縮糸を形成するポリマーとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレートまたはそれらの共重合体などのポリエステル類の未延伸糸、または延伸倍率を低くすることにより収縮率を高めたものや、イソフタル酸などの共重合成分を加えることで収縮率を高めたものを用いることができる。

15 ポリアミド糸を形成するポリマーとしては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12、共重合ナイロンなどのポリアミド類を用いることができる。

ポリエステル系高収縮糸で構成された編織物あるいはポリアミド糸で構成された編織物は、平織、紗織など、どのような組織を用いても構わないが、熱処理などを極力抑え、収縮率を低下させないように製織したものが好ましい。

20 前述の人工皮革と収縮性シートは接着剤により接着する。

本願発明で用いる接着剤は、酢酸ビニル樹脂系、アクリル樹脂系、天然ゴム系、ポリウレタン樹脂系、エポキシ樹脂系などどのようなものを用いても構わないが、紫外線硬化型接着剤や湿式凝固型接着剤のように非加熱で接着できるものが好ましく、中でも湿式凝固型ポリウレタン樹脂系接着剤が伸縮性および
25 実用性が優れている点で特に好ましい。加熱により接着する接着剤を用いる場合には、収縮性シートが収縮する温度以上で加熱すると、人工皮革と収縮性シートが完全に接着する前に収縮性シートのみが収縮し、人工皮革と収縮性シートが剥離しやすくなるので、低温で接着可能な接着剤を選択するか、低温で時間をかけて接着する方法を適用すると良い。

また本願発明に用いる接着剤は、水洗、研削などの方法を用いて完全に除去しても構わないが、最終的に人工皮革の少なくとも片側の表面に高分子層として残留させると、人工皮革の伸縮性を制御できるので、高分子層の形状も重要である。高分子層の形状は、膜状、点状、格子状などであり、接着剤の塗布方法により調整が可能である。例えば、接着剤をシート全面に膜状に塗布する面
5 接着を行えば、接着剤の層は膜状の形状にすることができる。この場合には、接着剤としては高分子弾性体からなる接着剤を用いることにより、高分子弾性体の膜状の層を形成させ、人工皮革の伸長回復率を向上させることができる。また高分子弾性体膜面を製品表面として用いれば伸縮性に優れた銀付人工皮革として、更に幅広い用途に使用することが可能である。高分子弾性体からなる
10 接着剤としては、ポリウレタン樹脂系接着剤を用いるのが伸縮性および実用性に優れている点で好ましい。また接着剤に用いるポリマーの種類や膜の厚みは、要求される伸縮性に応じて適宜選択することができる。

接着方法として、接着剤を多数の点状に塗布し点状の接着剤層を形成させる
15 点接着、あるいは接着剤を格子などの模様状に塗布し格子状の接着剤層を形成させる接着方法を用いれば、収縮後に人工皮革表面に意図的に凹凸を形成させることも可能である。

次いで人工皮革と収縮性シートが接着一体化したシートを収縮させる。収縮方法は、被処理試料を加熱により収縮させる場合には、熱風、熱水、スチーム
20 などを用いることができる。この時の収縮率は長さ方向に10%以上であることが、人工皮革に15%以上の伸長率を与えるためには好ましい。

収縮率は、収縮処理時の加熱温度、収縮性シートの収縮率および収縮力などにより制御することが可能である。例えば収縮性フィルムの場合には、ポリマ
25 一種やフィルム厚みにより収縮力を調節できる。

また被処理試料をベンジルアルコールまたはフェニルエチルアルコールの
25 乳化液で処理して収縮させる場合には、被処理試料を常温の乳化液中に浸漬した後、熱水に浸漬する方法、被処理試料を加熱した乳化液中に浸漬する方法、または被処理試料を乳化液中に浸漬し徐々に昇温して加熱する方法など、ベンジルアルコールまたはフェニルエチルアルコールの乳化液で処理する工程と

加熱する工程の組み合わせ施す収縮方法が好ましい。

以上の収縮処理を行った時、人工皮革が収縮性シートの収縮力に引きつられて収縮するため、人工皮革を構成する極細繊維は挫屈構造を形成する。したがって、次いで収縮性シートを除去することにより、伸縮性に優れた人工皮革を得ることができる。

人工皮革と収縮性シートが接着一体化したシートを収縮させた後、収縮性シートを除去する方法としては、機械的な剥離、サンドペーパーによる研削、またはスライスなどの方法を用いることができる。

収縮性シートを除去したとき、接着剤の一部を人工皮革に残留させ人工皮革の表面に高分子層を形成させれば、人工皮革の伸縮性を調整することができ、高分子層が高分子弾性体の膜状または格子状の層であれば、伸長回復率を向上させることも可能である。肌触り、見た目などが問題となる場合には、サンドペーパーによる研削やスライスなどの方法で、伸縮性を損なわない程度に高分子層を除去しても構わない。研削やスライス、あるいは水性接着剤を用い収縮処理後に水洗除去するなどの方法で接着剤を除去する際に伸縮性を制御する方法として、収縮性シート除去前に繊維を熱セットする方法も必要に応じて適用できる。

実施例

次に、実施例および比較例を挙げて、本願発明を更に詳細に説明する。

実施例における伸長率および伸長回復率は、以下に示す方法で測定した。

(1) 伸長率：

5 cm × 約 30 cm のサンプルを長さ方向、幅方向にそれぞれ 3 枚ずつ採取し、定速伸長型引張試験機を用い、つかみ間隔を 20 cm とし、引張速度 20 cm/min で 1.8 kg まで引き伸ばし、そのときのつかみ間隔を測り、次の式により伸長率(%)を求め、3 枚の平均値を表す。

$$\text{伸長率} = (L_1 - L) / L \times 100 (\%)$$

L : つかみ間隔

L 1 : 1.8 kg まで引き伸ばしたときのつかみ間隔

(2) 伸長回復率 :

5 cm × 約 30 cm のサンプルを長さ方向、幅方向にそれぞれ 3 枚ずつ採取
 5 し、定速伸長型引張試験機を用い、つかみ間隔を 20 cm とし、次に上記の方法で別に求めた伸長率の 80% まで伸ばして、1 分間放置した後、同じ速度で元の位置まで戻し 3 分間放置する。この動作を 5 回繰り返した後に、サンプルの重さと同等の荷重まで引き伸ばしたときの伸びを 5 回繰り返し伸長後の残留伸びとし、次の式により伸長回復率(%)を求め、3 枚の平均値を表す。

10
$$(\text{伸長回復率}) = (L 2 - L 3) / L 2 \times 100 (\%)$$

L 2 : 伸長率の 80% の伸びに相当するチャート上の長さ

L 3 : 5 回繰り返し伸長後の残留伸びに相当するチャート上の長さ

実施例 1

15 島成分としてポリエチレンテレフタレート、海成分としてポリスチレンからなる複合織度 4.0 d t e x、島織度 0.20 d t e x、繊維長 51 mm の高分子相互配列体繊維の原綿を用い、カーディングおよびラッピングにより繊維積層ウェブとしたものの両面に、東レ(株)製強燃糸(84 T - 72 f - 265、燃数 2500 T / m)を織密度タテ × ヨコ = 40 × 30 本 / cm に織り上げた
 20 平織の織物を重ね、2500 本 / cm² のニードルパンチを行い、織物が絡合一体化した不織布シートを作製した。

このシートを沸騰水に浸漬して収縮させ、次いでポリビニルアルコールを付与した後、海成分をトリクレンで溶解除去することにより極細繊維を発現させ、
 25 ポリマーゾールとしてポリテトラメチレングリコールとポリカプロラクトングリコールの 75 : 25 混合物、ジイソシアネートとして 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、鎖伸長剤としてメチレンビスアニリンを用い常法により作製したポリウレタンをシート重量に対して約 30 重量%付与したものを、中央でスライス後、スライス面をバフ機で起毛処理した。

その後、サーキュラー染色機を用い、分散染料で茶系色に染色した。染色温

度は12.0℃であり、シートは染色中に熱処理され、長さが約15%収縮した。次いで、シートの織物面をバフ機で研削し、織物を除去することにより人工皮革を得た。

評価結果は表1および表2の通りであった。

5

実施例2

織物をスライス機でスライス除去する以外は実施例1と同じ方法で人工皮革を得た。評価結果は表1および表2の通りであった。

10 実施例3

島成分としてポリエチレンテレフタレート、海成分としてポリスチレンからなる複合織度3.0d tex、島織度0.04d tex、繊維長51mmの高分子相互配列体繊維の原綿を用いる以外は実施例1と同じ方法で人工皮革を得た。評価結果は表1および表2の通りであった。

15

実施例4

編織物のヨコ糸種として高収縮糸である東レ(株)製84T-12-143(撚数2500T/m)を用いる以外は実施例3と同じ方法で人工皮革を得た。染色中の熱処理により、長さ、幅ともに約15%収縮した。評価結果は表1および表2の通りであった。

20

比較例1

染色後、織物を除去しない以外は実施例1と同じ方法で人工皮革を得た。

評価結果は表1および表2の通りであった。

25

比較例2

実施例1と同じ原綿を用い、カーディングおよびラッピングにより繊維積層ウェブとしたものに、織物を積層することなく、2500本/cm²のニードルパンチに行うことにより、織物が含まれていない不織布シートを作製した。

このシートを実施例 1 と同じ方法で収縮から染色まで実施し、人工皮革を得た。
評価結果は表 1 および表 2 の通りであった。

比較例 3

- 5 実施例 3 と同じ原綿を用いる以外は比較例 2 と同じ方法で人工皮革を得た。
評価結果は表 1 および表 2 の通りであった。

実施例 5

- 10 極細繊維成分がポリエチレンテレフタレート、高分子弾性体がポリマージオールとしてポリヘキサメチレンカーボネートグリコールとポリネオペンチルアジペートの 70 : 30 混合物、ジイソシアネートとして 4、4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、鎖伸長剤としてエチレングリコールを用い常法により作製した耐久性に優れたポリカーボネート系ポリウレタンである人工皮革であって、伸度が長さ方向 79%、幅方向 118%、伸長率が長さ方向 6.8%、幅方向 17.4%、伸長回復率が長さ方向 74.8%、幅方向 78.1%
15 である人工皮革の片側の表面に、湿式凝固型ポリウレタンからなる接着剤を塗布した後、収縮性シートとして沸騰水収縮率が長さ方向 45.8%、幅方向 47.6% であるポリエチレンテレフタレートの収縮性フィルム(厚み 40 μ m)を積層し、次いで水に浸漬し接着剤を凝固させることにより接着した。次いで
20 シートを沸騰水に浸漬し収縮させた。このシートを乾燥後、収縮性フィルムを剥離して除去したところ、接着剤の層が人工皮革に残留し、接着剤膜面側を製品表面とすれば銀付人工皮革であり、立毛面側を製品表面とすればスエード調人工皮革である、伸縮性の極めて良好な人工皮革が得られた。かくして得られた人工皮革の評価結果を表 1 および表 2 に示した。

25

実施例 6

収縮性シートとして、沸騰水収縮率が長さ方向 17.3%、幅方向 17.2%、目付 26.4 g/m²、厚み 0.1 mm であるポリエチレンテレフタレートの平織物を用いる以外は実施例 5 と同じ方法で人工皮革を得た。かくして得られた

人工皮革の評価結果を表 1 および表 2 に示した。

実施例 7

- 5 収縮性シートとして、ナイロン糸の平織物を用い、収縮方法として常温のベンジルアルコール乳化液に浸漬後、沸騰水に浸漬する方法を用いる以外は実施例 5 と同じ方法で人工皮革を得た。ナイロン糸の平織物のベンジルアルコール処理による収縮率は、長さ方向 21.2%、幅方向 13.0%であった。かくして得られた人工皮革の評価結果を表 1 および表 2 に示した。

10 実施例 8

極細繊維成分がナイロン 6 であること以外は実施例 5 と同じ方法で人工皮革を得た。得られた人工皮革の評価結果を表 1 および表 2 に示した。

実施例 9

- 15 接着剤として水性アクリル系接着剤を用い、乾熱 180℃で収縮と熱セットを行い、収縮性シートを剥離除去後、接着剤を水洗除去する以外は実施例 5 と同じ方法で人工皮革を得た。評価結果を表 1 および表 2 に示した。

比較例 4

- 20 沸騰水収縮率が長さ方向 6.0%、幅方向 3.7%で、目付 70 g/m²、厚み 0.2 mm であるポリエチレンテレフタレートの平織物を用いる以外は実施例 5 と同じ方法で人工皮革を得た。かくして得られた人工皮革の評価結果を表 1 および表 2 に示した。

表 1

	纖維絡合体			収縮性シート			一体化シートの収縮処理			除去方法	極細化	一体化方法
	織度 dtex	種類	目付 g/m ²	種類	沸騰水収縮率% 長さ/幅	目付 g/m ²	条件	収縮率% 長さ/幅				
実施例 1	0.2	PET	247	強撚糸織物	6.0/3.7	70	120°C 液流	14.8/0	パワ	海成分除去	絡合	
実施例 2	0.2	PET	216	強撚糸織物	6.0/3.7	70	120°C 液流	14.8/0	スライ	海成分除去	絡合	
実施例 3	0.04	PET	216	強撚糸織物	6.0/3.7	70	120°C 液流	14.6/0	パワ	海成分除去	絡合	
実施例 4	0.04	PET	358	高収縮織物	6.6/16.5	69	120°C 液流	14.5/12.0	パワ	海成分除去	絡合	
比較例 1	0.2	PET	255	強撚糸織物	6.0/3.7	70	120°C 液流	14.8/0	除去せず	海成分除去	絡合	
比較例 2	0.2	PET	322	-	-	-	-	-	-	海成分除去	-	
比較例 3	0.04	PET	178	-	-	-	-	-	-	海成分除去	-	
実施例 5	0.04	PET	172	収縮性フィルム	45.8/47.6	48.4	沸騰水	22.2/23.8	剥離	海成分除去	接着	
実施例 6	0.04	PET	165	高収縮 PET 織物	17.3/17.2	26.4	沸騰水	13.2/14.7	剥離	海成分除去	接着	
実施例 7	0.04	PET	170	N6 織物	-/-	40	薬液処理	15/6	剥離	海成分除去	接着	
実施例 8	0.04	N6	140	収縮性フィルム	45.8/47.6	48.4	沸騰水	24.3/26.6	剥離	海成分除去	接着	
実施例 9	0.04	PET	172	収縮性フィルム	42.1/45.5	45.2	180°C 乾熱	23.1/22.8	剥離	海成分除去	接着	
比較例 4	0.2	PET	170	強撚糸織物	6/4	70	沸騰水	1.3/0.2	剥離	海成分除去	接着	

表 2

	伸長率(%)		伸長回復率(%)	
	長さ方向	幅方向	長さ方向	幅方向
実施例 1	20.8	11.8	84.1	83.0
実施例 2	21.6	11.9	83.8	82.9
実施例 3	17.8	8.8	80.2	78.5
実施例 4	21.0	31.0	83.9	81.5
比較例 1	5.5	8.8	79.2	83.0
比較例 2	6.8	17.4	74.8	78.1
比較例 3	4.5	13.9	73.7	79.7
実施例 5	27.2	54.0	87.2	85.4
実施例 6	16.4	26.9	89.8	88.4
実施例 7	16.3	20.6	84.4	85.3
実施例 8	29.0	57.9	85.7	82.8
実施例 9	24.6	38.7	80.8	80.1
比較例 4	7.3	17.9	80.9	80.5

5 産業上の利用可能性

本願発明によれば、人工皮革の表面品位を低下させることなく、伸縮性、特に従来の方法では達成できなかった長さ方向の伸縮性に優れた人工皮革およびその製造方法を提供することができる。

10 当該伸縮性に優れた人工皮革により、衣料用途としては、従来難しかった服種（伸縮性を要求されるタイトなフォーム等）への展開が可能になり、資材用途としては、ソファや自動車シートなどに加工する際の成形性を向上させることができる。

請 求 の 範 囲

1. 繊維ウェブに高分子弾性体付与処理を施す前または後に収縮性シートを
5 一体化して得られたシートを収縮させた後に、前記収縮性シートを除去す
ることを特徴とする伸縮性に優れた人工皮革の製造方法。
2. 該収縮が長さ方向収縮率10%以上の収縮である請求項1に記載の伸縮
性に優れた人工皮革の製造方法。
- 10 3. 該収縮が長さ方向収縮率15%以上の収縮である請求項1に記載の伸縮
性に優れた人工皮革の製造方法。
4. 該一体化が該高分子弾性体付与処理の後である請求項1に記載の伸縮性
に優れた人工皮革の製造方法。
- 15 5. 該一体化が該高分子弾性体付与処理の前である請求項1に記載の伸縮性
に優れた人工皮革の製造方法。
6. 繊維ウェブが、主として単繊維織度0.9 d t e x 以下の極細繊維もしくは
20 は単繊維織度0.9 d t e x 以下に極細化可能な繊維よりなる繊維ウェブ
であり、必要に応じて、高分子弾性体付与処理の前または後に極細化処理
を施す請求項1に記載の伸縮性に優れた人工皮革の製造方法。
7. 一体化が絡合による一体化である請求項1に記載の伸縮性に優れた人工
25 皮革の製造方法。
8. 収縮性シートとして、撚数が700 T / m 以上の強撚糸で構成された編織
物を用いる請求項1に記載の伸縮性に優れた人工皮革の製造方法。

9. 収縮性シートとして、高収縮糸を含む編織物を用いる請求項 1 に記載の伸縮性に優れた人工皮革の製造方法。
10. 該収縮処理が、加熱した液中で揉み処理を加えながら行われる熱処理による収縮処理である請求項 1 に記載の伸縮性に優れた人工皮革の製造方法。
11. 該収縮性シートの除去が、研削による除去である請求項 1 に記載の伸縮性に優れた立毛人工皮革の製造方法。
12. 該一体化が接着による一体化である請求項 1 に記載の伸縮性に優れた人工皮革の製造方法。
13. 収縮性シートが収縮性フィルムであり、収縮処理が加熱処理であることを特徴とする請求項 1 に記載の伸縮性に優れた人工皮革の製造方法。
14. 収縮性シートがポリエステル系高収縮糸で構成された編織物であり、収縮処理が加熱による収縮処理である請求項 1 に記載の伸縮性に優れた人工皮革の製造方法。
15. 該収縮性シートがポリアミド糸で構成された編織物であり、収縮処理がベンジルアルコールまたはフェニルエチルアルコールの乳化液で処理する収縮処理である請求項 1 に記載の伸縮性に優れた人工皮革の製造方法。
16. 該収縮処理が、ベンジルアルコールまたはフェニルエチルアルコールの乳化液に浸漬する工程と加熱する工程の組み合わせを施す収縮処理である請求項 1 5 に記載の伸縮性に優れた人工皮革の製造方法。
17. 繊維絡合体と高分子弾性体で構成された人工皮革において、長さ方向の伸長率が 15% 以上かつ長さ方向の伸長回復率が 80% 以上であることを

特徴とする伸縮性に優れた人工皮革。

18. 繊維絡合体が、主として単繊維繊維度0.9 d t e x以下の極細繊維を含む繊維絡合体である請求項17に記載の伸縮性に優れた人工皮革。

5

19. 幅方向の伸長率が15%以上かつ幅方向の伸長回復率が80%以上である請求項17に記載の伸縮性に優れた人工皮革。

10 20. 少なくとも片側の表面に高分子層が形成されている請求項17に記載の伸縮性に優れた人工皮革。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/09456

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl⁷ D06N3/00</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>														
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl⁷ D06N3/00-3/18</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002</p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>														
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP 2000-336581 A (Toray Industries, Inc.), 05 December, 2000 (05.12.00), Full text (Family: none)</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2001-214377 A (Kuraray Co., Ltd.), 07 August, 2001 (07.08.01), Full text (Family: none)</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 52-47901 A (Lonseal Corp.), 16 April, 1977 (16.04.77), Full text (Family: none)</td> <td>1-20</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	JP 2000-336581 A (Toray Industries, Inc.), 05 December, 2000 (05.12.00), Full text (Family: none)	1-20	A	JP 2001-214377 A (Kuraray Co., Ltd.), 07 August, 2001 (07.08.01), Full text (Family: none)	1-20	A	JP 52-47901 A (Lonseal Corp.), 16 April, 1977 (16.04.77), Full text (Family: none)	1-20
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
A	JP 2000-336581 A (Toray Industries, Inc.), 05 December, 2000 (05.12.00), Full text (Family: none)	1-20												
A	JP 2001-214377 A (Kuraray Co., Ltd.), 07 August, 2001 (07.08.01), Full text (Family: none)	1-20												
A	JP 52-47901 A (Lonseal Corp.), 16 April, 1977 (16.04.77), Full text (Family: none)	1-20												
<p><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>														
<p>* 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 document 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</p>		<p>"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</p>												
<p>Date of the actual completion of the international search 17 December, 2002 (17.12.02)</p>		<p>Date of mailing of the international search report 21 January, 2003 (21.01.03)</p>												
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office</p>		<p>Authorized officer</p>												
<p>Facsimile No.</p>		<p>Telephone No.</p>												

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. C1⁷ D06N3/00

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. C1⁷ 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 1971-2002年
日本国実用新案登録公報 1996-2002年
日本国登録実用新案公報 1994-2002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 請求の範囲の番号
A	JP 2000-336581 A (東レ株式会社) 2000. 12. 05, 全文 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 2001-214377 A (株式会社クラレ) 2001. 08. 07, 全文 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 52-47901 A (ロンシール工業株式会社) 1977. 04. 16, 全文 (ファミリーなし)	1-20

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。

<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&」 同一パテントファミリー文献</p>
--	---

国際調査を完了した日 17. 12. 02

国際調査報告の発送日 21.01.03

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
佐野 健治 
4S 7722
電話番号 03-3581-1101 内線 3430