

(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
2011 年 10 月 6 日(06.10.2011)

PCT

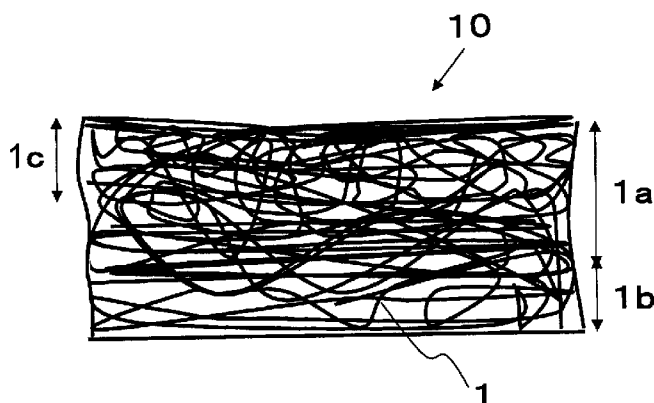
(10) 国際公開番号
WO 2011/121940 A1

- (51) 国際特許分類:
D06N 3/00 (2006.01) D04H 3/16 (2006.01)
D04H 3/10 (2006.01) D06M 15/564 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/001705
- (22) 国際出願日: 2011 年 3 月 23 日(23.03.2011)
- (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 2010-083508 2010 年 3 月 31 日(31.03.2010) 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]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 Okayama (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中山 公男 (NAKAYAMA, Kimio). 割田 真人 (WARITA, Masato).
- (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, TH, 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, LR, 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 (AL, 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, RS, 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))
- (74) 代理人: 石井 和郎, 外(ISHII, Kazuo et al.); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜 2 丁目 3 番 6 号 北浜山本ビル Osaka (JP).

(54) Title: LEATHER-LIKE SHEET

(54) 発明の名称: 皮革様シート

[図1]



(57) Abstract: A leather-like sheet comprising a tangled fiber bundle material which comprises a tangled product of fiber bundles each composed of extremely fine long fibers, wherein the fiber occupancy (A1) of a surface layer (a portion of the tangled fiber bundle material, which lies between the front surface of the tangled fiber bundle material and a face located at the distance of 2/3 the thickness of the tangled fiber bundle material below the front surface) is 36 to 56 vol%, the fiber occupancy (A2) of a bottom layer (a portion of the tangled fiber bundle material, which lies between the back surface of the tangled fiber bundle material and a face located at the distance of 1/3 the thickness of the tangled fiber bundle material above the back surface) is lower than the fiber occupancy (A1), and the ratio of the fiber occupancy (A1) to the fiber occupancy (A2) (i.e., A1/A2) is 1.08 to 1.8.

(57) 要約: 極細長繊維の繊維束の絡合体からなる繊維束絡合体を含み、繊維束絡合体の、表面から2/3の厚みの領域である表層の繊維占有率(A1)が36~56体積%であり、裏面から1/3の厚みの領域である底層の繊維占有率(A2)が繊維占有率(A1)よりも低く、繊維占有率(A2)に対する繊維占有率(A1)の比(A1/A2)が1.08~1.8である皮革様シート。

明 細 書

発明の名称： 皮革様シート

技術分野

[0001] 本発明は、極細長繊維の繊維束の絡合体、所謂極細繊維束絡合体を含む皮革様シートに関する。詳しくは、充実感と柔軟性とのバランスに優れた風合いを有する皮革様シートに関する。

背景技術

[0002] 人工皮革に代表される皮革様シートは、軽さ、取り扱い易さなどが天然皮革より優れている。そのために、皮革様シートは、衣料、一般資材、スポーツ製品などの表皮材として幅広く利用されている。従来の人工皮革は、例えば、次のようにして製造されている。

[0003] はじめに、互いに溶剤溶解性が違う2種の重合体からなる海島型複合繊維を形成し、ステープル化（短繊維化）する。そして、ステープルをカード、クロスラッパ、ランダムウェバー等を用いてウェブに成形する。そして、形成されたウェブの繊維をニードルパンチにより互いに絡ませて不織布を得る。次に、得られた不織布にポリウレタンなどの高分子弾性体を含浸させる。そして、不織布の海島型複合繊維から海成分の重合体を溶解除去して、島成分の重合体からなる極細繊維のみを残す。このようにして、短繊維の極細繊維からなる不織布と高分子弾性体とを含む人工皮革が得られる。

[0004] 短繊維の極細繊維からなる不織布を含む人工皮革は次のような問題があった。すなわち、極細繊維の繊維長が短いために、繊維の脱落や抜けが起こりやすいという問題があった。従って、このような人工皮革を基材とする立毛調人工皮革の立毛面の摩擦耐久性は低かった。また、このような人工皮革を基材とする銀面調人工皮革の銀面調樹脂層の接着性は低かった。また、このような人工皮革の製造時においては、生産ラインで受ける摩擦により人工皮革の表面の繊維が毛羽立って充実感や表面感が低下したり、巻き取り時に不均一に伸びたりすることにより、品質が安定しないという問題もあった。な

お充実感とは、腰（Stiffness）の有る風合いを意味する。

[0005] このような人工皮革の欠点を解決するために次のような方法も知られている。具体的には、例えば不織布の絡合度合いを高めて繊維密度を緻密にしたり、繊維間の拘束を高めるために高分子弾性体の含有割合を高めたりする。しかし、絡合度合いを高めたり、高分子弾性体の含有割合を高めたりすることにより、繊維間の拘束を高めた場合には、得られる人工皮革の外観や風合いが低下する傾向があった。

[0006] また、別のタイプの人工皮革として、長繊維（filament）の極細繊維からなる不織布を含む人工皮革も知られている。長繊維の極細繊維からなる不織布は、短繊維の極細繊維からなる不織布に比べて強度や形態安定性に優れる。また、原料繊維供給装置、開繊装置、カード機などの一連の大型設備を必要としないのでその製造工程も簡略化できる。しかし、繊維度の低い長繊維の極細繊維からなる不織布は、嵩高性が高く、充実感に劣った布帛に似たような風合いになる傾向がある。長繊維は短繊維に比べて捲縮性に乏しいためである。

[0007] 下記特許文献 1 は、長繊維の極細繊維からなる不織布の嵩高性を改良する方法として、長繊維を部分的に切断することにより、部分的にひずみを解消して緻密化する方法を提案している。しかしながら、このような方法では、長い繊維長により機械的特性が向上するという利点を充分に発揮できなくなるという問題があった。また、下記特許文献 2 は、編織物により不織布を補強することにより、複合シートの形態変化を抑制する方法が提案されている。しかしながら、編織物で不織布を補強した場合には、皺が生じ易くなるという問題があった。これらの問題を解決する技術として、下記特許文献 3 は、極細長繊維の繊維束の絡合体を含有する極細長繊維絡合シートを開示する。

[0008] 天然皮革は厚み方向に密度の傾斜構造を有することが知られている。天然皮革の傾斜構造を模倣して、繊維や高分子弾性体の密度を厚み方向に傾斜させた人工皮革も知られている（例えば特許文献 4、5、6 参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：特開2000-273769号公報
特許文献2：特開昭64-20368号公報
特許文献3：WO2005/124002号パンフレット
特許文献4：特開2007-46183号公報
特許文献5：特開平6-280145号公報
特許文献6：特開平11-012920号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0010] 本発明は、充実感と柔軟性とのバランスに優れた、天然皮革に似た風合いを有する皮革様シートを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0011] 本発明の一局面は、極細長繊維の繊維束の絡合体からなる繊維束絡合体を含み、繊維束絡合体の、表面から2/3の厚みの領域である表層の繊維占有率(A1)が36～56体積%であり、裏面から1/3の厚みの領域である底層の繊維占有率(A2)が繊維占有率(A1)よりも低く、繊維占有率(A2)に対する繊維占有率(A1)の比(A1/A2)が1.08～1.8であることを特徴とする皮革様シートである。

発明の効果

- [0012] 本発明によれば、充実感と柔軟性とのバランスに優れた、天然皮革に似た風合いを有する皮革様シートが得られる。

本発明の目的、特徴、局面、および利点は、以下の詳細な説明及び添付する図面により、より明白となる。

図面の簡単な説明

- [0013] [図1]本実施形態の皮革様シート10を説明するための模式断面図である。
[図2]繊維束絡合体1を形成する極細長繊維fの繊維束の模式断面図である。

発明を実施するための形態

[0014] 従来の人工皮革は、充実感と柔軟性とのバランスがわるい等の問題があった。すなわち、上述のように、不織布の繊維の密度を高めた場合には充実感は向上するが柔軟性が低下した。また、高分子弾性体の含有割合を高めた場合には、充実感は向上するがゴム感が強い充実感となる。従って、天然皮革のような充実感と柔軟性とのバランスに優れた風合いを有する人工皮革は得られていなかった。本実施形態の皮革様シートはこのような問題を解決することができる。以下、本発明に係る一実施形態の皮革様シートについて、図1を参照しながら説明する。

[0015] 本実施形態の皮革様シート10は、図1に示すように、極細長繊維の繊維束絡合体1を含む。図2は繊維束絡合体1を形成する極細長繊維fの繊維束の模式断面図を示す。

[0016] 繊維束絡合体1は、その表面から2/3の厚みの領域である表層1aの繊維占有率(A1)が36～56体積%である。また、裏面から1/3の厚みの領域である底層1bの繊維占有率(A2)が表層1aの繊維占有率(A1)よりも低い。そして、繊維占有率(A2)に対する繊維占有率(A1)の比(A1/A2)が1.08～1.8である。なお、繊維占有率は、表面処理されている場合には、表面処理部分を含まない領域から算出される。

[0017] 繊維占有率は表層1a又は底層1bが占める空間に対する、繊維成分が占める体積割合である。具体的には、例えば、JIS K 7112に準じて求められる繊維の見掛け比重と、繊維を構成するポリマーの比重とに基づいて、下記式により算出される。

$$\text{繊維占有率(\%)} = (\text{繊維の見掛け比重} / \text{繊維を構成するポリマーの比重}) \times 100$$

[0018] なお、繊維占有率は、酸化オスミウムで染色した皮革様シートの厚さ方向と平行な任意の断面を、倍率100～200倍で走査型電子顕微鏡(倍率100～200倍)で観察し、画像処理により2値化処理することによっても繊維占有率を概算することができる。

[0019] 繊維束絡合体 1 は、表層 1 a における繊維密度を緻密化することにより、その繊維占有率 (A 1) を、底層 1 b における繊維占有率 (A 2) よりも顕著に高めた構成を有する。このような構成によれば、繊維束絡合体 1 の表層 1 a に高い充実感を付与し、また、底層 1 b に優れた軽量性や柔軟性を付与することができる。また、表層 1 a に比べて底層 1 b が粗であるために、例えば、折り曲げた際に表層 1 a の変形に対して底層 1 b の変形が追従しやすい。そのために折り曲げた際には、腰折れしにくい天然皮革に似た折り曲げ状態が得られる。さらに、その表面が緻密であるために表面磨耗性にも優れる。また、銀面層を形成した場合には銀面層に対して高い接着性を示し、立毛処理した場合には緻密な毛羽感が得られる。このような特性は、単に密度の異なる繊維束絡合体同士を接着剤等で貼り合せるといった方法では得られない。

[0020] 繊維束絡合体 1 の表面から 2 / 3 の厚みの領域である表層 1 a における繊維占有率 (A 1) は、36 ~ 56 体積% であり、好ましくは 40 ~ 56 体積%、さらに好ましくは 40 ~ 50 体積% である。繊維占有率 (A 1) が 36 体積% 未満の場合には充実感が不足する。この場合には、例えば、皮革様シートを折り曲げた際には腰折れしやすくなる。なお、例えば、繊維束絡合体 1 の表面から 1 / 3 の厚みの領域である最表層 1 c のみで上記繊維占有率の範囲を満足する密度勾配を有する皮革様シートでは、折り曲げた際に表面にダンボールを折り込んだような荒い折れシワが発生し易くなる。また、繊維占有率 (A) が 56 体積% を超える場合には、柔軟性が不足して紙のような硬い風合いになる。また、表層のうち、表面から 1 / 3 の厚みの領域である最表層 1 c の繊維占有率 (A 3) は 36 ~ 60 体積% であることが好ましく、45 ~ 60 体積% であることがより好ましい。最表層 1 c の繊維占有率 (A 3) が 36 体積% 以上である場合には充実感が天然皮革により近いものとなり、60 体積% 以下である場合には、ダンボールのような荒い折れ皺が発生しにくくなって、天然皮革により近い折れ皺が得られる。

[0021] また、繊維束絡合体 1 は、底層 1 b の繊維占有率 (A 2) が表層 1 a の繊

維占有率（ A_1 ）よりも低く、繊維占有率（ A_2 ）に対する繊維占有率（ A_1 ）の比（ A_1/A_2 ）が1.08～1.8の範囲であり、好ましくは1.1～1.5の範囲である。繊維占有率の比（ A_1/A_2 ）がこのような範囲の場合には、充実感と柔軟性とのバランスに優れた皮革様シートが得られる。繊維占有率の比（ A_1/A_2 ）が1.08未満の場合には柔軟性が低すぎたり高すぎたりすることになり、天然皮革のような柔軟性と充実感を兼ね備えることができない。また、1.8を超える場合には、表層1aの繊維密度と底層1bの繊維密度との差が高くなりすぎて表層1aが伸びにくく底層1bが伸びやすくなりすぎることにより、シートを折り曲げた際に腰折れしやすくなるとともに、シートを握ったり触ったりしたときの風合いのバランスも崩れる。

[0022] また、繊維束絡合体1は、表層1aの繊維占有率（ A_1 ）に対する、最表層1cの繊維占有率（ A_3 ）の比（ A_3/A_1 ）が、0.95～1.2の範囲であることが好ましく、1.0～1.1の範囲がより好ましい。繊維占有率の比（ A_3/A_1 ）が0.95以上である場合には優れた充実感や折れ皺が得られ、1.2以下の場合にはダンボールのような荒い折れ皺が発生しにくくなる。

[0023] 繊維束絡合体1の繊維束を構成する極細長繊維fの平均繊維度は、0.001～0.5 d t e x、さらには0.01～0.4 d t e x、とくには0.02～0.3 d t e xの範囲であることが好ましい。極細長繊維fの平均繊維度が低すぎる場合には、繊維同士がほどけないで集束してしまい、その結果、繊維束絡合体1の剛性が高くなって柔軟性が低下する傾向がある。また、極細長繊維fの平均繊維度が高すぎる場合には、天然皮革のような表面の緻密感やボリューム感が得られにくくなる傾向がある。なお、極細長繊維fの平均繊維度により、繊維束絡合体1の充実感と柔軟性のバランスをさらに制御することができる。例えば、平均繊維度が0.001～0.05 d t e xの場合には、繊維占有率（A）が40～56%であることが、平均繊維度が0.05～0.2 d t e xの場合には、繊維占有率（A）が40～50%であることが

、平均繊維度が0.2～0.5 t e xの場合には、繊維占有率（A）が36～50%であることがより好ましい。

[0024] 極細長繊維を形成する樹脂は、極細長繊維を形成可能な熱可塑性樹脂であれば特に限定されない。具体的には、例えば、ポリエチレンテレフタレート（P E T）、イソフタル酸変性ポリエチレンテレフタレート、ジメチルイソフタル酸変性ポリエチレンテレフタレート、スルホイソフタル酸変性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ブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレートなどの芳香族ポリエステル；ポリ乳酸、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネートアジペート、ポリヒドロキシブチレートーポリヒドロキシバリレート共重合体などの脂肪族ポリエステル；ポリアミド6、ポリアミド66、ポリアミド10、ポリアミド11、ポリアミド12、ポリアミド6ー12などのポリアミド；ポリエチレン、ポリプロピレン（P P）、ポリブテン、ポリメチルペンテン、塩素系ポリオレフィンなどのポリオレフィン；エチレン単位を25～70モル%含有する変性ポリビニルアルコール；ポリウレタン系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、ポリエステル系エラストマーなどの熱可塑性エラストマーなどが挙げられる。

[0025] 上記樹脂の中では、P E T、イソフタル酸変性P E Tなどの変性P E T、ポリ乳酸、ポリアミド6、ポリアミド12、ポリアミド6ー12、ポリプロピレンなどが好ましい。特に、P E Tおよびイソフタル酸変性P E T等の変性樹脂は、後述する湿熱収縮処理時における収縮特性が良好であるので特に好ましい。なお、変性P E Tにおける変性量は、例えば、0.1～30mol%、さらには0.5～15mol%、とくには1～10mol%の範囲が好ましい。

[0026] なお、樹脂の種類によって繊維の弾性率が異なるために、樹脂の種類によって繊維占有率（A）をより適正化して、繊維束絡合体1の充実感と柔軟性のバランスを制御することも好ましい。具体的には、例えば、弾性率の高いP E Tや変性P E Tの芳香族ポリエステルやP P等のポリオレフィンを用い

る場合には、繊維占有率（A）は36～50%の範囲であることが好ましい。また、弾性率の低い脂肪族ポリアミドを用いる場合には、繊維占有率（A）は40～56%であることがより好ましい。

[0027] なお、繊維束絡合体1としては、連続して紡糸された実質的に単一の繊維度を有する繊維束からなり、繊維度のバラツキが少ないことが好ましい。このような場合には、表層と底層との一体感に優れるために、折り曲げた際にもハリやコシや充実感を示し、また、高い剥離強力を示す点から好ましい。なお、連続して製造された実質的に単一の繊維度を有する繊維束絡合体は、異なる種類の不織布を貼り合わせたようなものではないことを意味する。繊維の樹脂組成、極細繊維繊維度、繊維束繊維度、繊維断面構造等が異なるような異種の繊維成分からなるウェブを絡合させて得られるような繊維束絡合体から形成された場合には、剥離強力が不十分になる傾向がある。また、従来から熱プレスなどによって、表層から全層厚みの1/3以下程度の範囲である0.1mm程度の厚み領域のみを局所的に高密度化させる方法も知られている。しかしながら、このような方法で表層部の局所的な一部分のみを緻密化した場合には、表面のみが硬くなって折り曲げた際に腰折れしやすくなったり、柔軟性に乏しい風合いになったり、シートを握ったり触ったりしたときの風合いのバランスが崩れる傾向がある。

[0028] 皮革様シートは、繊維束絡合体を拘束することにより形態安定性を付与したり、繊維束を構成する極細長繊維を拘束することにより剛性を付与したり、風合いを改良したり調整したりする目的で、必要に応じて高分子弾性体を含有させてもよい。

[0029] 皮革様シートが高分子弾性体を含有する場合、その割合は、繊維束絡合体の質量に対し、15質量%以下が好ましく、より好ましくは0.1～15質量%、さらに好ましくは0.2～10質量%、とくに好ましくは0.5～5質量%である。なお、高分子弾性体の含有割合が多すぎる場合には、ゴム感が強くなって、風合いを損なう傾向がある。

[0030] 皮革様シートが高分子弾性体を含有する場合、高分子弾性体は、繊維束の

内部に含浸していてもよく、繊維束の外部に付着していてもよい。なお、高分子弾性体が繊維束内部に含浸している場合には、繊維束を構成する極細長繊維 f を拘束することにより剛性が調整される。極細長繊維の繊維束の内部に含浸している高分子弾性体の割合は、繊維束絡合体の繊維束の外部に存在する高分子弾性体と繊維束の内部に含浸している高分子弾性体の合計である全高分子弾性体の合計質量に対して、5質量%以下である場合には、極細長繊維が集束されすぎないために、優れた柔軟性が得られる。また、極細長繊維の繊維束の内部に存在する高分子弾性体の割合が5質量%を超える場合には、優れた充実感が得られる。このように、繊維束の内部に含浸される高分子弾性体の割合を調整することにより、柔軟性と充実感とのバランスを調整できる。

[0031] 高分子弾性体としては、ゴム、エラストマーなどが特に限定なく使用される。その具体例としては、例えば、ブタジエンゴム、イソプレンゴム、クロロプレンゴム、スチレンーブタジエンゴムなどのジエン系ゴム；ニトリルゴム、水素化ニトリルゴムなどニトリル系ゴム；アクリルゴムなどのアクリル系ゴム；ポリエーテルウレタンゴム、ポリエステルウレタンゴムなどのウレタン系ゴム；シリコーン系ゴム；エチレンープロピレンゴムなどのオレフィン系ゴム；フッ素系ゴム；スチレンーブタジエンブロック共重合体、スチレンーイソプレンブロック共重合体、スチレンーブタジエンスチレンブロック共重合体、スチレンーイソプレンスチレンブロック共重合体、アクリロニトリルーブタジエンスチレン共重合体、アクリロニトリルスチレン共重合体、もしくはこれらの水添物又はエポキシ化物などのポリスチレン系エラストマー；プロピレンーエチレン・プロピレンゴム共重合体などのオレフィンとゴム成分との共重合体、又はその水添物などのポリオレフィン系エラストマー；ポリエーテルウレタンエラストマー、ポリエステルウレタンエラストマー、ポリエーテルエステルウレタンエラストマー、ポリカーボネートウレタンエラストマー、ポリエーテルカーボネートウレタンエラストマー、ポリエステルカーボネートウレタンエラストマーなどのポリウレタン系エラ

ストマー；ポリエーテルエステルエラストマー、ポリエステルエステルエラストマーなどのポリエステル系エラストマー；ポリエステルアミドエラストマー、ポリエーテルエステルアミドエラストマーなどのポリアミド系エラストマー；塩化ビニル系エラストマーなどのハロゲン系エラストマー；などが挙げられる。これらは、単独で用いても、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

- [0032] 上記高分子弾性体の中では、ポリウレタン系、ポリエステル系、ポリアミド系などのエラストマー、特に、ポリウレタン系エラストマーが好ましい。
- [0033] 本実施形態の皮革様シートは、表層側の剥離強力が $3.0 \text{ kg} / 1.0 \text{ cm}$ 以上であって、表層側の剥離強力と底層側の剥離強力との比（表層側の剥離強力／底層側の剥離強力）が $1.08 \sim 2.0$ 、さらには $1.15 \sim 1.8$ であることが柔軟性と充実感とのバランスにより優れた皮革様シートが得られる点から好ましい。なお、各層において剥離強力が高ければ高いほど、繊維の絡合度合いが高いと言える。
- [0034] また、本実施形態の皮革様シートは、 20°C における引張貯蔵弾性率の対数値が $6.0 \sim 7.8 \text{ Pa}$ 、さらには $6.5 \sim 7.5 \text{ Pa}$ の範囲であることが好ましい。引張貯蔵弾性率は皮革様シートの微小変形時におけるシートの硬さや、繊維の絡合や拘束の度合いに相関する特性である。引張貯蔵弾性率の対数値が低すぎる場合には、繊維の絡合が低いために形態保持性が不十分になる傾向がある。また、引張貯蔵弾性率の対数値が高すぎる場合には、繊維が強く拘束され過ぎることによって柔軟性が低下したり、縫製加工性が低下したりする傾向がある。 20°C における引張貯蔵弾性率は、繊維の絡合度合いを調整したり、高分子弾性体を用いて調整したりすることができる。
- [0035] また、繊維束絡合体の表層（A1）は、その断面を電子顕微鏡で $20 \sim 50$ 倍で観察した場合において観察される繊維束の垂直断面が、幅 1 mm 当り $50 \text{ 本} / \text{mm} \sim 1000 \text{ 本} / \text{mm}$ であり、さらには、 1 mm^2 当たり $200 \text{ 本} / \text{mm}^2 \sim 4000 \text{ 本} / \text{mm}^2$ の範囲、さらには、幅 1 mm 当り $100 \text{ 本} / \text{mm} \sim 1000 \text{ 本} / \text{mm}$ であり、 1 mm^2 当たり $400 \text{ 本} / \text{mm}^2 \sim 4000 \text{ 本} / \text{m}$

m²の範囲、であることが、形態保持性が良好になり、表層側の繊維の抜けが少ない点から好ましい。

[0036] 本実施形態の皮革様シートは、通常、後述するように、表層の表面に、銀面調樹脂層をさらに形成したり、立毛処理したりする等、所望の仕上げ処理を施して用いてもよい。

[0037] [皮革様シートの製造方法]

次に、本実施形態の皮革様シートの製造方法の一例について詳しく説明する。

[0038] 本実施形態の皮革様シートの製造方法は、例えば、水溶性熱可塑性樹脂と非水溶性熱可塑性樹脂とを溶融紡糸して得られる海島型複合繊維からなるスパンボンドシートを製造する工程（１）と、スパンボンドシートを複数枚重ねて絡合させることにより絡合シートを形成する工程（２）と、絡合シートを湿熱収縮や熱水収縮させることにより、収縮ウェブを作成する工程（３）と、海島型複合繊維の水溶性熱可塑性樹脂を熱水中で溶解することにより、極細長繊維の繊維束の絡合体を形成する工程（４）を備える。また、必要に応じて、繊維束絡合体に高分子弾性体の水性液を含浸及び乾燥凝固させる工程（５）や表面処理を行う工程（６）、とを備える。以下に各工程について、詳しく説明する。

[0039] スパンボンドシートを製造するための工程（１）

本工程においては、水溶性熱可塑性樹脂と非水溶性熱可塑性樹脂とを溶融紡糸して海島型複合繊維からなるスパンボンドシートを製造する。

[0040] 海島型複合繊維は、水溶性熱可塑性樹脂と、水溶性熱可塑性樹脂と相溶性が低い非水溶性熱可塑性樹脂とをそれぞれ溶融紡糸した後、複合化させることにより得られる。海島型複合繊維の繊度は、工業性の観点から、0.5～3 d t e x の範囲であることが好ましい。

[0041] 水溶性熱可塑性樹脂としては、水、アルカリ性水溶液、酸性水溶液等により、溶解除去される熱可塑性樹脂であって、溶融紡糸が可能な樹脂が好ましく用いられる。このような水溶性熱可塑性樹脂の具体例としては、例えば、

ポリビニルアルコール系樹脂（PVA系樹脂）；ポリエチレングリコール及び／又はスルホン酸アルカリ金属塩を共重合成分として含有する変性ポリエステル；ポリエチレンオキシド等が挙げられる。これらの中では、特に、PVA系樹脂が以下の理由により、好ましく用いられる。

[0042] 海島型複合繊維の水溶性熱可塑性樹脂成分としてPVA系樹脂を用いた場合、形成される極細長繊維が大きく捲縮する。このことにより繊維密度が高い繊維束絡合体が得られる。

[0043] 非水溶性熱可塑性樹脂の具体例としては、上述した、極細長繊維を形成可能なPET（ポリエチレンテレフタレート）、変性PET、イソフタル酸変性PET、ポリ乳酸、ポリアミド6、ポリアミド12、ポリアミド6-12、又はポリプロピレン等の各種熱可塑性樹脂が用いられうる。

[0044] 非水溶性熱可塑性樹脂は各種添加剤を含有してもよい。添加材の具体例としては、例えば、触媒、着色防止剤、耐熱剤、難燃剤、滑剤、防汚剤、蛍光増白剤、艶消剤、着色剤、光沢改良剤、制電剤、芳香剤、消臭剤、抗菌剤、防ダニ剤、無機微粒子等が挙げられる。

[0045] 次に、水溶性熱可塑性樹脂と非水溶性熱可塑性樹脂とを溶融紡糸して海島型複合繊維を形成し、得られた海島型複合繊維からスパンボンドシートを形成する方法について、詳しく説明する。

[0046] スパンボンド法により、水溶性熱可塑性樹脂と非水溶性熱可塑性樹脂とを溶融紡糸することにより複合化した後、延伸後、堆積させることにより長繊維の海島型複合繊維からなるスパンボンドシートが得られる。なお、長繊維とは、短繊維を製造するときのような切断工程を経ずに製造された繊維である。

[0047] はじめに、水溶性熱可塑性樹脂及び非水溶性熱可塑性樹脂をそれぞれ別々の押出機により溶融混練し、それぞれ異なる紡糸口金から溶融樹脂のストランドを同時に吐出させる溶融複合紡糸により、海島型複合繊維を形成する。水溶性熱可塑性樹脂と非水溶性熱可塑性樹脂との質量比としては、5/95～50/50、さらには、10/90～40/60の範囲であることが、高

密度の繊維絡合体が得られ、また、極細長繊維の形成性にも優れる点から好ましい。

[0048] 溶融複合紡糸においては、海島型複合繊維における島数は4～4000島／繊維、さらには10～1000島／繊維にすることが、単繊維繊度が小さく、繊維密度の高い極細繊維束が得られる点から好ましい。

[0049] 海島型複合繊維は冷却装置で冷却された後、エアジェットノズルなどの吸引装置を用いて目的の繊度となるように1000～6000m／分の引き取り速度に相当する速度の高速気流により延伸される。そして、延伸された海島型複合繊維を移動式の捕集面の上に堆積することによりспанボンドシートが形成される。なお、このとき、必要に応じてспанボンドシートを、部分的に圧着してもよい。спанボンドシートの目付量は、20～500g／m²の範囲であることが均質な繊維束絡合体が得られ、また、生産性に優れる点からも好ましい。

[0050] 스팸보당드시트를複数枚重ねて絡合させるための工程（2）

次に、得られたспанボ당드시트를複数枚重ねて絡合させることにより絡合シートを形成する工程の例について説明する。

[0051] 絡合シートは、ニードルパンチや高压水流処理等の公知の不織布製造方法を用いて複数枚重ねたспанボ당드시트에絡合処理を行うことにより形成される。

[0052] はじめに、спанボ당드시트에針折れ防止油剤、帯電防止油剤、絡合向上油剤などのシリコーン系油剤または鉱物油系油剤を付与する。なお、目付ムラを低減させるために、2枚以上のспанボ당드시트를クロスラッパーにより重ね合わせた後、油剤を付与してもよい。

[0053] なお、表層側の絡合度を底層側の絡合度よりも高くするために、表層側に位置する表面側の繊維の摩擦係数と底層側に位置する裏面側の繊維の摩擦係数を調整して表面側と裏面側とに付与する油剤の量や種類を変更してもよい。

[0054] 油剤の付与後、例えば、ニードルパンチ処理により三次元的にспанボ당

ドシートを絡合させる絡合処理を行う。ニードルパンチ処理は、表層側の絡合度が高くなり、底層側の絡合度が低くなるようなニードル条件で行うことが好ましい。このように表層側と底層側とのニードル条件を調整することにより、得られる皮革様シートの表層の繊維占有率（A 1）および最表層の繊維占有率（A 3）を底層の繊維占有率（A 2）よりも高くすることができる。

[0055] ニードル条件の具体例としては、次のような条件が用いられる。

例えば、表面側からバース数の高いニードルでニードルパンチを行い、裏面側からバース数の低いニードルでニードルパンチを行う。バース数は針折れが生じない範囲で多い方が好ましく、具体的には、例えば、1～9バースの中からそれぞれ選ばれる。

[0056] また、例えば、表面側からバース深さやキックアップ深さが深いニードルでニードルパンチを行い、裏面側からバース深さやキックアップ深さが浅いニードルでニードルパンチを行うことも好ましい。

[0057] また、表面側からのニードルパンチ数を裏面側からのニードルパンチ数よりも多くする。ニードルパンチ数はニードル形状、油剤の種類と使用量等により調整されるが、具体的には、500～5000パンチ/cm²が好ましい。

[0058] また、例えば、表面側から深いニードル深度でニードルパンチを行い、裏面側から浅いニードル深度でニードルパンチを行うことも好ましい。

[0059] これらの条件は単独でも、組み合わせて用いてもよい。

[0060] このような方法によれば、皮革様シートを構成する繊維束絡合体の、表面から2/3の厚みの領域である表層の繊維占有率（A 1）が36～56体積%の範囲であって、繊維占有率（A 2）に対する繊維占有率（A 1）の比（ $A 1 / A 2$ ）を1.08～1.8の範囲になるように調整し易い。

[0061] 上記のようにして得られた絡合シートは、絡合処理前のスパンボンドシートを目付量に対して、質量比1.2倍以上、さらには、1.5倍以上となるように絡合処理されたものであることが好ましい。上限は特に限定されない。

が、処理速度の低下による製造コストの増大を避ける点で4倍以下であることが好ましい。また、絡合シートが目付量は、目的とする繊維束絡合体の厚さ等に応じて適宜選択されるが、具体的には、例えば、 $100 \sim 1500 \text{ g/m}^2$ の範囲であることが取扱い性に優れる点から好ましい。

[0062] 絡合シートの層間剥離力は、 7 kg/2.5 cm 以上、さらには、 9 kg/2.5 cm 以上であることが、形態保持性が良好であり、繊維の抜けが少なく、繊維密度が高い繊維束絡合体が得られる点から好ましい。なお、層間剥離力は、三次元絡合の度合いの目安になる。層間剥離力が小さすぎる場合には、繊維束絡合体の繊維密度が十分に高くならず好ましくない。また、絡合シートの層間剥離強力の上限は特に限定されないが、絡合処理効率の点から 30 kg/2.5 cm 以下であることが好ましい。

[0063] 湿熱収縮処理するための工程（3）

次に、得られた絡合シートを湿熱収縮や熱水収縮させることにより、収縮ウェブを作成する収縮処理工程について説明する。収縮処理工程は、繊維束絡合体の繊維密度を緻密にするために、長繊維を含有する絡合シートの絡合度合いを更に高めた収縮ウェブを製造する工程である。

[0064] 湿熱収縮処理は、スチーム加熱、熱水処理などの吸水条件下で行うことが好ましい。

スチーム加熱条件としては、雰囲気温度が $60 \sim 130^\circ\text{C}$ の範囲で、相対湿度75%以上、さらには相対湿度90%以上で、 $60 \sim 600$ 秒間加熱処理することが好ましい。このような加熱条件の場合には、絡合シートを高収縮率で収縮させることができる点から好ましい。なお、相対湿度が低すぎる場合には、繊維に接触した水分が速やかに乾燥することにより、収縮が不十分になる傾向がある。

[0065] 熱水処理条件としては、 $50 \sim 130^\circ\text{C}$ の範囲、さらには $60 \sim 95^\circ\text{C}$ の範囲であることが高収縮率で収縮させることができる点から好ましい。なお、温度が低すぎる場合には、収縮が不十分になる傾向があり、また、温度が高すぎる場合には、収縮が不均一になりやすい傾向がある。

[0066] 収縮処理においては、絡合シートを面積収縮率が35%以上、さらには、40%以上になるように収縮させることが好ましい。このように高い収縮率で収縮させることにより、繊維密度が高く、繊維の絡まり度合いがさらに高くなった収縮ウェブが得られる。面積収縮率の上限は特に限定されないが、処理効率の点から80%程度である。なお、表面側と裏面側をそれぞれの側から異なる温度や湿度等の条件で処理することにより、表面側と裏面側の収縮率を調整することもできる。

[0067] なお、面積収縮率(%)は、下記式(1)：

(収縮処理前のシート面の面積－収縮処理後のシート面の面積)／収縮処理前のシート面の面積×100・・・(1)、
により計算される。前記面積は、シートの表面の面積と裏面の面積の平均面積を意味する。

[0068] また、湿熱収縮処理により得られた収縮ウェブを、さらに海島型複合繊維の少なくとも1成分の熱変形温度以上の温度で加熱ロールや加熱プレスすることにより、繊維密度を高めてもよい。なお、表面側と裏面側とをそれぞれの側から異なる条件で加熱ロールや加熱プレスすることにより、表面側と裏面側との繊維の緻密度を調整することもできる。

[0069] また、湿熱収縮処理の前後の目付量の変化としては、収縮処理前の絡合シートが目付量に比べて収縮ウェブが目付量が、1.2倍以上、さらには、1.5倍以上であり、4倍以下、さらには3倍以下であることが好ましい。

[0070] 極細繊維を形成するための工程(4)

次に、海島型複合繊維中の水溶性熱可塑性樹脂を熱水中で溶解することにより、極細長繊維の繊維束の絡合体を形成する工程について説明する。

[0071] 極細繊維化処理は、収縮ウェブを、水、アルカリ性水溶液、酸性水溶液等で熱水加熱処理することにより、水溶性熱可塑性樹脂を溶解除去または分解除去する処理である。

[0072] 熱水加熱処理条件の具体例としては、例えば、第1段階として、65～90℃の熱水中に5～300秒間浸漬した後、さらに、第2段階として、85

～100℃の熱水中で100～600秒間処理することが好ましい。また、溶解効率を高めるために、必要に応じて、ロールでのニップ処理、高圧水流処理、超音波処理、シャワー処理、攪拌処理、揉み処理等を行ってもよい。

[0073] 本工程においては、海島型複合繊維から水溶性熱可塑性樹脂を溶解する際に、形成される極細長繊維が大きく捲縮される。この捲縮により繊維密度が緻密になるために、高密度の繊維束絡合体が得られる。

[0074] 高分子弾性体を含浸するための工程（5）

収縮ウェブの極細繊維化処理を行う前に、または収縮ウェブの極細繊維化処理を行った後に、繊維束絡合体の形態安定性を高める目的や、繊維束絡合体の機械的特性や風合い等を調整することを目的として、必要に応じて、収縮ウェブまたは収縮処理前の絡合シートに高分子弾性体を含浸させてもよい。

[0075] 以下に、高分子弾性体の含浸方法として、水系ポリウレタン系樹脂の水性液を用いる場合について、代表例として詳しく説明する。なお、水系ポリウレタン系樹脂の水性液としては、水系ポリウレタン系樹脂を形成する樹脂成分を水系媒体に溶解した水性溶液や、水系ポリウレタン系樹脂を形成する樹脂成分を水系媒体に分散させた水性分散液が挙げられる。なお、水性分散液には、懸濁分散液及び乳化分散液が含まれる。特に、耐水性に優れている点から、水性分散液を用いることがより好ましい。

[0076] ポリウレタン系樹脂としては、平均分子量200～6000の高分子ポリオールと有機ポリイソシアネートと、鎖伸長剤とを、所定のモル比で反応させることにより得られる各種のポリウレタン系樹脂が挙げられる。

[0077] 高分子ポリオールの具体例としては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリ（メチルテトラメチレングリコール）などのポリエーテル系ポリオールおよびその共重合体；ポリブチレンアジペートジオール、ポリブチレンセバケートジオール、ポリヘキサメチレンアジペートジオール、ポリ（3-メチルー1,5-ペンチレンアジペート）ジオール、ポリ（3-メチルー1,5-ペンチレン

セバケート) ジオール、ポリカプロラクトンジオールなどのポリエステル系ポリオールおよびその共重合体; ポリヘキサメチレンカーボネートジオール、ポリ(3-メチルー1, 5-ペンチレンカーボネート) ジオール、ポリペンタメチレンカーボネートジオール、ポリテトラメチレンカーボネートジオールなどのポリカーボネート系ポリオールおよびその共重合体; ポリエステルカーボネートポリオール等が挙げられる。また、必要に応じて、3官能アルコールや4官能アルコールなどの多官能アルコール、又は、エチレングリコール、等の短鎖アルコールを併用してもよい。これらは単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。特に、非晶性のポリカーボネート系ポリオール、脂環式ポリカーボネート系ポリオール、直鎖状ポリカーボネート系ポリオール共重合体、及び、ポリエーテル系ポリオール等が、柔軟性と充実感のバランスにより優れた皮革様シートが得られる点から好ましい。

[0078] 有機ポリイソシアネートの具体例としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等の脂肪族あるいは脂環族ジイソシアネート等の無黄変型ジイソシアネート; 2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートポリウレタン等の芳香族ジイソシアネート、等が挙げられる。また、必要に応じて、3官能イソシアネートや4官能イソシアネートなどの多官能イソシアネートを併用してもよい。これらは単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中では、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートが、機械的特性に優れることから好ましい。

[0079] 鎖伸長剤の具体例としては、例えば、ヒドラジン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、キシ

リレンジアミン、イソホロンジアミン、ピペラジンおよびその誘導体、アジピン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジドなどのジアミン類；ジエチレントリアミンなどのトリアミン類；トリエチレントトラミンなどのテトラミン類；エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 4-ビス（ β -ヒドロキシエトキシ）ベンゼン、1, 4-シクロヘキサジオールなどのジオール類；トリメチロールプロパンなどのトリオール類；ペンタエリスリトールなどのペンタオール類；アミノエチルアルコール、アミノプロピルアルコールなどのアミノアルコール類等が挙げられる。これらは単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中では、ヒドラジン、ピペラジン、ヘキサメチレンジアミン、イソホロンジアミンおよびその誘導体、エチレントリアミンなどのトリアミンの中から2種以上組み合わせて用いることが、力学性能の点から好ましい。また、鎖伸長反応時に、鎖伸長剤とともに、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミンなどのモノアミン類；4-アミノブタン酸、6-アミノヘキサン酸などのカルボキシル基含有モノアミン化合物；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのモノオール類を併用してもよい。

[0080] また、2, 2-ビス（ヒドロキシメチル）プロピオン酸、2, 2-ビス（ヒドロキシメチル）ブタン酸、2, 2-ビス（ヒドロキシメチル）吉草酸などのカルボキシル基含有ジオール等を併用して、ポリウレタン系弾性体の骨格にカルボキシル基などのイオン性基を導入することにより、製造性や各種性能を調整することができる。

[0081] また、高分子弾性体の吸水率や繊維との接着性や硬さを制御するために、ポリウレタンを形成するモノマー単位が有する官能基と反応し得る官能基を分子内に2個以上含有する架橋剤や、ポリイソシアネート系化合物、多官能ブロックイソシアネート系化合物等の自己架橋性の化合物を添加することにより、架橋構造を形成しても良い。

[0082] ポリウレタン系樹脂の水性分散液の分散平均粒子径としては、0.01～

1 μm 、さらには、0.03～0.5 μm であることが好ましい。

[0083] 収縮ウェブまたは収縮処理前の絡合シートに高分子弾性体を含浸させる方法としては、例えば、ナイフコーター、バーコーター、又はロールコーターを用いる方法、または、ディッピングする方法等が挙げられる。

[0084] そして、高分子弾性体の水性液または水性分散液が含浸された収縮ウェブまたは絡合シートを加熱乾燥することにより、高分子弾性体を凝固させることができる。加熱乾燥方法としては、50～200℃の乾燥装置中で熱処理する方法や、赤外線加熱の後に乾燥機中で熱処理する方法、スチーム処理した後に乾燥機で熱処理する方法、或いは、超音波加熱の後に乾燥機で熱処理する方法、並びに、これらを組み合わせた方法等が挙げられる。また、感熱ゲル化剤などを添加して加熱処理することにより、水等を除去するに先立ってゲル化凝固させる方法も採用することができる。

[0085] 高分子弾性体を含浸するための工程（5）において、海島型複合繊維に極細繊維化処理を施すことにより、水溶性熱可塑性樹脂が除去されて極細繊維束の内部に空隙が形成される。極細長繊維が繊維束を形成している場合には、毛細管現象により高分子弾性体の水性液が含浸されやすい。従って、極細繊維化処理を施した後に高分子弾性体を付与した場合には、極細繊維束の内部にまで高分子弾性体が含浸されることにより、極細繊維束内の極細長繊維が集束される。この場合には、繊維束絡合体の形態保持性はより高められる。一方、極細繊維化処理を施す前に高分子弾性体を付与した場合には、極細繊維束の内部に高分子弾性体が含浸され難く、極細繊維の主に外周部分に存在することになり、極細繊維束の自由度が高まり、皮革様シートの風合いがより柔軟になる傾向がある。

[0086] [皮革様シートの後加工]

上述したように得られた繊維束絡合体は、通常、各種用途に応じて、起毛処理、銀面処理、柔軟化処理、2分割処理、成形処理、染色処理等の後加工が施される。

[0087] なお、本実施形態の繊維束絡合体は、高分子弾性体を付与しなくても、形

態保持性が良好で繊維の素抜けも少ない。従って、従来の人工皮革の製造において行われていた繊維束絡合体に高分子弾性体を付与して形態安定性を高める処理をしなくても、後加工を行うことができる。

[0088] 皮革様シートの表面を仕上げて、銀面調皮革様シートを製造する場合には、繊維束絡合体の表面に高分子弾性体からなる銀面調樹脂層を表皮層として形成する。

高分子弾性体からなる表皮層の形成方法としては、高分子弾性体の分散液または溶液を繊維束絡合体の表面に直接塗布して形成する方法や、意匠模様付きの離型紙上に高分子弾性体を付与し形成された銀面調樹脂層を繊維束絡合体の表面に貼り合わせる方法等が用いられる。表皮層の形成に用いられる高分子弾性体としては、従来から銀面調皮革様シートの製造に用いられている高分子弾性体がとくに限定なく用いられうる。銀面調樹脂層の厚さは特に限定されず、具体的には、例えば、 $2 \sim 300 \mu\text{m}$ 、さらには $3 \sim 100 \mu\text{m}$ 以下、とくには、 $3 \sim 80 \mu\text{m}$ 、ことには、 $3 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。

[0089] また、繊維束絡合体の表面を仕上げて、立毛調皮革様シートを製造する場合には、繊維束絡合体の表面をサンドペーパーや針布等を用いたバフing処理により毛羽立てるような、従来から立毛調皮革様シートの製造に用いられている方法が用いられる。

[0090] また、銀面調皮革様シートや立毛調皮革様シートは極細繊維を形成する工程の途中の段階で染色してもよい。また、必要に応じて、ドライ状態での機械的もみ処理、染色機や洗濯機などを使用したウェット状態でのリラックス処理、柔軟剤処理、防燃剤や抗菌剤、消臭剤、撥水撥油剤などの機能性付与処理、シリコーン系樹脂やシルクプロテイン含有処理剤、グリップ性付与樹脂などの触感改質剤付与処理、着色剤やエナメル調用コーティング樹脂などの仕上げ処理を行なってもよい。本実施形態の繊維束絡合体は、表層の繊維が非常に緻密であるために、 $60 \sim 140^\circ\text{C}$ 程度の温度範囲で水中で処理するウェット状態でのリラックス処理や柔軟剤処理は、天然皮革並の風合いと

なるよう著しく改善するために特に好ましい処理である。

[0091] また、高分子弾性体を付与することなく極細繊維絡合体を染色し、該染色後に高分子弾性体を付与することも好ましい。この場合には、高分子弾性体が着色されないので、繊維と高分子弾性体の染料吸尽性が異なることに起因する色斑や表面の不均一性を避けることができ、品質安定性が向上する。また、スエード調人工皮革に用いた場合、湿摩擦堅牢性などの各種堅牢性が向上する。従って、本実施形態の皮革様シートを構成する極細繊維は染色されており、高分子弾性体は実質的に染色されていないか、あるいは、染色されていないことが好ましい。

[0092] 上記のようにして得られた皮革様シートの見かけ密度は、特に限定されないが、 $0.5 \sim 0.85 \text{ g/cm}^3$ の範囲であることが、充実感と柔軟性とのバランスに優れ、また、機械的特性や形態保持性に優れる点から好ましい。また、皮革様シートの厚みは、特に限定されないが、 $0.3 \sim 4 \text{ mm}$ 程度の範囲であることが充実感と柔軟性とのバランスに優れた風合いが得られる点から好ましい。

実施例

[0093] 以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明の範囲はこれら実施例に限定されるものではない。なお、本実施例において、部および％は、特にことわりのない限り質量基準である。

[0094] はじめに、本実施例で用いた評価方法についてまとめて説明する。

[0095] 〈皮革様シートの繊維占有率〉

皮革様シートを厚み方向に3分割又は2分割するようにスライスした。具体的には、3分割の場合には各層を同じ厚みにスライスし、2分割の場合には表面から $2/3$ の厚みの部分でスライスした。そして、JIS K 7112に準じて分割された各層の見掛け比重を求めた。

そして、表層、最表層及び底層の各層の繊維の見掛け比重、及び繊維を構成するポリマーの比重に基づいて、下記算出式により、繊維占有率を算出した。

繊維占有率（％）＝（繊維の見掛け比重／繊維を構成するポリマーの比重）×１００

[0096] 〈絡合シートの層間剥離強力〉

得られた絡合シートから、シート長さ方向である縦方向２３ｃｍ、巾方向２．５ｃｍの試験片を切り出した。次に、試験片の縦方向の端面の厚さ方向の表層側または底層側からほぼ中央部にカミソリ刃で切れ目を入れた後、中央部から表層部と中央部から底層部に厚さ方向に２分割するよう手で剥離して剥離後の表層部の端部と底層部の端部の分断長さが約１０ｃｍになるように途中まで引張って端面から剥離した。そして、剥離した表層部と底層部の各端部をそれぞれ引張試験機の上下のチャックに固定し、引張速度１００ｍｍ／分で剥離強力を測定した。そして、応力－ひずみ曲線（ＳＳ曲線）を得、その平坦部分の応力を層間剥離強力とした。なお、結果はＮ＝３の平均値である。

[0097] 〈皮革様シートの剥離強力〉

得られた皮革様シートから、縦方向２３ｃｍ、巾方向２．５ｃｍの試験片を切り出した。そして、得られた試験片の一面（表層側または底層側）をポリウレタン系接着剤を用いてゴム板に貼り付け、常温でプレスし乾燥後、２５℃で２４時間放置した。そして、引張試験機の上下のチャックに試験片とゴム板とをそれぞれ把持して、引張速度１００ｍｍ／分で引張試験を行った。結果はＮ＝３の平均値である。そして、応力－ひずみ曲線（ＳＳ曲線）を得、その平坦部分の応力を試験片の巾１．０ｃｍに換算して剥離強力とした。なお、表層側を接着した場合に得られた剥離強力が表層側の剥離強力であり、底層側を接着した場合に得られた剥離強力が底層側の剥離強力である。

[0098] 〈皮革様シートの引張貯蔵弾性率〉

粘弾性測定装置（レオロジ社製ＦＴレオスペクトラー「ＤＶＥ－Ｖ４」）を用いて、周波数１１Ｈｚ、引張モード、昇温速度３℃／分の条件で、シートの縦方向とこれに垂直な横方向の粘弾性を測定し、２０℃における貯蔵弾性率を求めた。

[0099] 〈高分子弾性体の付着状態〉

含金染料で染色した皮革様シートの厚さ方向と平行な任意 10 点の断面を、光学顕微鏡（倍率 100～200 倍）で観察し、画像処理により 2 値化処理後 10 点の平均値を算出して、繊維と高分子弾性体の体積比率を測定した。そして得られた体積比率と繊維および高分子弾性体を構成する樹脂の比重から質量比を算出して、付着状態と高分子弾性体の質量割合を求めた。

[0100] 〈風合い判定〉

約 20 cm 角程度に切り出した試験片を評価用試料とした。人工皮革の取り扱いに従事する 5 人が、試験片の風合いを触って以下の基準で評価し、最も多くの人が付けた評価を風合いの評価結果とした。

A：一般的な風合いである B に比べて、相対的に非常に良好な充実感がありながら柔らかさも兼ね備えている天然皮革様の理想的な風合い

B：スポーツ靴のアッパー用素材として広く用いられている人工皮革の一般的な風合い

C：スポーツ靴用途には硬すぎる、あるいは柔らかすぎて腰がなく使用困難な風合い

[0101] 〈銀面調皮革様シートの折れ皺〉

約 20 cm 角程度に切り出した試験片を評価用試料とした。評価用試料を縦方向に上端と下端を合わせるように表面を谷折りしたときに発生する折れ皺の形状を目視により観察した。そして、以下の基準により判定した。

A：牛皮革と同様の折りこんだ表面に緻密で、均質な折れシワが発生した。

B：折りこんだ表面にスポーツ靴のアッパー用素材にしばしば観察される一般的な折れシワ、或いは部分的に緻密な折れシワが発生した。

C：折りこんだ表面にダンボールを折り込んだような荒い折れシワが発生した。

[0102] 〈立毛調皮革様シートの表面の外観評価〉

人工皮革の取り扱いに従事する 5 人が、立毛調皮革様シートの外観を目視することにより以下の基準で評価し、最も多くの人が付けた評価を外観の評価

結果とした。

A：立毛表面の緻密性が全体的に極めて高く、手で触ったときにざらつきが全く無くて滑らかである。

B：立毛表面の緻密性が全体的に僅かに粗いか、又は、全体的に比較的高いものの部分的に緻密性が明らかに低くて粗い部分が散在し、手で触ったときにややざらつきがある。

C：全体的に粗い立毛表面であり、手で触ったときにかなりのざらつきがある。

[0103] [実施例 1 - 1]

変性PVA（水溶性熱可塑性ポリビニルアルコール系樹脂：海成分）と変性度6モル%のイソフタル酸変性ポリエチレンテレフタレート（島成分）とを、海成分／島成分の質量比が25／75となるように、260℃に設定した熔融複合紡糸用口金（島数：25島／繊維）より吐出した。そして、紡糸速度が4000m/minとなるようにエジェクター圧力を調整することにより平均繊維度2.5d texの海島型複合繊維をネット上に堆積させ、目付30g/m²のспанボンドシートを得た。

[0104] 次に、得られたспанボンドシートを12枚重ね、クロスラッピングにより総目付が360g/m²のウェブを作製した。そして、ウェブに針折れ防止油剤をスプレーした。

[0105] そして、ニードル番手40番のニードル針（バーブ数9個）を用いて、ウェブの表側から600パンチ/cm²、裏側から400パンチ/cm²でニードルパンチ処理した。そして、さらに、ニードル番手42番のニードル針を用いて表面側から600パンチ/cm²、裏面側から300パンチ/cm²でニードルパンチ処理した。このようにして絡合シートを得た。なお、ニードルパンチ処理によるウェブの面積収縮率は25%であった。ニードルパンチ後の絡合シートの目付は450g/m²、絡合シートの層間剥離強力は11.0kg/2.5cmであった。

[0106] 次に、得られた絡合シートを70℃の熱水中に90秒間浸漬することによ

り湿熱収縮処理して収縮ウェブを得た。さらに95℃の熱水中に10分間浸漬することにより海島型複合繊維から変性PVAを溶解除去し、さらに乾燥することにより皮革様シートAを得た。

なお、湿熱収縮処理前後の面積収縮率は48%であった。

皮革様シートAは、極細長繊維の平均繊維繊度は0.1 d t e xであり、目付640 g/m²、厚み1.07 mm、見掛け密度0.60 g/cm³であった。

そして、得られた皮革様シートAを上記評価方法に従って評価した。結果を表1に示す。

[0107]

[表1]

実施例番号	実施例										
	1-1	1-2	1-3	2-1	3-1	3-2	4-1	4-2	5-1	6-1	
皮革シート種	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	
目付(g/m ²)	640	580	710	660	645	720	610	720	620	525	
厚み(mm)	1.07	1.00	1.15	1.07	1.07	1.15	1.07	1.15	0.93	1.04	
見掛け密度(g/cm ³)	0.60	0.58	0.62	0.62	0.60	0.63	0.57	0.63	0.67	0.50	
平均繊維度(dtex)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
表層の繊維占有率(A1) (体積%)	46	46	46	46	46	46	47	47	55	39	
底層の繊維占有率(A2) (体積%)	40	40	40	42	40	40	36	36	32	35	
最表層の繊維占有率(A3) (体積%)	47	47	47	44	47	47	47	47	59	37	
繊維占有率比(A1/A2) (倍)	1.15	1.15	1.15	1.10	1.15	1.15	1.31	1.31	1.72	1.11	
繊維占有率比(A3/A1) (倍)	1.02	1.02	1.02	0.96	1.02	1.02	1.00	1.00	1.07	0.95	
表層側剥離強力 (kg/1.0cm)	5.5	5.5	5.5	5.7	5.7	5.7	5.5	5.5	5.5	4.0	
底層側剥離強力 (kg/1.0cm)	3.6	3.6	3.6	4.5	4.0	4.0	4.0	4.0	3.2	3.4	
剥離強力比(表層/底層) (倍)	1.53	1.53	1.53	1.27	1.43	1.43	1.38	1.38	1.72	1.18	
引張貯蔵弾性率の対数値 (Pa)	7.2	7.2	7.2	7.4	7.3	7.2	7.0	7.0	7.6	6.5	
高分子弾性体の割合 (質量%)	0	0	0	0	1	1	4	4	4	0	
風合い	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
銀面調皮革シートの折れ皺	—	—	A	—	—	A	—	A	—	—	
スエード調皮革シートの タッチ感	—	A	—	—	—	—	—	—	—	—	

[0108]

[表2]

[illegible]

[0109] [実施例 1-2]

実施例 1-1 で得られた皮革様シート A の表面を #240 でバフing 処理し、さらに、2%owf の分散染料によりグレー色に染色した。そして、さらに、表面を仕上げバフing 処理することにより起毛（立毛処理）して立毛調の皮革様シート B を得た。なお、染色時における繊維の素抜けやほつれ、及び、バフing 時における繊維の抜け等は殆どなかった。

[0110] 皮革様シート B は、目付 580 g/m²、厚み 1.00 mm、見掛け密度 0.58 g/cm³ であった。また、柔軟性、充実感、表面毛羽感や緻密な折れ皺状態は良好であった。結果を表 1 に示す。

[0111] [実施例 1-3]

実施例 1-1 で得られた皮革様シート A の表面を #240 でバフing 処理した。一方、離型紙上に表皮層用水性ポリウレタンをコートして乾燥することにより厚み 30 μm の銀面調樹脂層を形成し、さらに、銀面調樹脂層表面に接着層用水性ポリウレタンをコートして乾燥することにより厚み 70 μm の接着層を形成した。そして、接着層とバフing 処理した表面をドライラミネートすることにより乾式造面処理を行った。そして離形紙を剥離することにより銀面調の皮革様シート C を得た。

[0112] 皮革様シート C は、目付 710 g/m²、厚み 1.15 mm、見掛け密度 0.62 g/cm³ であった。また、柔軟性、折れ皺感、丸みのあるボリューム感が良好だった。

[0113] [実施例 2-1]

実施例 1-1 のニードルパンチ処理条件を下記条件に変えた以外は、実施例 1-1 と同様の方法により皮革様シート D を得た。具体的には、ウェブの表側から 600 パンチ/cm²、裏側から 500 パンチ/cm² でニードルパンチ処理した。そして、さらに、ニードル番手 42 番のニードル針を用いて表面側から 600 パンチ/cm²、裏面側から 400 パンチ/cm² でニードルパンチ処理した。このようにして絡合シートを得た。なお、ニードルパンチ処理によるウェブの面積収縮率は 28% であった。ニードルパンチ後の絡合シ

ートの目付は 470 g/m^2 、絡合シートの層間剥離強力は 12.0 kg/2.5 cm であった。

[0114] 皮革様シートDは、目付 660 g/m^2 、厚み 1.07 mm 、見掛け密度 0.62 g/cm^3 であった。そして、得られた皮革様シートを上記評価方法に従って評価した。結果を表1に示す。

[0115] [実施例3-1]

実施例1-1で得られた皮革様シートAをポリウレタン系水性樹脂（高分子弾性体の水性樹脂）の2%水性液に浸漬した後、乾燥することにより皮革様シートEを得た。皮革様シートEの厚み方向の断面を、走査型電子顕微鏡（倍率200倍）で観察したところ、高分子弾性体は主として繊維束の内部に存在しており、不織布と高分子弾性体との質量比は99:1であった。

[0116] 皮革様シートEは、目付 645 g/m^2 、厚み 1.07 mm 、見掛け密度 0.60 g/cm^3 であった。また、主として繊維束の内部に存在する高分子弾性体は、さらに充実感を与えることに寄与していた。そして、得られた皮革様シートEを上記評価方法に従って評価した。結果を表1に示す。

[0117] [実施例3-2]

皮革様シートEの表面に、実施例1-3と同様の方法によりバフイング処理及び乾式造面処理を行った。そして離形紙を剥離することにより銀面調の皮革様シートFを得た。皮革様シートFは、目付 720 g/m^2 、厚み 1.15 mm 、見掛け密度 0.63 g/cm^3 であった。そして、得られた皮革様シートFを上記評価方法に従って評価した。結果を表1に示す。皮革様シートFは、充実感が良好で細かい折れ皺状態で良好だった。

[0118] [実施例4-1]

収縮ウェブの製造までは実施例1-1と同様にして行った。そして、実施例1-1で得られた収縮ウェブをポリウレタン系水性樹脂の5%水性液に浸漬し、乾燥した後、表層側を 150°C でプレス処理した。上記工程における、絡合シートに対する収縮ウェブの面積収縮率は44%であった。また、プレス後の収縮ウェブは、目付 840 g/m^2 、厚み 1.4 mm 、見掛け密度0

、 $70\text{ g}/\text{cm}^3$ であった。

そして、プレス後の収縮ウェブを 95°C の熱水中に10分間浸漬して変性PVAを溶解除去したのち、乾燥することにより皮革様シートGを得た。皮革様シートGは、極細長繊維の平均繊維度が 0.1 d t e x であり、目付 $610\text{ g}/\text{m}^2$ 、厚み 1.07 mm 、見掛け密度 $0.57\text{ g}/\text{cm}^3$ であった。また、皮革様シートGの厚み方向の断面を、走査型電子顕微鏡（倍率200倍）で観察したところ、高分子弾性体は主として繊維束の外部に存在しており、不織布と高分子弾性体との質量比は $96:4$ であった。また、主として繊維束の外部に存在する高分子弾性体は充実感に加え、しなやかな柔軟性を与えることに寄与していた。そして、得られた皮革様シートGを上記評価方法に従って評価した。結果を表1に示す。

[0119] [実施例4-2]

実施例4-1で得られた皮革様シートGの表面に、実施例1-3と同様の方法によりバフイング処理及び乾式造面処理を行った。そして離形紙を剥離することにより銀面調の皮革様シートHを得た。皮革様シートHは、目付 $720\text{ g}/\text{m}^2$ 、厚み 1.15 mm 、見掛け密度 $0.63\text{ g}/\text{cm}^3$ であった。そして、得られた皮革様シートHを上記評価方法に従って評価した。結果を表1に示す。皮革様シートHは、充実感、柔軟性、シートと造面の一体感に優れ、細かい折れ皺状態で良好だった。

[0120] [実施例5-1]

実施例1-1のニードルパンチ処理条件を下記条件に変えて得られた皮革様シートをポリウレタン系水性樹脂の5%水性液に浸漬した後、乾燥した後、表層側を 170°C でプレス処理した以外は、実施例1と同様の方法により皮革様シートIを得た。具体的には、ウェブの表側から $600\text{ パンチ}/\text{cm}^2$ 、裏側から $300\text{ パンチ}/\text{cm}^2$ でニードルパンチ処理した。そして、さらに、ニードル番手42番のニードル針を用いて表面側から $600\text{ パンチ}/\text{cm}^2$ でニードルパンチ処理し、裏面側からはニードルパンチ処理を行わなかった。このようにして絡合シートを得た。なお、ニードルパンチ処理によるウェ

ブの面積収縮率は20%であった。ニードルパンチ後の絡合シートの目付は430 g/m²、層間剥離強力は10.0 kg/2.5 cmであった。

[0121] 皮革様シートIは、目付620 g/m²、厚み0.93 mm、見掛け密度0.67 g/cm³であった。そして、得られた皮革様シートを上記評価方法に従って評価した。結果を表1に示す。

[0122] [実施例6-1]

実施例1-1において、ニードルパンチ後の絡合シートを70℃の熱水中に90秒間浸漬したときの、湿熱収縮処理前後の面積収縮率を38%にするために、紡糸速度4000 m/minの代わりに紡糸速度4400 m/minとなるようにエジェクター圧力を調整した以外は実施例1-1と同様の方法により皮革様シートJを得た。

[0123] 皮革様シートJは、目付525 g/m²、厚み1.04 mm、見掛け密度0.50 g/cm³であった。そして、得られた皮革様シートJを上記評価方法に従って評価した。結果を表1に示す。

[0124] [比較例1-1]

実施例1-1のニードルパンチ処理条件を下記条件に変えた以外は、実施例1と同様の方法により皮革様シートKを得た。具体的には、ウェブをニードル番手40番のニードル針（バーブ数9個）を用いてウェブの表側及び裏側からそれぞれ500パンチ/cm²、の条件でニードルパンチ処理した後、ニードル番手42番のニードル針（バーブ数6個）を用いて、ウェブの表側及び裏側からそれぞれ500パンチ/cm²、の条件でニードルパンチ処理した。ニードルパンチ処理による絡合シートの面積収縮率は28%であった。なお、ニードルパンチ後の絡合シートの目付は470 g/m²、層間剥離強力は12.0 kg/2.5 cmであった。

[0125] 皮革様シートKは、目付670 g/m²、厚み1.07 mm、見掛け密度0.63 g/cm³であった。そして、得られた皮革様シートKを上記評価方法に従って評価した。結果を表2に示す。

[0126] [比較例1-2]

皮革様シートKの表面に、実施例1-3と同様の方法によりバフイング処理及び乾式造面処理を行った。そして離形紙を剥離することにより銀面調の皮革様シートLを得た。皮革様シートLは、目付735 g/m²、厚み1.15 mm、見掛け密度0.64 g/cm³であった。そして、得られた皮革様シートLを上記評価方法に従って評価した。結果を表2に示す。皮革様シートLは、柔軟性や折れ皺の緻密さに劣っていた。

[0127] [比較例2-1]

実施例1-1において、ニードルパンチ後の絡合シートを70℃の熱水中に90秒間浸漬したときの、湿熱収縮処理前後の面積収縮率を20%にするために、紡糸速度4000 m/minの代わりに紡糸速度4800 m/minとなるようにエジェクター圧力を調整した以外は実施例1-1と同様の方法により皮革様シートMを得た。

[0128] 皮革様シートMは、目付410 g/m²、厚み1.02 mm、見掛け密度0.40 g/cm³であった。そして、得られた皮革様シートMを上記評価方法に従って評価した。結果を表2に示す。

[0129] [比較例2-2]

皮革様シートMの表面に、実施例1-3と同様の方法によりバフイング処理及び乾式造面処理を行った。そして離形紙を剥離することにより銀面調の皮革様シートNを得た。皮革様シートNは、目付460 g/m²、厚み1.10 mm、見掛け密度0.42 g/cm³であった。そして、得られた皮革様シートNを上記評価方法に従って評価した。結果を表2に示す。皮革様シートNは、繊維束絡合体と銀面との一体感に欠けて折れ皺が大きく、充実感にも劣っていた。

[0130] [比較例3-1]

実施例1-1で得られたウェブのニードルパンチ処理条件を下記条件に変え、また、海島型複合繊維から変性PVAを溶解除去し、乾燥した後に表側を150℃でプレス処理した以外は、実施例1-1と同様の方法により皮革様シートOを得た。ニードルパンチ処理条件は、ウェブをニードル番手40

番のニードル針（バーブ数9個）を用いてウェブの表側及び裏側からそれぞれ1000パンチ/cm²、の条件でニードルパンチ処理した後、ニードル番手42番のニードル針（バーブ数6個）を用いて、ウェブの表側のみから2000パンチ/cm²、の条件でニードルパンチ処理した。ニードルパンチ処理によるウェブの面積収縮率は22%であった。なお、ニードルパンチ後の絡合シートの目付は450g/m²、絡合シートの層間剥離強力は5.0kg/2.5cmであった。

[0131] 皮革様シートOは、目付620g/m²、厚み1.08mm、見掛け密度0.57g/cm³であった。そして、得られた皮革様シートOを上記評価方法に従って評価した。結果を表2に示す。

[0132] [比較例3-2]

皮革様シートOの表面に、実施例1-3と同様の方法によりバフイング処理及び乾式造面処理を行った。そして離形紙を剥離することにより銀面調の皮革様シートPを得た。皮革様シートPは、目付685g/m²、厚み1.20mm、見掛け密度0.57g/cm³であった。そして、得られた皮革様シートOを上記評価方法に従って評価した。結果を表2に示す。皮革様シートPは、充実感に欠け、紙っぽい折れ皺であった。

[0133] [比較例4-1]

260℃に設定した熔融紡糸用口金からのポリエチレンテレフタレート長繊維を吐出した。そして、紡糸速度が4500m/minとなるようにエジェクター圧力を調整して平均繊維度0.2d texの長繊維をネット上に堆積させ、目付30g/m²のспанボンドシートを得た。なお、このようにして得られた長繊維は繊維束を形成していない。

[0134] 次に、得られたспанボンドシートを12枚重ね、クロスラッピングにより総目付が360g/m²のウェブを作製した。そして、ウェブに針折れ防止油剤をスプレーした。

[0135] そして、実施例1-1と同様にしてニードルパンチ処理した。なお、ニードルパンチ処理によるウェブの面積収縮率は-23%であった。また、ニ-

ドルパンチ後の絡合シートの目付は 280 g/m^2 、絡合シートの層間剥離強力は 2 kg/2.5 cm であった。そして、さらに絡合シートを 70°C の熱水中に90秒間浸漬することにより面積収縮を生じさせ、さらに乾燥することにより皮革様シートQを得た。なお、熱水浸漬前後の面積収縮率は20%であった。そして、皮革様シートQをポリウレタン系水性樹脂の20%水性液に浸漬した後、乾燥した。

[0136] 皮革様シートQは、目付 350 g/m^2 、厚み 1.00 mm 、見掛け密度 0.35 g/cm^3 であった。また、皮革様シートQの不織布と高分子弾性体との質量比は85:15であった。そして、得られた皮革様シートQを上記評価方法に従って評価した。結果を表2に示す。

[0137] [比較例4-2]

皮革様シートQの表面に、実施例1-3と同様の方法によりバフイング処理及び乾式造面処理を行った。そして離形紙を剥離することにより銀面調の皮革様シートRを得た。

[0138] 皮革様シートRは、目付 420 g/m^2 、厚み 1.10 mm 、見掛け密度 0.38 g/cm^3 であった。そして、得られた皮革様シートRを上記評価方法に従って評価した。結果を表2に示す。皮革様シートRは、充実感に劣り、折れ皺が大きく高級感に劣る風合いであった。

[0139] [比較例5-1]

比較例1-1で得られた皮革様シートの表側を 150°C でプレス処理した以外は、実施例1-1と同様の方法により皮革様シートSを得た。

[0140] 皮革様シートSは、目付 670 g/m^2 、厚み 1.00 mm 、見掛け密度 0.67 g/cm^3 であった。そして、得られた皮革様シートSを上記評価方法に従って評価した。結果を表2に示す。なお、繊維の占有率は、表面から1/3の厚みの密度が高く、硬い紙っぽい風合いであった。

[0141] [比較例5-2]

皮革様シートSの表面に、実施例1-3と同様の方法によりバフイング処理及び乾式造面処理を行った。そして離形紙を剥離することにより銀面調の

皮革様シートTを得た。皮革様シートTは、目付735 g/m²、厚み1.08 mm、見掛け密度0.68 g/cm³であった。そして、得られた皮革様シートTを上記評価方法に従って評価した。結果を表2に示す。皮革様シートTは、紙っぽい折れ皺であった。

[0142] [比較例6-1]

変性PVA（海成分）と変性度6モル%のイソフタル酸変性ポリエチレンテレフタレート（島成分）を、海成分／島成分が30／70（質量比）となるように260℃で熔融複合紡糸用口金（島数：25島／繊維）より吐出した。紡糸速度が4500 m/minとなるようにエジェクター圧力を調整し、平均繊維度2.0デシテックスの長繊維をネット上に捕集し、目付30 g/m²のспанボンドシート（長繊維ウェブ）を得た。

[0143] 次に、得られたспанボンドシートを6枚重ね、クロスラッピングにより総目付が180 g/m²の重ね合わせウェブを作製した。そして、ウェブに針折れ防止油剤をスプレーした。そして、針先端からバーブまでの距離が5 mmの1バーブ針を用い、針深度10 mmにて両面から交互に3600パンチ/cm²でニードルパンチし、重ね合わせウェブを絡合せしめた。このニードルパンチ処理による面積収縮率は53%であり、ニードルパンチ後の長繊維絡合シートが目付は340 g/m²、層間剥離強度は9.2 kg/2.5 cmであった。

[0144] この長繊維絡合シートを70℃熱水中に90秒間浸漬して島成分の応力緩和による面積収縮を生じさせた。その後、表面温度150℃圧力50 kg/cm²で片面ホットプレスを行った後、ついで95℃の熱水中に10分間浸漬して変性PVAを溶解除去して、皮革様シートUを得た。乾燥後に測定した面積収縮率は30%であり、目付は360 g/m²、見かけ密度は0.50 g/cm³、極細長繊維の平均単繊維繊維度は0.1デシテックスであった。そして、得られた皮革様シートUを上記評価方法に従って評価した。結果を表2に示す。

[0145] [比較例6-2]

皮革様シートUの表面に、実施例1〜3と同様の方法によりバフイング処理及び乾式造面処理を行った。そして離形紙を剥離することにより銀面調の皮革様シートVを得た。皮革様シートVは、目付430 g/m²、厚み0.82 mm、見掛け密度0.54 g/cm³であった。そして、得られた皮革様シートVを上記評価方法に従って評価した。結果を表2に示す。皮革様シートVは、充実感に劣り、折れ皺が大きく高級感に劣る風合いであった。

[0146] 以上説明した本発明の一局面は、極細長繊維の繊維束の絡合体からなる繊維束絡合体を含み、繊維束絡合体の、表面から2/3の厚みの領域である表層の繊維占有率(A1)が36〜56体積%であり、裏面から1/3の厚みの領域である底層の繊維占有率(A2)が繊維占有率(A1)よりも低く、繊維占有率(A2)に対する繊維占有率(A1)の比(A1/A2)が1.08〜1.8である皮革様シートである。このような皮革様シートによれば、表層の緻密な繊維により、繊維束絡合体に高い充実感を付与し、表層に比べて繊維密度が粗な底層により、柔軟性や軽量性を付与することができる。その結果、充実感と柔軟性とのバランスに優れた風合いを有する皮革様シートが得られる。また、底層は表層よりも粗であるために伸びやすいために、皮革様シートを折り曲げた際に表層に追従して変形しやすい。その結果、折り曲げたときには腰折れしにくい、天然皮革に似た特性を有することができる。また、表面は緻密で滑らかな触感を示し、表面磨耗性にも優れる。さらに、例えば、表層に銀面層等を積層する場合に銀面調被膜を設けた場合にも、高い接着性を示し、また、表層の繊維密度が高いために天然皮革に似た緻密な折れ皺を示す。

[0147] また、表面から1/3の厚みの領域である最表層の繊維占有率(A3)が36〜60体積%である場合には、表面から1/3の繊維占有率(A3)と表面から2/3の繊維占有率(A1)の差が小さく、表面の繊維占有率が緻密から徐々に疎の状態になる構造となることで、より天然皮革に近い外観及び風合いが得られる。

[0148] また、極細長繊維束の絡合体は、連続的に形成された単一の繊維度を有する

極細長繊維の繊維束から形成されていることが好ましい。このような構成によれば、表層と底層との一体感が優れるために、折り曲げた際にハリやコシや充実感を示す。

[0149] また、極細長繊維束の絡合体は、表層側の剥離強力が $3.0 \text{ kg} / 1.0 \text{ cm}$ 以上であり、表層側の剥離強力が底層側の剥離強力の $1.08 \sim 2.0$ 倍であることが、充実感と柔軟性とのバランスにさらに優れる点から好ましい。

[0150] また、上記皮革様シートは、 20°C における引張貯蔵弾性率の対数値が、 $6.0 \sim 7.8 \text{ Pa}$ の範囲である場合には、形態保持性に優れる点から好ましい。

[0151] また、上記皮革様シートは、繊維束絡合体の総質量に対し、高分子弾性体の含有量が 15 質量%以下、極細長繊維の繊維束の内部に含浸している高分子弾性体の割合が、繊維束絡合体に含浸された高分子弾性体の全質量に対して、 5 質量%以下である場合には、充実感と柔軟性とのバランスを維持しながら、形態安定性や剛性に優れる点から好ましい。

[0152] また、上記皮革様シートは、その表面に銀面調樹脂層を設けた銀面調皮革様シートや、表層の表面に存在する極細長繊維を立毛処理した立毛調皮革様シートとして好ましく用いられる。

産業上の利用可能性

[0153] 本発明によれば、天然皮革のような柔軟性及び充実感を有する皮革様シートが得られる。また、本皮革様シートは、堅牢性や表面摩耗性などの表面物性、剥離強力等の機械的特性にも優れている。従って、本皮革様シートは、靴、ボール類、家具、乗物用座席、衣料、手袋、野球用グローブ、鞆、ベルト、バッグなどの皮革様製品の素材として好ましく用いられうる。

符号の説明

[0154] 1 繊維束絡合体

1 a 表層

1 b 底層

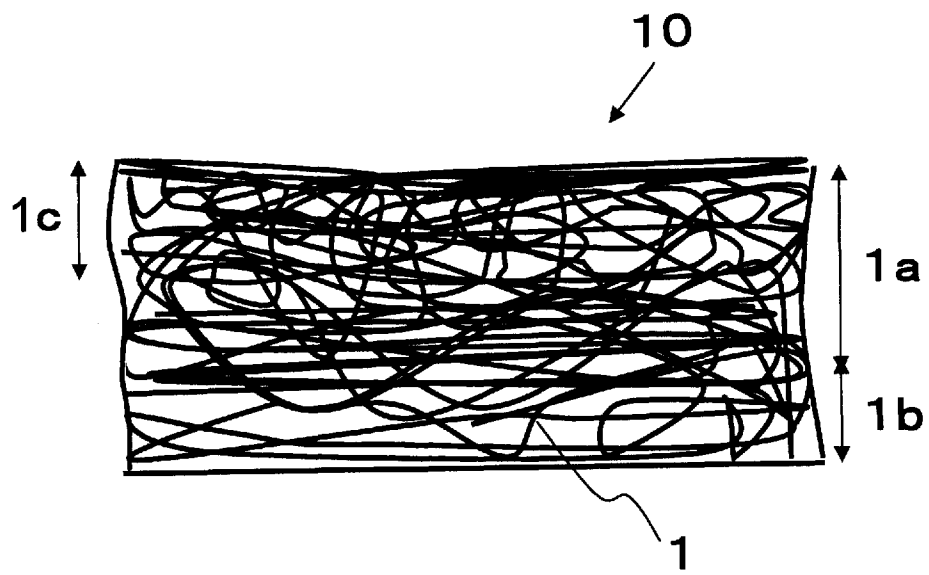
1 0 皮革様シート

f 極細長繊維

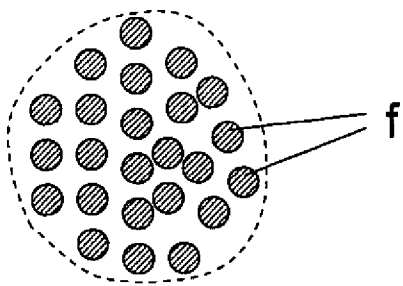
請求の範囲

- [請求項1] 極細長繊維の繊維束の絡合体からなる繊維束絡合体を含み、
前記繊維束絡合体の、表面から2/3の厚みの領域である表層の繊維占有率（A1）が36～56体積％であり、裏面から1/3の厚みの領域である底層の繊維占有率（A2）が前記繊維占有率（A1）よりも低く、
前記繊維占有率（A2）に対する前記繊維占有率（A1）の比（A1/A2）が1.08～1.8である、皮革様シート。
- [請求項2] 表面から1/3の厚みの領域である最表層の繊維占有率（A3）が36～60体積％である請求項1に記載の皮革様シート。
- [請求項3] 前記繊維束絡合体が、連続的に形成された単一の織度を有する極細長繊維の繊維束から形成されている請求項1または2に記載の皮革様シート。
- [請求項4] 前記表層側の剥離強力が3.0kg/1.0cm以上であり、前記表層側の剥離強力が前記底層側の剥離強力の1.08～2.0倍である請求項1～3の何れか1項に記載の皮革様シート。
- [請求項5] 20℃における引張貯蔵弾性率の対数値が、6.0～7.8Paの範囲である請求項1～4の何れか1項に記載の皮革様シート。
- [請求項6] 前記繊維束絡合体の質量に対し、高分子弾性体の含有量が15質量％以下である請求項1～5の何れか1項に記載の皮革様シート。
- [請求項7] 極細長繊維の繊維束の内部に含浸している高分子弾性体の割合が、前記繊維束絡合体に含浸された高分子弾性体の全質量に対して、5質量％以下である請求項6に記載の皮革様シート。
- [請求項8] 請求項1～7の何れか1項に記載の皮革様シートの表面に、1～300μmの厚みを有する銀面調樹脂層が形成されている銀面調皮革様シート。
- [請求項9] 請求項1～7の何れか1項に記載の皮革様シートの表層の表面に存在する前記極細長繊維が立毛処理されている立毛調皮革様シート。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/001705

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

D06N3/00(2006.01)i, D04H3/10(2006.01)i, D04H3/16(2006.01)i, D06M15/564(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)

D06N3/00, D04H3/10, D04H3/16, D06M15/564

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 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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 10-226968 A (Kuraray Co., Ltd.), 25 August 1998 (25.08.1998), claims; paragraphs [0005], [0007], [0009], [0021] (Family: none)	1-9
A	JP 63-3064 B2 (Hiroyuki KANAI), 21 January 1988 (21.01.1988), claims; column 4, line 6 to column 6, line 8; fig. 1 (Family: none)	1-9
A	JP 2004-169197 A (Asahi Kasei Fibers Corp.), 17 June 2004 (17.06.2004), claims; paragraphs [0013], [0014], [0020], [0024], [0027] to [0029] (Family: none)	1-9



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

20 June, 2011 (20.06.11)

Date of mailing of the international search report

28 June, 2011 (28.06.11)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/001705

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2006/085522 A1 (Tradik Co., Ltd.), 17 August 2006 (17.08.2006), entire text & EP 1867779 A1	1-9
A	JP 2007-247079 A (Toyobo Co., Ltd.), 27 September 2007 (27.09.2007), claims; paragraphs [0012] to [0015], [0021] to [0025], [0040] (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. D06N3/00(2006.01)i, D04H3/10(2006.01)i, D04H3/16(2006.01)i, D06M15/564(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. D06N3/00, D04H3/10, D04H3/16, D06M15/564

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 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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 10-226968 A (株式会社クラレ) 1998.08.25, 特許請求の範囲、【0005】、【0007】、【0009】、【0021】（ファミリーなし）	1 - 9
A	JP 63-3064 B2 (金井宏之) 1988.01.21, 特許請求の範囲、第4欄第6行-第6欄第8行、第1図（ファミリーなし）	1 - 9
A	JP 2004-169197 A (旭化成せんい株式会社) 2004.06.17, 特許請求の範囲、【0013】、【0014】、【0020】、【0024】、【0027】 - 【0029】（ファミリーなし）	1 - 9
A	W0 2006/085522 A1 (トラディック株式会社) 2006.08.17, 全文 & EP 1867779 A1	1 - 9

☒ 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 0 . 0 6 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 6 . 2 0 1 1

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 1 0 0 - 8 9 1 5

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

C (続き) . 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 2007-247079 A (東洋紡績株式会社) 2007.09.27, 特許請求の範囲、【0012】－【0015】、【0021】－【0025】、【0040】 (ファミリーなし)	1－9