

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

of a woven fabric, a knit fabric, a nonwoven fabric, felt, and a foamed resin sheet. In a 500 μm × 500 μm region including, in a cross-section parallel to the thickness direction of the layered body, at least the adhesive resin and 500 or more cross-sections of the ultrafine fibers of the front skin layer, the entire outer circumference of 15-240 ultrafine fibers of the front skin layer is covered by the adhesive resin.

(57) 要約 : 本発明は、表皮材と裏張り材とからなる積層体において、高温時の接着強度、柔軟性、そして、表面品位に優れた積層体を提供することを目的とする。本発明は、表皮層と、樹脂Aで構成される裏張り層と、が接着樹脂を介して積層されてなる積層体であって、前記の表皮層は、平均単繊維直径が0.1 μm以上10.0 μm以下の極細繊維からなる不織布を構成要素として含む繊維絡合体と、高分子弾性体と、を含む人工皮革であり、前記の裏張り層は、織物、編物、不織布、フェルト、および、発泡樹脂シートからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、前記の積層体の厚み方向に平行な断面中の、少なくとも前記接着樹脂と、前記の表皮層の極細繊維の断面を500本以上と、を含む500 μm × 500 μmの領域において、15本以上240本以下の前記の表皮層の極細繊維の外周全てが前記の接着樹脂で覆われている、積層体である。

明 細 書

発明の名称：積層体

技術分野

[0001] 本発明は、極細繊維からなる繊維絡合体と高分子弾性体を含む人工皮革である表皮層と裏張り層とからなる積層体に関する。

背景技術

[0002] 立毛を有する人工皮革は、耐久性の高さや品質の均一性等の天然皮革対比で優れた特徴を有しており、車両内装材、家具や雑貨および衣料等様々な分野で使用されている。その中でも、人工皮革が車両内装材や家具、雑貨等の表皮として使用される際には、補強のためやクッション性が発現するため等の目的で人工皮革の裏面に織物等を貼り付ける等して（裏張りして）、積層体とすることがある。

[0003] しかしながら、人工皮革に裏張りした積層体は、接着に用いた樹脂により積層体の繊維が強く拘束され、硬い風合いとなるという課題や、耐熱性不足により高温時に接着強度が低下するといった課題がある。これに対し、高温時の接着強度、および、裏張り後の柔軟性、表面品位をも兼ねそろえた積層体がかねてより求められている。

[0004] 例えば、特許文献1に開示されるような技術においては、人工皮革裏面に熱可塑性エラストマーを射出成形し、積層体を形成する手法が開示されている。また、特許文献2に開示されるような技術においては、発泡樹脂層と繊維集合体層とを重ね合わせ、ニードルパンチングにより積層体を形成する手法が開示されている。そして、特許文献3に開示されるような技術においては、反応型ホットメルト接着剤をスプレー塗工し、ポリウレタン発泡体と表皮層を積層する手法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2017-61051号公報

特許文献2：特開2002-103496号公報

特許文献3：特開2017-136735号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献1に開示されるような技術においては、人工皮革裏面に高圧で熱可塑性エラストマーを射出成形するため、人工皮革の内部まで熱可塑性エラストマーが浸透してしまい、柔軟性が低下することが課題である。

[0007] また、特許文献2に開示されるような技術においては、積層体のある程度柔軟なものにすることができるが、常温、および、高温時の接着強度が弱いことが課題である。

[0008] そして、特許文献3に開示されるような技術においては、ある程度、柔軟性を維持しつつも接着力を向上させることができるが、依然として接着強度は十分なものではなく、高温時には、容易に剥離が生じることが課題である。

[0009] そこで、本発明は、上記の事情に鑑みてなされたものであって、その目的は、表皮材と裏張り材とからなる積層体において、高温時の接着強度、柔軟性、そして、表面品位に優れた積層体を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、上記目的を達成するべく鋭意検討を重ねた結果、表皮材の層（表皮層）と裏張り材の層（裏張り層）とが接着樹脂を介して積層されてなる積層体の厚み方向に平行な断面中において、接着樹脂と、前記の表皮層とが特定の構造を形成することにより高温時の接着強度に優れた積層体を得られることを見出した。また、この別態様として、表皮層と裏張り層とが直接積層されてなる積層体の厚み方向に平行な断面中において、前記の裏張り層を構成する樹脂と、前記の表皮層とが特定の構造を形成することによっても、高温時の接着強度に優れた積層体を得られることを見出した。さらに、これらの積層体が、柔軟性、表面品位に優れることも判明した。

[0011] 本発明は、これら知見に基づいて完成に至ったものであり、本発明によれば、以下の発明が提供される。本願において、「本発明」と表記した場合は、特記しない限り、以下の〔1〕に係る態様（以降、「第1態様」（the first embodiment）と記載することがある）、および、〔2〕に係る態様（以降、「第2態様」（the second embodiment）と記載することがある）の両方を含むものとする。

[0012] 〔1〕 表皮層と、樹脂Aで構成される裏張り層と、が接着樹脂を介して積層されてなる積層体であって、

前記表皮層は、平均単繊維直径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $10.0\ \mu\text{m}$ 以下の極細繊維からなる不織布を構成要素として含む繊維絡合体と、高分子弾性体と、を含む人工皮革であり、

前記裏張り層は、織物、編物、不織布、フェルト、および、発泡樹脂シートからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、

前記積層体の厚み方向に平行な断面中の、少なくとも前記接着樹脂と、前記表皮層の極細繊維の断面を500本以上と、を含む $500\ \mu\text{m} \times 500\ \mu\text{m}$ の領域において、15本以上240本以下の前記表皮層の極細繊維の外周全てが前記接着樹脂で覆われている、積層体。

[0013] 〔2〕 表皮層と、樹脂Aで構成される裏張り層と、が積層されてなる積層体であって、

前記表皮層は、平均単繊維直径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $10.0\ \mu\text{m}$ 以下の極細繊維からなる不織布を構成要素として含む繊維絡合体と、高分子弾性体と、を含む人工皮革であり、

前記裏張り層は、織物、編物、不織布、フェルト、および、発泡樹脂シートからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、

前記積層体の厚み方向に平行な断面中の、少なくとも前記樹脂Aと、前記表皮層の極細繊維の断面を500本以上と、を含む $500\ \mu\text{m} \times 500\ \mu\text{m}$ の領域において、15本以上240本以下の前記表皮層の極細繊維の外周全てが前記樹脂Aで覆われている、積層体。

- [0014] [3] 前記接着樹脂が、厚み $1\ \mu\text{m}$ 以上 $400\ \mu\text{m}$ 以下である中間層を含み、
- 該中間層は、織物、編物、不織布、フェルト、フィルム、発泡シート、および、金属膜からなる群から選ばれる少なくとも1種である、前記 [1] に記載の積層体。
- [0015] [4] 前記表皮層の繊維絡合体において、3本以上40本以下の極細繊維からなる極細繊維束を構成してなる、前記 [1] ~ [3] のいずれかに記載の積層体。
- [0016] [5] 前記領域において、1束以上15束以下の前記極細繊維束の外周全てが前記接着樹脂または前記樹脂Aで覆われており、かつ、該極細繊維束内も前記接着樹脂または前記樹脂Aで充填されてなる、前記 [4] に記載の積層体。
- [0017] [6] 前記接着樹脂または前記樹脂Aの、前記表皮層への充填深さが $5\ \mu\text{m}$ 以上 $95\ \mu\text{m}$ 未満である、前記 [1] ~ [5] のいずれかに記載の積層体。
- [0018] [7] 前記裏張り層が発泡樹脂シートである、前記 [1] ~ [6] のいずれかに記載の積層体。
- [0019] [8] 前記発泡樹脂シートの主成分がポリオレフィン系樹脂である、前記 [7] に記載の積層体。
- [0020] [9] 前記接着樹脂の厚みが $5\ \mu\text{m}$ 以上 $500\ \mu\text{m}$ 以下である、前記 [1]、[3] ~ [6] のいずれかに記載の積層体。

発明の効果

- [0021] 本発明によれば、表皮層である人工皮革と、裏張り層と、が積層されてなる積層体において、高温時の接着強度、柔軟性、そして、表面品位に優れた積層体を得ることができる。

図面の簡単な説明

- [0022] [図1]図1は、本発明に係る極細繊維束について例示・説明する、人工皮革の断面図（電子顕微鏡写真）である。

[図2]図2は、本発明に係る積層体の一実施態様において、表皮層と裏張り層とが接着している状態を例示・説明する、断面概念図である。

[図3]図3は、本発明に係る積層体の別の実施態様において、表皮層と裏張り層とが接着している状態を例示・説明する、断面概念図である。

[図4]図4は、本発明に係る積層体のさらに別の実施態様において、表皮層と裏張り層とが接着している状態を例示・説明する、断面概念図である。

[図5]図5は、本発明に係る積層体の表面品位の評価方法を例示・説明する概念斜視図である。

[図6]図6は、本発明に係る積層体の真空成形性の評価方法を例示・説明する断面概念図である。

発明を実施するための形態

[0023] 以下に本発明について詳細に説明する。ただし、本発明は以下に説明する詳細な態様のみ限定されるものではない。

[0024] 本発明の積層体の第1態様は、表皮層と、樹脂Aで構成される裏張り層と、が接着樹脂を介して積層されてなる積層体である。

本発明の積層体の第2態様は、表皮層と、樹脂Aで構成される裏張り層と、が（直接）積層されてなる積層体である。これらの構成要素について、順に説明する。

[0025] 本発明の積層体における表皮層は、人工皮革である。そして、この表皮層が積層体の最外層となって用いられることとなる。

[0026] 前記人工皮革は、平均単繊維直径が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $10.0\mu\text{m}$ 以下の極細繊維からなる不織布を構成要素として含む繊維絡合体と、高分子弾性体と、を含む。

[0027] [繊維絡合体]

前記極細繊維は、耐久性、特に機械的強度、耐熱性等の観点から、ポリエステル系樹脂からなることが好ましい。ここで、本発明においてポリエステル系樹脂とは、下記に例示される各ポリエステル樹脂、ならびに、これらの共重合体、混合物を指すものである。

[0028] 前記のポリエステル系樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレート、ポリシクロヘキ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、およびポリエチレン-1, 2-ビス(2-クロロフェノキシ)エタン-4, 4'-ジカルボキシレート等が挙げられる。中でも最も汎用的に用いられているポリエチレンテレフタレート、または主としてエチレンテレフタレート単位を含むポリエステル共重合体が好適に使用される。

[0029] また、前記のポリエステル系樹脂として、単一のポリエステルを用いても、異なる2種以上のポリエステルを用いてもよいが、異なる2種以上のポリエステルを用いる場合には、2種以上の成分の相溶性の観点から、用いるポリエステルの固有粘度(IV値)差は0.50以下であることが好ましく、0.30以下であることがより好ましい。

[0030] 本発明において、固有粘度は以下の方法により算出されるものとする。

(1) オルソクロロフェノール10 mL中に試料ポリマーを0.8 g溶かす。

(2) 25℃の温度においてオストワルド粘度計を用いて相対粘度 η_r を下式により算出し、小数点以下第三位で四捨五入する。

$$\eta_r = \eta / \eta_0 = (t \times d) / (t_0 \times d_0)$$

$$\text{固有粘度(IV値)} = 0.0242 \eta_r + 0.2634$$

ここで、 η はポリマー溶液の粘度、 η_0 はオルソクロロフェノールの粘度、 t は溶液の落下時間(秒)、 d は溶液の密度(g/cm^3)、 t_0 はオルソクロロフェノールの落下時間(秒)、 d_0 はオルソクロロフェノールの密度(g/cm^3)を、それぞれ表す。

[0031] 極細繊維の断面形状としては、加工操作性の観点から、丸断面にすることが好ましいが、楕円、扁平および三角等の多角形、扇形および十字型、中空型、Y型、T型、およびU型等の異形断面の断面形状を採用することもできる。この場合、極細繊維の平均単繊維直径は、まず単繊維の断面積を測定し

、当該断面を円形と見立てた場合の直径を算出することによって単繊維の直径を求めることとする。

[0032] 極細繊維の平均単繊維直径は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $10.0\ \mu\text{m}$ 以下である。極細繊維の平均単繊維直径が、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $0.5\ \mu\text{m}$ 以上であることにより、染色後の発色性や耐光および摩擦堅牢性、紡糸時の安定性に優れた効果を奏する。一方、極細繊維の平均単繊維直径が $10.0\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $6.0\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $4.5\ \mu\text{m}$ 以下であることにより、緻密でタッチの柔らかい表面品位に優れた人工皮革が得られる。

[0033] 本発明において極細繊維の平均単繊維直径とは、積層体のうち、表皮層である人工皮革の断面の走査型電子顕微鏡（SEM、例えば、株式会社キーエンス製「VE-7800」型等。以下、特段の断りがない限り、この測定装置が好ましいものとして例示されることとする。）写真を撮影し、円形または円形に近い楕円形の単繊維直径を測定して、直径が $0.05\ \mu\text{m}$ 以上 $12.00\ \mu\text{m}$ 以下の繊維をランダムに10本選び、その10本の算術平均値を計算して、小数点以下第二位で四捨五入することにより算出されるものとする。ただし、異型断面の極細繊維を採用した場合には、まず単繊維の断面積を測定し、当該断面を円形と見立てた場合の直径を算出することによって単繊維の直径を求めるものとする。

[0034] 本発明で用いられる極細繊維を得る手段としては、極細繊維発現型繊維を用いることが特徴である。極細繊維発現型繊維は、溶剤に対する溶解性が異なる2成分の熱可塑性樹脂を海成分と島成分とし、海成分だけを溶剤等を用いて溶解除去することによって島成分を極細繊維とする海島型複合繊維や、2成分の熱可塑性樹脂を繊維断面放射状あるいは層状に交互に配置し、各成分を剥離分割することによって極細繊維に割織する剥離型複合繊維や多層型複合繊維等を採用することができるが、シート状物の表面品位を均一にしやすいことから、海島型複合繊維が好ましく用いられる。

[0035] 本発明の積層体では、前記の表皮層の繊維絡合体において、3本以上40本以下の極細繊維からなる極細繊維束を構成してなることが好ましい。極細

繊維束を構成する極細繊維の数が好ましくは3本以上、より好ましくは8本以上であると、極細繊維が十分な緻密性を有しやすく、例えば、摩耗等の機械物性が向上しやすくなる傾向がある。また、極細繊維束を構成する極細繊維の数が好ましくは40本以下、より好ましくは36本以下であると、裏張り層との接着後の柔軟性が良好なものとなる。

[0036] 本発明において、「極細繊維束」とは、同一の方向を向いていると見なせる複数の極細繊維の集合体であって、人工皮革断面をSEMにて任意の倍率で観察した際に、繊維束異形度が1.5以下の円で囲まれる極細繊維の集合体を指す。ここで、「繊維束異形度」とは、図1に示すように、極細繊維の集合体について、その集合体に沿うように外周を囲んだ線(1)をSEM画像上で引き、その外周を囲んだ線(1)の外接円直径を、外周を囲んだ線の内接円直径で除した値を指すものとする。

[0037] 本発明において、特に表皮層である人工皮革を濃色に発色させる場合等には、極細繊維を構成するポリエステル系樹脂に、粒子径の平均が $0.05\mu\text{m}$ 以上 $0.20\mu\text{m}$ 以下の黒色顔料または有彩色微粒子酸化物顔料を含むことが好ましい。

[0038] ここでいう粒子径とは、黒色顔料または有彩色微粒子酸化物顔料が極細繊維中に存在している状態での粒子径のことであり、一般に二次粒子径とよばれるもののことをいう。また、「有彩色」とは、赤、青、緑、黄色等の色味のある色のことを言い、具体的には、CIE1976L*a*b*色空間において、彩度(C*)が10以上である色のことをいう。

[0039] 黒色顔料または有彩色微粒子酸化物顔料の粒子径の平均が $0.05\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $0.07\mu\text{m}$ 以上であることにより、黒色顔料または有彩色微粒子酸化物顔料が極細繊維の内部に把持されるため極細繊維からの脱落が抑制される。また、前記の粒子径の平均が $0.20\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.18\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.16\mu\text{m}$ 以下であることにより、紡糸時の安定性と糸強度に優れたものとなる。

[0040] 極細繊維を形成するポリエステル系樹脂に含まれる黒色顔料または有彩色

微粒子酸化物顔料の含有量（A）は、極細繊維の質量に対して0.5質量%以上2.0質量%以下であることが好ましい。黒色顔料または有彩色微粒子酸化物顔料の割合が0.5質量%以上、好ましくは0.7質量%以上、より好ましくは0.9質量%以上であることにより、濃色の発色性に優れるものとなる。一方、黒色顔料または有彩色微粒子酸化物顔料の割合が2.0質量%以下、好ましくは1.8質量%以下、より好ましくは1.6質量%以下であることにより、強度や伸度等の物理特性の高い人工皮革とすることができる。

[0041] 本発明における黒色顔料としては、カーボンブラックや黒鉛等の炭素系黒色顔料や四酸化三鉄、銅・クロムの複合酸化物等の酸化物系黒色顔料を用いることができる。細かい粒子径のものが得られやすく、またポリマーへの分散性に優れる観点から、黒色顔料がカーボンブラックであることが好ましい。

[0042] 有彩色微粒子酸化物顔料としては、目標とする色彩に近い公知の顔料を使用することができ、例えば、オキシ水酸化鉄（例：大日精化株式会社製“TM イエロー 8170”）、酸化鉄（例：大日精化株式会社製“TM レッド 8270”）、アルミン酸コバルト（例：大日精化株式会社製“TM ブルー 3490E”）等が挙げられる。また、前記の「有彩色」ではない白色の酸化物顔料、例えば、酸化亜鉛や酸化チタン等は、本発明で言う有彩色微粒子酸化物顔料には含まれないものとする。

[0043] また、極細繊維を形成する熱可塑性樹脂には、必要に応じ、本発明の目的を阻害しない範囲で、酸化チタン粒子等の無機粒子、潤滑剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、導電剤、蓄熱剤および抗菌剤等を添加することができる。

[0044] 本発明に係る繊維絡合体は、前記の極細繊維からなる不織布を構成要素として含む。不織布を構成要素として含むことにより、表面を立毛させた際に均一で優美な外観や風合いを得ることができる。

[0045] 不織布の形態としては、主としてフィラメントから構成される長繊維不織布と、主として100mm以下の繊維から構成される短繊維不織布がある。

不織布が長繊維不織布である場合においては、強度に優れる表皮層を得られるため、好ましい。一方、短繊維不織布である場合においては、長繊維不織布の場合に比べて表皮層の厚さ方向に配向する繊維を多くすることができ、立毛させた際の表皮層の表面に高い緻密感を有させることができる。

[0046] 短繊維不織布を用いる場合の極細繊維の平均繊維長は、好ましくは25 mm以上90 mm以下である。平均繊維長が90 mm以下、より好ましくは80 mm以下、さらに好ましくは70 mm以下であることにより、良好な品位と風合いとなる。他方、平均繊維長が25 mm以上、より好ましくは35 mm以上、さらに好ましくは40 mm以上であることにより、耐摩耗性に優れた表皮層とすることができる。

[0047] 本発明に係る表皮層である人工皮革を構成する不織布の目付は、JIS L1913:2010「一般不織布試験方法」の「6.2 単位面積当たりの質量（ISO法）」で測定され、50 g/m²以上400 g/m²以下の範囲であることが好ましい。前記の不織布の目付が、50 g/m²以上、より好ましくは80 g/m²以上であることで、充実感のある、風合いの優れた人工皮革とすることができる。一方、前記の不織布の目付が400 g/m²以下、より好ましくは300 g/m²以下であることで成形性に優れた、柔軟な表皮層（人工皮革）とすることができ、そして、積層体もより柔軟なものとすることができる。

[0048] 本発明の積層体においては、その強度や形態安定性を向上させる目的で、前記の不織布と不織布との間に織物を積層して絡合一体化させることも好ましい。

[0049] 前記の織物を構成する繊維の種類としては、フィラメントヤーン、紡績糸、フィラメントヤーンと紡績糸の混合複合糸等を用いることができるが、紡績糸はその構造上表面に毛羽が多数存在し不織布と織物を絡合する際、その毛羽が脱落し表面に露出すると通常の人工皮革では欠点となってしまうことがあるため、フィラメントを用いることがより好ましく、フィラメントとしてはマルチフィラメントを用いることが好ましい。

[0050] 前記の織物を構成する繊維の単繊維の繊維径は、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。単繊維の繊維径が $50\ \mu\text{m}$ 以下であることにより、柔軟性に優れた人工皮革が得られ、単繊維の繊維径が $1\ \mu\text{m}$ 以上であることにより、人工皮革としての製品の形態安定性が向上する。

[0051] 前記の織物を構成する糸条の総繊度は、JIS L1013:2010「化学繊維フィラメント糸試験方法」の「8.3 繊度」の「8.3.1 正量繊度 b) B法(簡便法)」で測定され、 $30\ \text{dtex}$ 以上 $170\ \text{dtex}$ 以下が好ましい。繊度が $170\ \text{dtex}$ 以下であることにより、柔軟性に優れた人工皮革が得られ、総繊度が $30\ \text{dtex}$ 以上であることにより、人工皮革としての製品の形態安定性が向上する。このとき、経糸と緯糸のマルチフィラメントの総繊度は同じ総繊度とすることが好ましい。

[0052] さらに、前記の織物を構成する糸条の撚数は、 $1000\ \text{T/m}$ 以上 $4000\ \text{T/m}$ 以下であることが好ましい。撚数が $4000\ \text{T/m}$ 以下、より好ましくは $3500\ \text{T/m}$ 以下、さらに好ましくは $3000\ \text{T/m}$ 以下であることにより、柔軟性に優れた人工皮革が得られ、撚数が $1000\ \text{T/m}$ 以上、より好ましくは $1500\ \text{T/m}$ 以上、さらに好ましくは $2000\ \text{T/m}$ 以上であることにより、不織布と織物をニードルパンチ等で絡合一体化させる際に、織物を構成する繊維の損傷を防ぐことができ、人工皮革の機械的強度が優れたものとなるため好ましい。

[0053] [高分子弾性体]

本発明の積層体に係る表皮層は、前記の繊維絡合体と、高分子弾性体とを含む人工皮革である。この高分子弾性体は、人工皮革を構成する極細繊維を把持するバインダーであるため、本発明の積層体の柔軟な風合いを考慮すると、用いられる高分子弾性体としては、ポリウレタン系樹脂であることが好ましい。

[0054] 前記のポリウレタン系樹脂としては、有機溶剤に溶解した状態で使用する有機溶剤系ポリウレタンと、水に分散した状態で使用する水分散型ポリウレタンとが挙げられるが、そのどちらも採用することができる。また、本発明

で用いられるポリウレタン系樹脂としては、ポリマージオールと有機ジイソシアネートと鎖伸長剤との反応により得られるポリウレタン系樹脂が好ましく用いられる。

[0055] 前記のポリマージオールとしては、例えば、ポリカーボネート系ジオール、ポリエステル系ジオール、ポリエーテル系ジオール、シリコン系ジオールおよびフッ素系ジオールを採用することができ、これらを組み合わせた共重合体を用いることもできる。中でも、耐加水分解性、耐摩耗性の観点からは、ポリカーボネート系ジオールを用いることが好ましい。

[0056] 前記のポリカーボネート系ジオールとは、カーボネート構造を有するジオールのことであり、例えば、アルキレングリコールと炭酸エステルのエステル交換反応、あるいはホスゲンまたはクロル蟻酸エステルとアルキレングリコールとの反応等によって製造することができる。

[0057] また、アルキレングリコールとしては、例えば、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, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール等の直鎖アルキレングリコールや、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、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオールおよび2-メチル-1, 8-オクタンジオール等の分岐アルキレングリコール、1, 4-シクロヘキサジオール等の脂環族ジオール、ビスフェノールA等の芳香族ジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、およびペンタエリスリトール等が挙げられる。本発明では、それぞれ単独のアルキレングリコールから得られるポリカーボネート系ジオールでも、2種類以上のアルキレングリコールから得られる共重合ポリカーボネート系ジオールのいずれも採用することができる。

[0058] また、ポリエステル系ジオールとは、エステル結合を有するジオールのことであり、具体的な例としては、各種低分子量ポリオールと多塩基酸とを縮合させて得られるポリエステルジオールを挙げることができる。

[0059] 低分子量ポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、1, 2-ブ

ロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 6-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 8-オクタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、シクロヘキサン-1, 4-ジオール、およびシクロヘキサン-1, 4-ジメタノールから選ばれる一種または二種以上を使用することができる。

[0060] また、ビスフェノールAに各種アルキレンオキサイドを付加させた付加物も使用可能である。

[0061] また、多塩基酸としては、例えば、コハク酸、マレイン酸、アジピン酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、およびヘキサヒドロイソフタル酸から選ばれる一種または二種以上が挙げられる。

[0062] 本発明で用いられるポリエーテル系ジオールとしては、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、およびそれらを組み合わせた共重合ジオールを挙げることができる。

[0063] 前記のポリマージオールの数平均分子量は、ポリウレタン系樹脂の分子量が一定の場合、500以上4000以下の範囲であることが好ましい。数平均分子量が好ましくは500以上、より好ましくは1500以上であることにより、人工皮革が硬くなることを防ぐことができる。また、数平均分子量が4000以下、より好ましくは3000以下であることにより、ポリウレタン系樹脂としての強度を維持することができる。

[0064] 本発明で用いられる有機ジイソシアネートとしては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソフロロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネートや、ジフェニルメタンジイソシアネート、およびトリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネートが挙げられ、またこれらを組み合わせることもできる。

- [0065] 鎖伸長剤としては、好ましくはエチレンジアミンやメチレンビスアニリン等のアミン系の鎖伸長剤、およびエチレングリコール等のジオール系の鎖伸長剤を用いることができる。また、ポリイソシアネートと水を反応させて得られるポリアミンを鎖伸長剤として用いることもできる。
- [0066] 前記のポリウレタン系樹脂は、耐水性、耐摩耗性および耐加水分解性等を向上させる目的で架橋剤を併用することができる。架橋剤は、ポリウレタン系樹脂に対し、第3成分として添加する外部架橋剤でもよく、またポリウレタン分子構造内に予め架橋構造となる反応点を導入する内部架橋剤も用いることができる。ポリウレタン分子構造内により均一に架橋点を形成することができ、柔軟性の減少を軽減できるという観点から、内部架橋剤を用いることが好ましい。
- [0067] 架橋剤としては、イソシアネート基、オキサゾリン基、カルボジイミド基、エポキシ基、メラミン樹脂、およびシラノール基等を有する化合物を用いることができる。
- [0068] また、前記の高分子弾性体には、目的に応じて各種の添加剤、例えば、リン系、ハロゲン系および無機系等の難燃剤、フェノール系、イオウ系およびリン系等の酸化防止剤、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、サリシレート系、シアノアクリレート系およびオキサリクアシッドアニリド系等の紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系やベンゾエート系等の光安定剤、ポリカルボジイミド等の耐加水分解安定剤、可塑剤、耐電防止剤、界面活性剤、凝固調整剤および染料等を含有させることができる。
- [0069] 一般に、人工皮革における高分子弾性体の含有量は、使用する高分子弾性体の種類、高分子弾性体の製造方法および風合や物性を考慮して、適宜調整することができるが、本発明においては、高分子弾性体の含有量は、繊維絡合体の質量に対して10質量%以上60質量%以下であることが好ましい。前記の高分子弾性体の含有量が10質量%以上、より好ましくは15質量%

以上、さらに好ましくは20質量%以上であることで、繊維間の高分子弾性体による結合を強めることができ、人工皮革の耐摩耗性を向上させることができる。一方、前記の高分子弾性体の含有量が60質量%以下、より好ましくは45質量%以下、さらに好ましくは40質量%以下であることで、人工皮革をより柔軟性の高いものとすることができる。

[0070] [人工皮革]

前記人工皮革は、その少なくとも一方の表面において、意匠効果の観点から、指でなぞったときに立毛の方向が変わることで跡が残る、いわゆる、フィンガーマークが発する程度の立毛長と方向柔軟性を備えている、立毛部を有することが好ましい。

[0071] より具体的には、前記の立毛部における立毛長は200 μm 以上1000 μm 以下であることが好ましく、250 μm 以上800 μm 以下であることがより好ましい。立毛長が200 μm 以上であることで、表面の立毛が高分子弾性体を被覆し、人工皮革の表面への高分子弾性体の露出を抑制することで、均一な発色性を有する積層体を得ることができる。また、人工皮革を構成する不織布に織物が絡合一体化されている場合には、前記の表面の立毛部の立毛長を上記の範囲内とすることで人工皮革の表面付近にある織物の繊維を十分覆うことができるため好ましい。一方、立毛長が800 μm 以下であることで、意匠効果と耐摩耗性に優れる積層体を得ることができる。

[0072] 本発明において、人工皮革の表面の立毛部の立毛長は以下の方法により算出されるものとする。

(1) リントブラシ等を用いて人工皮革の前記の表面の立毛部の立毛を逆立てた状態で人工皮革の長手方向に垂直な面の断面方向に厚み1mmの薄切片を作製する。

(2) SEMにて人工皮革の前記の表面の立毛部の断面を90倍で観察する。

(3) 撮影したSEM画像において、人工皮革の前記の表面の立毛部の断面の幅方向に200 μm 間隔で極細繊維のみからなる層の高さを10点測定

する。

- (4) 測定した10点の極細繊維のみからなる層の高さについて、平均値（算術平均）を算出する。

[0073] [表皮層]

前記表皮層の厚みは、0.3mm以上1.5mm以下であることが好ましい。表皮層の厚みが好ましくは0.3mm以上、より好ましくは0.4mm以上、さらに好ましくは0.5mm以上であることで、接着樹脂が表面から見えにくくなり、良好な品位となる。また、表皮層の厚みが好ましくは1.5mm以下、より好ましくは1.4mm以下、さらに好ましくは1.3mm以下であることで、成形性に優れた、柔軟な人工皮革とすることができる。表皮層の厚みは、以下の方法によって測定・算出されるものとする。

- (1) 積層体が立毛を持つ場合は、リントブラシ等を用いて表皮層の表面の立毛部の立毛を寝かせた状態で積層体の長手方向に垂直な面の断面方向に厚み1mmの薄切片を作製する。
- (2) SEMにて積層体の表皮層の断面を90倍で観察する。
- (3) 撮影したSEM画像において、表皮層の断面の幅方向に200 μ m間隔で接着樹脂から表面までに長さを10点測定する。
- (4) 測定した10点の長さについて、平均値（算術平均）を算出する。

[0074] [裏張り層]

前記裏張り層は、織物、編物、不織布、フェルト、および、発泡樹脂シートからなる群から選ばれる少なくとも1種である。

[0075] 前記裏張り層を構成する樹脂を樹脂Aと呼ぶ。樹脂Aは、上記の裏張り層の態様に応じて適宜選択される。

[0076] 第1態様において、樹脂Aは、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれも好ましく採用することができる。一方、第2態様においては、熱可塑性樹脂を採用することが好ましい。

[0077] 前記の織物としては、例えば、平織、綾織、朱子織およびそれらの織組織を基本とした各種織物等が挙げられる。この場合の樹脂Aとしては、

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、およびポリエチレン-1, 2-ビス(2-クロロフェノキシ)エタン-4, 4'-ジカルボキシレート等々のポリエステル、ならびに、これらの共重合体、混合物である、ポリエステル系樹脂、

ポリアミド6、ポリアミド11、ポリアミド12、ポリアミド6, 6、ポリアミド6, 10、ポリアミド6, T、ポリアミド6, I、ポリアミド9, T、ポリアミド5M, T」等のポリアミド、ならびに、これらの共重合体、混合物である、ポリアミド系樹脂、

ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル等のポリオレフィン、ならびに、これらの共重合体、混合物である、ポリオレフィン系樹脂等の樹脂、

もしくは、これらの各種共重合体、または、これらの混合物、

あるいは、綿、羊毛等の天然繊維を形成する樹脂

が挙げられ、この織物を構成する繊維がこの樹脂Aからなることとなる。

[0078] 前記の編物としては、例えば、経編、トリコット編みで代表される緯編、レース編み、および、それらの編組織を基本とした各種編物等が挙げられる。この場合の樹脂Aとしては、ポリエステル、ポリアミド、ポリオレフィン等の樹脂、もしくは、これらの成分を含む各種共重合体、または、これらの混合物、あるいは、綿、羊毛等の天然繊維を形成する樹脂が挙げられ、この編物を構成する繊維がこの樹脂Aからなることとなる。

[0079] 前記の不織布としては、例えば、乾式不織布、湿式不織布、あるいは、スパンボンド不織布、バーストファイバー不織布等が挙げられる。この場合の樹脂Aとしては、前記のポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂等の樹脂もしくは、これらの各種共重合体、または、これらの混合物、あるいは、綿、羊毛等の天然繊維を形成する樹脂が挙げられ、この不織布を構成する繊維がこの樹脂Aからなることとなる。

[0080] 前記のフェルトとしては、例えば、樹脂綿やニードルパンチ不織布等が挙げられる。この場合の樹脂Aとしては、前記のポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂等の樹脂、もしくは、これらの成分を含む各種共重合体、または、これらの混合物、あるいは、綿、羊毛等の天然繊維を形成する樹脂が挙げられ、このフェルトを構成する繊維がこの樹脂Aからなることとなる。

[0081] 特に第2態様において、前記の織物、編物、不織布、そして、フェルトの樹脂Aとしては、前記のポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、もしくは、これらの成分を含む各種共重合体、または、これらの混合物が挙げられる。

[0082] 前記の発泡樹脂シートとしては、例えば、気泡を内部に持たせた樹脂をシート状に成形したものや樹脂シートに発泡剤を内包させ発泡させたもの等が挙げられる。この場合の樹脂Aとしては、前記のポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、前記の[高分子弾性体]に記載のポリウレタン系樹脂、さらには、ポリフェニレンスルフィド、ポリカーボネート、ポリエーテルケトン、ポリエーテルイミド等の樹脂、もしくは、これらの成分を含む各種共重合体、または、これらの混合物が挙げられ、この発泡樹脂シートを構成する樹脂が樹脂Aからなることとなる。

[0083] 中でも、表皮層との接着強度、裏張り層の材料強度、積層体の柔軟性を考慮すると、裏張り層が発泡樹脂シートであることが好ましい。このようにすることで、表皮層との接着強度に優れ、そして、柔軟性にも優れる積層体とすることができる。とりわけ、発泡樹脂シートの主成分がポリオレフィン系樹脂であることが好ましい。このようにすることで、材料強度に優れ、かつ、成形性に優れる積層体とすることができる。

[0084] 裏張り層が発泡樹脂シートである場合において、この発泡樹脂シートの発泡倍率は、2倍以上40倍以下であることが好ましい。発泡倍率が好ましくは2倍以上、より好ましくは5倍以上であることで、柔軟な積層体を得ることができる。一方、発泡倍率が好ましくは40倍以下、より好ましくは30倍

以下であることで、接着強度および材料強度が高い積層体を得ることができる。

[0085] 前記裏張り層の厚みは、0.1 mm以上5.0 mm以下であることが好ましい。表皮層の厚みが好ましくは0.1 mm以上、より好ましくは0.3 mm以上、さらに好ましくは0.5 mm以上であることで、接着強度、材料強度に優れ、成形後の形態保持性に優れる。また、裏張り層の厚みが好ましくは5.0 mm以下、より好ましくは4.5 mm以下、さらに好ましくは4.0 mm以下であることで、成形性に優れた、柔軟な人工皮革とすることができる。

[0086] 裏張り層の厚みは、以下の方法によって測定・算出されるものとする。

(1) 積層体の長手方向に垂直な面の断面方向に厚み1 mmの薄切片を製作する。

(2) SEMにて積層体の裏張り層の断面を50倍で観察する。

(3) 撮影したSEM画像において、裏張り層の断面の幅方向に200 μm間隔で接着樹脂から裏面までに長さを10点測定する。

(4) 測定した10点の長さについて、平均値（算術平均）を算出する。

[0087] [接着樹脂]

第1態様における接着樹脂は、裏張り層の素材や形態に合わせて、例えば、
、
ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸プロピル、ポリメタクリル酸ブチル、ポリメタクリル酸2-エチルヘキシル、ポリメタクリル酸2-ジメチルアミノエチル、ポリメタクリル酸2-ヒドロキシエチル等のポリアクリル、ならびに、これらの共重合体、混合物である、アクリル系樹脂、

そして、ポリウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂、シリコーン、エポキシ樹脂等から適宜、選択することができる。中でも、柔軟性と高温時の接着力とを考慮すると、ポリウレタン系樹脂、または、アクリル系樹脂であることが好ましい。とりわけ、高い接

着力、かつ、高い柔軟性をもたらすポリウレタン系樹脂であることがより好ましい。

[0088] ポリウレタン系樹脂としては、湿気硬化型反応性ホットメルト接着剤、イソシアネートや鎖伸長剤を混合する2液型接着剤が挙げられるが、より好ましくは2液型接着剤が操作性の観点からより好ましい。

[0089] 前記接着樹脂の厚みは、 $5\ \mu\text{m}$ 以上 $500\ \mu\text{m}$ 以下であること好ましい。接着樹脂の厚みを好ましくは $5\ \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $75\ \mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $125\ \mu\text{m}$ 以上であることで、真空成形時のシワを抑制でき、真空成型時のシール性が上昇し、成型型への追従性を向上させることができる。また、接着樹脂の厚みを好ましくは $500\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $400\ \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $300\ \mu\text{m}$ 以下であることで、より柔軟な積層体とすることができる。

[0090] なお、接着樹脂の厚みは、以下の方法によって測定・算出されるものとする。

(1) 積層体の任意の場所から長手方向に等間隔に $4\ \text{cm}$ 間隔で、 $3\ \text{cm}$ 四方の試験片を3枚採取する。

(2) 採取した試験片を厚み方向に平行に切断する。

(3) 厚み方向に切断して露出させた断面において、少なくとも前記の接着樹脂等を含む、表皮層と裏張り層との境界部分を、SEMを用いて500倍で観察する。

(4) 極細繊維の断面部500本以上を含む $500\ \mu\text{m} \times 500\ \mu\text{m}$ の領域を定める。ここで、極細繊維の断面部500本以上を含む領域とは、上記(3)で観察している断面において、切断された断面を観測することができる極細繊維の本数が500本以上である領域のことを表す。

(5) 上記の領域内に存在する接着樹脂の厚みの1枚あたりの平均を算出する。ここでいう接着樹脂の厚みとは、図2に例示するように、裏張り層と接着樹脂の境界と接着樹脂の表皮層側の界面($1\ \mu\text{m}$ 以上の空隙がある領域)への垂線16の長さの最大値を意味する。

[0091] [中間層]

第1態様は、接着樹脂が厚み $1\mu\text{m}$ 以上 $400\mu\text{m}$ 以下である中間層を含み、該中間層は、織物、編物、不織布、フェルト、フィルム、発泡シート、および、金属膜からなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。図3、4は、接着樹脂が中間層を含む場合の積層体の断面概念図であり、図3が中間層(19)として織物(織物を構成する繊維が(19a))が用いられた場合の断面概念図、図4が中間層(19)としてフィルム(19b)が用いられた場合の断面概念図である。このような積層体であることで、シール性の高い積層体となるため、成型型への追随性を大きく向上させることができ、寸法精度の高い成形品を得ることができる。また、中間層としては、特にシール性が求められる場合には無孔のものを用いることができるが、求められる用途や目的に合わせて、中間層として開孔されてなるものを用いることもできる。さらに、例えば、電子回路やセンサーが設けられてなるものを用いるなどすることで、本発明の積層体にさらなる機能を付与することもできる。

[0092] 前記中間層の厚みは、 $1\mu\text{m}$ 以上 $400\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。中間層の厚みについて、前記の範囲の下限が好ましくは $1\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $20\mu\text{m}$ 以上であることで、よりシール性の高い積層体となるため、成型型への追随性を大きく向上させることができる。一方、前記の範囲の上限が好ましくは $400\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $350\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $300\mu\text{m}$ 以下であることで、より柔軟性の高い積層体となるため、やはり、成型型への追随性を大きく向上させることができる。

[0093] また、中間層は、織物、編物、不織布、フェルト、フィルム、発泡シート、および、金属膜からなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

[0094] 中間層として織物、編物、不織布、フェルトが選ばれる場合において、これらの素材は、

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、およびポリエチレン-1, 2-ビス(2-クロロフェノキシ)エタン-4, 4'-ジカルボキシレート等のポリエステル、ならびに、これらの共重合体、混合物である、ポリエステル系樹脂、

ポリアミド6、ポリアミド11、ポリアミド12、ポリアミド6, 6、ポリアミド6, 10、ポリアミド6, T、ポリアミド6, I、ポリアミド9, T、ポリアミド5M, T等のポリアミド、ならびに、これらの共重合体、混合物である、ポリアミド系樹脂、

ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル等のポリオレフィン、ならびに、これらの共重合体、混合物である、ポリオレフィン系樹脂等の樹脂、

上記の[高分子弾性体]に記載のポリウレタン系樹脂、

ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸プロピル、ポリメタクリル酸ブチル、ポリメタクリル酸2-エチルヘキシル、ポリメタクリル酸2-ジメチルアミノエチル、ポリメタクリル酸2-ヒドロキシエチル等のポリアクリル、ならびに、これらの共重合体、混合物である、アクリル系樹脂、

もしくは、これらの成分を含む各種共重合体、または、これらの混合物、あるいは、綿、羊毛等の天然繊維を形成する樹脂であることがより好ましい。

[0095] 前記中間層にフィルムが選ばれる場合において、その素材は、ポリウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、さらには、シリコーン、エポキシ樹脂、等であることがより好ましい。

[0096] 前記中間層に発泡シートが選ばれる場合において、それらの素材は、前記のポリオレフィン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、さらには、ポリフェニレンスルフィド、ポリカーボネート、ポリエーテルケトン

、ポリエーテルイミド等の樹脂、もしくは、これらの成分を含む各種共重合体、または、これらの混合物であることがより好ましい。

[0097] 前記中間層に金属膜が選ばれる場合において、その素材は、白金、金、パラジウム、銀、クロム、銅、鉄、タングステン、チタン、タンタル、ニオブ、マンガン、モリブデン、アルミニウム、または、ハフニウム等の金属、もしくは、これらの成分を含む合金やその金属の酸化物等であることがより好ましい。

[0098] [表皮層と裏張り層との融着]

第2態様においては、接着樹脂を用いた第1態様とは異なり、表皮層と、裏張り層と、が接着樹脂を介することなく（直接）積層されてなる。このような構成は、後述するように、例えば、裏張り層の一方の表面を加熱して樹脂Aを溶融させ、表皮層と融着させる、フレームラミネート法と呼ばれる方法で形成することができる。

[0099] [積層体]

本発明の積層体は、厚み方向に平行な断面中の、少なくとも前記の接着樹脂、あるいは、前記の樹脂A（以降、この「前記の接着樹脂、あるいは、前記の樹脂A」を「前記の接着樹脂等」と略記することがある）と、前記の表皮層の極細繊維の断面を500本以上と、を含む500 μ m \times 500 μ mの領域において、15本以上240本以下の前記の表皮層の極細繊維の外周全てが前記の接着樹脂等で覆われている。

[0100] 本発明における前記の接着樹脂等で覆われている極細繊維の本数が、15本以上、好ましくは30本以上、より好ましくは45本以上であることにより、高温時の接着強度が良好なものとすることができる。一方、前記の極細繊維の本数が、240本以下、好ましくは220本以下、より好ましくは200本以下であることにより、積層体の柔軟性を良好なものとすることができる。

[0101] 極細繊維の外周全てが前記の接着樹脂等で覆われている極細繊維の本数は、以下の方法によって測定・算出されるものとする。

(1) 積層体の任意の場所から長手方向に等間隔に4 cm間隔で、3 cm四方の試験片を3枚採取する。

(2) 採取した試験片を厚み方向に平行に切断する。

(3) 厚み方向に切断して露出させた断面において、少なくとも前記の接着樹脂等を含む、表皮層と裏張り層との境界部分を、SEMを用いて500倍で観察する。

(4) 極細繊維の断面部500本以上を含む $500\ \mu\text{m} \times 500\ \mu\text{m}$ の領域を定める。ここで、極細繊維の断面部500本以上とは、上記断面において、切断された断面を観測することができる極細繊維の本数が500本以上であることを表す。

(5) 上記の領域内に存在する極細繊維の外周全てが前記接着樹脂等で覆われている本数の1枚あたりの平均を算出する。ここで、極細繊維の外周全てが前記の接着樹脂等で覆われている本数とは、その極細繊維の外周が全て前記の接着樹脂等に囲まれており、かつ、極細繊維とその接着樹脂等との間に $1\ \mu\text{m}$ 以上の空隙が存在しない極細繊維の本数を意味する。

[0102] なお、この極細繊維の外周全てが前記の接着樹脂等で覆われている極細繊維の本数は、接着樹脂等の硬化前の粘度、表皮層と裏張り層とを接着する際の圧力、温度等を調整することによって、調整することができる。

[0103] 本発明の積層体は、前記の表皮層の繊維絡合体において、前記の極細繊維からなる極細繊維束を構成してなる場合、前記の領域において、1束以上15束以下の前記の極細繊維束の外周全てが前記の接着樹脂等で覆われており、かつ、その極細繊維束内も前記の接着樹脂等で充填されてなることが好ましい。前記の極細繊維束は、好ましくは1束以上、より好ましくは3束以上、さらに好ましくは5束以上であることで、高温時の接着強度に優れた積層体とすることができる。また、好ましくは15束以下、より好ましくは13束以下、さらに好ましくは10束以下であることで、柔軟性に優れた積層体とすることができる。

[0104] ここでいう、「外周全てが前記の接着樹脂等で覆われている極細繊維束」

とは、極細繊維束内で最も外周にある極細繊維全てにおいて、その極細繊維の外周が全て前記の接着樹脂等に囲まれており、かつ、極細繊維とその接着樹脂等との間に $1\ \mu\text{m}$ 以上の空隙が存在しないことを指す。

[0105] 前記の領域において、その外周全てが前記の接着樹脂等で覆われている極細繊維束の数は、以下の方法によって測定・算出されるものとする。

(1) 積層体の任意の場所から長手方向に等間隔に $4\ \text{cm}$ 間隔で、 $3\ \text{cm}$ 四方の試験片を3枚採取する。

(2) 採取した試験片を厚み方向に平行に切断する。

(3) 厚み方向に切断して露出させた断面において、少なくとも前記の接着樹脂等を含む、表皮層と裏張り層との境界部分を、SEMを用いて500倍で観察する。

(4) 極細繊維の断面部500本以上を含む $500\ \mu\text{m} \times 500\ \mu\text{m}$ の領域を定める。ここで、極細繊維の断面部500本以上とは、上記断面において、切断された断面を観測することができる極細繊維の本数が500本以上であることを表す。

(5) 上記の領域内に存在する外周全てが前記の接着樹脂等で覆われている極細繊維束の本数の1枚あたりの平均を算出する。

[0106] なお、極細繊維束が密集していて、極細繊維束の境界が確認しにくく、本数を計算しにくい箇所が存在する場合には、まず、その密集している箇所以外の部分に存在する極細繊維束を使って、前記の方法により極細繊維束1束を構成する極細繊維の数を算出し、極細繊維束が密集している箇所に存在する極細繊維の数(本)を、極細繊維束1束を構成する極細繊維の数(本/束)で割り、得られた数値(束)の小数点以下を切り捨てることで算出することとする。

[0107] 本発明の積層体は、前記の接着樹脂等の、前記の表皮層への充填深さが $5\ \mu\text{m}$ 以上 $95\ \mu\text{m}$ 未満であることが好ましい。この充填深さが、好ましくは $5\ \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $15\ \mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $25\ \mu\text{m}$ 以上であることにより、高温時の接着強度に優れた積層体とすることができる。

一方、好ましくは $95\ \mu\text{m}$ 未満、より好ましくは $85\ \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $75\ \mu\text{m}$ 以下であることで、柔軟性に優れた積層体とすることができる。

[0108] この充填深さは、以下の方法によって測定・算出されるものとする。

(1) 積層体の任意の場所から長手方向に等間隔に $4\ \text{cm}$ 間隔で、 $3\ \text{cm}$ 四方の試験片を3枚採取する。

(2) 採取した試験片を厚み方向に平行に切断する。

(3) 厚み方向に切断して露出させた断面において、少なくとも前記の接着樹脂等を含む、表皮層と裏張り層との境界部分を、SEMを用いて 500 倍で観察する。

(4) 極細繊維の断面部 500 本以上を含む $500\ \mu\text{m} \times 500\ \mu\text{m}$ の領域を定める。ここで、極細繊維の断面部 500 本以上を含む領域とは、上記

(3)で観察している断面において、切断された断面を観測することができる極細繊維の本数が 500 本以上である領域のことを表す。

(5) 上記の領域内に存在する接着樹脂等の充填深さの1枚あたりの平均を算出する。ここでいう充填深さとは、図2に例示するように、外周すべてが前記接着樹脂で覆われている極細繊維のうち、最も裏張り層5に近い極細繊維17の中心から、積層体の表皮層側の表面に向かって垂直な方向に沿って、 $1\ \mu\text{m}$ 以上の空隙があるところまでの距離18の最大値を意味する。

[0109] 本発明の積層体は、家具、椅子および壁材や、自動車、電車および航空機等の車輻室内における座席、天井および内装等の表皮材として非常に優美な外観を有する内装材、シャツ、ジャケット、カジュアルシューズ、スポーツシューズ、紳士靴および婦人靴等の靴のアップパー、トリム等、鞆、ベルト、財布等、およびそれらの一部に使用した衣料用資材、ワイピングクロス、研磨布およびCDカーテン等の工業用資材として好適に用いることができる。

[0110] このような用途に用いることが好適な本発明の積層体は、表皮層と裏張り層との剥離強度が $1\ \text{ON}/25\ \text{mm}$ 以上であることが好ましく、 $2\ \text{ON}/25\ \text{mm}$ 以上であることがより好ましい。このようにすることで、表皮層と裏張

り層との間で実使用時の時間経過で層間剥離が起こることを防ぐことができる。

[0111] なお、表皮層と裏張り層との剥離強度は、JIS K6854-2:1999「接着剤—はく離接着強さ試験方法」に準じて測定した、180°で剥離した際の表皮層と裏張り層との剥離強度をいう。

[0112] また、本発明の積層体は、表皮層と裏張り層との耐熱クリープ性 (thermal creep resistance) が、15mm/24h以下であることが好ましく、10mm/24h以下であることがより好ましい。このようにすることで、表皮層と裏張り層との間で自動車内等の高温下での時間経過で層間剥離が起こることを防ぐことができる。

[0113] なお、表皮層と裏張り層との耐熱クリープ性とは、JIS K6859:1994「接着剤のクリープ破壊試験方法」に準じて測定した高温下での耐クリープ性であり、180°で剥離した際の単位時間あたりの表皮層と裏張り層との剥離長さをいう。

[0114] さらに、本発明の積層体は、特に積層体の表皮層の縦方向の剥離後剛軟度が40mm以上300mm以下であることが好ましい。表皮層の縦方向の剥離後剛軟度が好ましくは40mm以上、より好ましくは50mm以上、さらに好ましくは55mm以上であることで、より高強度の積層体の表皮層とすることができる。一方、表皮層の縦方向の剥離後剛軟度が好ましくは300mm以下、より好ましくは250mm以下、さらに好ましくは200mm以下であることで、より柔軟性のある積層体とすることができる。

[0115] なお、本発明において、積層体の表皮層の縦方向の剥離後剛軟度とは、以下の方法によって測定・算出されるものとする。

(1) 積層体の任意の場所から縦方向へ30×2cmの試験片を5枚採取する。

(2) 積層体の表皮層と裏張り層の界面をハサミ等で切断する。

(3) 表皮層側をJIS L1096:2010「織物および編物の生地試験方法」の8.21「剛軟度」の8.21.1に記載のA法(45°カン

チレバー法)に基づき測定し、5枚の算術平均値(mm)を算出し、小数点以下第1位を四捨五入する。

[0116] 本発明の表皮層における「縦方向」とは、表皮層の製造工程において、表皮層に対して起毛処理を行った方向のことをいう。起毛処理を行った方向の探索方法としては、指でなぞった時の目視確認やSEM撮影等人工皮革の構成成分に応じて適宜採用することができる。すなわち、指でなぞった際、立毛繊維を寝かせたり、立たせたりすることができる方向が縦方向となる。また、指でなぞった表皮層の表面をSEM撮影することで寝た立毛繊維の向きが最も多い方向が縦方向となる。

[0117] [積層体の製造方法]

次に、本発明に係る積層体の製造方法の一例を挙げるが、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々の変更が可能である。

[0118] (1) 表皮層の形成

本発明の表皮層は、前記の人工皮革であるが、この人工皮革については、以下の工程を含むように形成することが好ましい。

工程(1-1): 極細繊維発現型繊維を形成する工程

工程(1-2): 繊維質基材を製造する工程

工程(1-3): 極細繊維を形成する工程

工程(1-4): 高分子弾性体を付与する工程

工程(1-5): シート状物を半裁し、研磨する工程

工程(1-6): 生機を染色する工程

以下に、各工程の詳細について説明する。

[0119] <極細繊維発現型繊維を形成する工程>

本工程は、熱可塑性樹脂からなる島部を形成し、易溶解性ポリマーが海部を形成する海島型複合構造を有する極細繊維発現型繊維を製造するものである。

[0120] 極細繊維発現型繊維としては、溶剤溶解性の異なる熱可塑性樹脂を海部(易溶解性ポリマー)と島部(難溶解性ポリマー)とし、前記の海部を、溶剤

等を用いて溶解除去することによって島部を極細繊維とする海島型複合繊維を用いる。海島型複合繊維を用いることによって、海部を除去する際に島部間、すなわち極細繊維束内部の極細繊維間に適度な空隙を付与することができるため、表皮層の風合いや表面品位の観点から好ましい。

[0121] 海島型複合構造を有する極細繊維発生型繊維を紡糸する方法としては、海島型複合用口金を用い、海部と島部を相互配列して紡糸する高分子相互配列体を用いる方式が、均一な単繊維織度の極細繊維が得られるという観点から好ましい。

[0122] 海島型複合繊維の海部としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ナトリウムスルホイソフタル酸やポリエチレングリコール等を共重合した共重合ポリエステル、およびポリ乳酸等を用いることができるが、製糸性や易溶出性等の観点から、ポリスチレンや共重合ポリエステルが好ましく用いられる。

[0123] 本発明の積層体の製造方法において、海島型複合繊維を用いる場合には、その島部の強度が、 2.5 cN/dtex 以上である海島型複合繊維を用いることが好ましい。島部の強度が 2.5 cN/dtex 以上、より好ましくは 2.8 cN/dtex 以上、さらに好ましくは 3.0 cN/dtex 以上であることによって、積層体の耐摩耗性が向上するとともに繊維の脱落に伴う摩擦堅牢度の低下を抑制することができる。

[0124] 本発明において、海島型複合繊維の島部の強度は以下の方法により算出されるものとする。

(i) 長さ 20 cm の海島型複合繊維を 10 本束ねる。

(ii) (i)の試料から海部を溶解除去したのちに、風乾する。

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

(iv) (iii)で得られた試験結果の算術平均値(cN/dtex)

を小数点以下第二位で四捨五入して得られる値を、海島型複合繊維の島部の強度とする。

[0125] <繊維質基材を製造する工程>

本工程は、紡出された極細繊維発現型繊維を開織したのち、クロスラッパ一等により繊維ウェブとし、絡合させることにより不織布を得るものである。繊維ウェブを絡合させ不織布を得る方法としては、ニードルパンチ処理やウォータージェットパンチ処理等を用いることができる。

[0126] 不織布の形態としては、前述のように短繊維不織布でも長繊維不織布でも用いることができるが、短繊維不織布であると、積層体の厚さ方向を向く繊維が長繊維不織布に比べて多くなり、起毛した際の積層体の表皮層の表面に高い緻密感を得ることができる。

[0127] 不織布として短繊維不織布とする場合には、得られた極細繊維発現型繊維に、好ましくは捲縮加工を施し、所定長にカット加工して原綿を得たのちに、開織、積層、絡合させることで短繊維不織布を得る。捲縮加工やカット加工は、公知の方法を用いることができる。

[0128] さらに、積層体の表皮層が織物を含む場合には、得られた不織布と織物を積層し、そして絡合一体化させる。不織布と織物の絡合一体化には、不織布の片面もしくは両面に織物を積層するか、あるいは複数枚の不織布ウェブの間に織物を挟んだ後に、ニードルパンチ処理やウォータージェットパンチ処理等によって不織布と織物の繊維同士を絡ませることができる。

[0129] ニードルパンチ処理あるいはウォータージェットパンチ処理後の極細繊維発現型繊維からなる不織布の見掛け密度は、 0.15 g/cm^3 以上 0.45 g/cm^3 以下とすることが好ましい。見掛け密度を好ましくは 0.15 g/cm^3 以上とすることにより、人工皮革が十分な形態安定性と寸法安定性が得られる。一方、見掛け密度を好ましくは 0.45 g/cm^3 以下とすることにより、高分子弾性体を付与するための十分な空間を維持することができる。

[0130] 前記の不織布には、繊維の緻密感向上のために、温水やスチームによる熱収縮処理を施すことも好ましい態様である。

[0131] 次に、前記の不織布に水溶性樹脂の水溶液を含浸し、乾燥することにより水溶性樹脂を付与することもできる。不織布に水溶性樹脂を付与することにより、繊維が固定されて寸法安定性が向上される。

[0132] <極細繊維を形成する工程>

本工程では、得られた繊維質基材を溶剤で処理して、単繊維の平均単繊維直径が $1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下の極細繊維を発現させる。

[0133] 極細繊維の発現処理は、溶剤中に海島型複合繊維からなる不織布を浸漬させて、海島型複合繊維の海部を溶解除去することにより行うことができる。

[0134] 極細繊維発現型繊維が海島型複合繊維の場合、海部を溶解除去する溶剤としては、海部がポリエチレン、ポリプロピレンおよびポリスチレンの場合には、トルエンやトリクロロエチレン等の有機溶剤を用いることができる。また、海部が共重合ポリエステルやポリ乳酸の場合には、水酸化ナトリウム等のアルカリ水溶液を用いることができる。また、海部が水溶性熱可塑性ポリビニルアルコール系樹脂の場合には、熱水を用いることができる。

[0135] <高分子弾性体を付与する工程>

本工程では、極細繊維または極細繊維発現型繊維を主構成成分とする繊維質基材に高分子弾性体の溶液を含浸し固化して、高分子弾性体を付与する。高分子弾性体を不織布に固定する方法としては、高分子弾性体の溶液を不織布（繊維絡合体）に含浸させた後、湿式凝固または乾式凝固する方法があり、使用する高分子弾性体の種類により適宜これらの方法を選択することができる。

[0136] 高分子弾性体としてポリウレタンを付与させる際に用いられる溶媒としては、N, N'-ジメチルホルムアミドやジメチルスルホキシド等が好ましく用いられる。また、ポリウレタンを水中にエマルジョンとして分散させた水分散型ポリウレタン液を用いてもよい。

[0137] なお、繊維質基材への高分子弾性体の付与は、極細繊維発生型繊維から極細繊維を発生させる前に付与してもよいし、極細繊維発生型繊維から極細繊維を発生させる後に付与してもよい。

[0138] <シート状物を半裁し、研磨する工程>

前記工程を終えて得られる、高分子弾性体が付与されてなるシート状物は、製造効率の観点から、厚み方向に半裁して2枚のシート状物とすることも好ましい態様である。

[0139] さらに、前記の高分子弾性体が付与されてなるシート状物あるいは半裁されたシート状物の表面に、起毛処理を施すことができる。起毛処理は、サンドペーパーやロールサンダー等を用いて、研削する方法等により施し、生機を得ることができる。起毛処理はこのシート状物の片側表面のみに施しても、両面に施すこともできる。

[0140] 起毛処理を施す場合には、起毛処理の前にシリコーンエマルジョン等の滑剤をシート状物の表面へ付与することができる。また、起毛処理の前に帯電防止剤を付与することで、研削によってシート状物から発生した研削粉がサンドペーパー上に堆積しにくくなる。

[0141] <生機を染色する工程>

本発明の人工皮革の製造方法においては、生機を染色処理することがより好ましい。この染色処理としては、例えば、ジッガー染色機や液流染色機を用いた液流染色処理、連続染色機を用いたサーモゾル染色処理等の浸染処理、あるいはローラー捺染、スクリーン捺染、インクジェット方式捺染、昇華捺染および真空昇華捺染等による立毛面への捺染処理等を用いることができる。中でも、柔軟な風合いが得られること等から、品質や品位面から液流染色機を用いることが好ましい。また、前記のとおり、染色処理後の最後には必要に応じて、各種の樹脂仕上げ加工、例えばコーティング等を施すことができる。

[0142] <表皮層>

本発明における表皮層は、その縦方向の剛軟度を40mm以上300mm以下とすることが好ましい。表皮層の縦方向の剛軟度を好ましくは40mm以上、より好ましくは50mm以上、さらに好ましくは55mm以上とすることで、より強度の高い積層体とすることができる。一方、表皮層の縦方向

の剛軟度を好ましくは300mm以下、より好ましくは250mm以下、さらに好ましくは200mm以下とすることで、より柔軟性のある積層体とすることができる。

[0143] なお、本発明において、表皮層の縦方向の剛軟度とは、以下の方法によって測定・算出されるものとする。

(i) 表皮層の任意の場所から縦方向へ30×2cmの試験片を5枚採取する。

(ii) 表皮層をJIS L1096:2010「織物および編物の生地試験方法」の8.21「剛軟度」の8.21.1に記載のA法(45°カンチレバー法)に基づき測定し、5枚の平均値を算出する。

[0144] (2) 積層体の形成

＜積層体を形成する工程1 (第1態様を製造する場合)＞

第1態様を製造する場合には、好ましくは、表皮層と裏張り層とを積層する方法は、裏張り層に接着樹脂となる液状の接着剤または粘着剤を塗工し、表皮層と圧着させる方法を取ることができる。このようにすることで、高温時の接着強度が良好となる。あるいは、裏張り層に接着樹脂となるシート状の接着材を載置し、表皮層と圧着させる方法も取ることができる。この場合には、接着樹脂の厚みをより均一なものとすることができ、成形させる際、特定の方向に変形が進むことのない、つまり、異方性の少ない積層体とすることができる。なお、接着樹脂が前記の中間層を含む場合には、例えば、裏張り層に液状の接着剤を塗工するなどした後に中間層を積層し、再度接着剤を塗工するなどして表皮層を積層して、これらを圧着させることで積層体を得ることができる。

[0145] 接着樹脂となる液状の接着剤または粘着剤を塗工する手法としては、グラビアコート法等や、ナイフコート法等やフラットスクリーンやロータリースクリーン等のスクリーン法等や、スプレーコート法等や、離型紙等に接着剤または粘着剤を塗工し粘着シートを形成した後に裏張り層に転写させる手法等が挙げられる。好ましくは、グラビアコート法を用いることで、操作性良

く、かつ、良好な品位を維持した状態で、表皮層と裏張り層との間の高温時の接着強度を向上させることができる。

[0146] 裏張り層に塗工する際の、液状の接着剤または粘着剤の粘度は、好ましくは $1.5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上、より好ましくは $3.0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上とすることで、表皮層内部まで浸透してしまうのを抑制し、充填深さをコントロールすることができる。一方、好ましくは $20.0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下、より好ましくは $15.0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下とすることで、接着樹脂が極細繊維束内部へ浸透しやすくなり、表皮層と裏張り層との間の高温時の接着強度が向上する。

[0147] 裏張り層に塗工する際の、液状の接着剤または粘着剤の塗工量、あるいは、シート状の接着材を載置する場合の該接着材の目付は、好ましくは $15 \text{ g}/\text{m}^2$ 以上、より好ましくは $20 \text{ g}/\text{m}^2$ 以上とすることで、高温時の接着強度が良好になる。一方で、好ましくは、 $500 \text{ g}/\text{m}^2$ 以下、より好ましくは $400 \text{ g}/\text{m}^2$ 以下とすることで、積層体の柔軟性が良好となる。

[0148] そして、裏張り層の接着剤を塗工などさせた面と表皮材の裏面とを重ね合わせ、圧着することにより積層体を得ることができる。この圧着については、プレス機による圧着、カレンダーロールによる乾熱圧着、もしくは、湿熱圧着が好ましく、連続的に積層体を製造でき、極細繊維の構造が緩くなり接着樹脂が極細繊維束内部に浸透しやすくなることから、高温時の接着強度の観点でカレンダーロールによる湿熱圧着がより好ましい。

[0149] まず、プレス機による圧着を行う際において、金型表面の温度は、 40°C 以上 200°C 以下とすることが好ましい。好ましくは 40°C 、より好ましくは 60°C 以上とすることで接着樹脂が極細繊維束内部への浸透しやすくなり、高温時の接着強度が向上する。一方、好ましくは 200°C 以下、より好ましくは 140°C 以下とすることで、良好な品位の積層体を得られる。

[0150] また、この際のプレス機の圧力は、 0.1 MPa 以上 10 MPa 以下とすることが好ましい。好ましくは 0.2 MPa 以上、より好ましくは 0.3 MPa 以上とすることで、接着樹脂が極細繊維束内部への浸透しやすくなり、高温時の接着強度が向上することができる。一方、好ましくは 9 MPa 以下

、より好ましくは8MPa以下とすることで、柔軟で良好な品位の積層体とすることができる。

[0151] そして、乾熱圧着をする場合のカレンダーロールの温度は、40℃以上200℃以下とすることが好ましい。好ましくは40℃、より好ましくは60℃以上とすることで接着樹脂が極細繊維束内部への浸透しやすくなり、高温時の接着強度が向上する。一方、好ましくは200℃以下、より好ましくは140℃以下とすることで、良好な品位の積層体を得られる。

[0152] また、この際のカレンダーロールの圧力は、10N/cm以上1000N/cm以下とすることが好ましい。好ましくは20N/cm以上、より好ましくは30N/cm以上とすることで、接着樹脂が極細繊維束内部への浸透しやすくなり、高温時の接着強度が向上することができる。一方、好ましくは900N/cm以下、より好ましくは800N/cm以下とすることで、柔軟で良好な品位の積層体とすることができる。

[0153] 一方、カレンダーロールにて湿熱圧着を行う場合、スチーム温度は40℃以上が好ましく、より好ましくは60℃以上で接着樹脂が極細繊維束内部への浸透しやすくなり、高温時の接着力が向上する。一方、スチームの温度は100℃以下が好ましく、より好ましくは90℃以下とすることで、良好な品位の積層体を得られる。

[0154] また、この際のカレンダーロールの圧力は、乾熱圧着をする場合のものと同様である。

[0155] <積層体を形成する工程2（第2態様を製造する場合）>

一方、本発明において、本願第2発明の積層体を製造する場合には、表皮層と裏張り層とを積層する方法は、裏張り層の一方の表面を加熱して樹脂Aを熔融させ、表皮層と融着させる、フレームラミネート法と呼ばれる方法を取ることができる。

[0156] 具体的には、裏張り層の一方の表面を、都市ガスやプロパンガス等を用いるガスバーナーの火炎で炙って熔融させ、熔融状態の裏張り層と表皮層とをカレンダーロールで圧着、積層する方法を採用することができる。ここで、

ガスバーナーの火炎は600℃以上とすることで裏張り層を容易に熔融することができ、4000℃以下とすることで裏張り層の炭化を防ぐことができる。

[0157] このカレンダーロールによる圧着については、カレンダーロールによる乾熱圧着、もしくは、湿熱圧着が好ましく、極細繊維の構造が緩くなり接着樹脂が極細繊維束内部に浸透しやすくなることから、高温時の接着強度の観点で湿熱圧着がより好ましい。なお、カレンダーロールによる乾熱圧着、湿熱圧着を行う場合における好ましい温度、圧力の条件については、＜積層体を形成する工程1＞の条件と同様にすることが好ましい。

実施例

[0158] 次に、実施例に基づき本発明を具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、各物性の測定において、特段の記載がないものは、前記の方法に基づいて測定を行ったものである。

[0159] [測定方法]

(1) 極細繊維の平均単繊維直径 (μm)

極細繊維の平均単繊維直径の測定には、走査型電子顕微鏡（株式会社キーエンス製「VE-7800」）を用いて、前記の方法によって測定、算出した。

[0160] (2) 表皮層の繊維絡合体における極細繊維束を構成する極細繊維の数（本）

表皮層の繊維絡合体における極細繊維束を構成する極細繊維の数の測定には、走査型電子顕微鏡（株式会社キーエンス製「VE-7800」）を用いて、前記の方法によって測定、算出した。

[0161] (3) 接着樹脂の塗工量 (g/m^2)

接着樹脂の塗工量は、積層体を製造する際、接着樹脂を塗工する前後の裏張り層の質量を測定して行った。具体的には、以下の(3-1)～(3-3)のとおりである。

(3-1) 接着樹脂を塗工する前の裏張り層を長手方向で任意の位置で、幅

方向中央、右端・左端から10cmのところから10cm×10cmの試験片を計3枚採取し、その質量の数平均値から接着樹脂塗工前の裏張り層の目付 (g/m^2) を算出した。

(3-2) 次に、裏張り層に接着樹脂を塗工した後、表皮層と接着させる前の裏張り層についても同様に長手方向で任意の位置で、幅方向中央、右端・左端から10cmのところから10cm×10cmの試験片を計3枚採取し、その質量の数平均値から、接着樹脂塗工後の裏張り層の目付 (g/m^2) を算出した。

(3-3) 最後に、接着樹脂塗工後の裏張り層の目付 (g/m^2) と接着樹脂塗工前の裏張り層の目付 (g/m^2) との差を小数点以下第1位で四捨五入して得られた値を接着樹脂の塗工量 (g/m^2) とした。

[0162] (4) 接着樹脂の粘度 ($\text{Pa} \cdot \text{s}$)

塗工前の接着樹脂をJIS K7117:1999における「プラスチック液状、乳濁状又は分散状の樹脂—ブルックフィールド形回転粘度計による見掛け粘度の測定方法」に従って、株式会社東京計器製「B型粘度計」を用いて、25℃に保持した状態で粘度を測定した。

[0163] (5) 裏張り層、接着樹脂の組成

裏張り層、接着樹脂の組成について、フーリエ変換赤外分光光度計（日本分光株式会社製「FT/IR 4000 series」）を用いて、赤外分光分析により組成を同定した。

[0164] (6) 積層体の剥離強度 ($\text{N}/25\text{mm}$)

得られた積層体をJIS K6854-2:1999「接着剤—はく離接着強さ試験方法—第2部：180度はく離」に従って測定を行った。なお、測定には、引張試験機（株式会社ポールドウィン製「RTG-1250」）を用い、積層体の試験片寸法は幅25mm、接着長さ20cmで実施した。

[0165] (7) 積層体の耐熱クリープ性 (mm)

JIS K6859:1994「接着剤のクリープ破壊試験方法」に従って、積層体の耐熱クリープ性試験（条件：100℃、200g荷重、24時

間、融着幅25mm、融着長さ100mm)における180°ピール試験を行い、剥離した長さを測定した。なお、測定には、定温乾燥機(アズワン株式会社製「DRYING OVEN EO-600V」)、および、分銅として東京硝子器械株式会社製「上皿天びん用分銅 200g」を用いた。ここで、剥離した長さが100mm以上となる場合は、測定不能とした。

[0166] (8) 柔軟性(表皮層の縦方向の剥離後剛軟度(mm))

長手方向で任意の位置で、幅方向中央、右端・左端から10cmのところから試験片を採取し、前記の方法によって測定を行った。ここで、試験片全長300mmにおいても斜面と接触しなければ、測定不能とした。

[0167] (9) 積層体の外観品位(級)

得られた積層体の表面品位は、人工皮革の評価に熟達した10人による評価で行い、下記の基準で評価して、最も人数の多かった評価結果を採用した。なお、表面品位の評価は、図5に示すように床面21と平行の位置にある検査台22の上に積層体23を置き、目視確認する位置24と積層体23とを結ぶ線25の距離が50cmとなるように、積層体23に対して検査台平面から45°の角度で積層体23を目視確認して判断した。また、検査台には、検査台上面から垂直方向に150cm上部に32Wの蛍光灯26が設置されていた。その蛍光灯26の真下、すなわち、積層体から蛍光灯への垂線27を引くことができる位置に積層体23を置いて表面品位評価を実施した。外観品位は、4級~5級を良好であるものとした。

5級: 均一な繊維の立毛があり、繊維の分散状態は良好で、外観は良好であった。

4級: 5級と3級の間の評価である。

3級: 繊維の立毛状態はやや良くない部分があったが、繊維の分散はあり、外観はますます良好であった。

2級: 3級と1級の間の評価である。

1級: 全体的に繊維の立毛状態、分散状態は非常に悪く、外観は不良であった。

[0168] (10) 外周全てが前記の接着樹脂等で覆われている、極細繊維の本数（本）、極細繊維束の束数（束）

厚み方向に平行な断面中の、接着樹脂等と、前記の表皮層の極細繊維の断面を500本以上と、を含む500 μm ×500 μm の領域において、前記の表皮層の極細繊維の外周全てが前記の接着樹脂等で覆われている、極細繊維の本数（本）、極細繊維束の束数（束）、の測定には、走査型電子顕微鏡（株式会社キーエンス製「VE-7800」）を用いて、前述の方法によって測定、算出した。

[0169] (11) 表皮層への充填深さ（ μm ）

表皮層への充填深さは、走査型電子顕微鏡（株式会社キーエンス製「VE-7800」）を用いて、前述の方法によって測定、算出した。

[0170] (12) 接着樹脂の厚み（ μm ）

接着樹脂の厚みは、走査型電子顕微鏡（株式会社キーエンス製「VE-7800」）を用いて、前述の方法によって測定、算出した。

[0171] (13) 真空成形性（級）

積層体の真空成形のしやすさについて評価した方法を、図を用いて説明する。まず、図6は、真空成形性の評価に用いた成型型の断面概念図である。成型型（32）は、頂部（32a）の幅（図6の横方向の長さ）が25mm、頂部（32a）の角（32b）の丸み（角R）が1mm、底部（32c）の角（32d）の丸み（角R）が6mmである凹部が略円柱形状であり、凹部の幅（略円柱の直径、32e）が50mm、深さ（32f）が14mmであって、成型体はシルクハット型の形状となるものである。この成型型（32）の上に、10mm×10mmの正方形に裁断した積層体（31）を、その表皮層側を成型型（32）側にして配置し、積層体の表面温度が160℃となるように金型の温度調節器を調製して真空成型加工を行った。そして、この時の積層体と成型型との間の隙間（クリアランス）を測定し、目視観察の結果と合わせ、以下の5段階で評価を行った。

5級：真空成形時の積層体と成型型の隙間は2mm未満であり、かつ、得ら

れた成形体にシワは認められなかった。

4級：真空成形時の積層体と成形型の隙間は2 mm以上5 mm未満であり、かつ、得られた成形体にシワは認められなかった。

3級：真空成形時の積層体と成形型の隙間は5 mm以上10 mm未満であるか、または、得られた成形体にわずかにシワが認められた。

2級：真空成形時の積層体と成形型の隙間は10 mm以上であるか、または、得られた成形体に明らかなシワが認められた。

1級：積層体はシルクハット型の形状とはならなかった。

[0172] [実施例1]

(1) 表皮層の形成

(繊維質基材を製造する工程)

海成分としてポリスチレンを用い、島成分として固有粘度（IV値）が0.72のポリエチレンテレフタレートを用いて、海成分が20質量%、島成分が80質量%の複合比率で、島数が16島/1フィラメント、平均単繊維直径が20 μmの海島型複合繊維を得た。得られた海島型複合繊維を、繊維長51 mmにカットしてステープルとし、カードおよびクロスラッパーを通して繊維ウェブを形成し、ニードルパンチ処理を行い、繊維構造体を製造した。

[0173] (極細繊維を形成する工程)

得られた繊維構造体を、トリクロロエチレンに浸漬してマングルで絞ることを10回繰り返すことにより、海島型複合繊維の海成分を除去した極細繊維からなるシートを得た。

[0174] (高分子弾性体を付与する工程)

上記のようにして得られた極細繊維からなるシートを、有機溶剤系ポリウレタンを主成分とする、固形分の濃度が13質量%となるように調整した、ポリウレタンのN,N-ジメチルホルムアミド（DMF）溶液に浸漬し、次いでDMF濃度30質量%の水溶液中でポリウレタン樹脂を凝固させた。その後、110℃の温度の熱風で10分間乾燥することにより、ポリウレタン

樹脂付与シートを得た。

[0175] (シート状物を半裁し、研磨する工程)

上記のようにして得られたポリウレタン樹脂付与シートを厚さ方向に垂直に半裁し、非半裁面をサンドペーパー番手240番のエンドレスサンドペーパーで研削することにより、立毛を有するシート状物を得た。

[0176] (生機を染色する工程)

上記のようにして得られた立毛を有するシート状物を、液流染色機を用いて120℃の温度条件下で黒色染料を用いて染色を行った後、乾燥機で乾燥を行い、極細繊維の平均単繊維直径が4.4 μm、厚み0.9 mm、極細繊維束を構成する極細繊維の数が16本、目付290 g/m²の人工皮革を得て、表皮層とした。

[0177] (2) 積層体の形成

(裏張り層)

ポリオレフィン系樹脂で構成される発泡樹脂シート(厚み2.4 mm、目付170 g/m²、発泡倍率15倍)を裏張り層として用いた。

[0178] (接着樹脂)

粘度を5 Pa·sに調整したポリウレタン系2液型接着剤(表1~4では、「PU-2」と略記した)を接着樹脂として用い、グラビアロールにより60 g/m²の塗工量となるように、上記の裏張り層の上に塗工した。

[0179] (積層体を形成する工程)

表皮層の半裁面と、裏張り層の接着樹脂を塗工した面とを重ね合わせた後、カレンダーロールにて湿熱圧着を行った。具体的には、80℃のスチームで湿熱処理しながら、80℃のカレンダーロールにてニップした。その後、90℃の乾燥機で乾燥させ積層体を得た。結果を表1に示す。

[0180] [実施例2]

裏張り層としてポリウレタン系発泡体(厚み2.0 mm、目付40 g/m²、発泡倍率15倍)を使用したこと以外は実施例1と同様にして、積層体を得た。結果を表1に示す。

[0181] [実施例 3]

裏張り層としてポリエステル繊維により編まれたトリコットを使用したこと以外は実施例 1 と同様にして、積層体を得た。結果を表 1 に示す。

[0182] [実施例 4]

接着樹脂として粘度が $5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ のアクリル系粘着剤（表 1 では、「AC」と略記した）を使用したこと以外は実施例 1 と同様にして、積層体を得た。結果を表 1 に示す。

[0183] [実施例 5]

接着樹脂の粘度を $16 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ に調整したこと以外は実施例 1 と同様にして、積層体を得た。結果を表 2 に示す。

[0184] [実施例 6]

接着樹脂の粘度を $2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ に調整したこと以外は実施例 1 と同様にして、積層体を得た。結果を表 2 に示す。

[0185] [実施例 7]

接着樹脂の塗工量を $100 \text{ g}/\text{m}^2$ としたこと以外は実施例 1 と同様にして、積層体を得た。結果を表 2 に示す。

[0186] [実施例 8]

接着樹脂の塗工量を $20 \text{ g}/\text{m}^2$ としたこと以外は実施例 1 と同様にして、積層体を得た。結果を表 2 に示す。

[0187] [実施例 9]

積層体を形成する工程において、 100°C のスチームで湿熱処理しながら 150°C のカレンダーロールにてニップしたこと以外は実施例 1 と同様にして、積層体を得た。結果を表 3 に示す。

[0188] [実施例 10]

積層体を形成する工程において、 50°C のスチームで湿熱処理しながら 50°C のカレンダーロールにてニップしたこと以外は実施例 1 と同様にして、積層体を得た。結果を表 3 に示す。

[0189] [実施例 11]

(1) 表皮層の形成

実施例1と同様に人工皮革を得て、表皮層とした。

[0190] (2) 積層体の形成

(裏張り層)

実施例1で用いたのと同様の発泡樹脂シートを裏張り層として用いた。

[0191] (接着樹脂)

接着樹脂は用いなかった。

[0192] (積層体を形成する工程)

裏張り層を1800℃のガスバーナーで溶融させて、表皮層の半截面と、裏張り層の溶融させた面とを重ね合わせる、フレイムラミネート法を行った。次いで、カレンダーロールにて湿熱圧着した(表3において、「フレラミ後湿熱圧着」と表記した)。具体的には、80℃のスチームで湿熱処理しながら、80℃のカレンダーロールにてニップし、積層体を得た。結果を表3に示す。

[0193] [実施例12]

(1) 表皮層の形成

実施例1と同様に人工皮革を得て、表皮層とした。

[0194] (2) 積層体の形成

(裏張り層)

実施例1で用いたのと同様の発泡樹脂シートを裏張り層として用いた。

[0195] (接着樹脂)

粘度を5 Pa・sに調整したアクリル系粘着剤(表1では、「AC」と略記した)を、グラビアロールにより50 g/m²の塗工量となるように、上記の裏張り層の上に塗工した。その後、厚みが50 μmのポリウレタン樹脂からなるフィルム(表1では「50 μm PU-F」と略記した)を積層した。そして、粘度を5 Pa・sに調整したアクリル系粘着剤(表1では、「AC」と略記した)をグラビアロールにより50 g/m²の塗工量となるように、上記のフィルムの上に塗工した。

[0196] (積層体を形成する工程)

表皮層の半裁面と、上記の裏張り層の接着樹脂を塗工した面とを重ね合わせ、以降は実施例1と同様にして、積層体を得た。結果を表3に示す。

[0197] [比較例1]

接着樹脂の塗工量を 10 g/m^2 に調整したこと以外は実施例1と同様にして、積層体を得た。結果を表4に示す。

[0198] [比較例2]

接着樹脂の粘度を $25\text{ Pa}\cdot\text{s}$ に調整したこと以外は実施例1と同様にして、積層体を得た。結果を表4に示す。

[0199] [比較例3]

接着樹脂の粘度を $1\text{ Pa}\cdot\text{s}$ に調整したこと以外は実施例1と同様にして、積層体を得た。結果を表4に示す。

[0200] [比較例4]

接着樹脂の塗工量を 100 g/m^2 に調整したこと以外は実施例1と同様にして、積層体を得た。結果を表4に示す。

[0201] [比較例5]

積層体を形成する工程スチームの温度を 100°C 、カレンダーロールの温度を 220°C としたこと以外は実施例1と同様にして、積層体を得た。結果を表5に示す。

[0202] [比較例6]

(1) 表皮層の形成

実施例1と同様に人工皮革を得て、表皮層とした。

[0203] (2) 積層体の形成

(裏張り層)

実施例1で用いたのと同様の発泡樹脂シートを裏張り層として用いた。

[0204] (接着樹脂・積層体を形成する工程)

裏張り層にカーテンスプレー法にて反応型ホットメルト接着剤を噴射し、表皮層の半裁面と、裏張り層の溶融させた面とを重ね合わせた。その後、カ

レンダーロールにて湿熱圧着して（表4において、「カーテンスプレー法」と表記した）、積層体を得た。結果を表5に示す。

[0205] [表1]

【表1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	
表皮層	極細繊維の平均単繊維直径 [μm]	4.4	4.4	4.4	4.4	
	種類	人工皮革	人工皮革	人工皮革	人工皮革	
	極細繊維束を構成する極細繊維の数 [本]	16	16	16	16	
	目付 [g/m^2]	290	290	290	290	
	積層前の厚さ [mm]	0.9	0.9	0.9	0.9	
裏張り層	種類	発泡樹脂シート	発泡樹脂シート	編物 (トリコット)	発泡樹脂シート	
	樹脂 A	ポリオレフィン系	ポリウレタン系	ポリエステル系	ポリオレフィン系	
	発泡倍率 [倍]	15	15	15	15	
	目付 [g/m^2]	170	40	220	170	
	積層前の厚さ [mm]	2.4	2.0	0.5	2.4	
接着樹脂	種類	PU-2	PU-2	PU-2	AC	
	粘度 [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]	5	5	5	5	
	中間層	—	—	—	—	
	塗工量 [g/m^2]	60	60	60	60	
積層工程	方法	湿熱圧着	湿熱圧着	湿熱圧着	湿熱圧着	
	フレームシート時のガスナー温度 [$^{\circ}\text{C}$]	—	—	—	—	
	湿熱圧着	スチーム温度 [$^{\circ}\text{C}$]	80	80	80	80
		カレンダーロール温度 [$^{\circ}\text{C}$]	80	80	80	80
積層体	外周全てが接着樹脂等で覆われている	極細繊維の本数 [本]	153	121	133	109
		極細繊維束の束数 [束]	6	5	5	6
	積層後の表皮層の厚さ [mm]	0.9	0.9	0.9	0.9	
	積層後の裏張り層の厚さ [mm]	3.4	2.8	1.4	3.4	
	表皮層への充填深さ [μm]	52	39	46	55	
	接着樹脂の厚み [mm]	111	97	109	118	
	剥離試験	剥離強度 [$\text{N}/25\text{mm}$]	55	13	21	18
		破壊形態	裏張り層で破壊	裏張り層で破壊	表皮層で破壊	表皮層で破壊
	耐熱クリープ性 [mm]	0	4	4	1	
	剥離後剛軟度 [mm]	144	111	122	96	
	外観品位 [級]	5	5	5	5	
真空成形性 [級]	3	3	3	3		

[0206] [表2]

【表 2】

		実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	
表皮層	極細繊維の平均単繊維直径 [μm]		4.4	4.4	4.4	4.4
	種類		人工皮革	人工皮革	人工皮革	人工皮革
	極細繊維束を構成する極細繊維の数 [本]		16	16	16	16
	目付 [g/m^2]		290	290	290	290
	積層前の厚さ [mm]		0.9	0.9	0.9	0.9
裏張り層	種類		発泡樹脂シート	発泡樹脂シート	発泡樹脂シート	発泡樹脂シート
	樹脂 A		ポリオレフィン系	ポリオレフィン系	ポリオレフィン系	ポリオレフィン系
	発泡倍率 [倍]		15	15	15	15
	目付 [g/m^2]		170	170	170	170
	積層前の厚さ [mm]		2.4	2.4	2.4	2.4
接着樹脂	種類		PU-2	PU-2	PU-2	PU-2
	粘度 [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]		16	2	5	5
	中間層		—	—	—	—
	塗工量 [g/m^2]		60	60	100	20
積層工程	方法		湿熱圧着	湿熱圧着	湿熱圧着	湿熱圧着
	フレームラミネート時のガス加熱温度 [$^{\circ}\text{C}$]		—	—	—	—
	湿熱圧着	スチーム温度 [$^{\circ}\text{C}$]	80	80	80	80
カレンダーロール温度 [$^{\circ}\text{C}$]		80	80	80	80	
積層体	外周全てが接着樹脂等で覆われている	極細繊維の本数 [本]	55	191	209	71
		極細繊維束の束数 [束]	7	10	11	2
	積層後の表皮層の厚さ [mm]		0.9	0.9	0.9	0.9
	積層後の裏張り層の厚さ [mm]		3.4	3.4	3.4	3.3
	表皮層への充填深さ [μm]		39	63	81	27
	接着樹脂の厚み [mm]		89	117	191	55
	剥離試験	剥離強度 [$\text{N}/25\text{mm}$]	23	31	53	16
		破壊形態	表皮層で破壊	表皮層で破壊	裏張り層で破壊	表皮層で破壊
	耐熱クリープ性 [mm]		3	3	0	8
	剥離後剛軟度 [mm]		119	195	221	105
	外観品位 [級]		5	4	4	5
真空成形性 [級]		3	3	4	2	

[0207]

[表3]

【表 3】

		実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	
表皮層	極細繊維の平均単繊維直径 [μm]	4.4	4.4	4.4	4.4	
	種類	人工皮革	人工皮革	人工皮革	人工皮革	
	極細繊維束を構成する極細繊維の数 [本]	16	16	16	16	
	目付 [g/m^2]	290	290	290	290	
	積層前の厚さ [mm]	0.9	0.9	0.9	0.9	
裏張り層	種類	発泡樹脂シート	発泡樹脂シート	発泡樹脂シート	発泡樹脂シート	
	樹脂 A	ポリオレフィン系	ポリオレフィン系	ポリオレフィン系	ポリオレフィン系	
	発泡倍率 [倍]	15	15	15	15	
	目付 [g/m^2]	170	170	170	170	
	積層前の厚さ [mm]	2.4	2.4	2.4	2.4	
接着樹脂	種類	PU-2	PU-2	-	AC	
	粘度 [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]	5	5	-	5	
	中間層	-	-	-	50 μm PU-F	
	塗工量 [g/m^2]	60	60	-	100	
積層工程	方法	湿熱圧着	湿熱圧着	7 μm 後湿熱圧着	湿熱圧着	
	フレームシート時のガスナー温度 [$^{\circ}\text{C}$]	-	-	1800	-	
	湿熱圧着	スチーム温度 [$^{\circ}\text{C}$]	100	50	80	80
		カレンダーロール温度 [$^{\circ}\text{C}$]	150	50	80	80
積層体	外周全てが接着樹脂等で覆われている	極細繊維の本数 [本]	170	77	24	88
		極細繊維束の束数 [束]	6	3	1	5
	積層後の表皮層の厚さ [mm]	0.9	0.9	0.9	0.9	
	積層後の裏張り層の厚さ [mm]	3.4	3.4	3.2	3.4	
	表皮層への充填深さ [μm]	49	44	19	43	
	接着樹脂の厚み [mm]	102	109	-	251	
	剥離試験	剥離強度 [$\text{N}/25\text{mm}$]	55	19	19	18
		破壊形態	裏張り層で破壊	表皮層で破壊	表皮層で破壊	表皮層で破壊
	耐熱クリープ性 [mm]	0	7	13	1	
	剥離後剛軟度 [mm]	130	133	88	96	
	外観品位 [級]	4	5	5	5	
真空成形性 [級]	3	3	1	5		

[0208]

[表4]

【表 4】

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	
表皮層	極細繊維の平均単繊維直径 [μm]	4.4	4.4	4.4	4.4	
	種類	人工皮革	人工皮革	人工皮革	人工皮革	
	極細繊維束を構成する極細繊維の数 [本]	16	16	16	16	
	目付 [g/m^2]	290	290	290	290	
	積層前の厚さ [mm]	0.9	0.9	0.9	0.9	
裏張り層	種類	発泡樹脂シート	発泡樹脂シート	発泡樹脂シート	発泡樹脂シート	
	樹脂 A	ポリウレタン系	ポリウレタン系	ポリウレタン系	ポリウレタン系	
	発泡倍率 [倍]	15	15	15	15	
	目付 [g/m^2]	170	170	170	170	
	積層前の厚さ [mm]	2.4	2.4	2.4	2.4	
接着樹脂	種類	PU-2	PU-2	PU-2	PU-2	
	粘度 [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]	5	25	1	5	
	中間層	—	—	—	—	
	塗工量 [g/m^2]	10	60	60	600	
積層工程	方法	湿熱圧着	湿熱圧着	湿熱圧着	湿熱圧着	
	フレームミネット時のガスバーナー温度 [$^{\circ}\text{C}$]	—	—	—	—	
	湿熱圧着	スチーム温度 [$^{\circ}\text{C}$]	80	80	80	80
カレンダーロール温度 [$^{\circ}\text{C}$]		80	80	80	80	
積層体	外周全てが接着樹脂等で覆われている	極細繊維の本数 [本]	4	0	677	289
		極細繊維束の束数 [束]	0	5	29	16
	積層後の表皮層の厚さ [mm]	0.9	0.9	0.9	0.9	
	積層後の裏張り層の厚さ [mm]	3.3	3.4	3.4	3.4	
	表皮層への充填深さ [μm]	0	43	213	121	
	接着樹脂の厚み [μm]	12	89	311	680	
	剥離試験	剥離強度 [$\text{N}/25\text{mm}$]	3	15	54	53
		破壊形態	表皮層で破壊	表皮層で破壊	裏張り層で破壊	裏張り層で破壊
	耐熱クリープ性 [mm]	50以上 (測定不能)	50以上 (測定不能)	0	0	
	剥離後剛軟度 [mm]	97	144	測定不能	測定不能	
	外観品位 [級]	5	4	1	3	
真空成形性 [級]	1	3	5	4		

[表5]

【表5】

		比較例5	比較例6	
表皮層	極細繊維の平均単繊維直径 [μm]	4.4	4.4	
	種類	人工皮革	人工皮革	
	極細繊維束を構成する極細繊維の数 [本]	16	16	
	目付 [g/m^2]	290	290	
	積層前の厚さ [mm]	0.9	0.9	
裏張り層	種類	発泡樹脂シート	発泡樹脂シート	
	樹脂A	ポリオレフィン系	ポリオレフィン系	
	発泡倍率 [倍]	15	15	
	目付 [g/m^2]	170	170	
	積層前の厚さ [mm]	2.4	2.4	
接着樹脂	種類	PU-2	PU-3	
	粘度 [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]	5	5	
	中間層	-	-	
	塗工量 [g/m^2]	60	20	
積層工程	方法	湿熱圧着	反応型ホットメルト接着剤 スプレーコート法	
	フレムミネート時のガスバーナー温度 [$^{\circ}\text{C}$]	-	-	
	湿熱圧着	スチーム温度 [$^{\circ}\text{C}$]	100	80
		カレンダーロール温度 [$^{\circ}\text{C}$]	220	80
積層体	外周全てが接着樹脂等で覆われている	極細繊維の本数 [本]	266	11
		極細繊維束の束数 [束]	16	0
	積層後の表皮層の厚さ [mm]	0.9	0.9	
	積層後の裏張り層の厚さ [mm]	3.4	3.4	
	表皮層への充填深さ [μm]	72	10	
	接着樹脂の厚み [μm]	109	47	
	剥離試験	剥離強度 [$\text{N}/25\text{mm}$]	51	4
		破壊形態	裏張り層で破壊	表皮層で破壊
	耐熱クリープ性 [mm]	0	50以上 (測定不能)	
	剥離後剛軟度 [mm]	測定不能	91	
	外観品位 [級]	1	2	
真空成形性 [級]	2	1		

[0210] 実施例1～11の積層体は、接着樹脂等の硬化前の粘度、表皮層と裏張り層とを接着する際の温度を調整すること等により、外周全てが接着樹脂等で覆われている、極細繊維の本数を15本以上240本以下にすることで、高

温時の接着強度と柔軟な風合いとを両立する積層体を得ることができた。

[0211] 中でも、実施例1の積層体は、さらに、外周全てが接着樹脂等で覆われている、極細繊維束の数を1束以上15束以下とし、接着樹脂の表皮層への充填深さが5 μ m以上95 μ m未満としているため、特に高温時の接着強度と柔軟風合いを両立する積層体を得ることができた。

[0212] 一方で、比較例1の積層体は、塗工量が少なく、外周全てが接着樹脂等で覆われている極細繊維が少なくなったため、剥離強度や高温時の接着強度に乏しい積層体となった。

[0213] また、比較例2の積層体は、接着樹脂の硬化前の粘度が高く、接着樹脂が極細繊維束の内部へ浸透しにくくなったため、外周全てが接着樹脂等で覆われている極細繊維数が見られなくなり、高温時の接着強度に乏しい積層体となった。

[0214] また、比較例3の積層体は、接着樹脂の硬化前の粘度が低く、接着樹脂が表皮層の内部まで浸透し、外周全てが接着樹脂等で覆われている極細繊維数が極端に多くなり、硬い風合いである積層体となった。

[0215] また、比較例4の積層体は、接着樹脂の塗工量が多く、接着樹脂が表皮層の内部まで浸透し、外周全てが接着樹脂等で覆われている極細繊維数が多くなり、硬い風合いである積層体となった。

[0216] また、比較例5の積層体は、積層体を形成する工程のカレンダーロール温度が高く接着樹脂が表皮層の内部まで浸透し、外周全てが接着樹脂等で覆われている極細繊維数が多くなり硬い風合いとなり、また、外観品位が劣化した積層体となった。

[0217] また、比較例6の積層体は、積層体を形成する工程にてカーテンスプレー法を適用したことで、接着樹脂のドメインが細かくなり、外周全てが接着樹脂等で覆われている極細繊維や繊維束の数が少なくなり、剥離強度及び高温時の接着強度に乏しい積層体となった。

符号の説明

[0218] 1 : 極細繊維束の外周を囲う線

- 1 1 : 積層体
- 1 2 a : 極細繊維
- 1 2 b : 高分子弾性体
- 1 2 c : 極細繊維束
- 1 3 : 裏張り層
- 1 4 : 接着樹脂
- 1 5 : 裏張り層と接着樹脂の境界
- 1 6 : 裏張り層と接着樹脂の境界と接着樹脂の表皮層側の界面への垂線
- 1 7 : 最も裏張り層に近い極細繊維
- 1 8 : 極細繊維から表皮層側の表面への垂線
- 1 9 : 中間層
- 1 9 a : 中間層を構成する繊維
- 1 9 b : フィルム
- 2 1 : 床面
- 2 2 : 検査台
- 2 3 : 積層体
- 2 4 : 目視確認する位置
- 2 5 : 目視確認する位置と人工皮革とを結ぶ線
- 2 6 : 蛍光灯
- 2 7 : 積層体から蛍光灯への垂線
- 3 1 : 積層体
- 3 2 : 成型型
- 3 2 a : 成型型の頂部
- 3 2 b : 成型型の頂部の角
- 3 2 c : 成型型の底部
- 3 2 d : 成型型の底部の角
- 3 2 e : 成型型の凹部の幅を示す矢印
- 3 2 f : 成型型の凹部の深さを示す矢印

請求の範囲

[請求項1] 表皮層と、樹脂Aで構成される裏張り層と、が接着樹脂を介して積層されてなる積層体であって、

前記表皮層は、平均単繊維直径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $10.0\ \mu\text{m}$ 以下の極細繊維からなる不織布を構成要素として含む繊維絡合体と、高分子弾性体と、を含む人工皮革であり、

前記裏張り層は、織物、編物、不織布、フェルト、および、発泡樹脂シートからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、

前記積層体の厚み方向に平行な断面中の、少なくとも前記接着樹脂と、前記表皮層の極細繊維の断面を500本以上と、を含む $500\ \mu\text{m} \times 500\ \mu\text{m}$ の領域において、15本以上240本以下の前記表皮層の極細繊維の外周全てが前記接着樹脂で覆われている、積層体。

[請求項2] 表皮層と、樹脂Aで構成される裏張り層と、が積層されてなる積層体であって、

前記表皮層は、平均単繊維直径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $10.0\ \mu\text{m}$ 以下の極細繊維からなる不織布を構成要素として含む繊維絡合体と、高分子弾性体と、を含む人工皮革であり、

前記裏張り層は、織物、編物、不織布、フェルト、および、発泡樹脂シートからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、

前記積層体の厚み方向に平行な断面中の、少なくとも前記樹脂Aと、前記表皮層の極細繊維の断面を500本以上と、を含む $500\ \mu\text{m} \times 500\ \mu\text{m}$ の領域において、15本以上240本以下の前記表皮層の極細繊維の外周全てが前記樹脂Aで覆われている、積層体。

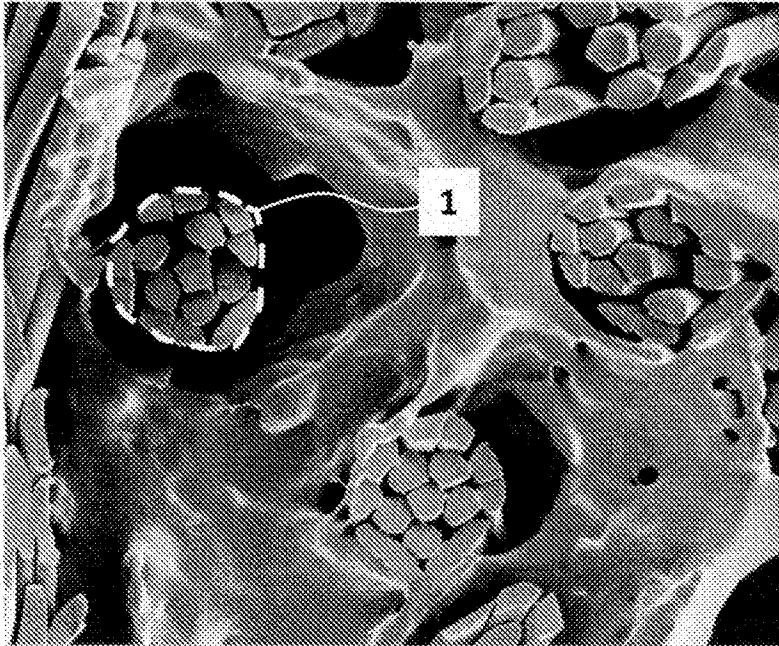
[請求項3] 前記接着樹脂が、厚み $1\ \mu\text{m}$ 以上 $400\ \mu\text{m}$ 以下である中間層を含み、

該中間層は、織物、編物、不織布、フェルト、フィルム、発泡シート、および、金属膜からなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項1に記載の積層体。

- [請求項4] 前記表皮層の繊維絡合体において、3本以上40本以下の極細繊維からなる極細繊維束を構成してなる、請求項1～3のいずれかに記載の積層体。
- [請求項5] 前記領域において、1束以上15束以下の前記極細繊維束の外周全てが前記接着樹脂または前記樹脂Aで覆われており、かつ、該極細繊維束内も前記接着樹脂または前記樹脂Aで充填されてなる、請求項4に記載の積層体。
- [請求項6] 前記接着樹脂または前記樹脂Aの、前記表皮層への充填深さが5 μ m以上95 μ m未満である、請求項1～3のいずれかに記載の積層体。
- [請求項7] 前記裏張り層が発泡樹脂シートである、請求項1～3のいずれかに記載の積層体。
- [請求項8] 前記発泡樹脂シートの主成分がポリオレフィン系樹脂である、請求項7に記載の積層体。
- [請求項9] 前記接着樹脂の厚みが5 μ m以上500 μ m以下である、請求項1または3に記載の積層体。

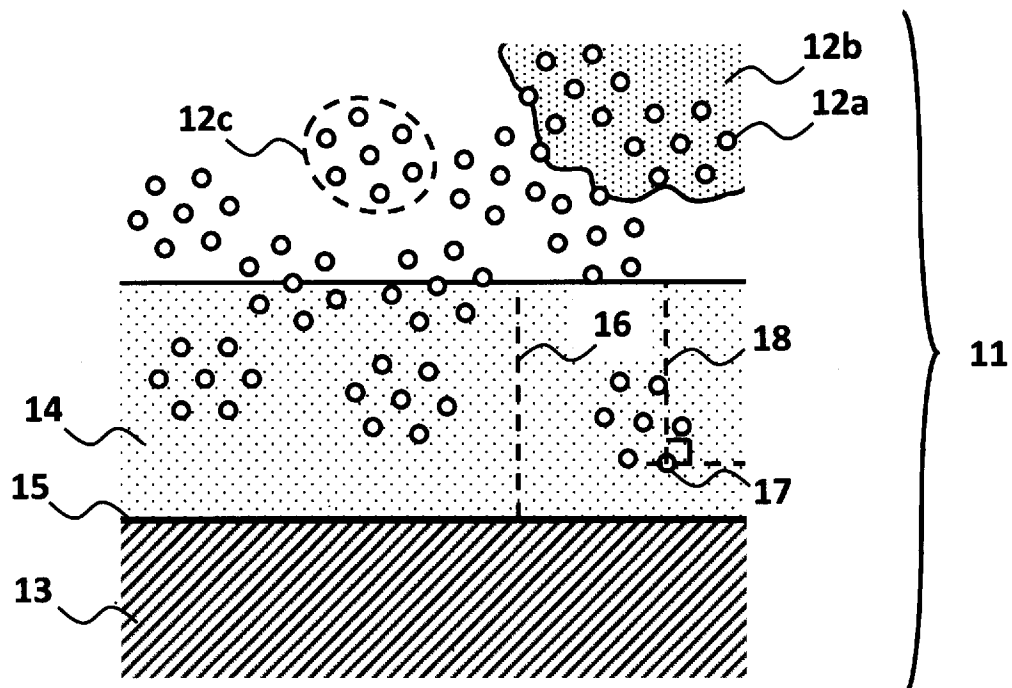
[図1]

【図1】



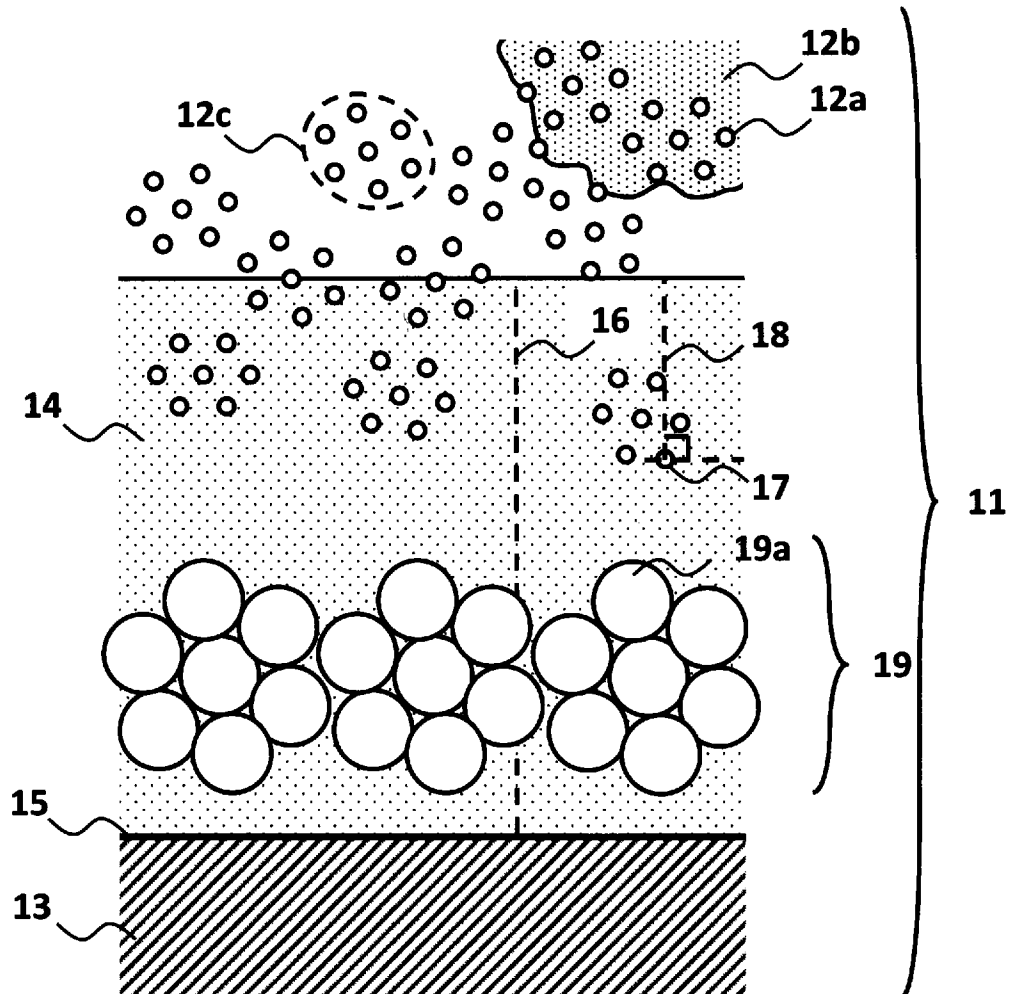
[図2]

【図2】



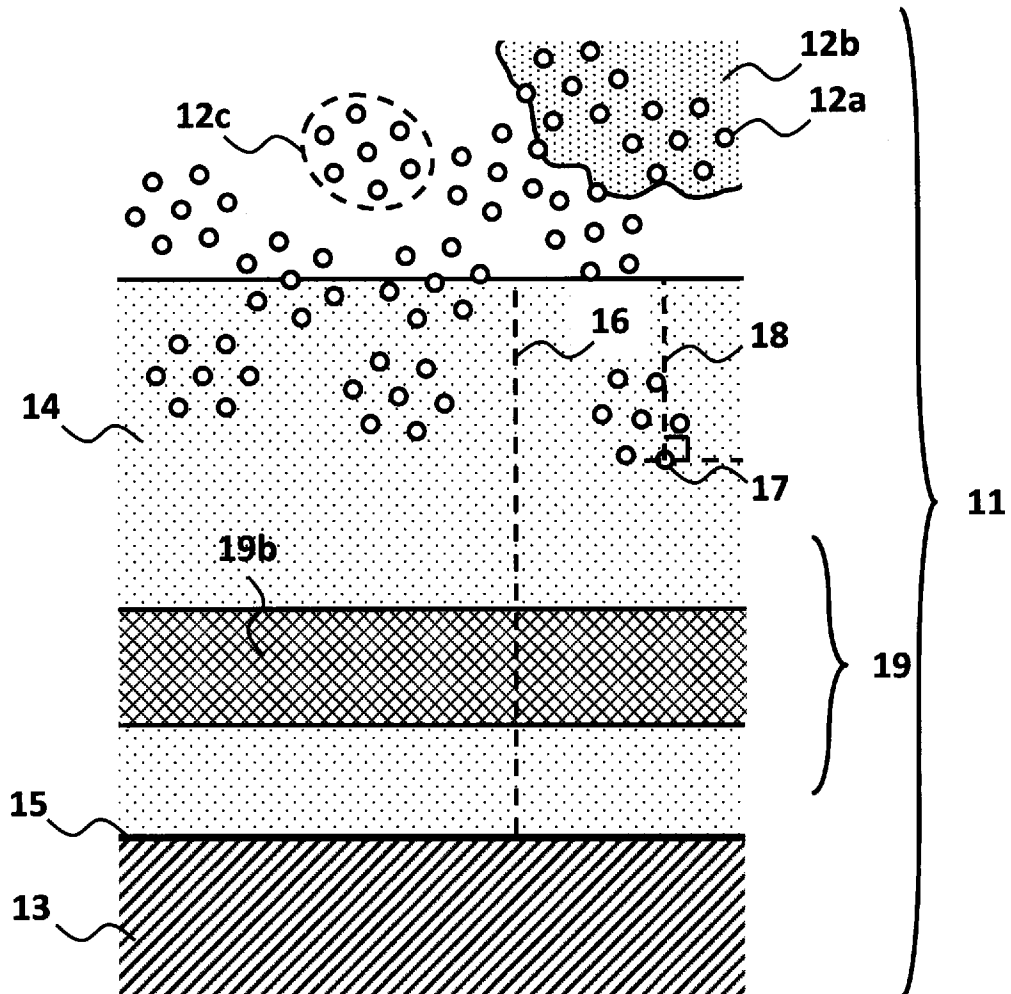
[図3]

【図3】



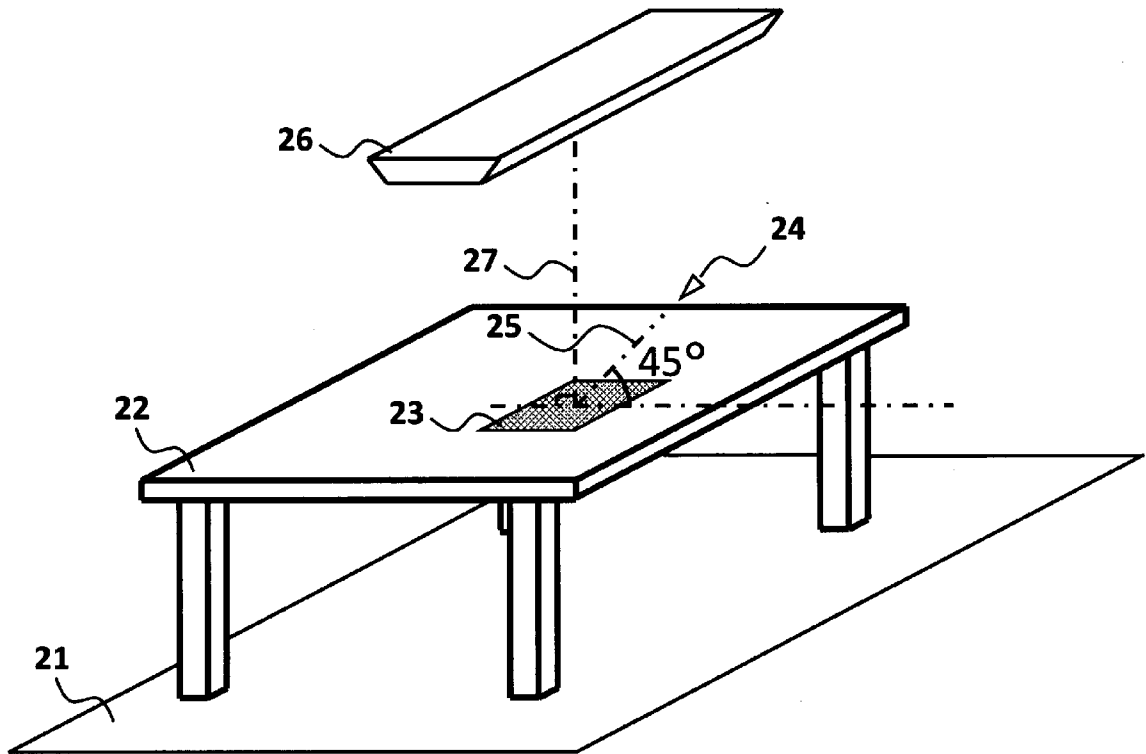
[図4]

【図4】



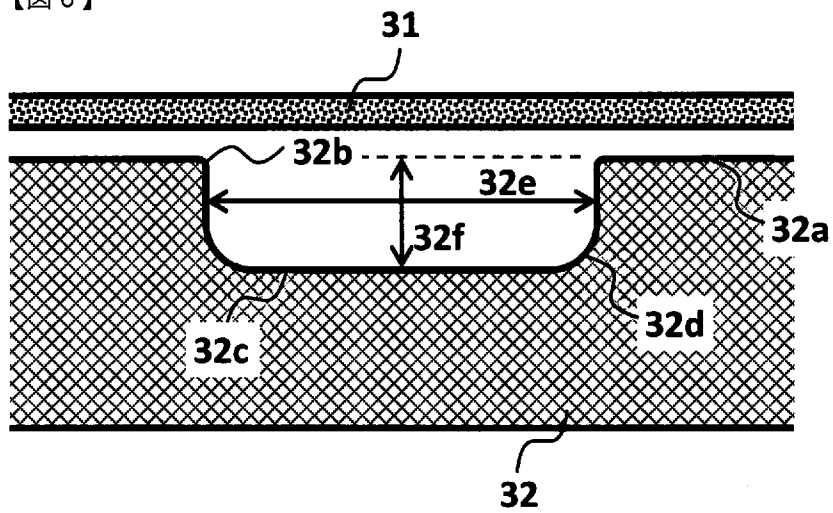
[図5]

【図5】



[図6]

【図6】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/006976

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>B32B 5/24</i> (2006.01)i; <i>B32B 5/18</i> (2006.01)i; <i>B32B 7/12</i> (2006.01)i; <i>B32B 27/12</i> (2006.01)i; <i>B32B 27/32</i> (2006.01)i; <i>D06N 3/00</i> (2006.01)i FI: B32B5/24; B32B5/18; B32B7/12; B32B27/12; B32B27/32 Z; D06N3/00		
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) B32B1/00-43/00; D06N1/00-7/06		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 59-116477 A (TORAY KK) 05 July 1984 (1984-07-05) claims, examples	1, 3-9
A	JP 2019-108619 A (KURARAY CO., LTD.) 04 July 2019 (2019-07-04) claims 1, 2, paragraphs [0020]-[0024], examples	1, 3-9
A	US 5277969 A (ALCANTARA S.P.A.) 11 January 1994 (1994-01-11) claims 1, 8-13, 16, examples	1-9
A	JP 63-159049 A (KURARAY CO., LTD.) 01 July 1988 (1988-07-01) claims 1, 2, page 2, lower left column, line 11, examples	2, 4-9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 17 April 2023		Date of mailing of the international search report 09 May 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/006976

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 59-116477 A	05 July 1984	(Family: none)	
JP 2019-108619 A	04 July 2019	(Family: none)	
US 5277969 A	11 January 1994	EP 591738 A1	
JP 63-159049 A	01 July 1988	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 5/24(2006.01)i; B32B 5/18(2006.01)i; B32B 7/12(2006.01)i; B32B 27/12(2006.01)i; B32B 27/32(2006.01)i; D06N 3/00(2006.01)i FI: B32B5/24; B32B5/18; B32B7/12; B32B27/12; B32B27/32 Z; 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）） B32B1/00-43/00; D06N1/00-7/06 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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 59-116477 A（東レ株式会社）05.07.1984（1984-07-05） 特許請求の範囲、実施例	1,3-9
A	JP 2019-108619 A（株式会社クラレ）04.07.2019（2019-07-04） 請求項1, 2、段落[0020]-[0024]、実施例	1,3-9
A	US 5277969 A（ALCANTARA S.P.A.）11.01.1994（1994-01-11） 請求項1, 8-13, 16、実施例	1-9
A	JP 63-159049 A（株式会社クラレ）01.07.1988（1988-07-01） 請求項1, 2、第2頁左下欄第1行、実施例	2,4-9
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な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抵触するものではなく、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	17.04.2023	国際調査報告の発送日 09.05.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 齋藤 克也 4S 2671 電話番号 03-3581-1101 内線 3430	

国際調査報告
特許ファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/006976

引用文献	公表日	特許ファミリー文献	公表日
JP 59-116477 A	05.07.1984	(ファミリーなし)	
JP 2019-108619 A	04.07.2019	(ファミリーなし)	
US 5277969 A	11.01.1994	EP 591738 A1	
JP 63-159049 A	01.07.1988	(ファミリーなし)	