

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7524319号
(P7524319)

(45)発行日 令和6年7月29日(2024.7.29)

(24)登録日 令和6年7月19日(2024.7.19)

(51)国際特許分類

F I

D 0 6 N	3/12 (2006.01)	D 0 6 N	3/12	1 0 2
C 0 8 K	7/02 (2006.01)	C 0 8 K	7/02	
C 0 8 K	5/3492(2006.01)	C 0 8 K	5/3492	
C 0 8 L	1/00 (2006.01)	C 0 8 L	1/00	
C 0 8 L	89/00 (2006.01)	C 0 8 L	89/00	

請求項の数 14 (全18頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2022-526963(P2022-526963)
 (86)(22)出願日 令和3年5月20日(2021.5.20)
 (86)国際出願番号 PCT/JP2021/019242
 (87)国際公開番号 WO2021/241409
 (87)国際公開日 令和3年12月2日(2021.12.2)
 審査請求日 令和4年11月17日(2022.11.17)
 (31)優先権主張番号 特願2020-90387(P2020-90387)
 (32)優先日 令和2年5月25日(2020.5.25)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)

(73)特許権者 306037311
 富士フイルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74)代理人 100152984
 弁理士 伊東 秀明
 (74)代理人 100148080
 弁理士 三橋 史生
 (72)発明者 外園 裕久
 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
 富士フイルム株式会社内
 (72)発明者 後藤 俊
 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
 富士フイルム株式会社内
 (72)発明者 中村 崇市郎
 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 組成物、シート状成形体、人工皮革およびシート状成形体の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリペプチド、セルロースナノファイバーおよび可塑剤を含有し、
 前記セルロースナノファイバーのアスペクト比が100以上である、合成皮革または人工皮革に用いる組成物。

【請求項2】

ポリペプチド、セルロースナノファイバーおよび可塑剤を含有し、ポリウレタンを含有しない、合成皮革または人工皮革に用いる組成物。

【請求項3】

ポリペプチド、セルロースナノファイバーおよび可塑剤を含有する、合成皮革または人工皮革に用いる組成物。ただし、セルロースナノファイバー含有ポリウレタンを含有する組成物を除く。

【請求項4】

更に、架橋剤を含有する、請求項1～3のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項5】

前記架橋剤が、トリアジン系化合物、または、ビニルスルホン系化合物である、請求項4に記載の組成物。

【請求項6】

前記セルロースナノファイバーの平均繊維長が2～500μmである、請求項1～5のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項 7】

前記セルロースナノファイバーの平均繊維径が 1 ~ 400 nm である、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 8】

前記セルロースナノファイバーのアスペクト比が 100 以上である、請求項 2 または 3 に記載の組成物。

【請求項 9】

前記ポリペプチドが遺伝子組み換えたんぱく質を含む、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 10】

前記可塑剤が、ジグリセロールおよびトリグリセロールの少なくとも 1 種である、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の組成物を用いて形成される、シート状成形体。

【請求項 12】

前記シート状成形体の表面の算術平均粗さが 2.0 ~ 15 μm である、請求項 11 に記載のシート状成形体。

【請求項 13】

不織布と、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の組成物を用いて前記不織布に付与されたポリペプチド、前記ポリペプチド以外の繊維状物質および可塑剤とを含有する、人工皮革。

【請求項 14】

請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の組成物を塗布し、塗膜を形成する塗布工程と、前記塗布工程の後に、前記塗膜を乾燥させ、シート状成形体を形成する乾燥工程とを有する、シート状成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、組成物、シート状成形体、人工皮革およびシート状成形体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

人工皮革または合成皮革は、天然皮革に劣らない風合いおよび耐久性を有するため、ファッション素材およびインテリア素材として多岐にわたり使用されている。

特に、主として極細繊維からなる繊維絡合体と高分子弾性体からなる天然皮革調の人工皮革は、耐久性の高さおよび品質の均一性などの天然皮革対比で優れた特徴を有しており、衣料用素材としてのみならず、車両内装材、インテリアや靴および衣料など様々な分野で使用されている。

【0003】

例えば、特許文献 1 には、天然有機物微粉末を配合した合成皮革又は人工皮革を有する熱成形用シートが記載されており（[請求項 1] [請求項 4]）、天然有機物として、天然皮革粉、シルク粉及びセルロース粉よりなる群から選択された 1 種以上のものが記載されている（[請求項 2]）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開平 09 - 076403 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

10

20

30

40

50

本発明者らは、特許文献 1 に記載された熱成形用シートについて検討したところ、合成皮革または人工皮革として用いた際に、皮革表面のマット調の程度に改善の余地があることを明らかとした。

【 0 0 0 6 】

そこで、本発明は、合成皮革または人工皮革として用いた際に優れたマット調の皮革表面を実現することができる組成物、シート状成形体、人工皮革およびシート状成形体の製造方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

本発明者らは、上記課題を達成すべく鋭意検討した結果、ポリペプチド、ポリペプチド以外の繊維状物質および可塑剤を含有する組成物が、合成皮革または人工皮革として用いた際に優れたマット調の皮革表面を実現することができることを見出し、本発明を完成させた。

10

すなわち、本発明者らは、以下の構成により上記課題を達成することができることを見出した。

【 0 0 0 8 】

[1] ポリペプチド、ポリペプチド以外の繊維状物質および可塑剤を含有する、合成皮革または人工皮革に用いる組成物。

[2] 更に、架橋剤を含有する、[1] に記載の組成物。

[3] 架橋剤が、トリアジン系化合物、または、ビニルスルホン系化合物である、[2] に記載の組成物。

20

[4] 繊維状物質がナノファイバーである、[1] ~ [3] のいずれかに記載の組成物。

[5] 繊維状物質の平均繊維長が 2 ~ 5 0 0 μm である、[1] ~ [4] のいずれかに記載の組成物。

[6] 繊維状物質の平均繊維径が 1 ~ 4 0 0 nm である、[1] ~ [5] のいずれかに記載の組成物。

[7] 繊維状物質のアスペクト比が 1 0 0 以上である、[1] ~ [6] のいずれかに記載の組成物。

[8] 繊維状物質がセルロースナノファイバーである、[1] ~ [7] のいずれかに記載の組成物。

30

[9] ポリペプチドが遺伝子組み換えたんぱく質を含む、[1] ~ [8] のいずれかに記載の組成物。

[1 0] 可塑剤が、ジグリセロールおよびトリグリセロールの少なくとも 1 種である、[1] ~ [9] のいずれかに記載の組成物。

[1 1] [1] ~ [1 0] のいずれかに記載の組成物を用いて形成される、シート状成形体。

[1 2] シート状成形体の表面の算術平均粗さが 2 . 0 ~ 1 5 μm である、[1 1] に記載のシート状成形体。

[1 3] 不織布と、[1] ~ [1 0] のいずれかに記載の組成物を用いて不織布に付与されたポリペプチド、ポリペプチド以外の繊維状物質および可塑剤とを含有する、人工皮革。

40

[1 4] [1] ~ [1 0] のいずれかに記載の組成物を塗布し、塗膜を形成する塗布工程と、

塗布工程の後に、塗膜を乾燥させ、シート状成形体を形成する乾燥工程とを有する、シート状成形体の製造方法。

【発明の効果】

【 0 0 0 9 】

本発明によれば、合成皮革または人工皮革として用いた際に優れたマット調の皮革表面を実現することができる組成物、シート状成形体、人工皮革およびシート状成形体の製造

50

方法を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、本発明について詳細に説明する。

以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされること
があるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。

なお、本明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載さ
れる数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

また、本明細書において、各成分は、各成分に該当する物質を1種単独で用いても、2
種以上を併用してもよい。ここで、各成分について2種以上の物質を併用する場合、その
成分についての含有量とは、特段の断りが無い限り、併用した物質の合計の含有量を指す。

10

【0011】

[組成物]

本発明の組成物は、ポリペプチド、ポリペプチド以外の繊維状物質および可塑剤を含有
する、合成皮革または人工皮革に用いる組成物である。

【0012】

本発明においては、上述した通り、ポリペプチド、ポリペプチド以外の繊維状物質およ
び可塑剤を含有する組成物が、合成皮革または人工皮革として用いた際に優れたマット調
の皮革表面を実現することができる。

このような効果を奏する理由は詳細には明らかではないが、本発明者らは以下のように
推測している。

20

まず、ポリペプチドは、革の原料である真皮（コラーゲン）の代用になると考えられる。

そして、可塑剤を配合することにより、天然皮革に近い質感が得られ、かつ、繊維状物
質を配合することにより、合成皮革または人工皮革の作製時に表層付近に繊維状物質が凝
集または析出することより、表層の乾燥がゆっくり進行し、艶の発生が抑制されたため、
優れたマット調の皮革表面を実現できたと考えられる。

以下、本発明のシート状成形体に含まれる、ポリペプチド、繊維状物質および可塑剤に
ついて詳述する。

【0013】

[ポリペプチド]

30

本発明の組成物に含まれるポリペプチドは、塗布により成膜が可能なものであれば特に
限定されない。

また、上記ポリペプチドの重量平均分子量は、20,000～1,000,000である
ことが好ましく、25,000～95,000であることがより好ましい。

ここで、重量平均分子量（Mw）は、ゲル浸透クロマトグラフ（GPC）法を用いて以
下の条件で測定された値である。

- ・溶媒（溶離液）：0.1モル/Lリン酸バッファー（pH6.8）
- ・装置名：Waters社製AQUITY UPLCシステムEmpower 2
- ・カラム：SB-804 HQ（Shodex）
- ・カラム温度：50
- ・試料濃度：1g/L
- ・流速：1mL/分
- ・校正曲線：標準ポリエチレンオキシド、ポリエチレングリコール

40

1. Poly(ethylene oxide) (MW: 594,000)
2. Poly(ethylene oxide) (MW: 145,000)
3. Poly(ethylene oxide) (MW: 73,000)
4. Poly(ethylene oxide) (MW: 40,000)
5. Poly(ethylene oxide) (MW: 18,000)
6. Poly(ethylene glycol) (MW: 3,000)
7. Poly(ethylene glycol) (MW: 600)

50

8. Ethylene glycol (MW: 62)

【0014】

上記ポリペプチドとしては、具体的には、例えば、ゼラチン、コラーゲン、プロタミン、ポリアルギニンまたはそれらの部分アミノ酸配列に由来するアミノ酸配列の遺伝子組み換え体などが挙げられる。

これらは、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。例えば、ゼラチンと遺伝子組み換えたんぱく質とを併用してもよい。

これらのうち、ゼラチン、コラーゲンまたは遺伝子組み換えたんぱく質が好ましい。

なお、ゼラチンまたはコラーゲンの由来としては特に限定されないが、好ましくはウシ、ブタ、マウス、ラットである。より好ましくはウシである。また、コラーゲンの由来として動物種を1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせてもよい。

10

【0015】

本発明で用いることができるポリペプチドは、プレ架橋されているものでもよいし、プレ架橋されていないものでもよいが、プレ架橋されているものが好ましい。

ここで、プレ架橋とは、ポリペプチド以外の繊維状物質および可塑剤ならびに任意の架橋剤と混合する前に、予めポリペプチドを架橋することである。

プレ架橋の方法としては、熱架橋、化学架橋、アルデヒド類（例えば、ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドなど）による架橋、縮合剤（カルボジイミド、シアナミドなど）による架橋、酵素架橋、光架橋、UV架橋、疎水性相互作用、水素結合、イオン性相互作用など公知の方法を用いることができる。

20

【0016】

光架橋としては、光反応性基を導入した高分子への光照射、あるいは光増感剤の存在化での光照射によるものが挙げられる。光反応性基としては、例えば、シナミル基、クマリン基、ジチオカルバミル基、キサントン色素、カンファキノンが挙げられる。

【0017】

酵素による架橋を行う場合、酵素としては、ポリペプチド間の架橋作用を有するものであれば特に限定されないが、例えば、トランスグルタミナーゼおよびラッカーゼが挙げられる。

トランスグルタミナーゼで酵素架橋するたんぱく質の具体例としては、リジン残基およびグルタミン残基を有するたんぱく質であれば特に制限されない。

30

トランスグルタミナーゼは、哺乳類由来のものであっても、微生物由来のものであってもよく、具体的には、味の素（株）製アクティバシリーズ、試薬として発売されている哺乳類由来のトランスグルタミナーゼ、例えば、オリエンタル酵母工業（株）製、Upstate USA Inc.製、Biodesign International製などのモルモット肝臓由来トランスグルタミナーゼ、ヤギ由来トランスグルタミナーゼ、ウサギ由来トランスグルタミナーゼなど、ヒト由来の血液凝固因子（Factor XIIIa、Haematologic Technologies, Inc.社）などが挙げられる。

【0018】

ポリペプチドのプレ架橋には、ポリペプチドの溶液と架橋剤を混合する過程とそれらの均一溶液の反応する過程の2つの過程を有する。

40

【0019】

本発明においてポリペプチドを架橋剤で処理する際の混合温度は、溶液を均一に攪拌できる限り特に限定されないが、好ましくは0 ~ 40 であり、より好ましくは0 ~ 30 であり、より好ましくは3 ~ 25 であり、より好ましくは3 ~ 15 であり、さらに好ましくは3 ~ 10 であり、特に好ましくは3 ~ 7 である。

【0020】

ポリペプチドと架橋剤を攪拌した後は温度を上昇させることができる。反応温度としては架橋が進行する限りは特に限定はないが、ポリペプチドの変性や分解を考慮すると実質的には0 ~ 60 であり、より好ましくは0 ~ 40 であり、より好ましくは3 ~ 25 であり、より好ましくは3 から15 であり、さらに好ましくは3 ~ 10 で

50

あり、特に好ましくは3 ~ 7 である。

【0021】

本発明においては、上記ポリペプチドは、配列が均一なたんぱく質を使用することで、質感が調節できるとの理由から、遺伝子組み換えたんぱく質を含むことが好ましい。

【0022】

< 遺伝子組み換えたんぱく質 >

以下、遺伝子組み換えたんぱく質について説明する。

遺伝子組み換えたんぱく質とは、遺伝子組み換え技術により作られた生物由来のアミノ酸配列を有するポリペプチドである。

遺伝子組み換えたんぱく質のアミノ酸配列は特に限定されないが、革の原料である真皮（コラーゲン）の代用となるとの理由から、コラーゲン、ゼラチン、または、これらの改変体が好ましい。

遺伝子組み換えたんぱく質は、天然に存在するコラーゲンの配列を単一で含んでもよいし、複数結合した状態で含んでもよい。

【0023】

遺伝子組み換えたんぱく質は、コラーゲンに特徴的なGly - X - Yで示される配列（以下、「GXY配列」とも略す。）の繰り返しを有していてもよい。

ここで、複数のGly - X - Yは、それぞれ同一でも異なってもよい。

Gly - X - Yにおいて、Glyはグリシン、XおよびYは、任意のアミノ酸（好ましくは、グリシン以外の任意のアミノ酸）を表す。

コラーゲンに特徴的なGXY配列とは、ゼラチン・コラーゲンのアミノ酸組成および配列における、他のたんぱく質と比較して非常に特異的な部分構造である。

この部分においては、グリシンが全体の約3分の1を占め、アミノ酸配列では3個に1個の繰り返しとなっている。

XおよびYで表されるアミノ酸は、イミノ酸（プロリン、オキシプロリン）が多く含まれ、遺伝子組み換えたんぱく質全体の10% ~ 45%を占めることが好ましい。

遺伝子組み換えたんぱく質は、好ましくはその配列の80%以上、更に好ましくは95%以上、最も好ましくは99%以上のアミノ酸がGXY配列であることが好ましい。

【0024】

遺伝子組み換えたんぱく質の由来となる生物は、特に限定しないが、好ましくは、哺乳類、爬虫類である。これらの遺伝子組み換えたんぱく質由来となる生物種は現存種に限定されず、絶滅種を含んでもよい。また、これらの遺伝子組み換えたんぱく質由来となる生物種は一種単独で用いても、二種以上を組み合わせ用いてもよい。現存種としては、ゾウ、ワニ、カバ、サイ、アルマジロ、トラ、ライオン、ヒョウ、チーター、クジラ、オオカミ、サメ、エイ、トカゲ、パンダ、イグアナ、ジャガー、ジュゴン、クマ、ゴリラ、アザラシ、ヘビ、ダチョウなどが挙げられる。絶滅種としては、マンモス、ナウマンゾウ、マストドン、サーベルタイガー、ティラノサウルス、トリケラトプス、ステゴサウルス、プテラノドン、始祖鳥などが挙げられる。

【0025】

本発明で用いることができる遺伝子組み換えたんぱく質は、当業者に公知の遺伝子組み換え技術によって製造することができ、例えば、EP1014176A2、US6992172、WO2004/85473、WO2008/103041等に記載の方法に準じて製造することができる。

具体的には、所定の遺伝子組み換えたんぱく質のアミノ酸配列をコードする遺伝子を取得し、これを発現ベクターに組み込んで、組み換え発現ベクターを作製し、これを適当な宿主に導入して形質転換体を作製する。得られた形質転換体を適当な培地で培養することにより、遺伝子組み換えたんぱく質が産生されるので、培養物から産生された遺伝子組み換えたんぱく質を回収することにより、本発明で用いることができる遺伝子組み換えたんぱく質を調製することができる。

【0026】

10

20

30

40

50

本発明においては、上記ポリペプチドの含有量は、組成物の固形分の全質量に対して40～95質量%であることが好ましく、45～90質量%であることがより好ましく、50～85質量%であることが更に好ましい。

【0027】

〔繊維状物質〕

本発明の組成物に含まれる繊維状物質は、長さが外径の平均値の100倍以上である物質であれば特に限定されない。

【0028】

本発明においては、繊維状物質の平均繊維径は、より優れたマット調の皮革表面を実現することができる理由から、1～400nmであることが好ましく、30～300nmであることがより好ましく、40～200nmであることが更に好ましい。

10

ここで、繊維状物質の平均繊維径は、電子顕微鏡観察により任意の個数（例えば20本）の繊維状物質の繊維径を測定し、得られた測定値の算術平均値として求められる。

【0029】

本発明においては、繊維状物質の平均繊維長は、より優れたマット調の皮革表面を実現することができる理由から、2～500μmであることが好ましく、4～400μmであることがより好ましく、6～300μmであることがより好ましい。

また、繊維状物質の平均繊維長は、10μm以上であってもよく、20μm以上であってもよく、50μm以上であってもよく、80μm以上であってもよい。

また、繊維状物質の平均繊維長は、250μm以下であってもよく、200μm以下であってもよく、180μm以下であってもよく、150μm以下であってもよい。

20

ここで、繊維状物質の平均繊維長は、電子顕微鏡観察により任意の個数（例えば20本）の繊維状物質の繊維長を測定し、得られた測定値の算術平均値として求められる。

【0030】

本発明においては、繊維状物質のアスペクト比（繊維長/繊維径）は、より優れたマット調の皮革表面を実現することができる理由から、100以上であることが好ましく、100～3000であることがより好ましく、150～2000が更に好ましい。

また、繊維状物質のアスペクト比は、200以上であってもよく、300以上であってもよく、400以上であってもよく、500以上であってもよく、600以上であってもよい。

30

また、繊維状物質のアスペクト比は、1800以下であってもよく、1500以下であってもよく、1300以下であってもよく、1000以下であってもよい。

【0031】

上記繊維状物質としては、例えば、ナノファイバーが挙げられる。

ここで、上記ナノファイバーは、平均繊維径が1μm未満であれば、繊維径が1μm以上の繊維を含むものであってもよい。

また、上記ナノファイバーとしては、具体的には、例えば、セルロースナノファイバー、キチンナノファイバー、キトサンナノファイバー、カーボンナノファイバー、グラスナノファイバー、金属酸化物ナノファイバー、合成樹脂ナノファイバー、アラミドナノファイバー等が挙げられる。

40

これらのうち、より優れたマット調の皮革表面を実現することができる理由から、セルロースナノファイバーが好ましい。

【0032】

<セルロースナノファイバー>

セルロースナノファイバーとしては、木材、竹、麻、ジュート、ケナフ、綿、ビートパルプ、ポテトパルプ、農産物残廃物、布、紙等に含まれる植物由来の繊維が挙げられ、これらを1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

木材としては、例えば、シトカスプルス、スギ、ヒノキ、ユーカリ、アカシア等が挙げられる。

紙としては、例えば、脱墨古紙、段ボール古紙、雑誌、コピー用紙等が挙げられる。

50

パルプとしては、例えば、植物原料を化学的もしくは機械的に又は両者を併用してパルプ化することで得られるケミカルパルプ（クラフトパルプ（K P）、亜硫酸パルプ（S P））、セミケミカルパルプ（S C P）、セミグランドパルプ（C G P）、ケミメカニカルパルプ（C M P）、碎木パルプ（G P）、リファイナーメカニカルパルプ（R M P）、サーモメカニカルパルプ（T M P）、ケミサーモメカニカルパルプ（C T M P）等が挙げられる。

【0033】

セルロースナノファイバーは、化学修飾および/または物理修飾を施して機能性を高めたものであってもよい。

ここで、化学修飾としては、例えば、カルボキシ基、アセチル基、硫酸基、スルホン酸基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロピオニル基、プロピオロイル基、ブチリル基、2-ブチリル基、ペンタノイル基、ヘキサノイル基、ヘプタノイル基、オクタノイル基、ノナノイル基、デカノイル基、ウンデカノイル基、ドデカノイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、ステアロイル基、ピバロイル基、ベンゾイル基、ナフトイル基、ニコチノイル基、イソニコチノイル基、フロイル基、シンナモイル基等のアシル基、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアノイル基等のイソシアネート基、メチル基、エチル基、プロピル基、2-プロピル基、ブチル基、2-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、ミリスチル基、パルミチル基、ステアリル基等のアルキル基、オキシラン基、オキセタン基、チイラン基、チエタン基などを付加させることなどが挙げられる。

また、化学修飾は、通常の方法を採ることができる。すなわち、セルロースを化学修飾剤と反応させることによって化学修飾することができる。必要に応じて、溶媒、触媒を用いたり、加熱、減圧等を行ったりしてもよい。

化学修飾剤の種類としては、酸、酸無水物、アルコール、ハロゲン化試薬、アルコール、イソシアナート、アルコキシシラン、オキシラン（エポキシ）等の環状エーテルが挙げられる。これらは1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

酸としては、例えば、酢酸、アクリル酸、メタクリル酸、プロパン酸、ブタン酸、2-ブタン酸、ペンタン酸等が挙げられる。

また、化学修飾を行った後には、反応を終結させるために水で十分に洗浄することが好ましい。未反応の化学修飾剤が残留していると、後で着色の原因になったり、樹脂と複合化する際に問題となったりすることがある。水で十分に洗浄した後、さらにアルコール等の有機溶媒で置換することが好ましい。この場合、セルロースをアルコール等の有機溶媒に浸漬しておくことで置換される。

【0034】

一方、物理修飾としては、金属やセラミック原料を、真空蒸着、イオンプレーティング、スパッタリングなどの物理蒸着法（PVD法）、化学蒸着法（CVD法）、無電解メッキや電解メッキなどのメッキ法などにより表面被覆させる方法が挙げられる。

【0035】

セルロースナノファイバーの平均繊維径を調整する方法は特に限定されないが、例えば、機械的解砕法では、使用する超高压ホモジナイザーやグラインダーの処理時間、回数により調整することが可能であり、化学的解砕法では、酸化剤（例えば、次亜塩素酸ソーダなど）の種類、触媒（例えば、TEMPO（2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy）触媒など）の濃度、反応時間などで調整することが可能である。

【0036】

セルロースナノファイバーの調製方法は特に限定されず、機械的または化学的に解砕する方法が好ましい。

機械的に解砕する方法としては、例えば、セルロース繊維含有材料の水懸濁液やスラリーを、リファイナー、高压ホモジナイザー、グラインダー、一軸又は多軸混練機、ピーズミル等により機械的に摩砕または叩解することにより解砕する方法が挙げられる。機械処理法として、例えば、特許第5500842号公報、特許第5283050号公報、特許

10

20

30

40

50

第5207246号公報、特許第5170193号公報、特許第5170153号公報、特許第5099618号公報、特許第4845129号公報、特許第4766484号公報、特許第4724814号公報、特許第4721186号公報、特許第4428521号公報、国際公開第11/068023号、特許第5477265号公報、特開2014-84434号公報などが挙げられる。

一方、化学的に解砕する方法としては、例えば、セルロース系原料を、N-オキシ化合物と、臭化物および/またはヨウ化物の存在下で、酸化剤を用いて酸化し、さらに酸化されたセルロースを湿式微粒化処理して解繊し、ナノファイバー化することにより製造することができる。化学処理法として、例えば、特許第5381338号公報、特許第4981735号公報、特許第5404131号公報、特許第5329279号公報、特許第5285197号公報、特許第5179616号公報、特許第5178931号公報、特許第5330882号公報、特許第5397910号公報などに記載された方法が挙げられる。

10

【0037】

本発明においては、上記繊維状化合物の含有量は、組成物の固形分の全質量に対して0.05~10質量%であることが好ましく、0.1~8質量%であることがより好ましく、0.2~5質量%であることが更に好ましい。

【0038】

〔可塑剤〕

本発明の組成物に含まれる可塑剤は特に限定されない。

20

上記可塑剤としては、親水性可塑剤を用いてもよいし、疎水性可塑剤を用いてもよい。

上記親水性可塑剤としては、具体的には、例えば、

グリセロール(グリセリン)、ジグリセロール、トリグリセロール、ポリグリセロール(例えば、テトラグリセロール、ヘキサグリセロール、デカグリセロール、または、これらの混合物)、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、マンニトール、ソルビトール、ペンタエリスリトールなどの多価アルコール類；

砂糖(例えば、白糖、カップリングシュガー、フラクトオリゴ糖、パラチノースなど)、澱粉糖(例えば、ブドウ糖、麦芽糖、粉飴、水飴、異性化糖(果糖)など)、乳糖(例えば、乳糖、異性化乳糖(ラクチュロース)、還元乳糖(ラクチトール)など)、蜂蜜、糖アルコール(例えば、ソルビトール、マンニトール、還元麦芽糖水飴(マルチトール)、還元澱粉糖化物、キシリトール、還元パラチノース、エリスリトールなど)などの糖類；などが挙げられる。

30

上記疎水性可塑剤としては、具体的には、例えば、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘプチルなどのフタル酸ジエステル類；

ブチルグリコールアジペート、ジブチルセバケートなどの脂肪族二塩基酸エステル類；

エポキシ化大豆油などのエポキシ化トリグリセリド類；

リン酸トリトリル、リン酸トリオクチル、リン酸トリトリスクロルエチルなどの燐酸エステル類；

安息香酸ベンジルなどの安息香酸エステル類；などが挙げられる。

これらの可塑剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

40

【0039】

本発明においては、上記可塑剤は、柔軟で質感のよい表面が得られる理由から、多価アルコール類であることが好ましく、なかでも、柔軟で質感のよい表面が得られ、耐水性にも優れる理由から、ジグリセロールおよびトリグリセロールの少なくとも1種であることがより好ましく、ジグリセロールであることが更に好ましい。

【0040】

本発明においては、上記可塑剤の分子量は、加工性および取り扱い性の観点から、90~1100が好ましく、160~280がより好ましい。

【0041】

本発明においては、上記可塑剤の含有量は、組成物の固形分の全質量に対して0.5~

50

45質量%であることが好ましく、2～40質量%であることがより好ましく、5～37質量%であることが更に好ましい。

【0042】

〔架橋剤〕

本発明の組成物は、良好な耐久性と耐水性を有する皮革表面が得られる理由から、架橋剤を含有することが好ましい。

上記架橋剤としては、具体的には、例えば、皮なめし剤、イソシアネート系化合物、オキサゾリン系化合物、カルボジイミド化合物、エポキシ系化合物、トリアジン系化合物、アルデヒド系化合物、ビニルスルホン系化合物、リン酸カルシウム系化合物などが挙げられ、なかでも、皮なめし剤、トリアジン系化合物、または、ビニルスルホン系化合物が好ましく、耐水性の観点から、トリアジン系化合物、または、ビニルスルホン系化合物がより好ましい。

10

【0043】

皮なめし剤の主なタイプは、活性架橋剤としてのタンニンに基づく植物皮なめし、種々の多価金属塩、特にクロム、アルミニウム、鉄、またはジルコニウムの塩を用いる無機物皮なめし、および、「シンタン(syntans)」と呼ばれる合成皮なめしがある。また、タンニンは天然タンニンでも合成タンニンでもよい。

また、シンタンには、単独の皮なめしとして使用する場合に皮革をなめすことができる(たとえば2つまたは2つ以上の部位でコラーゲンと反応させて架橋を形成することによる)活性なめし剤である置換シンタン、および、本質的に活性なめし剤ではないが、皮革の特徴を改変するために他の皮なめしに添加される補助シンタンが含まれる。

20

補助シンタンは、皮革により吸収されるか、または、一部位のみでコラーゲンと反応してもよい。

シンタンには、例えば、フェノールおよび/またはアリアルスルホネート、ならびにアクリレート、メタクリレート、アクリルアミドおよび/またはアクリロニトリルホモポリマーおよびコポリマーとホルムアルデヒドを縮合することによって得られるような種々のポリマーおよびコポリマーが含まれる。ホルムアルデヒド自体およびジアルデヒド(例えばグルタルアルデヒド)もまた、通常他の皮なめしとの組み合わせにおいて、なめし処理に使用される。

【0044】

ビニルスルホン系化合物とは、ビニルスルホン基を有する化合物である。

また、ビニルスルホン系化合物は、共有結合で架橋するため、上述した通り、耐水性が良好となる。

ビニルスルホン系化合物としては、例えば、1,3-ビス(ビニルスルホニルアセトアミド)プロパン、1,2-ビス(ビニルスルホニルアセトアミド)エタンなどが挙げられ、なかでも、1,3-ビス(ビニルスルホニルアセトアミド)プロパンが好ましい。

また、ビニルスルホン系化合物は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよいが、1種単独で用いることが好ましい。

【0045】

トリアジン系化合物とは、1,3,5,-トリアジン骨格を有する化合物である。

40

また、トリアジン系化合物は、共有結合で架橋するため、上述した通り、耐水性が良好となる。

トリアジン系化合物のなかでも活性ハロゲンを有するクロロトリアジン化合物が好ましい。

トリアジン系化合物としては、例えば、2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-1,3,5-トリアジンモノナトリウム2,4,6-トリクロロ-1,3,5-トリアジンが挙げられ、なかでも2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-1,3,5-トリアジンモノナトリウムが好ましい。

また、トリアジン系化合物は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよいが、1種単独で用いることが好ましい。

50

【0046】

本発明の組成物が上記架橋剤を含有する場合の架橋剤の含有量は、組成物の固形分の全質量に対して0.5～20質量%であることが好ましく、1～15質量%であることがより好ましく、1.5～10質量%であることが更に好ましい。

【0047】

〔溶媒〕

本発明の組成物は、多様な基材表面に塗布して形成できる理由から、溶媒を含有することが好ましい。

上記溶媒は特に制限されず、水、有機溶媒、および、これらを組み合わせた混合溶媒を用いることができるが、水を用いることが好ましい。

上記混合溶媒において、有機溶媒の含有量は、溶媒の全質量に対して0～20質量%が好ましく、0～10質量%がより好ましく、0～5質量%が更に好ましい。

有機溶媒としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、n-ペンタノール、イソペンタノール、フェニルエチルアルコール、カプリルアルコール、ラウリルアルコール、及びミリスチルアルコール等のアルコール系溶媒；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル、及びジプロピレングリコールモノブチルエーテル等のグリコールエーテル系溶媒；10%安息香酸デナトニウムアルコール溶液、ゲラニオール、八アセチル化ショ糖、プルシン、リナロール、リナリアルアセテート、及び酢酸等の親水性溶媒；が挙げられる。

【0048】

〔他の添加剤〕

本発明の組成物は、例えば、油脂、抗菌剤、染料、顔料、香料などの他の添加剤を含有していてもよい。例えば、顔料の一種としてカーボンブラックが挙げられる。

【0049】

〔シート状成形体〕

本発明のシート状成形体は、上述した本発明の組成物を用いて形成されるシート状成形体である。

すなわち、本発明のシート状成形体は、上述した本発明の組成物に含まれるポリペプチド、ポリペプチド以外の繊維状物質および可塑剤を含有するものである。なお、本発明の組成物が架橋剤を含有する場合には、シート状成形体に含まれるポリペプチドは、本発明の組成物に含まれるポリペプチドの一部または全部が架橋されたポリペプチドであることが好ましい。

【0050】

本発明においては、より優れたマット調の皮革表面を実現することができる理由から、シート状成形体の表面の算術平均粗さ（以下、「Ra」とも略す。）が2.0～15 μm であることが好ましく、4.0～10 μm であることがより好ましい。

ここで、Raは、JIS B 0601：2001で規定する「算術平均粗さ」のことをいい、公知の測定装置（例えば、原子間力顕微鏡、レーザー顕微鏡、電子線顕微鏡、光学顕微鏡など）で測定することができる。

【0051】

本発明のシート状成形体の厚みは特に限定されず、0.1～10mmであることが好ましく、0.2～5mmであることがより好ましい。

【0052】

本発明においては、耐水性がより良好となる理由から、シート状成形体の膨潤率が、0

10

20

30

40

50

～ 450%であることが好ましく、0～100%であることがより好ましい。

ここで、膨潤率は、水中にシート状成形体を24時間浸漬させ、以下の式により求めることができる。

$$\text{膨潤率}(\%) = (\text{浸漬後質量} - \text{浸漬前質量}) / \text{浸漬前質量} \times 100$$

なお、膨潤率が高いほど架橋が少ないため耐水性が低く、膨潤率が低いほど架橋が多いため耐水性が高い。

【0053】

本発明においては、耐水性がより良好となる理由から、シート状成形体の質量減少率は、0～15%であることが好ましく、0～8%であることがより好ましい。

ここで、質量減少率は、水中にシート状成形体を24時間浸漬させた後、室温(23)で48時間乾燥させ、以下の式により求めることができる。

$$\text{質量減少率}(\%) = (\text{浸漬前質量} - \text{浸漬後乾燥質量}) / \text{浸漬前質量} \times 100$$

なお、質量減少率が高いほど可塑剤の溶出が多いため耐水性が低く、質量減少率が低いほど可塑剤の溶出が少ないため耐水性が高い。

【0054】

本発明においては、加工適性に優れるとの理由から、シート状成形体の初期弾性率は、15～60MPaであることが好ましく、25～55MPaであることがより好ましい。

ここで、初期弾性率は、定速伸長形引張試験機を用い、25～50%RHの条件で24時間調湿したシートを幅5mm×長さ70mmに裁断し、チャック間距離30mm、引張速度30mm/minで測定し、S-S曲線を作成し、極初期の傾斜最大の点における弾性率(単位MPa)を算出することができる。

なお、初期弾性率が高いほど硬いため変形しにくく、初期弾性率が低いほど柔らかいため変形しやすい。

【0055】

[シート状成形体の製造方法]

本発明のシート状成形体の製造方法は、上述した本発明の組成物を塗布し、塗膜を形成する塗布工程と、塗布工程の後に、塗膜を乾燥させ、シート状成形体を形成する乾燥工程とを有する製造方法である。

【0056】

[塗布工程]

上記塗布工程における塗布方法は特に限定されず、例えば、スピンコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、ダイコート法等が挙げられる。

なお、塗布量は、所望の厚さのシート状成形体を製造できるように調節することが好ましい。

【0057】

[乾燥工程]

上記乾燥工程における塗膜の乾燥方法は特に限定されず、例えば、自然乾燥、送風乾燥、熱風乾燥、UV乾燥、熱ロール乾燥、赤外線乾燥等の方法が挙げられる。

【0058】

[人工皮革]

本発明の人工皮革は、不織布と、上述した本発明の組成物を用いて不織布に付与されたポリペプチド、ポリペプチド以外の繊維状物質および可塑剤とを含有する、人工皮革である。

ここで、ポリペプチド、ポリペプチド以外の繊維状物質および可塑剤を不織布に付与する方法は特に限定されず、例えば、上述した本発明のシート状成形体の製造方法における塗布工程および乾燥工程を有する方法が挙げられる。

【0059】

[不織布]

不織布としては、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリアクリロニトリル、ポリエチレ

10

20

30

40

50

ン、ポリアミド等からなる繊維を単独あるいは複数を組み合わせて用いてもよい。

不織布の製造方法としては、例えば、電界紡糸法、複合溶融紡糸法、メルトブロー法、CVD (chemical vapor deposition) 法が挙げられ、なかでも、電界紡糸法が好ましい。

【0060】

人工皮革および合成皮革以外の用途としては、塗布液を塗料として使用でき、皮革様表面を得ることができる。

【実施例】

【0061】

以下に実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す実施例により限定的に解釈されるべきものではない。

【0062】

[実施例1]

精製水100mLに、カーボンブラック(オリオン・エンジニアリング・カーボンス製、NIPLEX170)1.25gを添加し、超音波付きスターラーで10分間攪拌した。

次いで、この溶液に、ポリペプチドとしてゼラチン(富士フィルム和光純薬社製)15gを添加し、90℃で加熱攪拌し、溶解した。

次いで、この溶液に、可塑剤としてのグリセロール10.0g、油脂0.5g(泰光油脂化学工業社製、TAIKOOILS-37)、繊維状化合物としてのセルロースナノファイバーを5%含有する水溶液20.0g(モリマシナリー製、CellFiMC-100)、抗菌剤0.015g(Bauer Handels GmbH社製、MORTANOL30)、および、架橋剤としての皮なめし剤0.45g(SILVA製、ブランコタンCAT)を添加し、よく攪拌し、均一な分散液(塗布液1)を調製した。

調製した塗布液1をアルミ製バット(内側サイズ:18×24cm)に流し込み、25~50%RH下で7日間自然乾燥し、本発明のシート状成形体1を作製した。

【0063】

[実施例2]

セルロースナノファイバー5%水溶液20gを、スギノマシン製セルロースナノファイバー2%水溶液(BiNFis-Ima-10002)50gに変更し、精製水100mLを、精製水70mLに変更した以外は、実施例1と同様にして、シート状成形体を作製した。

【0064】

[実施例3]

セルロースナノファイバー5%水溶液20gを、スギノマシン製セルロースナノファイバー2%水溶液(BiNFis-WMa-10002)50gに変更し、精製水100mLを、精製水70mLに変更した以外は、実施例1と同様にして、シート状成形体を作製した。

【0065】

[実施例4]

ゼラチン15gを、ゼラチン(富士フィルム和光純薬社製)13.5gと、遺伝子組み換えたんぱく質1.5g(富士フィルム社製、cellnestヒトI型コラーゲン様リコンビナントペプチド)との混合物に変更した以外は、実施例1と同様にして、シート状成形体を作製した。

【0066】

[実施例5]

不織布(東レ製、エクセーヌ 本革調 ECS-DCG-KN)に塗布液1を塗布し、25~50%RH下で7日間自然乾燥し、シート状成形体を作製した。

【0067】

10

20

30

40

50

〔実施例 6〕

セルロースナノファイバー 5%水溶液 20 g を、スギノマシン製セルロースナノファイバー 2%水溶液 (BiNFisFMa-10002) 50 g に変更し、精製水 100 mL を、精製水 70 mL に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、シート状成形体を作製した。

【0068】

〔実施例 7〕

セルロースナノファイバー 5%水溶液 20 g を、日本製紙製の TEMPO 酸化セルロースナノファイバー 1%分散液「セレンピア TC-01A」100 g に変更し、精製水 100 mL を、精製水 50 mL に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、シート状成形体を作製した。

10

【0069】

〔実施例 8〕

セルロースナノファイバー 5%水溶液 20 g を、スギノマシン製セルロースナノファイバー 2%水溶液 (BiNFisAMa-10002) 50 g に変更し、精製水 100 mL を、精製水 70 mL に変更した以外は実施例 1 と同様にして、シート状成形体を作製した。

【0070】

〔比較例 1〕

セルロースナノファイバー 5%水溶液を添加しない以外は、実施例 1 と同様にして、シート状成形体を作製した。

20

【0071】

〔比較例 2〕

セルロースナノファイバー 5%水溶液の代わりに、セルロース微粒子 (DAITOKASEI 製、CELLULOBEADS D-5) 1 g を添加した以外は、実施例 1 と同様にして、シート状成形体を作製した。

【0072】

〔評価〕

〔平均繊維径および平均繊維長〕

実施例 1 ~ 8 で用いた繊維状化合物 (セルロースナノファイバー) および比較例 2 で用いたセルロース微粒子について、上述した方法で、平均繊維径および平均繊維長を測定した。これらの結果を下記表 1 に示す。

30

【0073】

〔算術平均粗さ Ra〕

また、実施例 1 ~ 8 および比較例 1 ~ 2 で作製したシート状成形体について、形状解析レーザー顕微鏡 (株式会社キーエンス製 VK-8710) を用いて、平滑処理面の算術平均粗さ Ra を測定した。結果を下記表 1 に示す。

【0074】

〔光沢度〕

更に、実施例 1 ~ 8 および比較例 1 ~ 2 で作製したシート状成形体について、BYK 社製のマイクロトリグロス光沢計を用いて、85°入射 / 85°反射の条件にて、光沢度を測定した。

40

また、測定した光沢度の値から、マット調の程度を以下の基準で評価した。

これらの結果を下記表 1 に示す。

A : 0.1 以上 7.0 未満

B : 7.0 以上 12.0 未満

C : 12.0 以上 ~ 14.0 未満

D : 14.0 以上 ~ 16.0 未満

E : 16.0 以上 ~ 99.0 未満

【0075】

50

【表 1】

表 1	繊維状化合物	平均 繊維径 (μm)	平均 繊維長 (μm)	アスペクト 比	R a (μm)	光沢度 (%)	光沢度 評価
実施例 1	CellFiM C-100	0.12	100	830	6.0	4.3	A
実施例 2	BiNFi-s IMa-10002	0.035	5	140	6.2	9.0	B
実施例 3	BiNFi-s WMa-10002	0.035	4	110	4.0	10.9	B
実施例 4	CellFiM C-100	0.12	100	830	6.1	4.0	A
実施例 5	CellFiM C-100	0.12	100	830	6.2	3.8	A
実施例 6	BiNFi-s FMa-1002	0.035	0.9	26	2.5	15.4	D
実施例 7	TC-01A	0.003	0.5	167	3.0	13.3	C
実施例 8	BiNFi-s AMa-10002	0.035	2	57	2.9	13.8	C
比較例 1	なし	-	-	-	1.5	20.0	E
比較例 2	セルロース微粒子 CELLULOBEADS D-5	5	5	1	1.9	17.0	E

【0076】

上記表 1 に示す結果から、繊維状化合物を含有しない場合には、セルロース微粒子の有無を問わず、マット調の皮革表面を実現することができないことが分かった（比較例 1 および 2）。

これに対し、ポリペプチド、ポリペプチド以外の繊維状物質および可塑剤を含有する場合には、合成皮革または人工皮革として用いた際に優れたマット調の皮革表面を実現できることが分かった（実施例 1～8）。

特に、実施例 1～4 と実施例 7 との対比から、繊維状化合物の平均繊維長が 2～500 μm であると、より優れたマット調の皮革表面を実現できることが分かった。

また、実施例 1～4 と実施例 8 との対比から、繊維状化合物のアスペクト比が 100 以上であると、より優れたマット調の皮革表面を実現できることが分かった。

また、実施例 1 と実施例 4 との対比から、ポリペプチドの一部に遺伝子組み換えたんぱく質を用いた場合には、更に優れたマット調の皮革表面を実現できることが分かった。

また、実施例 1 と実施例 5 との対比から、不織布にポリペプチド、繊維状物質および可塑剤を付与した場合には、更に優れたマット調の皮革表面を実現できることが分かり、人工皮革として好適であることが分かった。

【0077】

[実施例 9]

架橋剤としての皮なめし剤 0.45 g を、1, 3 - ビス（ビニルスルホニルアセトアミド）プロパン（富士フィルム社製、VS-C）〔下記表 2 中では、「ビニルスルホン」と略す。〕に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、シート状成形体を作製した。

【0078】

[実施例 10]

架橋剤としての皮なめし剤 0.45 g を、1, 2 - ビス（ビニルスルホニルアセトアミド）エタン（富士フィルム社製、VS-B）0.34 g と 1, 3 - ビス（ビニルスルホニ

ルアセトアミド)プロパン(富士フィルム社製、V S - C) 0.11 g との混合物〔下記表 2 中では、「ビニルスルホン混合物」と略す。〕に変更した以外は、実施例 1 と同様に
して、シート状成形体を作製した。

【0079】

[実施例 11]

架橋剤としての皮なめし剤 0.45 g を、2、4 - ジクロロ - ヒドロキシ - 1、3、5
- トリアジンモノナトリウム〔下記表 2 中では、「トリアジン」と略す。〕 0.45 g に
変更した以外は、実施例 1 と同様にして、シート状成形体を作製した。

【0080】

[実施例 12]

可塑剤としてのグリセロール 10.0 g を、ジグリセロール(阪本薬品工業社製、ジグ
リセリン 801) 10.0 g に変更した以外は、実施例 9 と同様にして、シート状成形体
を作製した。

【0081】

[実施例 13]

可塑剤としてのグリセロール 10.0 g を、トリグリセロール(阪本薬品工業社製、P
G L - S) 10.0 g に変更した以外は、実施例 9 と同様にして、シート状成形体を作製
した。

【0082】

[実施例 14]

可塑剤としてのグリセロール 10.0 g を、ポリグリセロール(阪本薬品工業社製、ポ
リグリセリン # 500) 10.0 g に変更した以外は、実施例 9 と同様にして、シート状
成形体を作製した。

【0083】

[実施例 15]

可塑剤としてのグリセロール 10.0 g を、リン酸トリトリル(富士フィルム和光純薬
社製) 10.0 g に変更した以外は、実施例 9 と同様にして、シート状成形体を作製した。

【0084】

[実施例 16]

可塑剤としてのグリセロール 10.0 g を、フタル酸ジブチル(富士フィルム和光純薬
社製) 10.0 g に変更した以外は、実施例 9 と同様にして、シート状成形体を作製した。

【0085】

[実施例 17]

不織布(東レ社製、エクセーヌ 本革調 E C S - D C G - K N) に塗布液を塗布した以
外は、実施例 12 と同様にして、25 50% R H 下で 7 日間自然乾燥し、シート状成形
体を作製した。

【0086】

[評価]

実施例 9 ~ 17 で作製したシート状成形体について、実施例 1 と同様の方法で光沢度を
評価したところ、いずれのシート状成形体についても、実施例 1 と同様の結果であった。

また、実施例 1 および実施例 9 ~ 17 で作製したシート状成形体について、上述した方
法で、膨潤率、質量減少率および初期弾性率を測定した。なお、初期弾性率の測定に用い
る定速伸長形引張試験機としては、島津製作所社製のオートグラフ A G S - X を用いた。

これらの結果を下記表 2 に示す。

【0087】

10

20

30

40

50

【表 2】

表 2	架橋剤	可塑剤	光沢度 (%)	光沢度 評価	膨潤率 (%)	質量 減少率 (%)	初期 弾性率 (MPa)
実施例 1	皮なめし剤	グリセロール	4.3	A	400	10	20
実施例 9	ビニルスルホン	グリセロール	4.3	A	80	10	30
実施例 10	ビニルスルホン混合	グリセロール	4.3	A	60	10	35
実施例 11	トリアジン	グリセロール	4.3	A	70	10	33
実施例 12	ビニルスルホン	ジグリセロール	4.3	A	80	8	35
実施例 13	ビニルスルホン	トリグリセロール	4.3	A	80	6	40
実施例 14	ビニルスルホン	ポリグリセロール	4.3	A	80	5	45
実施例 15	ビニルスルホン	リン酸トリトリル	4.3	A	80	4	50
実施例 16	ビニルスルホン	フタル酸ジブチル	4.3	A	80	4	50
実施例 17	ビニルスルホン	ジグリセロール	4.3	A	80	8	35

【0088】

上記表 2 に示す結果から、架橋剤として、トリアジン系化合物、および、ビニルスルホン系化合物を用いた場合には、膨潤率が小さく、耐水性が優れることが分かった（実施例 9～17）。

また、実施例 9 と実施例 12～16 との対比から、ジグリセロール以上のグリセロール縮合物（実施例 12～14）およびリン酸トリトリルおよびフタル酸ジブチルのような疎水性可塑剤（実施例 15 および 16）では、可塑剤の溶出が抑制され、耐水性が優れることが分かった。

また、実施例 9 と実施例 12～16 との対比から、可塑剤としてジグリセロールまたはトリグリセロールを用いた組成物（実施例 12 および 13）は、耐水性に優れながら、初期弾性率を抑えて加工適性にも優れることが分かった。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

C 0 8 K 5/053(2006.01)

F I

C 0 8 K 5/053

富士フイルム株式会社内

審査官 山本 晋也

(56)参考文献 国際公開第 2 0 1 9 / 1 7 2 0 5 8 (W O , A 1)

特開 2 0 1 4 - 2 3 1 6 4 5 (J P , A)

特開昭 5 7 - 1 6 1 1 7 2 (J P , A)

特開昭 5 8 - 2 0 3 1 7 7 (J P , A)

特開平 0 6 - 2 8 7 8 6 7 (J P , A)

特開平 0 1 - 1 6 8 9 7 8 (J P , A)

特開 2 0 0 0 - 2 9 0 3 6 6 (J P , A)

特開昭 6 2 - 2 8 3 1 4 3 (J P , A)

特開平 0 7 - 2 4 7 3 7 3 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B名)

D 0 6 N 1 / 0 0 - 7 / 0 6

B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0

C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8

C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4