(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
2014 年 3 月 6 日(06.03.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/034780 A1

(51) 国際特許分類:
D04H 1/435 (2012.01) *D04H 1/46* (2012.01)
C08G 63/16 (2006.01) *D06N 3/00* (2006.01)
D04H 1/4382 (2012.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/073146

(22) 国際出願日: 2013 年 8 月 29 日(29.08.2013)

(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 2012-192605 2012 年 8 月 31 日(31.08.2012) JP

(71) 出願人: 東レ株式会社(TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町２丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 西村 一(NISHIMURA, Hajime); 〒5208558 滋賀県大津市園山１丁目１番１号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 松崎 行博(MATSUZAKI, Yukihiro); 〒5032395 岐阜県安八郡神戸町大字安次９００番地の１ 東レ株式会社 岐阜工場内 Gifu (JP). 西村 誠(NISHIMURA, Makoto); 〒5208558 滋賀県大津市園山１丁目１番１号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP).

(74) 代理人: 岩谷 龍(IWATANI, Ryo); 〒5300003 大阪府大阪市北区堂島２丁目１番３１号 京阪堂島ビル３階 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, 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, 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:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2014/034780 A1

(54) **Title**: BASE FOR ARTIFICIAL LEATHER

(54) 発明の名称 : 人工皮革用基体

(57) **Abstract**: To provide a base for artificial leather, which uses a polyester that exhibits excellent heat resistance during melt molding. Namely, to provide composite fibers which are formed of a polyester that is suppressed in decrease of the intrinsic viscosity during melt molding. A base for artificial leather, which is formed of a polyester that is configured from an elastic polymer and a fiber entangled body that is mainly composed of ultrafine fibers having a fiber diameter of 0.01-10 μm. The polymer which constitutes the ultrafine fibers is a polyester that is obtained from a diol and a dicarboxylic acid and/or an ester-forming derivative thereof, said polyester containing 15-500 ppm of a component that is derived from 1,2-propane diol.

(57) 要約: 溶融成型時の耐熱性に優れたポリエステルを用いた人工皮革用基体を提供することにある。すなわち、溶融成型時の固有粘度低下が小さいポリエステルからなる複合繊維を提供することにある。 繊維径０．０１～１０μｍの極細繊維を主体とする繊維絡合体と弾性重合体で構成され、前記極細繊維を構成するポリマーがジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体とジオールから得られるポリエステルであって、前記ポリエステル中に１，２－プロパンジオール由来の成分が１５～５００ｐｐｍ含有されている人工皮革用基体。

明　細　書

発明の名称 ： 人工皮革用基体

技術分野

[0001] ポリエステルは、機械的強度、化学的安定性、透明性に優れ、かつ安価であるため、繊維材料として、世界中で最も多く使用されている合成樹脂のひとつである。中でも、汎用性、実用性の点でポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）が優れ、好適に使用されている。

背景技術

[0002] 一般的に、ポリエチレンテレフタレートは、テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体とエチレングリコールから製造されるが、これらの原料はいずれも通常は化石資源から得られる。化石資源である石油は化学工業の重要な原料であるが、将来的には枯渇の懸念があり、さらに製造工程及び焼却廃棄時に大量の二酸化炭素を排出することから、地球規模での温暖化など一連の問題を招いている。このような状況の中、再生原材料や環境負荷の低い材料に大きな注目が集まっている。

[0003] バイオマス資源は、植物が光合成により水と二酸化炭素を原料にして転化してなるものであり、でんぷん、炭水化物、セルロース、リグニンなどがある。バイオマス資源は生産過程の中で二酸化炭素を原料として用いているため、バイオマス資源を用いた材料は、使用後焼却処理して二酸化炭素と水に分解されたとしても、新たに二酸化炭素を排出することにはならず、場合によっては再び植物に取り込まれることになるため、再生可能資源であると言える。よって、これらバイオマス資源を石油資源の代替として使用することができれば、化石資源の減少が抑制され、二酸化炭素の排出量も抑制されることになる。

[0004] このような背景から、世界的に使用量の多いポリエステルを、再生可能なバイオマス資源から合成する試みが種々検討されている。例えば、バイオマス資源由来のエチレングリコールを原料としたＰＥＴに関した報告がなされ

ている（特許文献１）。しかしながら、バイオマス資源由来のエチレングリコールは純度が低いことから、得られるポリマーの融点は低く、耐熱性に課題があった。

[0005] かかる課題に対して、原料として使用するバイオマス資源由来グリコールから、活性炭によって不純物を吸着処理する方法が開示されている（特許文献２）。この方法により、融点は化石資源由来のグリコールを使用した時と同程度のポリマーが得られるようになった。

[0006] しかしながら、バイオマス資源由来グリコールを用いたポリマーは化石資源由来ポリマーに比べ、依然として耐熱性が低く、例えば、ポリエステルをチップ化した後、再溶融してフィラメント、フィルム、樹脂などに成型加工するという、通常実施される工程において３００℃近い熱履歴を受けると、バイオマス資源由来グリコールを用いたポリマーは熱分解反応が促進されることで、ポリマーの黄色化、粘度低下、分子量の低下が起こり、結果として樹脂成形機の口金汚れの増加、さらには異物の生成、樹脂成形物の物性低下など、使用上好ましくない現象が発生するという課題がある。特に、極細繊維からなる人工皮革などではその影響が顕著であった。

[0007] そのため、溶融成型時の耐熱性及び製品物性に優れたポリエステル、すなわち、溶融成型時の固有粘度低下が小さく、製品の摩耗特性の良好なポリエステル極細繊維およびそれを用いてなる人工皮革用基体の開発が望まれていた。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：中国特許公開第１０１０４６００７号公報

特許文献2：特開２００９－２０９１４５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明の目的は、溶融成型時の耐熱性に優れたポリエステルを用いた、人

工皮革用基体、すなわち、溶融成型時の固有粘度低下が小さく、製品の摩耗特性の良好なポリエステルからなる極細繊維、およびそれを用いてなる人工皮革用基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、上記課題解決のため、バイオマス資源由来グリコールの純度をさらに上げる必要があると考え、鋭意検討した。その結果、バイオマス資源由来グリコールの純度を上げていくと、ポリエステルの溶融成型時の耐熱性が改善することを見出した。さらにその検討の中で偶然にも、バイオマス資源由来グリコール中の不純物である１，２－プロパンジオールを、不純物としてただ減らすのでなく、ある一定範囲の量で含まれる場合、高純度である化石資源由来グリコールから得られるポリマーよりも、かえって溶融成型時の耐熱性がよくなる、すなわち溶融成型時の固有粘度低下が抑制されるということを見出した。すなわち、ポリエステル中に含まれる１，２－プロパンジオール由来の成分が１５～５００ｐｐｍ含有されていることを特徴とするポリエステルは溶融成型時の耐熱性に優れる、すなわち溶融成型時の固有粘度低下が小さく、人工皮革用基体などの極細繊維として適用した場合に耐摩耗性に優れることを見出し、本発明に到達した。

[0011] 中でも特にポリエチレングリコール、５－スルホイソフタル酸塩および／またはそのエステル形成性誘導体が共重合されたポリマーでは、その現象が顕著になるということを見出した。

[0012] すなわち、本発明は以下の発明に関する。

（１）繊維径０．０１～１０μｍの極細繊維を主体とする繊維絡合体と弾性重合体を構成成分として備え、前記極細繊維がポリエステルを構成成分として含み、前記ポリエステルがジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体とジオールを共重合成分として含み、さらに前記ポリエステル中に１，２－プロパンジオール由来の成分が１５～５００ｐｐｍ含有されていることを特徴とする人工皮革用基体。

（２）前記１，２－プロパンジオール由来の成分が、前記ポリエステル中に

４５～４００ｐｐｍ含有されていることを特徴とする前記（１）に記載の人工皮革用基体。

（３）５－スルホイソフタル酸塩および／またはそのエステル形成性誘導体を共重合成分として含むことを特徴とする前記（１）または（２）に記載の人工皮革用基体。

[0013] 本発明の耐熱性改善のメカニズムについては、現在のところ詳細には分かっていないが次のように考えている。一般にジオール類は重縮合触媒などの金属に対して環化して二座配位子として配位する可能性があり、１，２－プロパンジオールはエチレングリコール中の２つある炭素原子の片方の炭素原子にメチル基が側鎖として結合した化合物と見ることができる。一般に鎖状分子が環化する際は、側鎖となる置換基が多い方、またはその置換基が嵩高い方が、その立体的な張り出し効果により環化しやすい。ゆえに、上述のジオール類が金属に対して環化して二座配位する際には、側鎖としてメチル基を有している１，２－プロパンジオールの方が、エチレングリコールよりも金属に対して二座配位しやすいと言える。よって、ポリエステル中に含まれる微量の１，２－プロパンジオールが優先して重合触媒である金属に配位していると考えられる。これにより触媒金属の重合活性は抑制されずに熱分解反応の活性だけが抑制されるというメカニズムで溶融成型時の耐熱性を改善していると考えている。

発明の効果

[0014] 本発明の人工皮革用基体は、その極細繊維がバイオマスプラスチックを主成分とするものであるため、環境配慮型の素材である。また、繊維の溶融成型時の固有粘度低下が少ないことから、本発明の人工皮革用基体は耐摩耗性に優れる。さらに、本発明によれば、当該極細繊維の構成成分であるポリエステルは溶融成型時の耐熱性に優れ、すなわち溶融成型時の固有粘度低下が小さいので、成型機の口金汚れや異物の生成などが抑制され、連続操業が可能となり生産効率が増すという効果も得られる。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明の人工皮革用基体における極細繊維を形成するポリエステルは、ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体（以下、ジカルボン酸成分ともいう。）とジオールとの反応により得られ、前記ポリエステルは１，２－プロパンジオール由来の成分を１５～５００ｐｐｍ、より好ましくは、４５～４００ｐｐｍの範囲で含有する。得られるポリエステル中の１，２－プロパンジオール由来の成分の含有量は上記範囲より多いと、かえって耐熱性は悪化し、少ないと耐熱性改善効果はない。

[0016] なお、ここでいう、「１，２－プロパンジオール由来の成分」とは、ポリエステルを分解して分析した際に検出される１，２－プロパンジオールの総量であって、ポリマー鎖中に共重合されている１，２－プロパンジオール由来構造からなる１，２－プロパンジオール、およびポリマー間に混在している１，２－プロパンジオールの総量を表す。すなわち、この１，２－プロパンジオールは、ポリエステル主鎖中に一部共重合されていてもよく、共重合されずに単体として含有されていてもよい。

[0017] 本発明のジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸（例えば、２，６－ナフタレンジカルボン酸）、ジフェニルジカルボン酸（例えば、ジフェニル－４，４’－ジカルボン酸）、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸およびドデカン二酸などの脂肪族カルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸、１，４－シクロヘキサンジカルボン酸、５－スルホイソフタル酸塩（５－スルホイソフタル酸リチウム塩、５－スルホイソフタル酸カリウム塩、５－スルホイソフタル酸ナトリウム塩など）などの芳香族ジカルボン酸およびそのエステル形成性誘導体などが挙げられる。本発明でいう「エステル形成性誘導体」とは、これらジカルボン酸の低級アルキルエステル、酸無水物、アシル塩化物などを意味し、例えば、メチルエステル、エチルエステル、ヒドロキシエチルエステルなどが好ましく用いられる。本発明のジカルボン酸および／またはそのエステル

形成性誘導体としてより好ましい態様は、テレフタル酸および／またはそのジメチルエステルである。

[0018] また、テレフタル酸および／またはそのジメチルエステルは、バイオマス資源由来であってもよい。バイオマス資源由来テレフタル酸を得る方法としては特に限定されず、どのような方法が用いられてもよいが、例えばユーカリ属の植物から得られるシネオールからｐ－シメンを合成し（日本化学会誌、（２）、Ｐ２１７－２１９；１９８６参照）、その後ｐ－メチル安息香酸を経て（Ｏｒｇａｎｉｃ Ｓｙｎｔｈｅｓｅｓ，２７；１９４７参照）、テレフタル酸を得る方法が挙げられる。さらに別の方法としてフランジカルボン酸とエチレンからディールスアルダー反応によってテレフタル酸を得る方法が挙げられる(ＷＯ２００９－０６４５１５号公報参照)。このようにして得られたバイオマス資源由来テレフタル酸は、さらにエステル形成性誘導体に変換されてもよい。

[0019] 本発明のジオールとしては、例えば、エチレングリコール、１，３－プロパンジオール、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール、ジエチレングリコール、２－メチル－１，３－プロパンジオール、分子量が５００～２００００のポリオキシアルキレングリコール（ポリエチレングリコールなど）、ビスフェノールＡ－エチレンオキサイド付加物のようなジオール成分などが挙げられ、中でもエチレングリコールが好ましい。さらに、エチレングリコールとしては、バイオマス資源由来のエチレングリコールには、１，２－プロパンジオールが含まれていることが多いため、精製により含有量を調整したバイオマス資源由来のエチレングリコールを用いるのがより好ましい。

[0020] バイオマス資源由来のエチレングリコールを得る方法は、特に限定されるものではないが、例えば、とうもろこし、さとうきび、小麦または農作物の茎などのバイオマス資源から得る方法が挙げられる。これらバイオマス資源は、まずでんぷんに転化され、でんぷんは水と酵素でグルコースに転化され、続いて水素添加反応にてソルビトールに転化され、ソルビトールは引続き

一定の温度と圧力で触媒存在下、水素添加反応にて各種のグリコールの混合物となり、これを精製してエチレングルコールを得る方法がある。

[0021] 本発明において、バイオマス資源由来の炭素の割合を「バイオ化率」ともいう。バイオマス資源由来原料を用いた場合、得られるポリエステルのバイオ化率は、^{14}Ｃ濃度（ｐＭＣ）を測定することにより求めることが可能である。

[0022] 放射性炭素^{14}Ｃの濃度は以下の放射性炭素濃度測定法により測定することができる。放射性炭素濃度測定法とは、加速器質量分析装置（ＡＭＳ：Ａｃｃｅｌｅｒａｔｏｒ Ｍａｓｓ Ｓｐｅｃｔｒｏｍｅｔｒｙ）により、分析する試料に含まれる炭素の同位体（^{12}Ｃ，^{13}Ｃ，^{14}Ｃ）を原子の重量差を利用して物理的に分離し、同位体原子それぞれの存在量を計測する方法である。炭素原子は通常^{12}Ｃであり、同位体である^{13}Ｃは約１．１％存在している。^{14}Ｃは放射性同位体と呼ばれ、その半減期は約５３７０年で規則的に減少している。これらが全て崩壊するには２２．６万年を要する。地球の高層大気中では宇宙線が継続的に照射され続けており、微量ではあるが、絶えず^{14}Ｃが生成され放射壊変とバランスし、大気中では^{14}Ｃの濃度はほぼ一定値（炭素原子の約一兆分の一）となっている。この^{14}Ｃは直ちに二酸化炭素の^{12}Ｃと交換反応をおこし、^{14}Ｃを含んだ二酸化炭素が生成する。植物は大気中の二酸化炭素を取り込み光合成により成長するため、^{14}Ｃが常に一定濃度で含まれることになる。これに対して化石資源である石油、石炭、天然ガスにおいては当初は含まれていた^{14}Ｃが長い年月をかけて既に崩壊しており、ほとんど含まれていない。よって、^{14}Ｃの濃度を測定することにより、バイオマス資源由来炭素をどの程度含んでいるのか、化石資源由来炭素をどの程度含んでいるのかを判別することができる。現在では、１９５０年代の自然界における循環炭素中の^{14}Ｃ濃度を１００％とする基準を用いることが通常おこなわれ、標準物質としてシュウ酸（米国基準・科学技術協会ＮＩＳＴ供給）が用いられ、下式のように表される値が求められる。この割合の単位としてはｐＭＣ（ｐｅｒｃｅｎｔ Ｍｏｄｅｒｎ Ｃａｒｂｏｎ）が用いられる

。

ｐＭＣ＝（^{14}Ｃｓａ／^{14}Ｃ５０）×１００

^{14}Ｃ５０：標準物質の^{14}Ｃ濃度(１９５０年代の自然界における循環炭素中の^{14}Ｃ濃度)

^{14}Ｃｓａ：測定サンプルの^{14}Ｃ濃度。

[0023] ２０１１年時点で測定される大気中の^{14}Ｃ濃度は１０５ｐＭＣ（ｐｅｒｃｅｎｔ Ｍｏｄｅｒｎ Ｃａｒｂｏｎ）であることがわかっているため、仮に１００％バイオマス資源由来の物質であれば、ほぼ同じ１０５ｐＭＣ程度の値を示すことが知られている。一方、化石資源の^{14}Ｃ濃度（ｐＭＣ）は０ｐＭＣであることから、バイオ化率としては、１００％を１０５ｐＭＣ、０％を０ｐＭＣに割り当てることによって計算できる。測定値Ｘ（ｐＭＣ）のバイオ化率Ｙ（％）は以下の式より求められる。

１０５：１００＝Ｘ：Ｙ

[0024] 本発明から得られるポリエステルのバイオ化率が１０％以上であることが好ましく、環境負荷の低減の観点から、１５％以上であることがより好ましい。

[0025] 本発明の人工皮革用基体の製造に用いるポリエステルとしては、ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体成分（以下、ジカルボン酸成分と略す場合がある。）としてテレフタル酸および／またはそのジメチルエステル、ジオール成分としてエチレングリコールを用いて得られるポリエチレンテレフタレートが好ましく、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であると耐熱性の改善度合がより顕著となる。

[0026] また、１，３－プロパンジオール、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、分子量が５００～２００００のポリオキシアルキレングリコール（ポリエチレングリコールなど）、ジエチレングリコール、２－メチル－１，３－プロパンジオール、ビスフェノールＡ－エチレンオキサイド付加物のようなジオール成分が挙げられる。

[0027] 本発明の人工皮革用基体の製造に用いるポリエステルの共重合成分として

は、下記の成分から誘導される構造単位を含んでいてもよい。例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、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、ウンデカン二酸およびドデカン二酸などの脂肪族カルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、１，４－シクロヘキサンジカルボン酸およびイソフタル酸、５－スルホイソフタル酸塩（５－スルホイソフタル酸リチウム塩、５－スルホイソフタル酸カリウム塩、５－スルホイソフタル酸ナトリウム塩など）などの芳香族ジカルボン酸から誘導される構造単位を含むことができる。

[0028] なかでも、５－スルホイソフタル酸リチウム塩、５－スルホイソフタル酸カリウム塩、５－スルホイソフタル酸ナトリウム塩のような５－スルホイソフタル酸塩およびそのエステル形成性誘導体や、分子量が５００～２００００のポリオキシアルキレングリコールがより好ましい。ポリオキシアルキレングリコールとしてはポリエチレングリコールが好ましく、分子量が５００～１００００のポリエチレングリコールが特に好ましい。

[0029] ５－スルホイソフタル酸塩は、ポリエステルを構成する全ジカルボン酸成分を基準として０．１～１０モル％共重合されているのが好ましく、分子量が５００～３００００のポリオキシアルキレングリコールは、得られるポリエステルの重量を基準として０．１～１０．０重量％共重合されているのが好ましい。

[0030] これら共重合成分は単独でもよいが、２種類以上を組み合わせて共重合されている時には、耐熱性の改善度がより顕著となるため好ましい。

前記共重合成分が含まれるポリエステルは、例えば、海島型複合繊維の海成分（溶出成分）として好適に用いられるが、極細繊維を形成する島成分におけるのと同様に、１，２－プロパンジオール由来の成分が含まれることで、結晶性の阻害効果などにより、通常のポリエステル対比溶解性が向上することから、より好適に用いることができる。

[0031] 本発明の人工皮革用基体で用いられる極細繊維の平均繊維径は、０．０１

～１０μｍとすることが重要である。平均繊維径を１０μｍ以下、好ましくは５μｍ以下とすることにより、スエード調人工皮革とした場合に良好なタッチを得ることが可能となる。一方、平均繊維径を０．０１μｍ以上、好ましくは０．５μｍ以上とすることにより、優れた繊維強度および剛性を維持することができる。

[0032] 本発明で用いられるポリエステルからなる極細繊維を構成するポリエステル系ポリマーには、粒子、難燃剤および帯電防止剤などの添加剤を含有させても良い。

[0033] 本発明で用いられる繊維絡合体としては、織編物や不織布などを用いることができる。中でも、極細繊維の束（極細繊維束）が絡合してなる不織布が、表面の均一性、シート強力などの観点から好ましく用いられる。

[0034] 極細繊維束の形態としては、極細繊維同士が多少離れていてもよいし、部分的に結合していてもよいし、極細繊維同士が凝集していてもよい。

[0035] 本発明の人工皮革用基体に用いられる不織布としては、短繊維をカードやクロスラッパーを用いて積層ウェブを形成させた後に、ニードルパンチやウォータジェットパンチを施して得られる短繊維不織布、スパンボンド法やメルトブロー法などから得られる長繊維不織布、および抄紙法で得られる不織布などを採用することができる。中でも、短繊維不織布やスパンボンド不織布は、厚み均一性などが良好なものが得られるため、好ましく用いられる。

[0036] 本発明で用いられる不織布は、強度を向上させるなどの目的で、不織布に織物や編物を積層し、裏張りしてもよい。不織布と織編物をニードルパンチで積層一体化する場合、織編物を構成する繊維のニードルパンチによる損傷を防ぐため、織編物の糸条を強撚糸とすることが好ましい。糸条の撚数は、５００Ｔ／ｍ～４５００Ｔ／ｍが好ましい範囲である。また、織編物の繊維径は、極細繊維不織布の繊維径と同じ、もしくはさらに細いものを用いても良い。

[0037] 本発明の人工皮革用基体は、前記した不織布などの繊維絡合体が弾性重合体を含有していることが重要である。弾性重合体のバインダー効果により極

細繊維が人工皮革用基体から抜け落ちるのを防止することができるだけでなく、適度なクッション性を付与することが可能となる。

[0038] 本発明では、弾性重合体として、ポリウレタン、ポリウレア、ポリウレタン・ポリウレアエラストマー、ポリアクリル酸、アクリロニトリル・ブタジエンエラストマーおよびスチレン・ブタジエンエラストマーなどを用いることができるが、柔軟性とクッション性の観点からポリウレタンが好ましく用いられる。

[0039] ポリウレタンとしては、例えば、平均分子量５００～３０００のポリエステルジオール、ポリエーテルジオール、ポリカーボネートジオール、あるいはポリエステルポリエーテルジオールなどのポリマージオールなどから選ばれた少なくとも１種類のポリマージオールと、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネートなどの芳香族系、イソホロンジイソシアネートなどの脂環族系およびヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族系のジイソシアネートなどから選ばれた少なくとも１種類のジイソシアネートと、エチレングリコール、ブタンジオール、エチレンジアミンおよび４，４’－ジアミノジフェニルメタンなどの２個以上の活性水素原子を有する少なくとも１種類の低分子化合物とを、所定のモル比で反応させて得られたポリウレタンおよびその変性物が挙げられる。

[0040] また、本発明の弾性重合体には、ポリエステル系、ポリアミド系およびポリオレフィン系などのエラストマー樹脂、アクリル樹脂、およびエチレン－酢酸ビニル樹脂などが含まれていても良い。

[0041] また、本発明で用いられる弾性重合体には、必要に応じて、カーボンブラックなどの顔料、染料酸化防止剤、酸化防止剤、耐光剤、帯電防止剤、分散剤、柔軟剤、凝固調整剤、難燃剤、抗菌剤および防臭剤などの添加剤が配合されていてもよい。

[0042] また、本発明の弾性重合体は、有機溶剤中に溶解していても、水中に分散していてもどちらでもよい。

[0043] 本発明の弾性重合体の含有率は、極細繊維束が絡合してなる繊維絡合体に

対し、５～１００質量％であることが好ましい。弾性重合体の含有量によって、人工皮革用基体の表面状態、クッション性、硬度および強度などを調節することができる。弾性重合体の含有率を５質量％以上、より好ましくは２０質量％以上、さらに好ましくは３０質量％以上とすることで、繊維脱落を少なくすることができる。一方、弾性重合体の含有率を１００質量％以下、より好ましくは８０質量％以下、さらに好ましくは６０質量％以下とすることにより、極細繊維がシート表面上に均一分散した状態を得ることができる。

[0044] 本発明の人工皮革用基体の目付は、１００～５００ｇ／ｍ^{2}であることが好ましい。目付が１００ｇ／ｍ^{2}以上、より好ましくは１５０ｇ／ｍ^{2}以上とすることで、人工皮革用基体に十分な形態安定性と寸法安定性が得られる。一方、目付が５００ｇ／ｍ^{2}以下、より好ましくは３００ｇ／ｍ^{2}以下とすることで、十分な柔軟性が得られる。

[0045] 本発明の人工皮革用基体の厚さは、０．１～１０ｍｍであることが好ましい。厚さを０．１ｍｍ以上、好ましくは０．３ｍｍ以上とすることで、十分な形態安定性と寸法安定性が得られる。一方、厚さを１０ｍｍ以下、より好ましくは５ｍｍ以下とすることで十分な柔軟性が得られる。

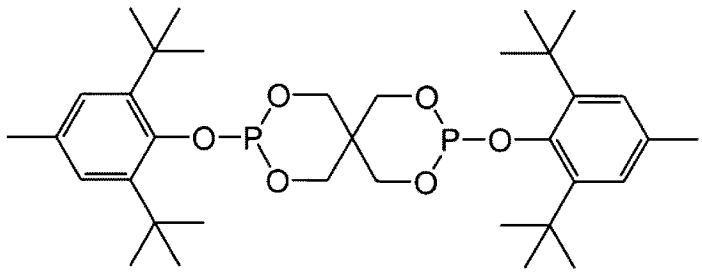
[0046] 本発明の人工皮革用基体は、少なくとも片面に立毛処理が施されていることが好ましい。このようにすることで、スエード調人工皮革としたときに、緻密なタッチが得られる。

[0047] 次に、本発明の人工皮革用基体、およびそれを構成するポリエステル繊維を製造する方法について説明する。

本発明で用いるポリエステルの製造方法は、（Ａ）テレフタル酸とアルキレングリコールを原料とし、直接エステル化反応によって低重合体を得、さらにその後の重縮合反応によって高分子量ポリマーを得るプロセス、（Ｂ）ジメチルテレフタレートとアルキレングリコールを原料とし、エステル交換反応によって低重合体を得、さらにその後の重縮合反応によって高分子量ポリマーを得るプロセスが好ましく用いられる。

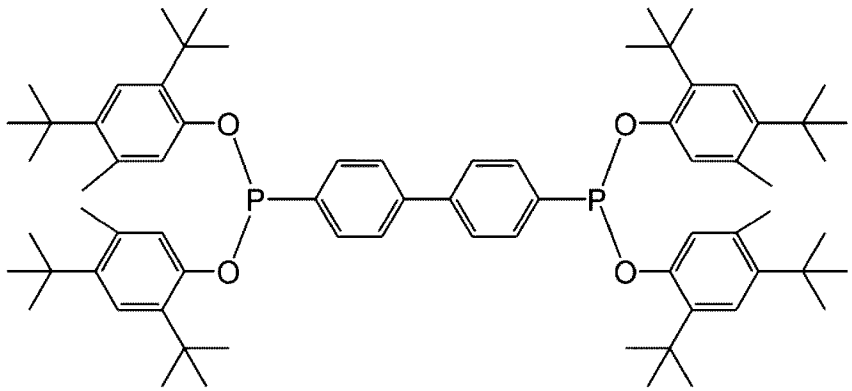
[0048] また、本発明で用いるポリエステルは、安定剤としてリン化合物が添加されることが好ましい。具体的にはリン酸、リン酸トリメチル、ジエチルホスホノ酢酸エチルなどが好ましい。さらに、下記化学式（１）で表される、３，９－ビス（２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－メチルフェノキシ）－２，４，８，１０－テトラオキサ－３，９－ジホスファスピロ［５，５］ウンデカン（ＰＥＰ－３６：旭電化社製）又は下記化学式（２）で表される、テトラキス（２，４－ジ－ｔ－ブチル－５－メチルフェニル）［１，１－ビフェニル］－４，４’－ジイルビスホスホナイト（ＧＳＹ－Ｐ１０１：大崎工業社製）などの３価リン化合物が色調や耐熱性改善の面からより好ましい。前記リン化合物の添加量は、特に限定されないが、ポリマーに対してリン原子換算で１０ｐｐｍ～５００ｐｐｍであることが好ましい。

[化1]



（式１）

[化2]



（式２）

[0049] また、本発明で用いるポリエステルには、必要に応じて、色調調整剤として樹脂などに用いられる染料が添加されてもよい。特に、ＣＯＬＯＲ　ＩＮ

ＤＥＸ　ＧＥＮＥＲＩＣ　ＮＡＭＥで具体的にあげると、ＳＯＬＶＥＮＴ　ＢＬＵＥ　１０４やＳＯＬＶＥＮＴ　ＢＬＵＥ　４５などの青系の色調調整剤、ＳＯＬＶＥＮＴ　ＶＩＯＬＥＴ　３６などの紫系色調調整剤が装置腐食の要因となりやすいハロゲンを含有せず、高温での耐熱性が比較的良好で発色性に優れるため好ましい。これらは単独で用いても２種以上組み合わせて用いてもよい。

[0050] 本発明で用いるポリエステルには、さらに酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、蛍光増白剤、艶消剤、可塑剤もしくは消泡剤又はその他の添加剤などを必要に応じて配合してもよい。

[0051] また、本発明においてさらに高分子量のポリアルキレンテレフタレートを得るため、上記の方法で得られたポリアルキレンテレフタレートについて、さらに固相重合を行ってもよい。固相重合は、装置・方法は特に限定されないが、窒素などの不活性ガス雰囲気下または減圧下で加熱処理されることで実施される。

[0052] 本発明にて得られるポリエステルはバッチ重合、半連続重合、連続重合で生産することができ、通常のポリエステル同様、乾燥、紡糸、延伸およびその他通常この分野で実施される種々の後加工を行ってもよい。

[0053] 本発明の人工皮革用基体は、例えば次の工程を組み合わせることにより得られる。すなわち、（ａ）平均繊維径０．０１～１０μｍの前記ポリエステルを主構成成分とする極細繊維発生型繊維（複合繊維）を複合紡糸し、複合繊維ウェブを作成する工程、（ｂ）前記複合繊維ウェブに絡合処理を施して繊維絡合体を作製する工程、（ｃ）前記複合繊維から複合繊維を構成している易溶性ポリマーを溶解除去あるいは物理的または化学的作用により剥離・分割し、極細繊維化する前および／または後に、ポリウレタンを主成分とした弾性重合体を不織布（繊維絡合体）に付与し、弾性重合体を実質的に凝固し固化させる工程、（ｄ）および起毛処理を施し表面に立毛を形成する工程である。さらに、（ｃ）の易溶性ポリマーの溶解除去あるいは物理的または化学的作用による剥離・分割工程は、（ａ）工程、（ｂ）工程を経て、ポリ

ウレタンを主成分とした弾性重合体を不織布（繊維絡合体）に付与し、弾性重合体を実質的に凝固し固化させる工程、（ｄ）および起毛処理を施し表面に立毛を形成する工程の後に行うこともできる。

[0054] 本発明において、極細繊維束が絡合してなる不織布を得る手段としては、海島型繊維などの極細繊維発生型繊維を用いることが好ましい。極細繊維から直接不織布を製造することは困難であるが、極細繊維発生型繊維から不織布を製造し、この不織布における極細繊維発生型繊維から極細繊維を発生させることにより、極細繊維束が絡合してなる不織布を得ることができる。

[0055] 極細繊維発生型繊維としては、溶剤溶解性の異なる２成分の熱可塑性樹脂を海成分と島成分に用い、海成分を溶剤など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繊維や、２成分の熱可塑性樹脂を繊維断面に放射状または多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繊する剥離型複合繊維などを採用することができる。

[0056] 海島型繊維には、海島型複合用口金を用い海成分と島成分の２成分を相互配列して紡糸する海島型複合繊維や、海成分と島成分の２成分を混合して紡糸する混合紡糸繊維などがあるが、均一な繊度の極細繊維が得られる点、また十分な長さの極細繊維が得られシート状物（繊維絡合体）の強度にも資する点から、海島型複合繊維が特に好ましく用いられる。

[0057] 海島型繊維の海成分としては、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などを共重合させた共重合ポリエステル、およびポリ乳酸などを用いることができる。特に、５－ナトリウムイソフタル酸を共重合させたポリエステルを好適に用いることができる。

[0058] 海成分の溶解除去は、弾性重合体を付与する前、付与した後、起毛処理後のいずれの段階で行ってもよい。

[0059] 不織布を得る方法としては、前述のとおり、繊維ウェブをニードルパンチやウォータジェットパンチにより絡合させる方法、スパンボンド法、メルトブロー法、および抄紙法などを採用することができ、なかでも、前述のよう

な極細繊維束の態様とする上で、ニードルパンチやウォータジェットパンチなどの処理を経る方法が好ましい。

[0060] 不織布は、織編物を積層一体化させてもよく、ニードルパンチやウォータジェットパンチなどにより一体化する方法が好ましく用いられる。

[0061] ニードルパンチ処理において、バーブの本数は１～９本であることが好ましい。本数を１本以上とすることで、効率的な繊維の絡合が可能となる。一方、本数を９本以下とすることで、繊維損傷を抑えることができる。バーブに引っかかる極細繊維発生型繊維の本数は、バーブの形状と極細繊維発生型繊維の直径によって決定される。極細繊維発生型繊維を３～１０本引掛けるために、ニードルパンチ工程で用いられる針のバーブ形状は、キックアップ０～５０μｍ、アンダーカットアングル０～４０°、スロートデプス４０～８０μｍ、スロートレングス０．５～１．０ｍｍのものが好ましく用いられる。

[0062] パンチング本数は、１０００～７５００本／ｃｍ^{2}であることが好ましい。パンチング本数を１０００本／ｃｍ^{2}以上とすることで、緻密性が得られ高精度の仕上げを得ることができる。一方、パンチング本数を７５００本／ｃｍ^{2}以下とすることで、加工性の悪化、繊維損傷および強度低下を防ぐことができる。

[0063] また、織編物と極細繊維発生型繊維不織布を積層一体化する場合、積層時のニードルパンチのニードルのバーブ方向は、シートの進行方向に対して直行する９０±２０°とすることにより、損傷しやすい緯糸を引掛けにくくなる。

[0064] また、ウォータジェットパンチ処理を行う場合には、水は柱状流の状態で行うことが好ましい。具体的には、直径０．０５～１．０ｍｍのノズルから圧力１～６０ＭＰａで水を噴出させると良い。

[0065] ニードルパンチ処理あるいはウォータジェットパンチ処理後の極細繊維発生型繊維不織布の見掛け密度は、０．１５～０．３０ｇ／ｃｍ^{3}であることが好ましい。見掛け密度を０．１５ｇ／ｃｍ^{3}以上とすることで、人工皮革用基

体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０．３０ｇ／ｃｍ^{3}以下とすることで、弾性重合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。

[0066] このようにして得られた極細繊維発生型繊維不織布は、緻密化の観点から、乾熱もしくは湿熱またはその両者によって収縮させ、さらにロールなどで厚み方向に圧縮することにより、さらに高密度化することが好ましい。

[0067] 極細繊維発生型繊維から易溶解性ポリマー（海成分）を溶解する溶剤としては、海成分がポリエチレンやポリスチレンなどのポリオレフィンであればトルエンやトリクロロエチレンなどの有機溶媒を用いることができ、海成分がポリ乳酸や共重合ポリエステルであれば水酸化ナトリウムなどのアルカリ水溶液を用いることができる。また、極細繊維発生加工（脱海処理）は、溶剤中に極細繊維発生型繊維からなる不織布を浸漬し、窄液することによって行うことができる。

[0068] また、極細繊維発生加工には、連続染色機、バイブロウォッシャー型脱海機、液流染色機、ウィンス染色機およびジッガー染色機などの公知の装置を用いることができる。また、極細繊維発生加工は、立毛処理前に行ってもよいし立毛処理後に行ってもよい。

[0069] 弾性重合体の繊維絡合体（不織布など）への付与は、極細繊維発生加工の前に付与してもよいし、極細繊維発生加工の後に付与してもよい。

[0070] 弾性重合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など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としてもよい。

[0071] 繊維絡合体（不織布）を、溶媒に溶解した弾性重合体溶液に浸漬するなどして前記弾性重合体を前記繊維絡合体（不織布）に付与し、その後、乾燥することによって弾性重合体を実質的に凝固し固化させる。溶剤系のポリウレタン溶液の場合は、非溶解性の溶剤に浸漬することにより凝固させることができ、ゲル化性を有する水分散型ポリウレタン液の場合は、ゲル化させた後

乾燥する乾式凝固方法などで凝固させることができる。乾燥にあたっては、繊維絡合体および弾性重合体の性能が損なわれない程度の温度で加熱してもよい。

[0072] 本発明の人工皮革用基体は、少なくとも片面が立毛されていても良い。立毛処理は、サンドペーパーやロールサンダーなどを用いて行うことができる。特に、サンドペーパーを用いることにより、均一かつ緻密な立毛を形成することができる。さらに、人工皮革用基体の表面に均一な立毛を形成させるためには、研削負荷を小さくすることが好ましい。研削負荷を小さくするためには、例えば、バフ段数を３段以上の多段バッフィングとし、各段に使用するサンドペーパーの番手を、ＪＩＳ規定の１２０番～６００番の範囲とすることがより好ましい態様である。

[0073] 本発明の人工皮革用基体は、例えば、染料、顔料、柔軟剤、ピリング防止剤、抗菌剤、消臭剤、撥水剤、耐光剤および耐候剤などの機能性薬剤を含んでいてもよい。

[0074] 本発明の人工皮革用基体は、染色を施しスエード調人工皮革とすることもできる。染色手段としては、シートを染色すると同時に揉み効果を加えて柔軟化できることから、液流染色機が好ましく用いられる。染色温度は、ポリエステル繊維に対しては、１００～１５０℃の温度が好ましい。染料は、酸性染料、含金染料および反応染料などが好ましく用いられる。また、染色後に還元洗浄を行っても良い。

[0075] また、染色の均一性を向上させる目的で、染色時に染色助剤を用いることが好ましい。さらに、シリコーンなどの柔軟剤、帯電防止剤、撥水剤、難燃剤および耐光剤などの仕上げ処理を行ってもよい。仕上げ処理は、染色後でも染色と同浴で行ってもよい。

[0076] 本発明の人工皮革用基体は、環境配慮型素材を用いているだけでなく、耐熱性に優れるため、衣料用途、雑貨用途、ＣＤ、ＤＶＤカーテン、研磨パッド用基材、各種研磨布およびワイピングクロスなどの工業資材用途などとして好適に用いられる。

実施例

[0077] 次に、実験例、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではなく、本発明の技術的範囲を逸脱しない範囲において、様々な変形や修正が可能である。

[0078] ［重合に用いた原料］

・バイオマス資源由来エチレングリコール：長春大成集団製

（エチレングリコール＝９８．１３８重量%、１，２－プロパンジオール＝５４１０ｐｐｍ、１，２－ブタンジオール＝２３９０ｐｐｍ、２，３－ブタンジオール＝６３１０ｐｐｍ、１，４－ブタンジオール＝４５１０ｐｐｍ）。

・化石資源由来エチレングリコール：三菱化学社製。

（エチレングリコール＝９９．９８９重量%、１，２－プロパンジオール＜１５ｐｐｍ（検出されず）、ジエチレングリコール＝１１０ｐｐｍ）

・テレフタル酸：三井化学社製高純度テレフタル酸（１，２－プロパンジオール＜１５ｐｐｍ（検出されず））

・テレフタル酸ジメチル：ＳＫケミカル社製（１，２－プロパンジオール＜１５ｐｐｍ（検出されず））

[0079] ［測定方法および評価用加工方法］

（１）ポリエステルの固有粘度（ＩＶ）

オルソクロロフェノールを溶媒として２５℃で測定した。

[0080] （２）熱安定性指標（ΔＩＶ）

事前に１５０℃×２０ｈｒ×真空下（１３３Ｐａ以下）で乾燥した試料（固有粘度（ＩＶａ））６．０ｇを、宝工業（株）製メルトインデクサー（ＭＸ－１０１Ｂ）を使用し、以下の設定条件で押出した。

荷重　１０００ｇ、オリフィス内径　２．０９２ｍｍφ、測定距離　２５．４ｍｍ

シリンダー部温度×保持時間　２９５℃×６０分

なお、溶融時の固有粘度低下の指標となる熱安定性指標（ΔＩＶ）は、上

記２９５℃×６０分で保持した後、押出し開始後、測定開始から測定終了までに採取したポリマーをチップ化したものを混合し、その固有粘度（ＩＶｂ）から下式より求めた。

ΔＩＶ＝（ＩＶａ）－（ＩＶｂ）

[0081] （３）融点

パーキンエルマー社（Ｐｅｒｋｉｎ　Ｅｌｍａｅｒ）製ＤＳＣ－７を用いて、２ｎｄ　ｒｕｎでポリマーの溶融を示すピークトップ温度をポリマーの融点とした。このときの昇温速度は１６℃／分で、サンプル量は１０ｍｇとした。測定は２回行い、その平均値を融点とした。

[0082] （４）メルトフローレイト（ＭＦＲ）

試料ペレット４～５ｇを、ＭＦＲ計電気炉のシリンダーに入れ、東洋精機製メルトインデクサー（Ｓ１０１）を用いて、荷重２１６０ｇｆ、温度２８５℃の条件で、１０分間に押し出される樹脂の量（ｇ）を測定した。同様の測定を３回繰り返し、平均値をＭＦＲとした。

[0083] （５）ポリマーのジエチレングリコール（ＤＥＧ）の含有量

２－アミノエタノールを溶媒とし、内部標準物質である１，６－ヘキサンジオールを加えて２６０℃で分解した。冷却後、メタノールを加えたのち酸で中和し、析出物をろ過した。ろ液をガスクロマトグラフィ（島津製作所社製、ＧＣ－１４Ｂ）にて測定した。

[0084] （６）ポリマーの１，２－プロパンジオール由来の成分の含有量

始めに１，２－ブタンジオールの１４９０μｇ／ｍｌ水溶液を調製し、内部標準液Ａとした。試料０．１ｇをバイアルに秤量し、内部標準液Ａを０．０１５ｍｌ、アンモニア水１ｍｌを加え密栓し、１５０℃で３時間加熱した後室温まで放冷した。続いて、メタノール２ｍｌ、テレフタル酸２．０ｇを加えた後、１５分間振とうし、４０００Ｇで３分間遠心分離した。上澄み液を取り出し、ガスクロマトグラフ（Ｈｅｗｌｅｔｔ　Ｐａｃｋａｒｄ社製５８９０　ｓｅｒｉｅｓII、注入口：スプリット／スプリットレス注入口、検出器：水素炎イオン化検出器）にて以下の設定条件で測定し、後述する検量

線を用いて含有量を求めた。

インジェクタ温度:２２０℃、カラムヘッド圧：２０ｐｓｉ、キャリアガス：ヘリウム

試料導入方法：分割（線流速　２５ｍｌ／分）、隔壁パージ：ヘリウム　３．０ｍｌ／分

試料導入量：１．０μｌ、ディテクタ温度：２２０℃

ガス流量：水素４０ｍｌ／分，空気４００ｍｌ／分，窒素４０ｍｌ／分

オーブン昇温開始温度：６０℃（保持時間２分）、オーブン昇温停止温度：２２０℃（保持時間３０秒）、オーブン昇温速度：２０℃／分（直線傾斜）。

１，２－プロパンジオールの検量線は次の手順で作成した。１，２－プロパンジオールの２５００μｇ／ｍｌ水溶液を調製し標準母液Ｂとした後、５ｍｌメスフラスコ中に標準母液Ｂを０．００３～０．０８ｍｌ、内部標準液Ａを０．０２５ｍｌ加え、混合溶媒（メタノール:精製水＝２:１、エチレングリコール１．１％含有）で定容してなる標準液Ｃを、標準母液Ｂの量を変化させて７種類調製した。調製した標準液Ｃをそれぞれガスクロマトグラフィにて前記の条件で測定した後、得られた１，２－プロパンジオールと内部標準物質のピーク面積比と標準液Ｃ中の１，２－プロパンジオールと内部標準物質の濃度比をグラフにプロットすることで、１，２－プロパンジオールの検量線を作製した。

[0085] （７）エチレングリコールの１，２－プロパンジオールの含有量

エチレングリコール約０．１５ｇを秤量し、５ｍｌメスフラスコ中アセトンを用いて溶解、定容した。調製溶液をガスクロマトグラフ（Ｈｅｗｌｅｔｔ　Ｐａｃｋａｒｄ社製５８９０　ｓｅｒｉｅｓII、注入口：スプリット／スプリットレス注入口、検出器：水素炎イオン化検出器）にて以下の設定条件で測定し、試料の代わりに１，２－プロパンジオールを用いて同様の操作で測定し作製した検量線を用いて含有量を求めた。

インジェクタ温度:２５０℃、カラムヘッド圧：１５ｐｓｉ、キャリアガス：

ヘリウム

試料導入方法：分割（線流速　５０ｍｌ／分）、隔壁パージ：ヘリウム　３．０ｍｌ／分

試料導入量：１．０μｌ、ディテクタ温度：２５０℃

ガス流量：水素４０ｍｌ／分，空気４００ｍｌ／分，窒素４０ｍｌ／分

オーブン昇温開始温度：５０℃（保持時間３分）、オーブン昇温停止温度：２５０℃（保持時間１分）、オーブン昇温速度：１５℃／分（直線傾斜）。

[0086] （８）口金周りの堆積物と糸切れ頻度

繊維の紡出から１００時間後の口金孔周辺の堆積物量を、長焦点顕微鏡を用いて観察した。堆積物がほとんど認められず、糸切れも発生せず、生産が可能である状態を◎（合格・良好）、堆積物が認められ、それに伴い、頻繁に糸切れが発生する状態を×（不合格）として判定した。

[0087] （９）バイオ化率測定法

ＡＳＴＭ　Ｄ６８６６に従いバイオ化率を求めた。

具体的には、サンプル（極細繊維）をサンドペーパーおよび粉砕機にて粉砕した後、酸化銅とともに加熱して完全に二酸化炭素まで酸化し、これを鉄粉でグラファイトまで還元することにより、炭素単一化合物に変換した。得られたグラファイトサンプルをＡＭＳ装置に導入し、^{14}Ｃ濃度を測定した。なお、標準物質であるシュウ酸（米国基準・科学技術協会ＮＩＳＴ供給）の^{14}Ｃ濃度も同時に測定した。ここで、サンプルの^{14}Ｃと^{12}Ｃの比（^{14}Ｃ／^{12}Ｃ）を^{14}Ａｓ、標準物質の^{14}Ｃと^{12}Ｃの比（^{14}Ｃ／^{12}Ｃ）を^{14}Ａｒとし、次式）からΔ^{14}Ｃを求めた。

Δ^{14}Ｃ＝｛（^{14}Ａｓ－^{14}Ａｒ）／^{14}Ａｒ｝×１０００

このΔ^{14}Ｃから次式により、ｐＭＣ（ｐｅｒｃｅｎｔ　Ｍｏｄｅｒｎ　Ｃａｒｂｏｎ）を求めた。

ｐＭＣ＝Δ^{14}Ｃ／１０＋１００

米国材料試験規格（ＡＳＴＭ）のＤ６８６６に従って、このｐＭＣに次式の通り０．９５（＝１００／１０５）をかけることにより、バイオ化率を求

めた。

バイオ化率（％）＝０．９５×ｐＭＣ

[0088] （１０）極細繊維の平均繊維径

人工皮革用基体の極細繊維を含む厚み方向に垂直な断面を、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ　キーエンス社製ＶＥ－７８００型）で、３０００倍で観察し、３０μｍ×３０μｍの視野内で無作為に抽出した５０本の単繊維直径を測定した。これを３ヶ所で行い、合計１５０本の単繊維の直径を測定し、小数点以下を四捨五入して平均値を算出した。極細繊維が異形断面の場合、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た。

[0089] （１１）製品摩耗評価（マーチンデール摩耗評価）

マーチンデール摩耗試験機として、Ｊａｍｅｓ Ｈ．Ｈｅａｌ＆Ｃｏ．製のＭｏｄｅｌ ４０６を用い、標準摩擦布として同社のＡＢＲＡＳＴＩＶＥ ＣＬＯＴＨ ＳＭ２５を用い、試料（人工皮革）に１２ｋＰａ相当の荷重をかけ、摩耗回数２０，０００回の条件で摩擦させた後の試料の外観を目視で観察し、評価した。評価基準は、試料の外観が摩擦前と全く変化が無かったものを５級、毛玉が多数発生したものを１級とし、その間を０．５級ずつ区切った。

[0090] [参考例１]

入手した２０ｋｇバイオマス資源由来エチレングリコールを蒸留操作として、理論段数４０段、圧力５０ｍｍＨｇ、還流比１０の条件で蒸留を実施し、塔底残留物として粗エチレングリコールを得た（１，２－プロパンジオール：３５２０ｐｐｍ含有）。得られた粗エチレングリコールを設定温度１９０℃の加熱釜中で１５時間加熱した後、室温まで冷却した。

一方、活性炭（二村化学工業株式会社製：太閤ＳＧＡ）を軟水で洗浄後乾燥し、乾燥後の活性炭を活性炭処理設備中に充填した。活性炭層の厚さは３００ｃｍ、空間速度は０．５７ｈｒ$^{-1}$であり、上記で加熱後冷却したバイオマス資源由来エチレングリコールを活性炭層中に流した後収集した。最終的

に１，２－プロパンジオールの含有量が２２０ｐｐｍのバイオマス資源由来エチレングリコール（精製品）を得た。

[0091] ［参考例２］

活性炭層の厚さを２００ｃｍとし、空間速度を０．８６ｈｒ$^{-1}$とした以外は参考例１と同様にして、最終的に１，２－プロパンジオールの含有量が９１０ｐｐｍのバイオマス資源由来エチレングリコール（精製品）を得た。

[0092] ［参考例３］

蒸留操作後の粗エチレングリコールの加熱処理時間を３０時間とし、活性炭層の厚さを５００ｃｍとし、空間速度を０．３４ｈｒ$^{-1}$とした以外は参考例１と同様にして、最終的に１，２－プロパンジオールの含有量が５０ｐｐｍのバイオマス資源由来エチレングリコール（精製品）を得た。

[0093] ［参考例４］

バイオマス資源由来エチレングリコールを設定温度１９０℃の加熱釜中で１０時間加熱した後、室温まで冷却した。

一方、活性炭を軟水で洗浄後乾燥し、乾燥後の活性炭を活性炭処理設備中に充填した。活性炭層の厚さは１５０ｃｍ、空間速度は１．１４ｈｒ$^{-1}$であり、上記で加熱後冷却したバイオマス資源由来エチレングリコールを活性炭層中に流した後収集した。最終的に１，２－プロパンジオールの含有量が２７９０ｐｐｍのバイオマス資源由来エチレングリコール（粗精製品）を得た。

[0094] ［参考例５］

入手した２０ｋｇバイオマス資源由来エチレングリコールを１回目の蒸留操作として、理論段数３０段、圧力５０ｍｍＨｇ、還流比５の条件にて蒸留を実施したところ、塔底残留物として粗エチレングリコールを得た（１，２－プロパンジオール：４１８０ｐｐｍ含有）。続いて２回目の蒸留操作として、理論段数３０段、圧力５０ｍｍＨｇ、還流比５の条件で蒸留を実施した。最終的に塔底残留物として、１，２－プロパンジオールの含有量が３０２０ｐｐｍのバイオマス資源由来エチレングリコール（粗精製品）を得た。

[0095] ［参考例６］

１，２－プロパンジオールが検出されない（１５ｐｐｍ未満）化石資源由来エチレングリコール（三菱化学社製）。

[0096] ［実施例１］

実施例１で用いたエチレングリコールは全て参考例１で得られたバイオマス資源由来エチレングリコール（精製品）を用いた。

[0097] テレフタル酸ジメチルとエチレングリコールから得られたビス（ヒドロキシエチル）テレフタレート約１００ｋｇが仕込まれ、温度２５０℃、圧力１．２×１００，０００Ｐａに保持されたエステル化反応槽にテレフタル酸８２．５ｋｇとエチレングリコール３５．４ｋｇのスラリーを４時間かけて順次供給し、供給終了後もさらに１時間かけてエステル化反応を行い、得られたエステル化反応生成物１０１．５ｋｇを重縮合槽に移送した。

移送後、エステル化反応生成物に、得られるポリマーに対してアンチモン原子換算で２４０ｐｐｍ相当の三酸化アンチモン、リン原子換算で１８ｐｐｍ相当のリン酸トリメチルをエチレングリコール溶液として添加した。さらに５分後に酸化チタン粒子のエチレングリコールスラリーを、得られるポリマーに対して酸化チタン粒子換算で０．１重量％相当添加した。その後、３０ｒｐｍで撹拌しながら反応系を減圧して反応を開始した。反応器内を２５０℃から２８０℃まで徐々に昇温するとともに、圧力を１１０Ｐａまで下げた。最終温度、最終圧力到達までの時間はともに６０分とした。所定の攪拌トルクに到達したら反応系を窒素パージして常圧に戻して重縮合反応を停止させ、ストランド状に吐出して冷却後、直ちにカッティングしてポリマーのペレットを得た。得られたポリマーの特性を表１にまとめた。

[0098] ［実施例２］

実施例２で用いたエチレングリコールは全て参考例１で得られたバイオマス資源由来エチレングリコール（精製品）を用いた。

[0099] 得られるポリマーに対してマグネシウム原子換算で６０ｐｐｍ相当の酢酸マグネシウムとテレフタル酸ジメチル１００ｋｇとエチレングリコール５８

ｋｇを、１５０℃、窒素雰囲気下で溶融後、攪拌しながら２３０℃まで３時間かけて昇温し、メタノールを留出させ、エステル交換反応をおこない、ビス（ヒドロキシエチル）テレフタレートを得た。これを重縮合槽に移送した。

移送後、得られるポリマーに対してアンチモン原子換算で２５０ｐｐｍ相当の三酸化アンチモン、リン原子換算で４０ｐｐｍ相当のリン酸トリメチルを添加する３０分前に別の混合槽にてエチレングリコール中で事前混合し、常温にて３０分撹拌した後、その混合物を添加した。さらに５分後に酸化チタン粒子のエチレングリコールスラリーを、得られるポリマーに対して酸化チタン粒子換算で０．１重量％相当添加した。そしてさらに５分後に、反応系を減圧にして反応を開始した。反応器内を２５０℃から２８０℃まで徐々に昇温するとともに、圧力を１１０Ｐａまで下げた。最終温度、最終圧力到達までの時間はともに６０分とした。所定の撹拌トルクとなった時点で反応系を窒素パージして常圧に戻して重縮合反応を停止させ、ストランド状に吐出して冷却後、直ちにカッティングしてポリマーのペレットを得た。なお、減圧開始から所定の撹拌トルク到達までの時間は３時間３０分であった。得られたポリマーの特性を表１にまとめた。

[0100] ［実施例３、実施例４］

用いるエチレングリコールを表１に示した通り変更した以外は、実施例１と同様にしてポリマーペレットを得た。結果を表１にまとめた。

[0101] ［実施例５］

用いる重合触媒とその添加量、および酸化チタンの添加量、得られるポリマーを構成する全ジカルボン酸成分を基準として８ｍｏｌ％相当の５－スルホイソフタル酸ナトリウムジメチルエステルをエステル化反応物に添加した以外は、実施例２と同様にしてポリマーペレットを得た。結果を表１にまとめた。

[0102] ［実施例６］

得られるポリマーを構成する全ジカルボン酸成分を基準として５ｍｏｌ％

相当の５－スルホイソフタル酸ナトリウムジメチルエステルをエステル化反応物に添加した以外は、実施例１と同様にしてポリマーペレットを得た。結果を表１にまとめた。

[0103] [実施例７]

＜原綿＞

（島成分ポリマー）

実施例１で作製したポリエステルペレットを用いた。

（海成分ポリマー）

ビカット軟化点１０２℃、ＭＦＲ６７．８のポリスチレン（ＰＳｔ）を用いた。

（織編物を構成する繊維ポリマー）

融点２６０℃、ＭＦＲ９８．５のポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）を用いた。

（紡糸・延伸）

島成分ポリマーを用い、１６島／ホールの海島型複合紡糸口金を用いて、紡糸温度２８５℃、島／海質量比率８０／２０、吐出量１．４ｇ／分・ホール、紡糸速度１２００ｍ／分の条件で溶融紡糸した。

次いで、８５℃の温度の液浴中でトータル倍率が２．８倍となるように２段延伸し、スタッフィングボックス型のクリンパーを用いて捲縮を付与した。得られた海島型複合繊維は、単繊維繊度が４．２ｄｔｅｘであった。この海島型複合繊維を繊維長５１ｍｍにカットして、海島型複合繊維の原綿を得た。

＜不織布および織物の絡合体（シート基体）＞

上記の海島型複合繊維からなる原綿を用い、カード工程とクロスラッパー工程により、積層繊維ウェブを形成し、１７枚積層した。次いで、上記織編物を構成する繊維用のＰＥＴを用い、撚糸の単糸直径が経糸と緯糸が共に１４０μｍ（総繊度１１０ｄｔｅｘ－２８８フィラメント）で、撚数が２０００Ｔ／ｍ、織密度が１インチ当たり８０×６６（タテ×ヨコ）の平織組織の

織物で、前記の積層繊維ウェブを上下に挟み、織物／繊維ウェブ／織物の積層状態にして、トータルバーブデプス０．０７５ｍｍのニードル１本を植込んだニードルパンチ機を用いて、針深度７ｍｍ、パンチ本数３０００本／ｃｍ^{2}でニードルパンチ処理を行い、目付が７１０ｇ／ｍ^2、見掛け密度が０．２４５ｇ／ｃｍ^{3}の織物と海島型複合繊維からなる不織布が積層絡合一体化したシート基体を作製した。

＜人工皮革用基体＞

上記のシート基体を９８℃の温度の熱水で収縮させた後、５％のＰＶＡ（ポリビニルアルコール）水溶液を含浸し、温度１２０℃の熱風で１０分間乾燥することにより、シート基体の質量に対するＰＶＡ質量が６質量％のシート基体を得た。このシート基体をトリクロロエチレン中に浸漬して海成分を溶解除去し、極細繊維からなる不織布と織物が絡合してなる脱海シートを得た。このようにして得られた極細繊維からなる不織布と織物とからなる脱海シートを、固形分濃度１２％に調整したポリカーボネート系ポリウレタンのＤＭＦ（ジメチルホルムアミド）溶液に浸漬し、次いでＤＭＦ濃度３０％の水溶液中でポリウレタンを凝固させた。その後、ＰＶＡおよびＤＭＦを熱水で除去し、１１０℃の温度の熱風で１０分間乾燥することにより、島成分からなる前記極細繊維と前記織物の合計質量に対するポリウレタン質量が２７質量％の人工皮革を得た。その後、エンドレスのバンドナイフを有する半裁により厚み方向に半裁し、半裁面をＪＩＳ＃１８０番のサンドペーパーを用いて３段研削し、立毛を形成させて人工皮革用基体を作製した。極細繊維の繊維径は、４．４μｍであった。

＜人工皮革＞

さらに、サーキュラー乾燥機を用いて分散染料により染色を行い、人工皮革（製品）を得た。得られた人工皮革の品位は、緻密で良好であった。製品摩耗は４．５と良好であった。結果を表２に示す。

[0104] ［実施例８］

島成分ポリマーとして、実施例２で作製したポリエステルペレットを用い

た以外は、実施例７と同様にして、人工皮革を作製した。結果を表２に示す。

[0105] [実施例９]

島成分ポリマーとして、実施例３で作製したポリエステルペレットを用いた以外は、実施例７と同様にして、人工皮革を作製した。結果を表２に示す。

[0106] [実施例１０]

島成分ポリマーとして、実施例４で作製したポリエステルペレットを用いた以外は、実施例７と同様にして、人工皮革を作製した。結果を表２に示す。

[0107] [実施例１１]

＜原綿＞

（島成分ポリマー）

実施例１で作製したポリエステルペレットを用いた。

（海成分ポリマー）

実施例５で作製したポリエステルペレットを用いた。

（繊編物を構成する繊維ポリマー）

実施例１で作製したポリエステルペレットを用いた。

＜原綿＞

海成分ポリマーに上記のポリエステルペレットを用いたこと以外は、実施例１と同様にして単繊維繊度が４．２ｄｔｅｘで、繊維長が５１ｍｍの海島型複合繊維の原綿を得た。

＜不織布および織物の絡合体（シート基体）＞

上記の海島型複合繊維の原綿を用いたこと以外は、実施例１と同様にしてシート基体を得た。

＜水分散型ポリウレタン液＞

非イオン系強制乳化型ポリウレタンエマルジョン（ポリカーボネート系）に、感熱ゲル化剤として硫酸ナトリウムをポリウレタン固形分対比３質量％

添加し、ポリウレタン液濃度が１０質量％となるようにして、水分散型ポリウレタン液を調整した。

＜人工皮革用基体＞

上記のシート基体を、９８℃の温度で３分間熱水収縮処理し、１００℃の温度で５分間乾燥させた。その後、得られたシート基体に上記の水分散型ポリウレタン液を付与し、乾燥温度１２５℃で５分間熱風乾燥して、ポリウレタンの付着量がシート基体の島成分に対して３４質量％であるポリウレタン付シート基体を得た。

上記のポリウレタン付シート基体を９０℃の温度に加熱した濃度２０ｇ／Ｌの水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、３０分間処理し、海島型複合繊維から海成分を溶解除去した。その後、エンドレスのバンドナイフを有する半裁機により厚み方向に半裁し、半裁面をＪＩＳ＃１５０番のサンドペーパーを用いて３段研削し、立毛を形成させて人工皮革用基体を作製した。極細繊維の繊維径は、４．４μｍであった。

＜人工皮革＞

上記の人工皮革用基体を、実施例１と同様にしてサーキュラー乾燥機を用いて分散染料により染色を行い、人工皮革を得た。得られた人工皮革（製品）の品位は、緻密で良好であった。製品摩耗は４．０と良好であった。結果を表１に示す。

[0108] [実施例１２]

海成分ポリマーとして、実施例６で作製したポリエステルペレットを用いた以外は、実施例７と同様にして、人工皮革を作製した。結果を表２に示す。

[0109] [比較例１]

用いるエチレングリコールを表１に示した通り変更した以外は、実施例１と同様にしてポリマーペレットを得た。結果を表１にまとめた。

[0110] [比較例２]

用いるエチレングリコールを表１に示した通り変更した以外は、実施例５

と同様にしてポリマーペレットを得た。結果を表１にまとめた。

[0111] ［比較例３、４］

用いるエチレングリコールを表１に示した通り変更した以外は、実施例１と同様にしてポリマーペレットを得た。結果を表１にまとめた。

[0112] ［比較例５］

島成分ポリマーとして、比較例１で作製したポリエステルペレットを用いた以外は、実施例７と同様にして、人工皮革を作製した。結果を表２に示す。

[0113] ［比較例６］

島成分ポリマーとして、比較例３で作製したポリエステルペレットを用いた以外は、実施例７と同様にして、人工皮革を作製した。結果を表２に示す。

[0114] ［比較例７］

島成分ポリマーとして、比較例４で作製したポリエステルペレットを用いた以外は、実施例７と同様にして、人工皮革を作製した。結果を表２に示す。

[0115] ［比較例８］

島成分ポリマーとして、比較例１で作製したポリエステルペレットを、海成分ポリマーとして、比較例２で作製したポリエステルペレットを用いた以外は、実施例７と同様にして、人工皮革を作製した。結果を表２に示す。

[0116]

[表1]

	EG	ジカルボン酸成分	共重合成分		触媒		添加剤			ポリマー特性				
	種類	種類	種類	含有量 (mol%)	重合触媒	添加量（原子換算） (ppm)	リン化合物	添加量（原子換算） (ppm)	TiO2 添加量 (wt%)	固有粘度 IV	固有粘度 ⊿IV	DEG 含有量 (wt%)	1,2-PD 由来成分 含有量 (ppm)	バイオ化率 (%)
実施例1	参考例1	TPA	—	—	Sb_2O_3	240	TMPA	18	0.1	0.72	0.060	1.3	52	20
実施例2	参考例1	DMT	—	—	Sb_2O_3	250	TMPA	40	0.1	0.71	0.059	1.5	51	20
実施例3	参考例2	TPA	—	—	Sb_2O_3	240	TMPA	18	0.1	0.72	0.060	1.3	204	20
実施例4	参考例3	TPA	—	—	Sb_2O_3	240	TMPA	18	0.1	0.72	0.058	1.2	16	20
実施例5	参考例1	DMT	SSIA	8	マンニトール Ti	5	TMPA	40	0.0	0.65	0.063	1.7	49	20
実施例6	参考例1	TPA	SSIA	5	Sb_2O_3	240	TMPA	18	0.1	0.72	0.060	1.3	52	20
比較例1	参考例4	TPA	—	—	Sb_2O_3	240	TMPA	18	0.1	0.71	0.130	1.7	628	20
比較例2	参考例4	DMT	SSIA	8	マンニトール Ti	5	TMPA	40	0.0	0.65	0.128	1.9	609	20
比較例3	参考例5	TPA	—	—	Sb_2O_3	240	TMPA	18	0.1	0.71	0.130	1.8	690	20
比較例4	参考例6	TPA	—	—	Sb_2O_3	240	TMPA	18	0.1	0.71	0.134	1.9	検出限界以下	0

[0117] 表１中、ＥＧはエチレングリコール、ＴＰＡはテレフタル酸、ＤＭＴはテレフタル酸ジメチル、ＳＳＩＡは５－スルホイソフタル酸ナトリウム、ＤＥ

Gはジエチレングリコール、１，２－ＰＤは１，２－プロパンジオール、ＴＭＰＡはリン酸トリメチルを意味する。

[0118] [表2]

	海島複合繊維					人工皮革用基体
	島成分	海成分	島／海	島繊度	金周り堆積物	製品摩耗
			質量比率	(dtex)	糸切れ頻度	(級)
実施例7	実施例1	ポリスチレン	80／20	0.21	◎	4.5
実施例8	実施例2	ポリスチレン	80／20	0.21	◎	4.5
実施例9	実施例3	ポリスチレン	80／20	0.21	◎	4.5
実施例10	実施例4	ポリスチレン	80／20	0.21	◎	4.5
実施例11	実施例1	実施例5	80／20	0.21	◎	4
実施例12	実施例1	実施例6	80／20	0.21	◎	4
比較例5	比較例1	ポリスチレン	80／20	0.21	×	3.5
比較例6	比較例3	ポリスチレン	80／20	0.21	×	3.5
比較例7	比較例4	ポリスチレン	80／20	0.21	×	3.5
比較例8	比較例1	比較例2	80／20	0.21	×	3

[0119] 実施例７～１２では、製造時の口金周りに堆積物はほとんど認められず、糸切れも発生しなかった。しかし、比較例５～８では、製造時の口金周りに堆積物が認められ、それに伴って頻繁に糸切れが発生した。

産業上の利用可能性

[0120] 本発明の人工皮革用基体は、バイオマス資源由来グリコールを用いており環境配慮型の素材である、というだけでなく、ポリマーの耐熱性、ひいては耐摩耗性にも優れるため、衣料用途、雑貨用途、ＣＤ、ＤＶＤカーテン、研磨パッド用基材、各種研磨布およびワイピングクロスなどの工業資材用途などとして好適に用いられる。

請求の範囲

[請求項1] 繊維径０．０１～１０μｍの極細繊維を主体とする繊維絡合体と弾性重合体を構成成分として備え、前記極細繊維がポリエステルを構成成分として含み、前記ポリエステルがジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体とジオールを共重合成分として含み、さらに前記ポリエステル中に１，２－プロパンジオール由来の成分が１５～５００ｐｐｍ含有されていることを特徴とする人工皮革用基体。

[請求項2] 前記１，２－プロパンジオール由来の成分が、前記ポリエステル中に４５～４００ｐｐｍ含有されていることを特徴とする請求項１に記載の人工皮革用基体。

[請求項3] ５－スルホイソフタル酸塩および／またはそのエステル形成性誘導体を共重合成分として含むことを特徴とする請求項１または２に記載の人工皮革用基体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/073146

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
D04H1/435(2012.01)i, *C08G63/16*(2006.01)i, *D04H1/4382*(2012.01)i, *D04H1/46*(2012.01)i, *D06N3/00*(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)
D04H1/00-18/04, C08G63/00-64/42, D01F6/62, D01F6/84, D01F6/92, D01F8/14, D06N1/00-7/06

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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	WO 2003/027380 A1 (Toray Industries, Inc.), 03 April 2003 (03.04.2003), example 1 & EP 1437440 A1 example 1 & JP 2003-89984 A & JP 2003-89983 A & US 2004/0241346 A1 & US 2008/0173387 A1 & HK 1065078 A & TW 220908 B & CN 1556882 A & CN 1818201 A	1-3

☒ 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 01 November, 2013 (01.11.13)	Date of mailing of the international search report 12 November, 2013 (12.11.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/073146

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 62-6006 B2 (Eastman Kodak Co.), 07 February 1987 (07.02.1987), claims & US 4145518 A claims & JP 53-74127 A & US 4181640 A & US 4188960 A & GB 1568535 A & DE 2753789 A1 & FR 2372913 A & NL 7713428 A & BR 7707956 A & CA 1092748 A & IT 1089432 B	1-3
A	JP 2009-209145 A (Toray Industries, Inc.), 17 September 2009 (17.09.2009), claims & CN 101525419 A	1-3
P,A	WO 2013/035559 A1 (Toray Industries, Inc.), 14 March 2013 (14.03.2013), claims & TW 201319116 A	1-3

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０７３１４６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　D04H1/435(2012.01)i, C08G63/16(2006.01)i, D04H1/4382(2012.01)i, D04H1/46(2012.01)i, D06N3/00(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　D04H1/00-18/04, C08G63/00-64/42, D01F6/62, D01F6/84, D01F6/92, D01F8/14, 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　１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０１３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	WO 2003/027380 A1 (東レ株式会社) 2003.04.03, 実施例１ & EP 1437440 A1, Example 1 & JP 2003-89984 A & JP 2003-89983 A & US 2004/0241346 A1 & US 2008/0173387 A1 & HK 1065078 A & TW 220908 B & CN 1556882 A & CN 1818201 A	１－３

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０１．１１．２０１３	１２．１１．２０１３

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

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｓ　９３４４
斎藤　克也
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７４

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 62-6006 B2 (イーストマン・コダック・カンパニー) 1987.02.07, 特許請求の範囲 & US 4145518 A, Claims & JP 53-74127 A & US 4181640 A & US 4188960 A & GB 1568535 A & DE 2753789 A1 & FR 2372913 A & NL 7713428 A & BR 7707956 A & CA 1092748 A & IT 1089432 B	１－３
A	JP 2009-209145 A (東レ株式会社) 2009.09.17, 特許請求の範囲 & CN 101525419 A	１－３
P，A	WO 2013/035559 A1 (東レ株式会社) 2013.03.14, 請求の範囲 & TW 201319116 A	１－３