



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

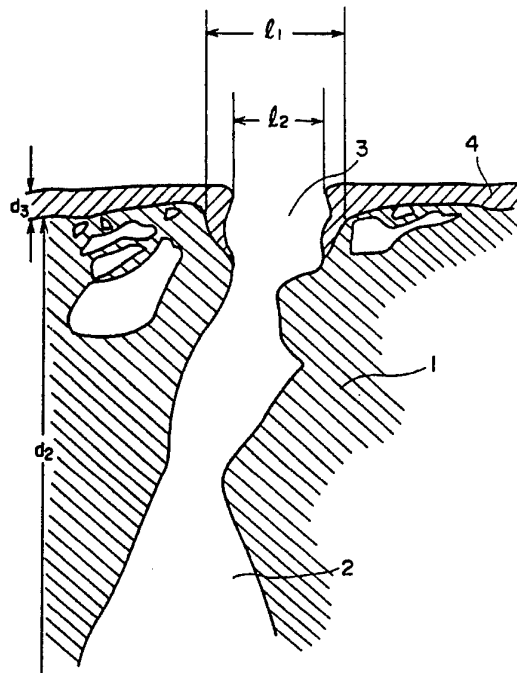
<p>(51) 国際特許分類 5 D06N 3/00, 3/14</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO 94/20665 (43) 国際公開日 1994年9月15日(15.09.94)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP94/00388 (22) 国際出願日 1994年3月10日(10.03.94) (30) 優先権データ 特願平5/74995 1993年3月10日(10.03.93) JP 特願平5/96459 1993年4月1日(01.04.93) JP (71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 帝人株式会社 (TEIJIN LIMITED) [JP/JP] 〒541 大阪府大阪市中央区南本町一丁目6番7号 Osaka, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 大川信夫 (OKAWA, Nobuo) [JP/JP] 〒729-04 広島県豊田郡本郷町本郷467-12 Hiroshima, (JP) 鈴木義行 (SUZUKI, Yoshiyuki) [JP/JP] 〒694 島根県大田市大田町大田1294-1 Shimane, (JP) 佐々木邦彦 (SASAKI, Kunihiko) [JP/JP] 〒695 島根県江津市二宮町神主1-45 Shimane, (JP) (74) 代理人 弁理士 内田幸男 (UCHIDA, Yukio) 〒105 東京都港区芝二丁目5番10号 サニーポート芝1005 内田特許事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p>		<p>添付公開書類 国際調査報告書</p>

(54) Title : FULL-GRAIN ARTIFICIAL LEATHER, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND ARTICLE FABRICATED THEREFROM

(54) 発明の名称 銀付調人工皮革およびその製造方法ならびにその二次製品

(57) Abstract

An artificial leather composed of a sheetlike fiber assembly base, a porous polyurethane layer having interconnected micropores and formed on at least one side of the base, and a nonporous polyurethane coating formed on the porous layer. The porous polyurethane layer has numerous open pores scattered therein, part of the pores being blocked by the nonporous coating while the rest being left unblocked, and at least 70 % of the unblocked pores have diameters of 1-25 μm . This leather is produced by tightly adhering the porous polyurethane layer to the fiber assembly base, coating the polyurethane layer with a mixture of a polyurethane and a solvent so as to form numerous scattered spots to thereby generate numerous open pores on the surface of the polyurethane layer, and further coating the surface thus treated with a nonporous polyurethane.



(57) 要約

シート状繊維集合体基材の少くとも一面に、連通微細孔を有する多孔質ポリウレタン層が形成され、さらにその上に非孔質ポリウレタン被膜が形成されてなる人工皮革であって、該多孔質ポリウレタン層には多数の開放孔が散在し、その一部は該非孔質ポリウレタン被膜で閉塞され、残部は閉塞されることなく、該非閉塞開放孔の数の70%以上は1~25 μ mの直径を有する。

上記人工皮革は、繊維集合体基材に多孔質ポリウレタン層を固着し、該ポリウレタン層の表面にポリウレタンと溶剤との混液を、多数散在する点状に塗布して該表面に多数の開放孔を発生させ、その上に、非孔質ポリウレタンを適用することにより製造される。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AM	アルメニア	CZ	チェッコ共和国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュージーランド
AT	オーストリア	DE	ドイツ	KR	大韓民国	PL	ポーランド
AU	オーストラリア	DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル
BB	バルバドス	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	RO	ルーマニア
BE	ベルギー	ES	スペイン	LK	スリランカ	RU	ロシア連邦
BF	ブルキナファソ	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SD	スウーデン
BG	ブルガリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BJ	ベナン	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BR	ブラジル	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BY	ベラルーシ	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
CA	カナダ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TD	チャド
CF	中央アフリカ共和国	GR	ギリシャ	ML	マリ	TG	トーゴ
CG	コンゴ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	TT	トリニダードトバゴ
CI	コートジボワール	IT	イタリア	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
CM	カメルーン	JP	日本	NE	ニジェール	US	米国
CN	中国	KE	ケニア	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン共和国
CS	チェコスロヴァキア	KG	キルギスタン	NO	ノルウェー	VN	ヴェトナム

明 細 書

銀付調人工皮革およびその製造方法ならびにその二次製品

5 技 術 分 野

本発明は、通気性、透湿性などの機能性を有し、かつ従来の欠点であった面平滑性、防汚性、耐摩耗性などが改良された銀付調人工皮革およびその製造方法、ならびに、そのような銀付調人工皮革が少くとも一部に配された靴、手袋、椅子、
10 衣服などの二次製品に関する。

背 景 技 術

従来、繊維質と高分子弾性体とからなる人工皮革は、皮革の代替物として靴アップパー材、靴副材料、衣料材料などの用途に多く使用され、現在ではこれらの用途には無くてはならない材料となっている。これらの人工皮革は、表面形態により、スエードタイプ、ヌバックタイプおよび銀付タイプに大別される。この中で、スエードタイプおよびヌバックタイプとしては、通気性および透湿性の高いものが得られるが、銀付タイプは表面が無孔の仕上用合成樹脂で構成されているため、その通気性および透湿性は満足されるものになっていないのが現状である。特に、靴アップパー材や衣料などに使用される銀付タイプ人工皮革は、着用時の「蒸れ感」が大きく、
15 市場から改善が望まれている。

これらの問題を解決するために、銀付タイプの人工皮革の
25 表面に、機械的に針で穴を開けて通気性を付与し、着用時の

「蒸れ感」を軽減しようとする試みがなされているが、満足
できる程度の通気性が付与された人工皮革では針穴の径が大
きすぎて着用時に穴の中に汚れが入り込み、外観上の欠点を
生じる、または穴が開いているにもかかわらず、十分な透湿
5 度が得られないという難点がある。

また、繊維質と高分子弾性体とから混成される基材の表面
に仕上ポリウレタンの被膜を形成させ、不連続被膜の性格を
利用した人工皮革が提案されているが、やはり穴（亀裂）の
径が大きすぎるため汚れるうえ、繊維肌が隠蔽できず平滑な
10 気品のある外観が得られない、または多孔質ポリウレタン層
が無い場合耐摩耗強度に劣るなどの欠点がある。

さらに、特開昭59-116479号公報には、繊維または
繊維と高分子重合体とからなる基体の表面に高分子重合体
溶液を塗布し、この重合体溶液を少し乾燥し、微細な凹凸表
15 面を有する離型性支持体を圧着し、乾燥し、次いで該支持体
を剥離することによって、気孔を有する銀面を形成させる方
法が提案されている。しかしながら、この方法は、銀面層が
繊維質基体上に直接形成されているため、伸長時に基体の
繊維肌が銀面上に出現しやすい、多孔質のポリウレタン層が
20 いたためクッション性が劣る、摩耗強度が劣るなどの欠点を有
する。

さらに、特開平3-79643号公報には、仕上ポリウレ
タン被膜をW/Oエマルジョンから多孔質被膜として、繊維
質基材上に形成し、通気性および透湿性を有する人工皮革を
25 製造する方法が提案されている。しかしながら、この方法は、

最表面の仕上ポリウレタン被膜が多孔質であるため、その機械的強度は無孔質ポリウレタン被膜に比べて弱く、耐摩耗性に欠陥がある。また、湿式多孔質ポリウレタン層の表面に安定的に開放孔が形成されていることが前提条件であるが、この方法は工業的には安定性に乏しい。さらに、W/Oエマルジョンの取り扱いには、ポットライフ、延展性などの面で制約条件が多く、高度な技術が要求され、現段階で工業的に実施されていない。さらに、ポリウレタン樹脂をこのW/Oエマルジョン方法で多孔膜として成型しようとする、溶剤蒸発乾燥時での収縮が大きく、一旦多孔質として形成されたものが充実化し、多孔制御には環境条件の制約が多い。このような制約を回避するために、特開平3-90684号公報にみられるように、上記のようなW/Oエマルジョンに代えて、ポリアミノ酸を主体とする樹脂のエマルジョンから多孔質層を形成する方法も提案されているが、その製造コストが高く、工業的には不利である。

さらに、特開平3-140320号公報には、ポリアミノ酸ウレタンを相分離凝固核剤の併用で多孔質仕上被膜として繊維集合体基材上に形成し、通気性を有する人工皮革を製造する方法が提案されている。しかしながら、この方法も、先に述べたように最表面の仕上ポリウレタン被膜が多孔質であるため、その機械的強度は無孔質ポリウレタン被膜に比べて弱く、耐摩耗性に欠陥があること、および湿式多孔質ポリウレタン層の表面に安定的に開放孔が形成することが困難であるなど課題点が多い。また、ポリアミノ酸ウレタンは、価格

が高く経済的な面においても不利である。

発明の開示

本発明の目的は、着用または使用された場合に、「蒸れ感」が少なく、かつ汚れにくく、平滑な気品のある面外観を有し、
5 良好な耐摩耗性を兼ね備えた銀付調の人工皮革およびその二次製品を安価に提供することにある。

本発明は、一面において、通気性のシート状繊維集合体からなる基材及び該基材の少なくとも一面に固着された、内部に
10 連通微細孔を有し、表面には開放孔が多数散在する多孔質ポリウレタン層を含む人工皮革において、

(A) 該内部に連通微細孔を有する多孔質ポリウレタン層の表面には更に非孔質のポリウレタン被膜が形成され、

(B) 該内部に連通微細孔を有する多孔質ポリウレタン層の表面に散在する多数の開放孔のうち、一部の開放孔はそれぞれ
15 該非孔質ポリウレタン被膜により閉塞され、

(C) 他方、残りの非閉塞開放孔にあっては、該非閉塞開放孔の数の70%以上の直径が $1\mu\text{m}$ ～ $25\mu\text{m}$ の範囲にあることを特徴とする銀付調人工皮革を提供する。この銀付調人工皮革においては、好ましくは、その非閉塞開放孔において、
20 非孔質のポリウレタン被膜が各開放孔の内壁に沿ってそれらの空間を実質的に閉塞することなく延在し、それにより狭搾開放孔となっている。

本発明は、他の一面において、甲皮部が上記のような銀付調人工皮革で構成されているスポーツシューズその他の靴、
25 本体部が上記のような人工皮革で構成されている手袋、座席

および背当部のいずれか一方または両方が上記のような銀付調人工皮革で構成されている椅子、および少くとも一部が上記のような銀付調人工皮革で構成されているコートその他の衣服を提供する。

- 5 本発明は、さらに他の一面において、通気性のシート状繊維集合体からなる基材の少なくとも一面に、内部に連通微細孔を有し、表面には実質的に開放孔を有しない多孔質ポリウレタン層を固着形成し、該内部に連通微細孔を有する多孔質ポリウレタン層の表面に、ポリウレタンと良溶剤、貧溶剤、
- 10 良溶剤と貧溶剤との混合溶剤または良溶剤と非溶剤との混合溶剤のいずれかとの混合液を、多数散在する点状に塗布して該表面に多数の開放孔を発生させ、次いで、該表面に仕上ポリウレタンを適用することによって非孔質のポリウレタン被膜を多孔質ポリウレタン層の全面に形成することを特徴とする銀付調人工皮革の製造方法を提供する。この製造方法において、好ましくは、上記のように非孔質ポリウレタン被膜を
- 15 多孔質ポリウレタン層の全面に形成するとともに、該開放孔の内壁面に沿っても、該開放孔を閉塞することなく、該非孔質ポリウレタン被膜を延在せしめ、それにより狭搾開放孔を
- 20 形成する。

図面の簡単な説明

図1は、内部に連通微細孔を有する多孔質ポリウレタン層および非孔質ポリウレタン被膜中に存在する非閉塞開放孔形成部の一例を示す拡大断面図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の銀付調人工皮革を構成するシート状繊維集合体としては、従来公知の天然繊維、再生繊維、合成繊維からなる織物、編物、不織布などが挙げられる。人工皮革の着用時の「蒸れ感」を軽減する目的では、裏面側からの吸汗性を持たせる意味で、吸湿性の大きい繊維からなる繊維集合体が望ましい。従って、吸湿性の大きいレーヨン繊維などが使用に適している。しかしながら、シート状集合体の物理的強度を考慮すると、例えば、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル繊維またはポリアミド繊維、またはポリエステル繊維とポリアミド繊維との混合物などの物理的強度の大きい繊維が好ましい。また、これらの強度の大きい繊維とレーヨン繊維とを併用することも好ましい。繊維集合体の形態としては不織布が好ましい。

本発明で用いる基材は、シート状繊維集合体単独またはシート状繊維集合体と高分子弾性体とから構成される。高分子弾性体としては、従来公知の皮革代替物として使用されている高分子弾性体、例えば、ポリウレタン、ポリウレア、ポリウレタンポリウレア、スチレン-ブタジエンゴム、アクリルニトリル-ブタジエンゴムなどが挙げられる。これらは、好ましくは、水系エマルジョンまたは溶剤溶液として前記シート状繊維集合体に含浸したのち、凝固されて繊維集合体と高分子弾性体とからなる基材とされる。

上記基材の厚さは、 $0.2 \sim 0.6 \text{ g/cm}^3$ の嵩性において、 $0.3 \text{ mm} \sim 2.0 \text{ mm}$ の範囲であることが好ましい。

上記シート状繊維集合体またはシート状繊維集合体と高分子弾性体とからなる基材の少くとも一面には内部に微細孔を有する多孔質ポリウレタン層が形成される。この層を形成するポリウレタンとしては、従来公知のポリウレタンはすべて適用することができ、また、その形成方法としては従来公知の形成方法のいずれも適用できる。例えば、ポリウレタンの有機溶剤溶液をシート状繊維集合体または繊維質と高分子弾性体とからなる基材の片面にコーティングしたのち、ポリウレタンの非溶剤でかつポリウレタンを溶解している有機溶剤と混和性のある凝固浴中で凝固させる方法、あるいはポリウレタンの有機溶剤溶液または分散液に水を微分散させたW/Oタイプのエマルジョンをシート状繊維集合体またはシート状繊維集合体と高分子弾性体とからなる基材の片面にコーティングしたのち、有機溶剤を選択的に蒸発させてポリウレタンを凝固させる方法などがある。

上記内部微細孔を有する多孔質ポリウレタン層の厚さは、耐摩耗性、面平滑性、クッション性、ボリューム感を得るために、0.03mm～0.6mmが好ましく、0.1mm～0.2mmがより好ましい。厚さが0.03mmに満たない場合には、繊維集合体の生地目が表面に現れ表面のスムーズ感が得られにくいので好ましくない。一方、厚さが0.6mmを超えると、ゴムライクな人工皮革になること、生産性が低下することなどの点で好ましくない。

通気性のよい人工皮革を得るため、内部に連通微細孔を有する多孔質ポリウレタン層は、連続多孔質でなければならな

い。すなわち、連通多孔質ポリウレタン層は、繊維集合体または繊維集合体と高分子弾性体とからなる基材側の面から露出表面にかけて連通孔によって通気性が確保されている必要がある。前記の従来技術のいずれの方法においても、多孔質

5 ポリウレタン層の最表面が緻密になるため、微かな通気性は得られても仕上ポリウレタン被膜を形成する際にその溶剤により開放孔が溶解されて閉ざされるか、仕上ポリウレタンにより隠蔽されて通気性は失われてしまう。多孔質ポリウレタン層を成形する際に多孔調整剤（凝固調整剤）を併用して表面の開放孔の径を大きくする方法もあるが、ほとんどの場合、

10 仕上ポリウレタン被膜を形成する際に前記と同じ理由で通気性は失われてしまう。

本発明の人工皮革を製造する方法の要点は、最終的に通気性が失われない適度の径を有する開放孔が形成されるように、仕上ポリウレタン被膜を形成する際に、仕上ポリウレタンの適用に先立って、適度の径を有する開放孔を多孔質ポリウレタン層の表面に出現させることにある。

15

確実に多孔質ポリウレタン層の表面に開放孔を出現させるには、多孔質ポリウレタン層の表面に、ポリウレタンと、その良溶剤、貧溶剤、良溶剤と貧溶剤の混合溶剤、または良溶剤と非溶剤の混合溶剤のいずれかとの混合液を、多数散在せる点状に塗布する。

20

ここで、ポリウレタンの良溶剤とは、実際に使用するポリウレタンを溶解し得る溶剤を意味し、例えば、芳香族系の有機ジイソシアネートから合成されたポリウレタンであればジ

25

メチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの極性溶剤が挙げられる。また、ポリウレタンの貧溶剤とは、同じく実際に使用するポリウレタンを溶解はしないが膨潤はさせ得る溶剤であり、例えば、メチルエチルケトンなどのケトン類、
5 イソプロピルアルコールなどのアルコール類、トルエンなどの芳香族系溶剤が挙げられる。さらに、ポリウレタンの非溶剤とは、同じく実際に使用されるポリウレタンを溶解、膨潤をさせないものであり、例えば水などが代表的である。

10 これらの溶剤を選択することにより、実際に使用されるポリウレタンに対する溶解性を調整することができ、適度な開放孔を発現させることができる。この場合、溶解性が強すぎる溶剤を使用すると、一旦は開放孔が発現するが、その強すぎる溶解性のため溶剤の蒸発乾燥の過程で再び開放孔が閉ざ
15 されてしまう。一方、逆に溶解性が弱すぎる溶剤を使用すると、開放孔は発現しない。

適正に選択された溶剤を多孔質ポリウレタン層の表面に多数散在する点状に塗布する手段としては、グラビアメッシュロールを用いればよい。この場合、グラビアメッシュロールのメッシュの大きさが、形成される開放孔の径の大きさに大きく影響を及ぼす。すなわち、メッシュの細かいロールを用
20 いれば相対的に小さい径の開放孔が得られるし、メッシュの粗いロールを用いれば相対的に大きい径の開放孔が得られる。メッシュの大きさは概して70～200メッシュの範囲である
25 ことが好ましい。また、塗布圧も、形成される開放孔の径

の大きさに影響を及ぼす。すなわち、塗布圧が大きければ、得られる開放孔は径が大きく、塗布圧が小さければ、得られる開放孔は径が小さくなる。一般に、グラビアメッシュロールの塗布圧は $0.1 \sim 10 \text{ kg/cm}^2$ の範囲であることが好ましい。以上のように、適正な溶剤の選択、グラビアメッシュロールの選択、塗布圧の適正化により、連通多孔質ポリウレタン層の表面に好ましくは $5 \mu\text{m} \sim 40 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $10 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$ の開放孔を発現させる。

連通多孔質ポリウレタン層の表面に $5 \mu\text{m} \sim 40 \mu\text{m}$ の開放孔を発現させたのち、その表面に仕上ポリウレタンを適用することによって仕上ポリウレタンの被膜が連通多孔質ポリウレタン層の全表面に形成される。連通多孔質ポリウレタン層の表面に発現された開放孔の一部は仕上ポリウレタン被膜によって閉塞されるが、残部は閉塞されないで開放孔の状態を維持する。この非閉塞開放孔の70%以上は $1 \mu\text{m} \sim 25 \mu\text{m}$ の直径を有することが重要である。非閉塞開放孔のうち、その直径が $1 \mu\text{m}$ 未満であるものの割合が大きくなると通気性および透湿性が小さすぎて、蒸れ感が大きくなる。また、直径が $25 \mu\text{m}$ を超えるものの割合が大きくなると開放孔に汚れが入り易く、平滑な気品のある面外観が得難い。

上記の非閉塞開放孔において、非孔質のポリウレタン被膜が各開放孔の内壁に沿ってその空間を実質的に閉塞することなく延在し、それによって狭搾開放孔が形成されていることが好ましい。添付図1は、そのような狭搾開放孔が形成されている状態を示している。すなわち、内部に連通微細孔2を

有する多孔質ポリウレタン層 1 (厚さ d_2) の表面には直径 l_1 を有する開放孔 3 が形成され、さらに多孔質ポリウレタン層 1 の上に形成された非孔質ポリウレタン被膜 4 (厚さ d_3) は開放孔 3 の孔壁の肩部から内壁に沿って、開放孔 3 の空間を
5 実質的に閉塞することなく内部へ向って若干の長さに亘って延在しており、それによって直径 l_2 を有する狭搾開放孔が形成されている。

このような狭搾開放孔が形成されていると、防汚性、表面平滑性が向上するばかりでなく、耐摩耗性、耐久性が著しく
10 向上する。このような狭搾開放孔は、ポリウレタンの溶液を塗布する際、溶液の調製に用いる溶剤の種類および溶液の粘度を適当に選定すればよい。

非孔質ポリウレタン被膜を形成するポリウレタン溶液の粘度は、孔壁への塗布量、連通多孔質ポリウレタン層への塗布
15 深さに重要な影響を与えることになるが、一般的なグラビア塗布塗料の粘度である 80 センチポイズ～200 センチポイズ、好ましくは 10 センチポイズ～140 センチポイズで十分に上記の狭搾開放孔を形成することができる。

上記のように、非孔質ポリウレタン被膜を形成させる塗料
20 に使用される有機溶剤の種類が、最終的に形成される開放孔の孔径に大きな影響を及ぼす。すなわち、連通多孔質層を形成するポリウレタンに対して溶解性が大きいと、連通多孔質ポリウレタン層の表面にあらかじめ形成されていた開放孔の孔壁を溶解して孔径を小さくしてしまうからである。溶解性が小さい程、連通多孔質ポリウレタン層の表面に発現させた
25

開放孔の径を維持できることとなる。しかし、連通多孔質ポリウレタン層と仕上非孔質ポリウレタン被膜との接着性を大きくするには、ある程度の溶解性を有する有機溶剤を使用した塗料であることも必要である。従って、塗料として使用する有機溶剤は、連通多孔質ポリウレタン層を形成するポリウレタンに対し溶解性の大きいものと小さいものとの混合溶剤を使用することが好ましい。以上の説明のように、表面に70%以上の直径が $1\ \mu\text{m}$ ～ $25\ \mu\text{m}$ の範囲にある開放孔を有する銀付調人工皮革を得るには、仕上非孔質ポリウレタン被膜が形成された後ではやや孔径が小さくなるので、仕上ポリウレタン被膜を形成させる前の連通多孔質ポリウレタン層の表面の開放孔の径は $5\ \mu\text{m}$ ～ $40\ \mu\text{m}$ の範囲が適正ということになる。

仕上ポリウレタン溶液の塗布方法としては従来の塗布方法が採用できるが、グラビア塗布機、ドクターナイフコーターなどを用いる方法が好ましい。塗布量としては、従来の人工皮革の仕上被膜の範囲、すなわち固形分として $3\ \text{g}/\text{m}^2$ ～ $20\ \text{g}/\text{m}^2$ 、好ましくは $5\ \text{g}/\text{m}^2$ ～ $10\ \text{g}/\text{m}^2$ である。仕上非孔質ポリウレタン被膜の膜厚は 0.001 ～ $0.02\ \text{mm}$ の範囲が好ましい。

なお、基材の厚さ(d_1)、内部に連通微細孔を有する多孔質ポリウレタン層の厚さ(d_2)および非孔質ポリウレタン層の厚さ(d_3)は、折り曲げなどによって代表される風合と加工性とのバランスを保つため、次の関係(1)および(2)を満足することが好ましい。

$$2.0 > \frac{d_1}{d_2} > 1.0 \quad (1)$$

$$4.0 > \frac{d_2}{d_3} > 1.0 \quad (2)$$

5 仕上非孔質ポリウレタン被膜には、人工皮革の用途に応じ
て種々の機能を有する補助剤を混入することができる。例え
ば、顔料、染料などにより着色し衣装性を高めることができ
る。また、本発明の開放孔を有する銀付調人工皮革は、表面
から裏面に渡る連通孔を有し、通気性があるため、靴アッパ
10 ー材や衣料などに加工使用された場合、雨などの水が浸入す
る恐れがあるので仕上ポリウレタン被膜に撥水剤を添加し、
撥水性を付与することが重要である。恒久的な撥水性を付与
するには、仕上ポリウレタン被膜として、フッ素変性ポリウ
レタンを用いることによって達成できる。ここで、撥水剤と
15 しては、ポリウレタンとの相溶性に優れたウレタン変性フッ
素系撥水剤〔大日本インキ化学工業（株）製、クリスボンア
シスターFX-3〕などが挙げられる。また、フッ素変性ポ
リウレタンとしては、大日精化工業（株）製のレザロイドF
F4110、同FF4115などが挙げられる。また、撥水
20 剤としてはシリコーン変性ポリウレタンを用いることもでき
る。そのほか、酸化防止剤、防黴剤、紫外線吸収剤などを仕
上ポリウレタン被膜に添加することによって特徴づけること
ができる。

25 なお、本発明の銀付調人工皮革は、通気性を有し、NO_x
ガスなども通過しやすい構造となっているため、ポリウレタ

ンの変色が懸念される。特に、連通多孔質ポリウレタンを構成するポリウレタンは、一般的には芳香族系ジイソシアネートから合成されたポリウレタンが使用されるケースが多い。従って、仕上ポリウレタン被膜に用いるポリウレタンは変色の少ないポリウレタン、例えば、1,6-ヘキサンジイソシアネートなどの脂肪族系ジイソシアネートから合成されたポリウレタン、あるいはイソホロンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)などの脂環族系ジイソシアネートから合成されたポリウレタンが好ましい。本発明の好ましい態様においては、仕上ポリウレタン被膜を構成するポリウレタンが、連通多孔質ポリウレタン層の形成する開放孔の孔壁を深めに覆うため、変色防止にはより効果的に作用することとなる。

本発明の人工皮革では、表面の衣装効果を高めるため、通常、人工皮革の製造において行われているようにエンボスロールにより各種柄を施すことができる。エンボスを施す工程としては、開放孔発現処理の前、後、仕上ポリウレタン被膜の形成後、あるいは途中でも可能である。しかしながら、熱エンボス法で行う場合は、開放孔が熱により溶融して小さくなることがあるので注意しなければならない。また、開放孔発現処理前に行うと、連通多孔質ポリウレタン層の表面の緻密な部分の密度がさらに高まり、開放孔発現処理が困難になる場合があるので注意しなければならない。

以上のような方法で、表面に少なくとも70%が1 μ m~25 μ mの直径の開放孔を有する銀付調人工皮革が製造される。

開放孔の径が小さ過ぎると空気が通過するには抵抗が大きくなり本発明の目的とする通気度および透湿性が得られにくく好ましくない。一方、開放孔の孔径が25 μm を超えるものの割合が大きくなると、靴アッパー材、靴内装材、衣料などの加工製品として着用された場合に汚れやすく、また、汚れが開放孔の中に入り込み洗濯によっても汚れを落とすことが困難となり好ましくない。汚れの原因になる粒子は一般的に約30 μm 以上の径である。

本発明の銀付調人工皮革の表面に形成される開放孔の数は、好ましくは1 cm^2 当たり100個～3,000個、より好ましくは1 cm^2 当り500個～3,000個である。通気度は開放孔の径の大きさと数によって決定されるため、径が小さければ数を多くし、開放孔の径が大きければ数は少なくてもよい。しかしながら、透湿度は開放孔の数によるところが大きいため、開放孔の数は1 cm^2 当たり100個以上が一般に必要である。開放孔の数が過少であると所望の透湿度を得ることは困難となる。

しかしながら、開放孔の数が多過ぎると、防汚性、耐摩耗性などの面で問題となる。開放孔の数の上限の目安としては、開放孔が形成する開口部の面積が全体面積の好ましくは1%以下、さらに好ましくは0.1%～0.3%である。1%を超えると開放孔の大きさ、数にかかわらず耐摩耗性および防汚性が極端に低下してくるので好ましくない。

本発明の銀付調人工皮革は、通気度が好ましくは0.5リットル/ $\text{cm}^2 \cdot \text{hr}$ ～35リットル/ $\text{cm}^2 \cdot \text{hr}$ 、より好ましくは

2 リットル/cm²・hr～9 リットル/cm²・hrであり、透湿度が好ましくは2.0 mg/cm²・hr～3.0 mg/cm²・hr、より好ましくは8 mg/cm²・hr～14 mg/cm²・hrである。通気度および透湿度が低過ぎると靴材料、衣料などに使用された際に、従来の人工皮革に比べて差異がなく、蒸れを感じる。

5 本発明の銀付調人工皮革を構成するシート状繊維集合体またはシート状繊維集合体と高分子弾性体とからなる基材の構造によっては、上記の通気度および透湿度を満たさないことも考えられる。例えば、基材の裏面に高分子弾性体の充実膜が

10 形成されていると通気性、透湿性の妨げとなる。従って、このような充実膜の形成は避けるべきである。

以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明する。なお、実施例中に「部」および「%」とあるのは、いずれも重量基準であり、また、各特性値は下記の方法により測定した。

15 (1) 開放孔の孔径、孔の数および開口部の面積比率

走査電子顕微鏡〔旭化成工業（株）製、高精密画像解析ファイルシステムIP-1000〕の画像より計測した。

(2) 通気度

20 JIS P 8117の方法に準じて、ガーレのデンソメータを使用して測定した50 ccの空気が通過するのに要した時間から計算により「リットル/cm²・hr」の単位に換算した値である。

(3) 透湿度

25 JIS K 6549の方法に準じて測定を行った値で「mg/cm²・hr」で表わす。

(4) 防汚性

タバコの灰（マイルドセブン）を乳鉢ですりつぶしたものを、人工皮革サンプル上に、直径 36 mm の大きさの円を画くように中指で右回転で 25 回、左回転で 25 回こすりつけた後、脱脂綿で拭き取った。サンプル上の汚れを、5 級を汚れなしとして、1～5 級で表わす。

実施例 1

多孔質ポリウレタン層を有する基体 - 1 の作成

重量 330 g/m²、厚さ 1.0 mm のポリエステル繊維からなる不織布に 13% 濃度のポリエステル系ポリウレタン（P, P' - ジフェニルメタンジイソシアネートより合成されたもの） - ジメチルホルムアミド溶液を含浸させた含浸基布の片面に 18% 濃度のポリウレタン（上記含浸用ポリウレタンと同じもの） - ジメチルホルムアミド溶液を 650 g/m² の目付でコーティングした後、水浸凝固、水洗、乾燥して多孔質ポリウレタン層を有する基体 - 1 を作成した。得られた基体は繊維質層の厚さが 1.0 mm、多孔質ポリウレタン層の厚さが 280 μm で構成されていた。

開放孔発現処理

基体 - 1 の多孔質ポリウレタン層の表面に、メチルエチルケトン 40% およびジメチルホルムアミド 60% の混合液をグラビア塗布機（110 メッシュのロール使用）で 4 kg/cm² の圧で塗布して乾燥した。得られた基体 - 1 の多孔質ポリウレタン層表面を走査電子顕微鏡で観察したところ、約 30 μm の開放孔が無数に形成されていた。

仕上ポリウレタン被膜の形成

下記の組成で作成した塗料-1を前記の開放孔発現処理した基体の多孔質ポリウレタン層表面にグラビア塗布機(110メッシュのロール使用)で塗布、乾燥を3回繰り返し、次に加熱エンボスロールで毛穴調に柄付けし、さらにその表面に下記組成の塗料-2をグラビア塗布機(110メッシュのロール使用)で塗布、乾燥し、人工皮革-1を得た。

(塗料-1)

10	クリスボンNY320(大日本インキ化学工業(株)製)	100部
	ハウラックA5303(大日本インキ化学工業(株)製)	30部
	ハウラックA1008 マット (大日本インキ化学工業(株)製)	30部
	イソプロピルアルコール	50部
	メチルエチルケトン	40部
15	ジメチルホルムアミド	10部

(塗料-2)

	ハウラックA3454(大日本インキ化学工業(株)製)	100部
	ハウラックA1008 マット (大日本インキ化学工業(株)製)	20部
20	イソプロピルアルコール	50部
	メチルエチルケトン	40部
	ジメチルホルムアミド	10部

得られた人工皮革-1は表面が白色であり、表面には約13 μm の径の開放孔が、孔壁は塗料-1と塗料-2で覆われる状態で約1700個/cm²存在し、その開放部の面積は全体

面積の0.23%に相当するものであった。その通気度、透湿度は共に従来の銀付調人工皮革と比較して優れたものであり、且つ汚れにくいものであった。得られた人工皮革-1の特性値を表1に示す。

5 実施例2

多孔質ポリウレタン層を有する基体-2の作成

10 ポリエステルと6-ナイロンが交互に隣接する分割可能な繊維を分割してなる繊維75%とレーヨン繊維25%との混合繊維からなる不織布(重量300g/m²、厚さ1.3mm)に13%濃度のポリエステル/ポリエーテル系ポリウレタン(P,P'-ジフェニルメタンジイソシアネートより合成されたもの)-ジメチルホルムアミド溶液を含浸させた含浸基布の片面に20%濃度のポリウレタン(上記含浸用ポリウレタンと同じもの)-ジメチルホルムアミド溶液を400g/m²の目付でコーティングした後、水浸凝固、水洗、乾燥して多
15 孔質ポリウレタン層を有する基体-2を作成した。得られた基体は繊維質層の厚さが1.3mm、多孔質ポリウレタン層の厚さが210μmで構成されていた。

開放孔発現処理

20 基体-2の多孔質ポリウレタン層の表面に、メチルエチルケトン30%およびジメチルホルムアミド70%の混合液をグラビア塗布機(110メッシュのロール使用)で3kg/cm²の圧で塗布して乾燥した。得られた基体-2の多孔質ポリウレタン層表面を走査電子顕微鏡で観察したところ、約25μm
25 の開放孔が無数に形成されていた。

仕上ポリウレタン被膜の形成

下記の組成で作成した塗料-3を前記の開放孔発現処理した基体の多孔質ポリウレタン層表面にグラビア塗布機(110メッシュのロール使用)で塗布、乾燥を2回繰り返し、次に

5 その表面に下記組成の塗料-4をグラビア塗布機(110メッシュのロール使用)で塗布、乾燥を2回繰り返し、さらに加熱エンボスロールで血筋調に柄付けし、人工皮革-2を得た。

(塗料-3)

10	クリスボンNY320(大日本インキ化学工業(株)製)	100部
	ハウラックA5303(大日本インキ化学工業(株)製)	30部
	ハウラックA1008 マット(大日本インキ化学工業(株)製)	30部
15	クリスボンアシスターFX3(撥水剤)(大日本インキ化学工業(株)製)	2部
	イソプロピルアルコール	50部
	メチルエチルケトン	40部
	ジメチルホルムアミド	10部

(塗料-4)

20	ハウラックA3454(大日本インキ化学工業(株)製)	100部
	ハウラックA1008 マット(大日本インキ化学工業(株)製)	20部
	クリスボンアシスターFX3(撥水剤)(大日本インキ化学工業(株)製)	2部
25	イソプロピルアルコール	50部

メチルエチルケトン	40部
ジメチルホルムアミド	10部

得られた人工皮革-2は表面が白色であり、表面には約10
 5 μm の径の開放孔が、孔壁は塗料-3と塗料-4で覆われる
 状態で約2,200個/cm²存在し、その開放部の面積は全
 体面積の0.17%に相当するものであった。その通気度、透
 湿度は共に従来の銀付調人工皮革と比較して優れたものであ
 り、且つ汚れにくく撥水性の大きいものであった。得られた
 人工皮革-2の特性値を表1に示す。

10 実施例3

開放孔発現処理

実施例2において作成した開放孔発現処理前の基体-2の
 多孔質ポリウレタン層表面に、メチルエチルケトン30%お
 よびジメチルホルムアミド70%の混合液をグラビア塗布機
 15 (200メッシュのロール使用)で5kg/cm²の圧で塗布し
 て乾燥した。得られた基体-3の多孔質ポリウレタン層表面
 を走査電子顕微鏡で観察したところ、約15 μm の開放孔が
 無数に形成されていた。

仕上ポリウレタン被膜の形成

20 実施例2で作成した塗料-3を前記の開放孔発現処理した
 基体の多孔質ポリウレタン層表面にグラビア塗布機(200
 メッシュのロール使用)で塗布、乾燥を3回繰り返し、次に
 その表面に下記組成の塗料-5をグラビア塗布機(200メ
 ッシュのロール使用)で塗布、乾燥を2回繰り返し、さらに
 25 加熱エンボスロールで血筋調に柄付けし、人工皮革-3を得

た。

(塗料-5)

レザロイドLU4180SF (大日精化工業(株)製) 100部
(フッ素変性ポリウレタン)

5 クリスボンアシスターFX3(撥水剤) (大日本インキ化学工業(株)製) 2部

得られた人工皮革-3は表面が白色であり、表面には約7
μmの径の開放孔が、孔壁は塗料-3と塗料-5で覆われる
状態で約3,100個/cm²存在し、その開放部の面積は全
10 体面積の0.12%に相当するものであった。その通気度、透
湿度は共に従来の銀付調人工皮革と比較して優れたもので
あり、且つ汚れにくく撥水性の大きいものであった。得られた
人工皮革-3の特性値を表1に示す。

実施例4

15 実施例2で作成した開放孔発現処理済みの基体-2の多孔
質ポリウレタン層表面に下記の組成で作成した塗料-6をグ
ラビア塗布機(110メッシュのロール使用)で塗布、乾燥
を2回繰り返す、次にその表面に実施例2で作成した塗料-
4をグラビア塗布機(110メッシュのロール使用)で塗布、
20 乾燥を2回繰り返す、さらに加熱エンボスロールで血筋調に
柄付けし、人工皮革-4を得た。

(塗料-6)

クリスボンNY320(大日本インキ化学工業(株)製) 100部

ハウラックA5303 (大日本インキ化学工業(株)製) 30部

25 ハウラックA1361 (大日本インキ化学工業(株)製) 2部

	ハウラックA1008 マット (大日本インキ化学工業(株)製)	30部
	クリスボンアシスターFX3(撥水剤) (大日本インキ化学工業(株)製)	2部
5	イソプロピルアルコール	50部
	メチルエチルケトン	40部
	ジメチルホルムアミド	10部

得られた人工皮革-4は、多孔質ポリウレタン層が白色にもかかわらず均一なグレー色であり、表面には実施例2で得られた人工皮革-2とまったく同じ状態で開放孔が形成され、その特性値も人工皮革-2と同程度であった。得られた人工皮革-4の特性値を表1に示す。

比較例1

実施例1で作成した基体-1 (開放孔発現処理なしのもの) の多孔質ポリウレタン層表面に、実施例1で作成した塗料-1をグラビア塗布機(110メッシュのロール使用)で塗布、乾燥を3回繰り返す、次に加熱エンボスロールで毛穴調に柄付けし、さらにその表面に実施例1で作成した塗料-2をグラビア塗布機(110メッシュのロール使用)で塗布、乾燥し、人工皮革-5を得た。得られた人工皮革は表面が白であり、一見、実施例1で得られた人工皮革-1同じものであるが、走査電子顕微鏡が観察したところ、開放孔は見当たらず通気性の全く無いものであり、透湿度も従来の人工皮革と同程度のものであった。得られた人工皮革-5の特性値を表1に示す。

比較例 2

比較例 1 で作成した人工皮革 - 5 の表面を機械的に針で処理し 1 cm^2 当たり 9 個の穴を設けた。表面の開放孔の径は $150 \mu\text{m}$ であり、通気性は有するものの、透湿性は従来的人工皮革と同程度のものであった。実際に靴に成型して着用したところ、汚れ易く、洗濯をしても汚れが開放孔に入り込んでいるため汚れはほとんど落ちなかった。この針穴を設けた人工皮革 - 6 の特性値を表 1 に示す。

比較例 3

目付 330 g/m^2 、厚さ 1.0 mm のポリエステル繊維からなる不織布を用い、実施例 1 と同様の操作で得られた含浸基体の片面に、実施例 1 と同じポリウレタン-ジメチルホルムアミド溶液を 90 g/m^2 の目付でコーティングしたのち、水浸凝固、水洗、乾燥して基体 - 3 を作成した。得られた基体は、繊維質層の厚さが 1.0 mm 、多孔質ポリウレタン層の厚さが $38 \mu\text{m}$ で構成されていた。基体 - 3 の表面に、実施例 1 と同様の操作で開放孔発現処理、仕上ポリウレタン被膜の形成、および柄付けを施し、人工皮革 - 7 を得た。

得られた人工皮革 - 7 の表面には、人工皮革 - 1 の表面と同程度の径の開放孔が約同数存在し、通気度、透湿度も人工皮革 - 1 と同程度であったが、表面の平滑感がなく、毛羽立ちによる凸部が目立ち、なお伸長した場合には、不織布の繊維質肌は目立つものであり、商品価値を損なうものであった。人工皮革 - 7 の特性値を表 1 に示す。

比較例 4

実施例 1 で作成した基体 - 1 (開放孔発現処理なしのもの) の多孔質ポリウレタン層表面に、メチルエチルケトン 30%、ジメチルホルムアミド 70% の混合液を、グラビア塗布機
5 (70メッシュのロールを使用) を用い、 4 kg/cm^2 の圧力で塗布乾燥した。得られた基体 - 1 の多孔質ポリウレタン層表面を走査電子顕微鏡で観察したところ、約 $45 \mu\text{m}$ の開放孔が無数に形成されていた。この開放孔発現処理を施した基体 - 1 の表面に、実施例 1 と同様の操作で仕上ポリウレタン
10 被膜の形成、および柄付けを施し、人工皮革 - 8 を得た。得られた人工皮革 - 8 の表面には、約 $40 \mu\text{m}$ の径の開放孔が約 850 個存在し、その開放部の面積は全面積の 1.07% に相当するものであった。その通気度、透湿度は、ともに表
15 示すように、従来の人工皮革に比較して優れたものであったが、汚れが付着し易く、実際に靴に成型して着用したところ、汚れやすく、洗濯をしても汚れが開放孔に入り込んでいたため、汚れは完全に落ちなかった。また、摩耗されやすく、開放孔の径が大きくなり、着用時間とともに汚れが激しくな
20 った。

実施例 5

実施例 1 で作成した基体 - 1 (開放孔発現処理なしのもの) の多孔質ポリウレタン層表面に、メチルエチルケトン 50%、ジメチルホルムアミド 50% の混合液を、グラビア塗布機
25 (200メッシュのロールで、かつメッシュ部が 60% のものを使用) を用い、 4 kg/cm^2 の圧力で塗布乾燥した。得ら

れた基体-1の表面を走査電子顕微鏡で観察したところ、約
15 μm の開放孔が無数に形成されていた。この開放孔発現
処理を施した基体-1の表面に、実施例1と同様の操作で仕
上ポリウレタン被膜の形成、および柄付けを施し、人工皮革
5 -9を得た。得られた人工皮革-9の表面には、約6 μm の
径の開放孔が約630個存在し、その開放部の面積は全面積
の0.02%に相当するものであった。その通気度、透湿度は、
ともに表1に示すように、従来の人工皮革に比較して優れた
ものであった。

10 比較例5

実施例1で作成した基体-1（開放孔発現処理なしのもの）
の多孔質ポリウレタン層表面に、メチルエチルケトン70%、
ジメチルホルムアミド30%の混合液を、グラビア塗布機
（200メッシュのロールで、かつメッシュ部が60%のも
15 のを使用）を用い、 2 kg/cm^2 の圧力で塗布乾燥した。得ら
れた基体-1の表面を走査電子顕微鏡で観察したところ、約
9 μm の開放孔が散々と形成されていた。この開放孔発現処
理を施した基体-1の表面に、実施例1と同様の操作で仕上
ポリウレタン被膜の形成、および柄付けを施し、人工皮革-
20 10を得た。得られた人工皮革-10の表面には、約3 μm
の径の開放孔が約150個存在し、その開放部の面積は全面
積の0.001%に相当するものであった。その通気度、透湿
度は、ともに表1に示すように、 $0.1\text{ リットル/cm}^2 \cdot \text{hr}$ 、
 $3.7\text{ mg/cm}^2 \cdot \text{hr}$ であった。この人工皮革10を靴に成型し
25 て着用したところ、「蒸れ感」を感じ、従来の人工皮革との

差異は感じられなかった。

実施例 6

靴の成型および着用テスト

上記各実施例および比較例で作成した人工皮革を甲革として
5 テニスシューズのデザインで製靴し、シューズを得た。

上記シューズのうち、実施例 1 の人工皮革 - 1 で作成した
シューズ - 1、および実施例 2 の人工皮革 - 2 で作成したシ
ューズ - 2 および比較例 1 の人工皮革 - 5 で作成したシュー
ズ - 5 および比較例 2 の人工皮革 - 6 で作成したシューズ -
10 6 をそれぞれ右足、左足に同時に着用し、3 km の距離をジョ
ギングして 10 分後の装着したままのシューズ内の温度、湿
度を測定した。このテストを 10 人で実施し、その平均値で
比較したところ、実施例 1 および実施例 2 のシューズのシ
ューズ内温度、湿度は、比較例 1 および比較例 2 のシューズ
15 のそれに対し、各々 1 °C、5 ~ 7 % R H 低く、着用者もそ
の蒸れ感の差を充分感じる事ができた。この試験の結果を
表 2 に示す。

表 1

	実 施 例					比 較 例				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
多孔質ポリウレタン層の厚さ (μm)	280	210	210	210	280	280	280	38	280	280
表面開放孔の径 (μm)	13	10	7	10	6	-	150	14	45	3
表面開放孔の 1 cm^2 当たりの数 (個)	1,700	2,200	3,100	2,200	630	-	9	1,700	850	150
開口部の表面比率 (%)	0.23	0.17	0.12	0.17	0.02	-	0.16	0.26	1.07	0.01
通 気 度 (リットル/ $\text{cm}^2 \cdot \text{hr}$)	4.1	3.5	3.3	3.5	0.9	0	2.6	4.2	4.0	0.1
透 湿 度 ($\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{hr}$)	10.7	11.2	11.6	11.1	6.7	2.3	2.4	10.5	7.5	3.7
防 汚 テ ス ト (級)	5	5	5	5	5	5	1	5	3	5

表 2

		シューズ-1	シューズ-2	シューズ-5	シューズ-6
直後	温度	33.3	33.3	33.4	33.4
	湿度	60	60	62	61
5分後	温度	34.0	33.9	34.4	34.5
	湿度	64	65	67	67
10分後	温度	33.5	33.4	34.5	34.4
	湿度	70	70	75	77
15分後	温度	33.0	32.9	33.8	33.9
	湿度	72	71	78	80
20分後	温度	32.6	32.4	33.7	33.8
	湿度	73	72	79	81

温度 ; °C

湿度 ; RH%

産業上の利用可能性

本発明の銀付調人工皮革は、良好な通気性および透湿性を有し且つ平滑な外観および防汚性を有する。特に、表面に狭
5 搾開放孔が形成された好ましい銀付調人工皮革は、これらの
特性に加えて優れた耐摩耗性および耐久性を有する。

従って、本発明の銀付調人工皮革は、靴、特にスポーツシ
ューズの甲革部、手袋、椅子の座部および／または背当部、
コートその他の衣服などとして有用である。

請 求 の 範 囲

1. 通気性のシート状繊維集合体からなる基材及び該基材の少なくとも一面に固着された、内部に連通微細孔を有し、
5 表面には開放孔が多数散在する多孔質ポリウレタン層を含む人工皮革において、
- (A) 該内部に連通微細孔を有する多孔質ポリウレタン層の表面には更に非孔質のポリウレタン被膜が形成され、
- (B) 該内部に連通微細孔を有する多孔質ポリウレタン層の
10 表面に散在する多数の開放孔のうち、一部の開放孔はそれぞれ該非孔質ポリウレタン被膜により閉塞され、
- (C) 他方、残りの非閉塞開放孔にあっては、該非閉塞開放孔の数の70%以上の直径が $1\mu\text{m} \sim 25\mu\text{m}$ の範囲にあることを特徴とする銀付調人工皮革。
- 15 2. 該非閉塞開放孔においては、非孔質のポリウレタン被膜が各開放孔の内壁に沿ってそれらの空間を実質的に閉塞することなく延在し、それにより狭窄開放孔となっている請求の範囲第1項記載の銀付調人工皮革。
3. 該非閉塞開放孔が cm^2 当たり100個 \sim 3000個存在する請求の範囲第1項または第2項記載の銀付調人工皮革。
20
4. 該基材の厚さが、 $0.2 \sim 0.6\text{ g/cm}^3$ の嵩性において、 $0.3\text{ mm} \sim 2.0\text{ mm}$ の範囲である請求の範囲第1項 \sim 第3項のいずれかに記載の銀付調人工皮革。
5. 該連通微細孔を有する多孔質ポリウレタン層の厚さが、
25 $0.03\text{ mm} \sim 0.6\text{ mm}$ の範囲にある請求の範囲第1項 \sim 第4項のい

ずれかに記載の銀付調人工皮革。

6. 該非孔質ポリウレタン被膜の厚さが、0.001mm～0.02mmの範囲にある請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の銀付調人工皮革。

5 7. 該基材の厚さ(d1)、該連通微細孔を有する多孔質ポリウレタン層の厚さ(d2)および該非孔質ポリウレタン被膜の厚さ(d3)が、以下の関係(1)および(2)を満足する請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載の銀付調人工皮革。

$$10 \quad 2.0 > \frac{d_1}{d_2} > 1.0 \quad (1)$$

$$15 \quad 4.0 > \frac{d_2}{d_3} > 1.0 \quad (2)$$

20 8. 該通気性シート状繊維集合体がポリエステル不織布、ナイロン不織布またはポリエステルとナイロンとの混合不織布である請求の範囲第1項～第7項のいずれかに記載の銀付調人工皮革。

9. 該非孔質ポリウレタン被膜が撥水性被膜である請求の範囲第1項～第8項のいずれかに記載の銀付調人工皮革。

10. 該撥水性被膜がフッ素変性ポリウレタンで構成されている請求の範囲第9項記載の銀付調人工皮革。

25 11. 該撥水性被膜がシリコーン変性ポリウレタンで構成されている請求の範囲第9項記載の銀付調人工皮革。

12. 通気度が0.5リットル/cm²・hr～35リットル/cm²・hrの範囲にある請求の範囲第1項～第11項のいずれかに

記載の銀付調人工皮革。

13. 透湿度が $2.0 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{hr} \sim 30 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{hr}$ の範囲にある請求の範囲第1項～第12項のいずれかに記載の銀付調人工皮革。

5 14. 該非孔質のポリウレタン被膜の表面にエンボス加工が施されている請求の範囲第1項～第13項のいずれかに記載の銀付調人工皮革。

15 15. 甲皮部が、請求の範囲第1項～第14項のいずれかに記載の銀付調人工皮革で構成されていることを特徴とする通気性（非蒸れ性）および防汚性が改善された靴。

16. スポーツシューズである請求の範囲第15項記載の靴。

15 17. 本体部が、請求の範囲第1項～第14項のいずれかに記載の銀付調人工皮革で構成されていることを特徴とする通気性（非蒸れ性）および防汚性が改善された手袋。

18. 座部および背当部のいずれか一方または両方が、請求の範囲第1項～第14項のいずれかに記載の銀付調人工皮革で構成されていることを特徴とする通気性（非蒸れ性）および防汚性が改善された椅子。

20 19. 少くとも一部が、請求の範囲第1項～第14項のいずれかに記載の銀付調人工皮革で構成されていることを特徴とする通気性（非蒸れ性）および防汚性が改善された衣服。

25 20. 通気性のシート状繊維集合体基材の少なくとも一面に、内部に連通微細孔を有し、表面には実質的に開放孔を有しない多孔質ポリウレタン層を固着し、該内部に連通微細孔

を有する多孔質ポリウレタン層の表面に、ポリウレタンと、
良溶剤、貧溶剤、良溶剤と貧溶剤との混合溶剤または良溶剤
と非溶剤との混合溶剤のいずれかとの混合液を、多数散在す
る点状に塗布して該表面に多数の開放孔を発生させ、次いで、
5 該表面に仕上ポリウレタンを適用することによって非孔質の
ポリウレタン被膜を上記多孔質ポリウレタン層の全面に形成
することを特徴とする銀付調人工皮革の製造方法。

21. 該非孔質ポリウレタン被膜を該多孔質ポリウレタン
層の全面に形成するとともに、該開放孔の内壁面に沿っても、
10 該開放孔を閉塞することなく延在せしめ、それにより狭窄開
放孔を形成する請求の範囲第20項記載の銀付調人工皮革の
製造方法。

22. グラビアメッシュロールを用いてポリウレタンの混
合液を該多孔質ポリウレタン層の表面に、多数散在する点状
15 に塗布する請求の範囲第20項または第21項記載の銀付調
人工皮革の製造方法。

23. 該グラビアメッシュロールのメッシュの大きさが
70～200メッシュの範囲にある請求の範囲第22項記載
の銀付調人工皮革の製造方法。

20 24. 該グラビアメッシュロールの塗布圧が0.1～10
kg/cm²の範囲にある請求の範囲第22項または第23項記
載の銀付調人工皮革の製造方法。

25 25. 該開放孔の直径が5～40μmの範囲にある請求の
範囲第20項～第24項のいずれかに記載の銀付調人工皮革
の製造方法。

26. 内部に微細孔を有する多孔質ポリウレタン層の表面に塗布するポリウレタン混合液が、ポリウレタンと、トルエン、メチルエチルケトン、イソプロピルアルコールおよび酢酸エチルの中から選ばれた少なくとも一種の溶剤との混合液である請求の範囲第20項～第25項のいずれかに記載の銀付調人工皮革の製造方法。

27. 内部に微細孔を有する多孔質ポリウレタン層の表面に塗布するポリウレタン混合液の粘度が80～200センチポイズの範囲にある請求の範囲第20項～第26項のいずれかに記載の銀付調人工皮革の製造方法。

28. 微細孔質構造のポリウレタン層の表面に塗布する塗料の塗布量が、固形分として、3～20 g/m²の範囲にある請求の範囲第20項～第27項のいずれかに記載の銀付調人工皮革の製造方法。

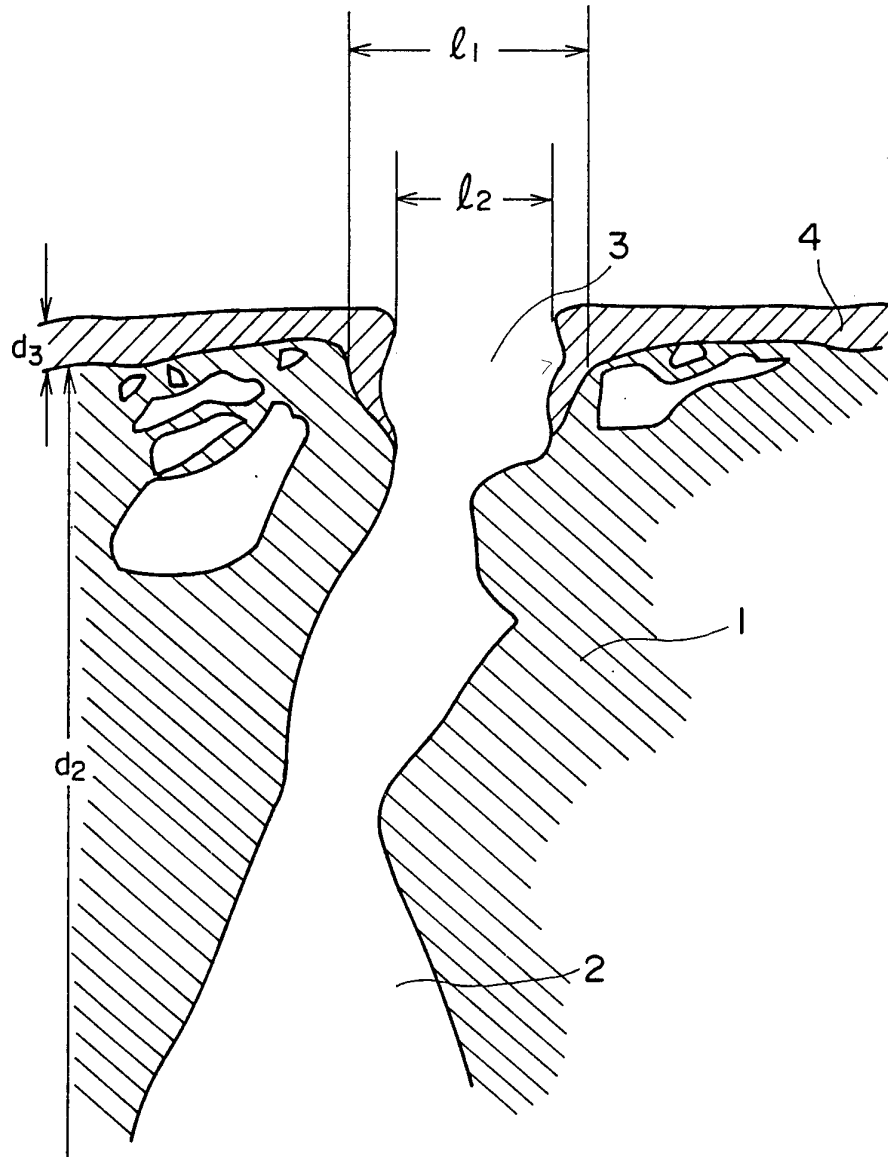


FIG. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP94/00388

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int. Cl ⁵ D06N3/00, D06N3/14 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) Int. Cl ⁵ D06N3/00, D06N3/14, B32B5/18		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1994 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1994		
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.
Y	JP, A, 2-242979 (Kuraray Co., Ltd.), September 27, 1990 (27. 09. 90), Claim, lines 7 to 16, upper left column, page 3, lines 14 to 16, lower right column, page 4, (Family: none)	1-28
Y	JP, A, 1-124689 (Kanebo Ltd.), May 17, 1989 (17. 05. 89), Claim, line 5, upper left column to line 4, lower right column, page 3, (Family: none)	1-28
A	JP, A, 59-116479 (Toray Industries, Inc.), July 5, 1984 (05. 07. 84), Claim, (Family: none)	1-28
A	JP, A, 3-79643 (Teijin Cordre K.K.), April 4, 1991 (04. 04. 91), Claim, (Family: none)	1-28
A	JP, A, 3-140320 (Taijin Cordre K.K.), June 14, 1991 (14. 06. 91), Claim, (Family: none)	1-28
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input 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 document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "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 May 19, 1994 (19. 05. 94)		Date of mailing of the international search report June 7, 1994 (07. 06. 94)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.		Authorized officer Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl⁸ D06N3/00, D06N3/14		
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. Cl⁸ D06N3/00, D06N3/14, B32B5/18		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1926-1994年 日本国公開実用新案公報 1971-1994年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, A, 2-242979 (株式会社 クラレ), 27. 9月. 1990 (27. 09. 90), 特許請求の範囲, 第3頁左上欄第7-16行, 第4頁 右下欄第14-16行 (ファミリーなし)	1-28
Y	JP, A, 1-124689 (鐘紡株式会社), 17. 5月. 1989 (17. 05. 89), 特許請求の範囲, 第3頁左上欄第5行-右下欄第4行 (ファミリーなし)	1-28
<input checked="" type="checkbox"/> C類の続きにも文献が列挙されている。 <input 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」 先行文献ではあるが、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	
19. 05. 94	07. 06. 94	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 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) 小林 均 ⑤	4 F 8 0 1 6
	電話番号 03-3581-1101 内線	3430

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 請求の範囲の番号
A	JP, A, 59-116479 (東レ株式会社), 5. 7月. 1984 (05. 07. 84), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-28
A	JP, A, 3-79643 (帝人コードレ株式会社), 4. 4月. 1991 (04. 04. 91), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-28
A	JP, A, 3-140320 (帝人コードレ株式会社), 14. 6月. 1991 (14. 06. 91), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-28