(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
2020年3月19日(19.03.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/054256 A1

(51) 国際特許分類:
*D06N 3/00* (2006.01)　*B32B 27/40* (2006.01)
*B32B 27/12* (2006.01)　*D06N 3/14* (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2019/030739

(22) 国際出願日：　2019年8月5日(05.08.2019)

(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 2018-172233　2018年9月14日(14.09.2018)　JP

(71) 出願人：旭化成株式会社 (**ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA**) [JP/JP]；〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目１番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者：弘中　大介 (**HIRONAKA, Daisuke**)；〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目１番２号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP). 田所 義幸(**TADOKORO, Yoshiyuki**)；〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目１番２号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP). 阪田 慶一郎(**SAKATA, Keiichiro**)；〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目１番２号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP). 梅本 大樹(**UMEMOTO, Hiroki**)；〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目１番２号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP).

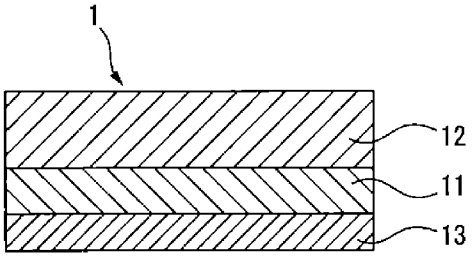
(74) 代理人：青木　篤，外 (**AOKI, Atsushi** et al.)；〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目５番１号 虎ノ門３７森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(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,

(54) **Title:** ARTIFICIAL LEATHER AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称：人工皮革、及び、その製造方法

図1




(57) **Abstract:** An artificial leather is provided that, due to excellent texture and mechanical strength (wear resistance, etc.), can be appropriately used in, for example, clothing products, or sheets of skin material or interior material, etc. for interiors, automobiles, airplanes, rail cars, etc. One embodiment of the present invention is an artificial leather that includes a fiber sheet and a polyurethane resin, wherein the fiber sheet includes a scrim that is a woven or knitted fabric, and a fiber layer (A) that constitutes a first outer surface of the artificial leather, such that in a thickness direction cross-section of the fiber layer (A), the ratio (d/D) of the total area (d) of the polyurethane resin that forms a closed shape having an area of 100 $\mu m^2$ or more to the total area (D) of the polyurethane resin satisfies the following formula (1): $5 \leq (d/D) \times 100 \leq 50$ (%).

(57) 要約：風合い及び機械強度（耐摩耗性等）に優れることによって、例えば、服飾製品、並びに、インテリア用、自動車用、航空機用、鉄道車両用等のシートの表皮材又は内装材等に好適に用いることができる、人工皮革を提供する。本発明の一態様は、繊維シートとポリウレタン樹脂とを含む人工皮革であって、前記繊維シートが、織編物であるスクリムと、前記人工皮革の第１の外表面を構成する繊維層（Ａ）とを含み、前記繊維層（Ａ）の厚み方向断面において、前記ポリウレタン樹脂の総面積（Ｄ）に対する、面積１００$\mu m^2$以上の閉形状を形成しているポリウレタン樹脂の合計面積（ｄ）の割合（ｄ／Ｄ）が、以下の式（１）：５≦（ｄ／Ｄ）×１００≦５０（％）（１）を満足する、人工皮革を提供する。

WO 2020/054256 A1

［続葉有］

CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, 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, 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))

# 明　細　書

## 発明の名称 ： 人工皮革、及び、その製造方法

## 技術分野

[0001] 本発明は、風合い及び機械強度（耐摩耗性等）に優れる人工皮革に関するものである。

## 背景技術

[0002] 不織布等の繊維質基材とポリウレタン樹脂とを主材として構成された人工皮革は、イージーケア、機能性、均質性等、天然皮革では実現が難しい優れた特徴を有しており、衣類、靴、鞄、更に、インテリア用、自動車用、航空機用、鉄道車両用等のシートの表皮材及び内装材、リボン、ワッペン基材等の服飾材、等に好適に用いられる。

[0003] このような人工皮革を製造する方法としては、従来、繊維質基材にポリウレタン樹脂の有機溶剤溶液を含浸せしめた後、繊維質基材をポリウレタン樹脂の非溶媒（例えば水又は有機溶剤）中に浸漬してポリウレタン樹脂を湿式凝固せしめる方法が、一般的に採用されている。この方法において、ポリウレタン樹脂の溶媒である有機溶剤としては、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド等の水混和性有機溶剤が用いられる。しかしながら、一般的に有機溶剤は人体及び環境への有害性が高いことから、人工皮革の製造に関しては、有機溶剤を使用しない手法が強く求められている。

[0004] 例えば、特許文献１では、海島型複合繊維の海成分の樹脂によって極細繊維の一部を拘束することで、実質的にポリウレタン樹脂を用いず脱有機溶剤を達成する方法が提案されている。また、特許文献２～４では、従来の有機溶剤系ポリウレタン樹脂に代えて、水中にポリウレタン樹脂を分散させた水分散型ポリウレタン樹脂を用いる方法が記載されている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0005] 特許文献1：特開２００７－２２４４８１号公報

特許文献2：国際公開第２０１５／１２９６０２号

特許文献3：特開２０１７－１３７５８８号公報

特許文献4：特開２０１３－２３４４０９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、特許文献１の実施例に記載されている方法をトレースして得られる繊維シートにおいては、ポリウレタン樹脂を実質的に使用しないため、表面品位及び風合いが十分ではなく、特に、耐久性及び弾性に劣る海成分の存在により耐光堅牢度、風合い等が不十分であるという問題がある。また、特許文献２に記載される方法では、熱水中で水分散型ポリウレタン樹脂を凝固させることでポリウレタン樹脂の多孔構造化を達成し風合いをある程度改善できると考えられるが、市場から求められるレベルでの優れた風合いを満足しているとは言い難く、また柔軟性にも改善の余地がある。加えて、特許文献２に記載される方法には、凝固浴の熱水がポリウレタン樹脂の一部で汚染される等、工程が不安定であるという問題もある。特許文献３に記載される方法では、外表面におけるポリウレタン樹脂の面積比率が低く、ざらつきが生じるという問題がある。特許文献４に記載される方法では、水性ポリウレタン樹脂溶液に含浸させる際に、ポリビニルアルコールを添加していないため、厚み方向断面において閉形状を形成しているポリウレタン樹脂が多く、機械強度が劣るという問題がある。

[0007] 本発明の一態様が解決しようとする課題は、風合い及び機械強度（耐摩耗性等）に優れることによって、例えば服飾製品、並びに、インテリア用、自動車用、航空機用、鉄道車両用等のシートの表皮材又は内装材等として好適に用いることができる、人工皮革を提供することである。

## 課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、鋭意研究した結果、以下の特徴を持った人工皮革が上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は以下の態様を包含する。

[0009] ［１］　繊維シートとポリウレタン樹脂とを含む人工皮革であって、

前記繊維シートが、織編物であるスクリムと、前記人工皮革の第１の外表面を構成する繊維層（Ａ）とを含み、

前記繊維層（Ａ）の厚み方向断面において、前記ポリウレタン樹脂の総面積（Ｄ）に対する、面積１００μｍ$^2$以上の閉形状を形成しているポリウレタン樹脂の合計面積（ｄ）の割合（ｄ／Ｄ）が、以下の式（１）：

５≦（ｄ／Ｄ）×１００≦５０　（％）　　（１）

を満足する、人工皮革。

［２］　前記繊維層（Ａ）の厚み方向断面において、ポリウレタン樹脂が形成している閉形状の平均面積が３μｍ$^2$以上１８μｍ$^2$以下である、上記態様１に記載の人工皮革。

［３］　前記第１の外表面における前記ポリウレタン樹脂の面積比率が６．５％以下である、上記態様１又は２に記載の人工皮革。

［４］　前記繊維シートが、

前記人工皮革の第１の外表面を構成する繊維層（Ａ）、

前記人工皮革の第２の外表面を構成する繊維層（Ｂ）、及び

前記繊維層（Ａ）と前記繊維層（Ｂ）との間に配置されたスクリム、

で構成された３層構造を有する、上記態様１～３のいずれかに記載の人工皮革。

［５］　少なくとも繊維層（Ａ）が、平均直径１μｍ以上８μｍ以下の繊維で構成されている、上記態様１～４のいずれかに記載の人工皮革。

［６］　少なくとも繊維層（Ａ）が、実質的に単繊維分散している繊維で構成されている、上記態様１～５のいずれかに記載の人工皮革。

［７］　前記繊維シート１００質量％に対する前記ポリウレタン樹脂の比率が５質量％以上２０質量％以下である、上記態様１～６のいずれかに記載の人工皮革。

［８］　柔軟値が２８ｃｍ以下である、上記態様１～７のいずれかに記載の人工皮革。

［９］　前記ポリウレタン樹脂が、水分散型ポリウレタン樹脂である、上記態様１～８のいずれかに記載の人工皮革。

［１０］　上記態様１～９のいずれかに記載の人工皮革の製造方法であって、

前記スクリムと前記繊維層（Ａ）とを含む前記繊維シートを作製する繊維シート作製工程、及び

前記繊維シートにポリウレタン樹脂を充填する樹脂充填工程

を含み、前記繊維シート作製工程において、少なくとも繊維層（Ａ）を抄造法で作製する、方法。

［１１］　前記樹脂充填工程の前に、熱水溶解性樹脂水溶液を前記繊維シートの前記繊維層（Ａ）の外表面にコーティングし、次いで乾燥する工程を更に含む、上記態様１０に記載の方法。

## 発明の効果

[0010] 本発明の一態様によれば、風合い及び機械強度（耐摩耗性等）に優れる人工皮革、及び、その製造方法が提供される。

## 図面の簡単な説明

[0011] [図1]図１は、繊維シートの構成例を示す概念図である。

[図2]図２は、繊維直径の求め方を説明する概念図である。

[図3A]図３Ａは、実施例１における繊維層（Ａ）の外表面のＳＥＭ画像を示す図である。

[図3B]図３Ｂは、図３Ａに示すＳＥＭ画像をマーキング処理した後の画像を示す図である。

[図3C]図３Ｃは、図３Ａ及び図３Ｂの一部を拡大した図である。

[図3D]図３Ｄは、図３Ｂをカラースレショルド処理した後の画像を示す図である。

[図3E]図３Ｅは、図３Ｄに示す画像を二値化処理した後の画像を示す図である。

## 発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の例示の態様について、以下具体的に説明するが、本発明はこれらの態様に限定されるものではない。また、本開示の各種値は、特記がない限り、本開示の［実施例］の項に記載される方法又はこれと同等であることが当業者に理解される方法で得られる値である。

[0013] ＜人工皮革＞

本発明の一態様は、繊維シートとポリウレタン樹脂とを含む人工皮革を提供する。繊維シートは、織編物であるスクリムと、人工皮革の第１の外表面を構成する繊維層（Ａ）とを含む。一態様においては、繊維層（Ａ）の厚み方向断面において、ポリウレタン樹脂の総面積（Ｄ）に対する、面積１００$\mu m^2$以上の閉形状を形成しているポリウレタン樹脂の合計面積（ｄ）の割合（ｄ／Ｄ）が、以下の式（１）：

５≦（ｄ／Ｄ）×１００≦５０　（％）　（１）

を満足する。

[0014] 本開示で、「人工皮革」とは、家庭用品品質表示法に準じ「基材に特殊不織布（ランダム三次元立体構造を有する繊維層を主とし、ポリウレタン又はそれに類する可撓性を有する高分子弾性体を含浸させたもの）を用いているもの」である。また、ＪＩＳ－６６０１の定義では、人工皮革は、その外観によって、革の銀面様外観を持つ「スムーズ」と、革のスエード、ベロア等の外観を持つ「ナップ」に分類されるが、本開示の人工皮革は「ナップ」に分類されるもの（すなわち、起毛調外観を有するスエード調人工皮革）に関するものである。スエード調外観は、繊維層（Ａ）の外表面（すなわち、人工皮革の第１の外表面となる面）をサンドペーパー等でバフィング処理することにより形成できる。なお、本開示で、人工皮革の第１の外表面とは、人工皮革が使用される際に外部に露出する表面（例えば、椅子用途の場合は人体と接触する側の表面）である。一態様において、スエード調人工皮革の場合には、第１の外表面が、バフィング加工等により起毛又は立毛されている。

[0015] 本開示で、繊維層（Ａ）の厚み方向断面におけるポリウレタン樹脂の「閉

形状」とは、当該断面を走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）で観察し、ポリウレタン樹脂の形態像の輪郭上の任意の点を始点とし、当該始点から当該輪郭に沿って線を延ばしたときに、当該線が当該始点に戻るような形状を意味する。

[0016] 本発明の一態様の重要な特徴の１つは、繊維シートに対するポリウレタン樹脂の充填状態である。耐摩耗性等の機械強度と風合いとを高いレベルで両立させるために、少なくとも繊維層（Ａ）の厚み方向の断面において、ポリウレタン樹脂が占める総面積（Ｄ）の内、面積１００μｍ$^2$以上の閉形状で存在するポリウレタン樹脂が占める合計面積（ｄ）の割合（（ｄ／Ｄ）×１００（％））は、５～５０％である。（ｄ／Ｄ）の割合は、人工皮革中のポリウレタン樹脂のうち大サイズで分布している部分の割合の指標である。上記割合が５０％以下である場合、ポリウレタン樹脂が微細化されて繊維シートに充填されているため、繊維層（Ａ）を構成する繊維とスクリムとの屈曲自由度が大きくなるため、風合いが柔らかくなる。また、上記割合が５％以上である場合、ポリウレタン樹脂が繊維層（Ａ）の繊維同士を互いに十分に把持する（すなわち繊維間のバインダーとして十分に機能する）ため、市場ニーズを満足する十分な機械強度（耐摩耗性等）が得られる。上記割合は、好ましくは５％以上３５％以下、更に好ましくは８％以上２５％以下である。

[0017] 繊維層（Ａ）の厚み方向断面において閉形状を形成しているポリウレタン樹脂の平均面積（本開示で、「ポリウレタン樹脂の平均サイズ」ともいう。）は、３μｍ$^2$以上１８μｍ$^2$以下であることが好ましい。ポリウレタン樹脂の平均サイズが３μｍ$^2$以上である場合、ポリウレタン樹脂による、繊維層（Ａ）を構成する繊維間のバインダーとしての役割が良好であるため、柔軟な風合い、及び耐摩耗性等の優れた機械強度を具備した人工皮革が得られ易い。一方、ポリウレタン樹脂の平均サイズが１８μｍ$^2$以下である場合、繊維層（Ａ）を構成する繊維同士のポリウレタン樹脂による把持点が多くなるため、耐摩耗性等の優れた機械強度及び柔軟な風合いを具備した人工皮革が得られ易い。ポリウレタン樹脂の平均サイズは、好ましくは４μｍ$^2$以上１５μｍ$^2$以下、更に好ましくは４μｍ$^2$以上１２μｍ$^2$以下である。

[0018] 上記（ｄ／Ｄ）の割合、及びポリウレタン樹脂の平均サイズをコントロールする方法の例としては、繊維シートへの充填時のポリウレタン樹脂の形態を制御すること（例えば、ポリウレタン樹脂分散液中の当該ポリウレタン樹脂の平均一次粒子径を制御すること、当該含浸液中にポリビニルアルコール等の水溶性樹脂を少量添加すること、繊維シートに対するポリウレタン樹脂の比率を制御すること）、等を例示できる。

[0019] 繊維シート１００質量％に対するポリウレタン樹脂の比率は、５質量％以上２０質量％以下であることが好ましい。繊維シートに対するポリウレタン樹脂の比率は、本開示の（ｄ／Ｄ）の割合、及び、繊維層（Ａ）の厚み方向断面において閉形状を形成しているポリウレタン樹脂の平均面積（ポリウレタン樹脂の平均サイズ）のコントロール性に影響する。ポリウレタン樹脂の比率が低い場合は、（ｄ／Ｄ）の割合が低い傾向、及びポリウレタン樹脂の平均サイズが小さい傾向がある。一方、ポリウレタン樹脂の比率が高い場合は、（ｄ／Ｄ）の割合が高い傾向、及びポリウレタン樹脂の平均サイズが大きい傾向がある。繊維シートに対するポリウレタン樹脂の比率が５質量％以上であれば、ポリウレタン樹脂によって繊維同士が良好に把持され、市場ニーズを満足する耐摩耗性等の機械強度が得られ易い。一方、繊維シートに対するポリウレタン樹脂の比率が２０質量％以下であれば、柔軟な風合いが得られ易い。繊維シートに対するポリウレタン樹脂の比率は、より好ましくは６質量％以上１７質量％以下、更に好ましくは６質量％以上１５質量％以下である。

[0020] ［ポリウレタン樹脂］

本発明で用いられるポリウレタン樹脂としては、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ものが好ましい。

[0021] ポリマージオールとしては、例えば、ポリカーボネート系、ポリエステル系、ポリエーテル系、シリコーン系、フッ素系等のジオールを採用することができ、これらの２種以上を組み合わせた共重合体を用いてもよい。耐加水分解性の観点からは、ポリカーボネート系若しくはポリエーテル系又はこれ

らの組み合わせのジオールが好ましく用いられる。また、耐光性及び耐熱性の観点からは、ポリカーボネート系若しくはポリエステル系又はこれらの組み合わせのジオールが好ましく用いられる。さらに、コスト競争力の観点からは、ポリエーテル系若しくはポリエステル系又はこれらの組み合わせのジオールが好ましく用いられる。

[0022] ポリカーボネート系ジオールは、アルキレングリコールと炭酸エステルとのエステル交換反応、ホスゲン又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。

[0023] 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－ヘキサンジオール、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；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、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－シクロヘキサン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；等が挙げられ、これらを１種又は２種以上の組み合わせで使用できる。

[0024] ポリエステル系ジオールとしては、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。

[0025] 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－プ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－ヘキサンジオール、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、及びシクロヘキサン－１，４－ジメタノールから選ばれる一種又は二種以上を使用することができる。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。

[0026] 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、及びヘキサヒドロイソフタル酸から選ばれる一種又は二種以上が挙げられる。

[0027] 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、及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。

[0028] ポリマージオールの数平均分子量は、５００～４０００であることが好ましい。数平均分子量を５００以上、より好ましくは１５００以上とすることにより、風合いが硬くなることを防ぐことができる。また、数平均分子量を４０００以下、より好ましくは３０００以下とすることにより、ポリウレタン樹脂の強度を良好に維持することができる。

[0029] 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、イソフォ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系ジイソシアネート；及び、ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート等の芳香族系ジイソシアネート；が挙げられ、またこれらを組み合わせて用いてもよい。中でも、耐光性の観点から、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及びイソフォロンジイソシアネート等の脂肪族系ジイソシアネートが好ましく用いられる。

[0030] 鎖伸長剤としては、エチレンジアミン及びメチレンビスアニリン等のアミン系の鎖伸長剤、及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と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。

[0031] またポリウレタン樹脂は、ポリウレタン樹脂をＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド等の有機溶媒で溶解した溶剤型ポリウレタン樹脂、ポリウレタン樹脂を乳化剤で乳化させて水中へ分散させた水分散型ポリウレタン樹脂等の形態で使用できる。中でも、ポリウレタン樹脂を微細な形態で繊維シートに充填し

易く、少量の付着でも風合い及び機械物性等の人工皮革としての要求性能が得られ易く、且つ、有機溶媒を使用する必要がなく環境負荷を低減できる点から、水分散型ポリウレタン樹脂が好ましい。すなわち、水分散型ポリウレタン樹脂は、ポリウレタン樹脂が所望の粒子径で分散した分散液の形態で繊維シートに含浸させることができるため、当該粒子径の制御によってポリウレタン樹脂の繊維シート中での充填形態を良好に制御できる。

[0032] 水分散型ポリウレタン樹脂としては、ポリウレタン分子内に親水基を含有する自己乳化型ポリウレタン樹脂、外部乳化剤でポリウレタン樹脂を乳化させた強制乳化型ポリウレタン樹脂等を使用することができる。

[0033] 水分散型ポリウレタン樹脂には、耐湿熱性、耐摩耗性及び耐加水分解性等の耐久性を向上させる目的で架橋剤を併用することができる。液流染色加工時の耐久性を向上させ、繊維の脱落を抑制し、優れた表面品位を得るために、架橋剤を添加することが好ましい。架橋剤は、ポリウレタン樹脂に対し、添加成分として添加する外部架橋剤でもよく、またポリウレタン樹脂構造内に予め架橋構造を採ることができる反応基を導入する内部架橋剤でもよい。

[0034] 人工皮革に使用される水分散型ポリウレタン樹脂は、一般的には染色加工耐性を具備させるために架橋構造をとっているため、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド等の有機溶剤に溶け難い傾向にある。そのため、例えば、人工皮革をＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミドに室温で１２時間浸漬させて、ポリウレタン樹脂の溶解処理を行った後、電子顕微鏡等で断面を観察した際に、繊維形状を有しない樹脂状物が残存していれば、該樹脂状物は水分散型ポリウレタン樹脂であると判断できる。

[0035] 好ましい態様においては、上記（ｄ／Ｄ）の割合を容易にコントロールする観点、及び、ポリウレタン樹脂の平均サイズを良好にコントロールする観点で、ポリウレタン樹脂分散液を用いてポリウレタン樹脂の充填を行い、かつその際に該分散液中のポリウレタン樹脂の平均一次粒子径を０．１μｍ以上０．８μｍ以下とする。なお、平均一次粒子径は、ポリウレタン樹脂分散液のレーザー型回折式粒度分布測定装置（ＨＯＲＩＢＡ製「ＬＡ－９２０」

）による測定で得られる値である。ポリウレタン樹脂の平均一次粒子径を０．１μｍ以上とすることで、（ｄ／Ｄ）の割合を５％以上に制御すること、更に、ポリウレタン樹脂の平均サイズを３μｍ$^2$以上とすることが容易であるため、繊維シート中の繊維同士をポリウレタン樹脂によって把持する力（すなわちバインダー力）を良好にすることによって優れた機械強度を有する人工皮革が得られる。また、ポリウレタン樹脂の平均一次粒子径を０．８μｍ以下とすることで、ポリウレタン樹脂が凝集又は粗大化することを抑制し、（ｄ／Ｄ）の割合を５０％以下に容易に制御できる。また、ポリウレタン樹脂の平均一次粒子径を０．８μｍ以下とすることは、繊維層（Ａ）の厚み方向断面におけるポリウレタン樹脂の平均面積を１８μｍ$^2$以下に制御する（すなわち、ポリウレタン樹脂が凝集、粗大化することを抑制する）点でも有利である。ポリウレタン樹脂分散液中のポリウレタン樹脂の平均一次粒子径を０．１μｍ以上０．８μｍ以下とすることで、人工皮革（特にその表層）を構成する繊維同士が把持される点が多くなり、柔軟な風合い、及び優れた機械強度（耐摩耗性等）が得られる。ポリウレタン樹脂の平均一次粒子径は好ましくは０．１μｍ以上０．６μｍ以下であり、さらに好ましくは０．２μｍ以上０．５μｍ以下である。

[0036] ポリウレタン樹脂を含む含浸液を繊維シートに含浸させることによって繊維シートにポリウレタン樹脂を充填する場合、繊維シートを構成する繊維に対するポリウレタン樹脂の付着状態をコントロールする目的で、当該含浸液中にポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、カルボキシメチルセルロース等の水溶性樹脂を少量添加することも好ましい態様である。染色工程又は他の後工程にて熱水を用いて該水溶性樹脂を溶出除去することで、ポリウレタン樹脂の連続層の一部を分断し、ポリウレタン樹脂の付着状態を微細化する効果が得られる。水溶性樹脂の添加濃度は用いるポリウレタン樹脂の種類に応じて適宜決定すれば良いが、例えばポリビニルアルコール樹脂を用いる場合は、含浸液全体に対して０．５質量％以上５質量％以下が好ましい。ポリビニルアルコール樹脂の濃度が０．５質量％以上である場合、繊維層（

Ａ）の厚み方向の断面において面積１００μｍ$^2$以上を示すポリウレタン樹脂の発生が抑制され易くなり、当該断面において、ポリウレタン樹脂の総面積（Ｄ）に対する面積１００μｍ$^2$以上のポリウレタン樹脂の合計面積（ｄ）の割合（ｄ／Ｄ×１００％）を５０％以下に容易に制御できる。一方、ポリビニルアルコール樹脂の濃度を５質量％以下とすることで、ポリウレタン樹脂自体の機械強度の低下が起こり難く、且つ、ポリウレタン樹脂と人工皮革を構成する繊維との接着を妨げ難いので好ましい。より好ましいポリビニルアルコール濃度は０．６質量％以上２．５質量％以下、さらに好ましくは０．７質量％以上１．４質量％以下である。

[0037] ポリウレタン樹脂（例えば水分散型ポリウレタン樹脂）を含む含浸液には、必要に応じて安定剤（紫外線吸収剤、酸化防止剤等）、難燃剤、帯電防止剤、顔料（カーボンブラック等）等の添加剤を添加してよい。人工皮革中に存在するこれら添加剤の総量は、ポリウレタン樹脂１００質量部に対して、例えば０．１～１０．０質量部、又は０．２～８．０質量部、又は０．３～６．０質量部であってよい。なおこのような添加剤は、人工皮革のポリウレタン樹脂中に分布することになる。本開示において、ポリウレタン樹脂のサイズ及び繊維シートに対する質量比率について言及するときの値は添加剤（用いる場合）も含んでの値を意図する。

[0038] ［繊維シート］

図１を参照し、繊維シート１は、織編物であるスクリム１１と、繊維層（Ａ）１２とを含む。繊維シートがこれら２つの層を少なくとも有することにより、ポリウレタン樹脂の充填状態を微細化しても、寸法安定性及び引張強度等の優れた機械強度を具備することが可能となる。

[0039] 本発明の一態様において、繊維シートは、３層構造であり、且つ、スクリムが中間層であることが好ましい。図１を参照し、例えば、人工皮革の第１の外表面を構成する繊維層（Ａ）１２と、人工皮革の第２の外表面を構成する繊維層（Ｂ）１３との間に、織編物であるスクリム１１をサンドイッチ状に挟み込み、繊維をこれらの層間で交絡させてなる３層構造は、寸法安定性

、引張強度、引裂強度等において特に好ましい。また、繊維層（Ａ）と、繊維層（Ｂ）と、これらに挟まれたスクリムとの３層構造によれば、繊維層（Ａ）と繊維層（Ｂ）とをそれぞれ個別に設計できるので、これらの層を構成する繊維の直径、種類等を、人工皮革に要求される機能及び用途に合わせて自由にカスタマイズでき好ましい。例えば、繊維層（Ａ）に極細繊維を、繊維層（Ｂ）に難燃繊維をそれぞれ使用すれば、優れた表面品位と高い難燃性とを両立できる。

[0040] 織編物であるスクリムは、染色による同色性の点から、繊維層（Ａ）を構成する繊維と同じポリマー系であることが好ましい。例えば、繊維層（Ａ）を構成する繊維がポリエステル系であれば、スクリムを構成する繊維もポリエステル系であることが好ましく、繊維層（Ａ）を構成する繊維がポリアミド系であれば、スクリムを構成する繊維もポリアミド系であることが好ましい。編物の場合のスクリムは、２２ゲージ以上２８ゲージ以下で編み上げたシングルニットが好ましい。スクリムが織物の場合、編物よりも高い寸法安定性及び強度が実現できる。織物の組織は、平織、綾織、朱子織等であってよいが、コスト面、及び交絡性等の工程面から、平織が好ましい。

[0041] 織物を構成する糸条は、モノフィラメントでもマルチフィラメントでもよい。糸条の単繊維繊度は、柔軟な人工皮革が得られ易い点で５．５ｄｔｅｘ以下が好ましい。織物を構成する糸条の形態としては、ポリエステル、ポリアミド等のマルチフィラメントの生糸、又は仮撚り加工を施した加工糸等に撚数０～３０００Ｔ／ｍで撚りを施したものが好ましい。該マルチフィラメントは通常のもので良く、例えばポリエステル、ポリアミド等の３３ｄｔｅｘ／６ｆ、５５ｄｔｅｘ／２４ｆ、８３ｄｔｅｘ／３６ｆ、８３ｄｔｅｘ／７２ｆ、１１０ｄｔｅｘ／３６ｆ、１１０ｄｔｅｘ／４８ｆ、１６７ｄｔｅｘ／３６ｆ、１６６ｄｔｅｘ／４８ｆ等が好ましく用いられる。織物を構成する糸条は、マルチフィラメントの長繊維であってよい。織物における糸条の織密度は、柔軟で且つ機械強度に優れる人工皮革を得る点で、３０～１５０本／インチが好ましく、更に好ましくは４０～１００本／インチである。

良好な機械強度と適度な風合いとを具備するためには、織物の目付は２０～１５０ｇ／ｍ$^2$が好ましい。尚、織物における仮撚り加工の有無、撚数、マルチフィラメントの単繊維繊度、織密度等は、繊維層（Ａ）の構成繊維との交絡性、人工皮革の柔軟性に加え、縫目強力、引裂強力、引張強伸度、伸縮性等の機械物性にも寄与するため、目標とする物性及び用途に応じて適宜選択すればよい。

[0042] 本発明の一態様において、人工皮革の第１の外表面におけるポリウレタン樹脂の面積比率は、好ましくは０％以上６．５％以下である。該面積比率は、第１の外表面を５００倍の倍率にて走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）で観察し、得られたＳＥＭ画像を用いて算出される値である。該面積比率が６．５％以下である場合、第１の外表面に触れた際の「ざらつき」の原因となる、第１の外表面に露出するポリウレタン樹脂の量を低減することとなり、また、起毛を形成する繊維の自由度が低減されることがないため、第１の外表面を水平方向に撫でた際に繊維が追従し「滑らか」な触感、いわゆる表面品位が向上する傾向がある。第１の外表面におけるポリウレタン樹脂の面積比率は、より好ましくは３．５％以下、更に好ましくは２％以下である。当該面積比率は、人工皮革の製造容易性の点で、例えば０．１％以上、又は０．５％以上であってもよい。

[0043] 人工皮革は、少なくとも繊維層（Ａ）が平均直径１μｍ以上８μｍ以下の繊維から構成されていることが好ましい。繊維の平均直径が１μｍ以上である場合、耐摩耗性、染色による発色性、及び耐光堅牢度が良好になる。また、繊維の平均直径が８μｍ以下である場合、繊維の本数密度が大きいため、緻密調が高く、表面の触感が滑らかで、表面品位がより良好な人工皮革が得られ易い。耐摩耗性、染色性、及び表面品位を更に高いレベルで兼ね備えた人工皮革を得る観点で、繊維層（Ａ）を構成する繊維の平均直径は、より好ましくは２μｍ以上６μｍ以下、更に好ましくは２μｍ以上５μｍ以下である。

[0044] 人工皮革を構成する繊維層（繊維層（Ａ）、並びに任意の層としての繊維

層（Ｂ）及び追加の層）を構成する繊維としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート等のポリエステル系繊維；ナイロン６、ナイロン６６、ナイロン１２等のポリアミド系繊維；等の合成繊維が好適である。その中でも、カーシート分野等の、耐久性が要求される用途を考慮すると、直射日光に長時間曝露しても繊維自身が黄変等せず、染色堅牢度に優れる点で、ポリエチレンテレフタレートが好ましい。また、環境負荷を低減するという観点から、ケミカルリサイクル若しくはマテリアルリサイクルされたポリエチレンテレフタレート、又は植物由来原料を使ったポリエチレンテレフタレート等が更に好ましい。

[0045] 少なくとも繊維層（Ａ）において、繊維は実質的に単繊維分散していることが好ましい。例えば、海島型複合繊維（例：共重合ポリエステルを海成分、レギュラーポリエステルを島成分に用いたもの等）等の極細繊維発生型繊維を使用し、スクリムとの三次元交絡体とした後で細繊化処理（海島型複合繊維の海成分を溶解、分解等によって除去）することによって得られる繊維は、繊維層（Ａ）中では繊維束として存在することになり、実質的に単繊維分散していない。一例として、島成分が単繊維繊度０．２ｄｔｅｘ相当で２４島／１ｆである海島型複合短繊維を作製し、該海島型複合短繊維で繊維層（Ａ）を形成した後、ニードルパンチ処理等でスクリムとの三次元交絡体を形成し、該三次元交絡体にポリウレタン樹脂を充填した後、海成分を溶解又は分解することで、単繊維繊度が０．２ｄｔｅｘ相当の極細繊維が得られる。この場合、単繊維が２４本収束した繊維束の状態（収束状態では４．８ｄｔｅｘ相当）で繊維層（Ａ）に存在することになる。

[0046] 本開示で、繊維が「実質的に単繊維分散している」とは、繊維が、例えば上記の海島型複合繊維中の島成分のような繊維束を形成していないことを意味する。繊維層（Ａ）が、実質的に単繊維分散している繊維から構成されている場合、表面平滑性に優れ、例えば繊維層（Ａ）の外表面をバフィング加工等によって起毛させる際に均質な起毛が得られ易く、且つ、ポリウレタン樹脂の付着率が比較的少ない場合でも、摩擦によってピリングと呼ばれる毛

玉状の外観が生じ難いため、より優れた表面品位と耐摩耗性とを有する人工皮革が得られる。また、繊維が単繊維分散している場合、繊維間隔が狭く均一になり易いため、ポリウレタン樹脂が微細な形態で付着していても、良好な耐摩耗性が得られる。繊維を実質的に単繊維分散させる方法としては、直接紡糸法により製造された繊維を抄造法により繊維シート化する方法、海島型複合繊維で作製された繊維シートの海成分を溶解又は分解して極細繊維束を発生させた後に、極細繊維束面に高速水流を噴射することで、極細繊維束の単繊維化を促進する方法等が挙げられる。

[0047] 人工皮革を構成する繊維層のうち繊維層（Ａ）以外の繊維層においては、繊維が単繊維分散していてもしていなくてもよいが、好ましい態様においては、繊維層（Ａ）以外の層は単繊維分散している繊維で構成されている。繊維層（Ａ）以外の層を構成する繊維が単繊維分散していることにより、人工皮革の厚みが均質となり加工精度が向上し、品質を安定化させるという観点から好ましい。

[0048] 繊維層（Ａ）の目付は、耐摩耗性等の機械強度の観点から、好ましくは１０ｇ／ｍ$^2$以上２００ｇ／ｍ$^2$以下、より好ましくは３０ｇ／ｍ$^2$以上１７０ｇ／ｍ$^2$以下、更に好ましくは６０ｇ／ｍ$^2$以上１７０ｇ／ｍ$^2$以下である。人工皮革が３層以上からなる場合であって、繊維層（Ａ）、スクリム、繊維層（Ｂ）の順で積層される場合、繊維層（Ｂ）の目付は、コスト及び製造のしやすさの観点から、好ましくは１０ｇ／ｍ$^2$以上２００ｇ／ｍ$^2$以下、より好ましくは２０ｇ／ｍ$^2$以上１７０ｇ／ｍ$^2$以下とすることができる。スクリムの目付は、機械強度、及び繊維層とスクリムとの交絡性の観点から、好ましくは２０ｇ／ｍ$^2$以上１５０ｇ／ｍ$^2$以下、より好ましくは２０ｇ／ｍ$^2$以上１３０ｇ／ｍ$^2$以下、更に好ましくは３０ｇ／ｍ$^2$以上１１０ｇ／ｍ$^2$以下である。

[0049] 繊維シート全体の目付は、好ましくは５０ｇ／ｍ$^2$以上５５０ｇ／ｍ$^2$以下、より好ましくは６０ｇ／ｍ$^2$以上４００ｇ／ｍ$^2$以下、更に好ましくは７０ｇ／ｍ$^2$以上３５０ｇ／ｍ$^2$以下である。

[0050] 本発明の一態様において、人工皮革の柔軟値は、２８ｃｍ以下であること

が好ましい。柔軟値とは、人工皮革の風合いを示す指標である。柔軟値を２８ｃｍ以下とすることで、インテリア、自動車、航空機、鉄道車両等のシートの表皮材又は内装材の成形性が向上し、且つ、消費性能も良好となり、柔軟性に関して市場から求められるニーズを満足させ易い。柔軟値は、好ましくは６ｃｍ以上２６ｃｍ以下、更に好ましくは８ｃｍ以上２２ｃｍ以下である。

[0051] ＜人工皮革の製造方法＞

本発明の別の態様は、前述の人工皮革を製造する方法を提供する。一態様において、該方法は、

スクリムと繊維層（Ａ）とを含む繊維シートを作製する繊維シート作製工程、及び

該繊維シートにポリウレタン樹脂を充填する樹脂充填工程

を含む。一態様においては、繊維シート作製工程において、少なくとも繊維層（Ａ）を抄造法で作製する。繊維シートは、前述のように、繊維層（Ａ）及びスクリムに加えて、繊維層（Ｂ）等の追加の層を含み得る。

[0052] 人工皮革の製造方法の好適例としては、下記に示す（ａ）（ｂ）（ｃ）の工程を、（ａ）（ｂ）（ｃ）の順、若しくは、（ａ）（ｃ）（ｂ）の順に実施する製造方法等が挙げられる。

（ａ）スクリムと繊維層（Ａ）とを含む、２層以上からなる繊維シートを製造する工程

（ｂ）少なくとも繊維層（Ａ）の外表面に対してサンドペーパー等によるバフィング加工等を行い、起毛面を形成する工程

（ｃ）繊維シートにポリウレタン樹脂を含浸後、乾燥し、ポリウレタン樹脂を充填する工程

[0053] （ａ）工程

人工皮革の繊維シートを構成する各繊維層（繊維層（Ａ）、任意の繊維層（Ｂ）等）の製造方法としては、紡糸直結型の方法（例えば、スパンボンド法及びメルトブローン法）、又は、短繊維を用いてシートを形成する方法（

例えば、カーディング法、エアレイド法等の乾式法、及び、抄造法等の湿式法）が挙げられ、いずれも好適に用いることができる。短繊維を用いて製造されるシートは、目付斑が小さく均一性に優れ、且つ、均一な起毛が得られ易いため、人工皮革の表面品位を向上させる点で好適である。その中でも、繊維が単繊維分散し易く均一性が高い繊維層を形成できる点で抄造法が好ましい。特に、少なくとも繊維層（Ａ）を抄造法で製造することが好ましい。抄造法は、極細繊維（例えば平均直径８μｍ以下の極細繊維）で構成された繊維層を作製する場合に、繊維の開繊及び単繊維分散がし易く、得られる繊維層の均一性が高い傾向があり、特に好ましい。

[0054] 上記の繊維層の製造方法として短繊維を用いた方法を選択する場合の短繊維長は、乾式法（カーディング法、エアレイド法等）で、好ましくは１３ｍｍ以上１０２ｍｍ以下、より好ましくは２５ｍｍ以上７６ｍｍ以下、更に好ましくは３８ｍｍ以上７６ｍｍ以下であり、湿式法（抄造法等）で、好ましくは１ｍｍ以上３０ｍｍ以下、より好ましくは２ｍｍ以上２５ｍｍ以下、更に好ましくは３ｍｍ以上２０ｍｍ以下である。例えば、湿式法（抄造法等）に用いられる短繊維の、長さ（Ｌ）と直径（Ｄ）との比であるアスペクト比（Ｌ／Ｄ）は、好ましくは５００以上２０００以下、より好ましくは７００～１５００である。このようなアスペクト比は、短繊維を水中に分散してスラリーを調製する際の該スラリー中での短繊維の分散性及び開繊性が良好であること、繊維層強度が良好であること、乾式法と較べて繊維長が短く且つ単繊維分散し易いため、摩擦によってピリングと呼ばれる毛玉状の外観になり難いこと、から好ましい。例えば、直径４μｍの短繊維の繊維長は、好ましくは２ｍｍ以上８ｍｍ以下、より好ましくは３ｍｍ以上６ｍｍ以下である。

[0055] スクリムと繊維層（Ａ）とを含む繊維シートを製造する際に用いる交絡方法としては、ニードルパンチ法、水流交絡法等があり、いずれも好適に用いることができる。スクリム組織の破壊、変形等を起こし難い点、極細繊維（例えば平均直径８μｍ以下の極細繊維）の交絡処理に適性が高い点で、水流

交絡法が好ましい。

[0056] 水流交絡法における高圧水噴射ノズルの孔径は、高い交絡効果と優れた表面平滑性とを得る点で、０．０５ｍｍ以上０．４０ｍｍ以下が好ましく、更に好ましくは、０．０８ｍｍ以上０．３０ｍｍ以下である。水流交絡においては、通常、水圧１～１０ＭＰａで水を噴射させる。また、高圧水噴射面から被処理物までの距離は、高い交絡効果、交絡処理前の導布、及び交絡処理時の工程通過性の点から、好ましくは５ｍｍ以上１００ｍｍ以下であり、更に好ましくは１０ｍｍ以上７０ｍｍ以下である。また、高圧水噴射ノズルを円運動させること又は工程進行方向に対して直角に往復運動させることも、交絡効果及び表面平滑性を高める上で好ましい。ノズルの孔径、水圧等の水流交絡条件は、被処理物である繊維シートの構成、目付、処理スピード等に応じて適宜選択すればよい。

[0057] ニードルパンチ法では、使用される針のバーブ本数は１～９本が好ましい。バーブの本数を１本以上とすることにより、交絡効果が得られ、且つ、繊維の損傷を抑えることができる。バーブ数を９本以下とすることにより、繊維の損傷を小さくすることができ、また、人工皮革に残る針跡を減らすことができるので、製品の外観を向上させることができる。

[0058] 繊維の交絡性及び製品外観への影響を考慮すると、バーブのトータルデプス（バーブの先端部からバーブ底部までの長さ）は０．０５ｍｍ以上０．１０ｍｍ以下であることが好ましい。バーブのトータルデプスが０．０５ｍｍ以上であることで、繊維への良好な引掛かりが得られるため効率的な繊維交絡が可能となる。また、バーブのトータルデプスが０．１０ｍｍ以下であることで、人工皮革に残る針跡が低減され、品位が向上する。バーブ部の強度と繊維交絡とのバランスを考慮すると、バーブのトータルデプスは、０．０６ｍｍ以上０．０８ｍｍ以下であることがより好ましい。

[0059] ニードルパンチ法により繊維を絡合させる場合は、パンチ密度の範囲を３００本／ｃｍ$^2$以上６０００本／ｃｍ$^2$以下とすることが好ましく、１０００本／ｃｍ$^2$以上６０００本／ｃｍ$^2$以下とすることがより好ましい。

[0060] （ｂ）工程

（ｂ）工程では、繊維シートの、少なくとも繊維層（Ａ）の外表面に対して、サンドペーパー等によるバフィング加工等を行い、起毛面を形成する。

[0061] （ｃ）工程

（ｃ）工程では、繊維シートにポリウレタン樹脂を含浸後、乾燥させることにより、ポリウレタン樹脂を充填する。典型的な態様において、ポリウレタン樹脂は、溶液（例えば溶剤溶解型の場合）、分散液（例えば水分散型の場合）等の含浸液の形態で含浸される。含浸液中のポリウレタン樹脂の濃度は、例えば、２～３０質量％、又は３～２５質量％、又は４～２０質量％であってよい。一態様において、繊維シート１００質量％に対するポリウレタン樹脂の比率が５～２０質量％となるように含浸液の調製及び繊維シートへの含浸を行う。

[0062] 好ましい態様においては、人工皮革の製造方法が、上記（ｃ）の前に、（ｄ）熱水溶解性樹脂水溶液を繊維層（Ａ）（具体的には繊維層（Ａ）における、人工皮革の第１の外表面となる面）にコーティングした後、乾燥する工程を有する。なお本開示で、「熱水溶解性樹脂」とは、常温水に難溶解性であり、具体的には温度２０±２℃の常温水に対する脱落率が２５％以下である樹脂である。なお該脱落率は、繊維シートの重量をＷ１（ｇ）、前記繊維シートの繊維層（Ａ）の起毛面に該樹脂をコーティングした繊維シートの重量をＷ２（ｇ）、前記繊維シートを温度２０±２℃の常温水に１０秒間浸漬したのち脱水乾燥して得られた繊維シートの重量をＷ３（ｇ）としたとき、下記の式で得られる値である。

脱落率＝（Ｗ２－Ｗ３）／（Ｗ２－Ｗ１）×１００（％）

[0063] ポリウレタン樹脂の充填よりも前に熱水溶解性樹脂のコーティング、次いで乾燥を行うことにより、バフィング加工により少なくとも繊維層（Ａ）の外表面に形成された起毛面を熱水溶解性樹脂で保護（すなわち、後工程で繊維シートに充填されるポリウレタン樹脂が起毛部分には過度に付着しないように保護）できる。次いで、ポリウレタン樹脂を充填し、次いで熱水中（例

えば液流染色機中）で該熱水溶解性樹脂を除去すると、起毛を再び露出させることができる。したがって、（ａ）（ｂ）（ｄ）（ｃ）の工程順は、人工皮革の外表面におけるポリウレタン樹脂の面積比率を比較的低くすることによって、優れた表面品位、及び「滑らかな」触感を得るという観点で好ましい。

[0064] 熱水溶解性樹脂を用いて繊維層（Ａ）の外表面の起毛を保護する方法としては、繊維シートに起毛を形成した後、該繊維シートを熱水溶解性樹脂水溶液中に浸漬、次いで乾燥し、乾燥中に熱水溶解性樹脂を積極的に起毛面へマイグレーションさせる方法（この方法によれば、水分の蒸発に伴い熱水溶解性樹脂が繊維シートの内部から起毛面近傍に移動し、熱水溶解性樹脂が繊維シートの断面方向において起毛面付近に偏在する）、上記（ｄ）において熱水溶解性樹脂を繊維層（Ａ）にコーティングした後乾燥する方法、等がある。上記いずれの方法も起毛面を保護する手段として採用できるが、コーティング法は、繊維層（Ａ）の起毛面のみを保護するため、優れた表面品位と高い耐摩耗性とが得られやすい点で好ましい。

[0065] 熱水溶解性樹脂としては、部分ケン化型ポリビニルアルコール、完全ケン化型ポリビニルアルコール等が挙げられる。なお、熱水溶解性樹脂として部分ケン化型ポリビニルアルコールを用いる場合、部分ケン化型ポリビニルアルコールは、完全ケン化型ポリビニルアルコールと比べて常温（２０℃）の水に溶出し易い傾向があるため、水分散型ポリウレタン樹脂を繊維シートに含浸する工程でポリビニルアルコールが過度に脱落しないようにすることが好ましい。部分ケン化型ポリビニルアルコールの過度な脱落を防止する手段としては、部分ケン化型ポリビニルアルコールの重合度を適宜選択すること、部分ケン化型ポリビニルアルコール水溶液中に架橋剤を添加すること等が好ましく挙げられる。中でも、水分散型ポリウレタン樹脂を繊維シートに含浸する工程でポリビニルアルコールが過度に脱落しないという観点から、ケン化度が７０モル％以上であることが好ましく、７８モル％以上であることがより好ましい。また、重合度は１０００以上であることが好ましく、１２

００以上であることがより好ましい。

[0066] 熱水溶解性樹脂は、水分散型ポリウレタン樹脂を繊維シートに含浸する工程で過度に脱落しないことに加え、コーティングする繊維層の外表面との親和性が高いことが好ましい。中でも、熱水溶解性樹脂としてポリビニルアルコールを用いる場合には、疎水性合成繊維との親和性や厚み方向に適度に浸透するという観点から、ケン化度が９０モル％未満である部分ケン化型ポリビニルアルコールが好ましい。ポリビニルアルコール樹脂のケン化度が低く、且つ、繊維層（Ａ）を構成する繊維がポリエステル系繊維等の疎水性合成繊維である場合、ポリビニルアルコール樹脂と疎水性合成繊維との親和性が高く、コーティングの均一性が良好であるため表面品位が良好になる。部分ケン化型ポリビニルアルコールのケン化度は９０モル％以下が好ましく、より好ましくは８９モル％以下である。

[0067] 繊維層（Ａ）の起毛面にコーティングする際の熱水溶解性樹脂（好ましくは部分ケン化型ポリビニルアルコール）水溶液の粘度は、２５±５℃にて、Ｂ型粘度計（東京計器製「Ｂ８Ｌ型」）で測定したときに、０．５～７．０Ｐａ・ｓの範囲とすることが好ましい。熱水溶解性樹脂水溶液の粘度が０．５Ｐａ・ｓ以上である場合、熱水溶解性樹脂水溶液が繊維シートの厚み方向に過度に浸透することがなく、熱水溶解性樹脂を繊維層（A）の外表面付近に偏在して付着させることができる。その結果、繊維シート内部における水分散型ポリウレタン樹脂のバインダー効果を阻害する懸念が小さく、優れた表面品位と良好な機械強度とを両立し易い。熱水溶解性樹脂水溶液の粘度が７．０Ｐａ・ｓ以下である場合、コーティング加工性が良好で（コーティングが繊維層（Ａ）の外表面上に良好に保持され）、均一なコーティング層が得られ、繊維層（Ａ）の起毛面が良好に保護され、結果として表面品位が一層良好である。熱水溶解性樹脂水溶液の粘度は、より好ましくは１．０～５．０Ｐａ・ｓである。

[0068] なお、熱水溶解性樹脂水溶液の粘度を上記範囲内に調整する方法としては、熱水溶解性樹脂の重合度と、熱水溶解性樹脂水溶液の濃度とをファクター

として調整する方法等が挙げられる。熱水溶解性樹脂の重合度は、好ましくは１０００～４０００、より好ましくは１２００～１７００である。また、熱水溶解性樹脂水溶液中の熱水溶解性樹脂濃度は、例えば１０～１３質量％が好ましく、より好ましくは１１～１２質量％である。

[0069] 繊維シート内部におけるポリウレタン樹脂のバインダー効果を阻害する懸念が小さく、耐摩耗性等の機械強度と優れた表面品位とを両立させ易い点で、繊維シート単位面積当たりのポリビニルアルコール固形分のコーティング量は、好ましくは５ｇ／ｍ$^2$以上２０ｇ／ｍ$^2$以下、より好ましくは７ｇ／ｍ$^2$以上１８ｇ／ｍ$^2$以下、更に好ましくは９ｇ／ｍ$^2$以上１５ｇ／ｍ$^2$以下である。

[0070] 熱水溶解性樹脂を繊維シートから除去する手段としては、例えば６０℃以上、好ましくは８０℃以上の熱水に浸漬させる方法、液流染色機内で染色加工を行う前に８０℃以上の熱水を循環させながら熱水溶解性樹脂を除去する方法等が挙げられる。特に、液流染色機内で熱水溶解性樹脂を除去する方法が、熱水溶解性樹脂を除去した後の繊維シートの乾燥及び巻き取りという工程を省略でき、生産効率を高くできる点で好ましい。

[0071] 人工皮革は、感性面の価値（すなわち視覚効果）を高める目的で、染色処理されていることが好ましい。染色処理に用いる染料としては、繊維層（Ａ）を構成する繊維がポリエステル系繊維の場合には分散染料、ポリアミド系繊維の場合には酸性染料が一般的である。染色方法としては、染色加工業者に良く知られた通常の方法を用いることができる。人工皮革においては、均染性の点から液流染色機が好適に用いられる。このようにして染色された人工皮革には、ソーピング、及び必要に応じて還元洗浄（すなわち化学的還元剤の存在下での洗浄）を実施し、余剰染料を除去することが好ましい。

## 実施例

[0072] 以下、本発明を実施例に基づいて更に具体的に説明するが、それらは本発明の範囲を限定するものではない。実施例及び比較例に係る人工皮革サンプルについて、表面品位及び物性を以下の方法で評価した。

[0073] （１）ポリウレタン樹脂の平均サイズ

・前処理

サンプルを１ｃｍ×０．５ｃｍにカットした後、該サンプルの内部空間をエポキシ系樹脂（主剤：日新ＥＭ製「Ｑｕｅｔｏｌ８１２」、硬化剤：日新ＥＭ製「ＭＮＡ」、加速剤：日新ＥＭ製「ＤＭＰ－３０」）で包埋した。得られた樹脂包埋サンプルをミクロトームで厚み方向と平行に切断し、平滑な切断面を得た。次いで、四酸化ルテニウムの飽和蒸気中に２時間静置し、サンプルに付着しているポリウレタン樹脂をルテニウムで電子染色した。次いで、オスミウム原子を１ｎｍコーティング加工することで導電処理した。

[0074] ・観察

サンプルがスクリムを有する場合、導電処理済みのサンプルの上記切断面における繊維層（Ａ）の最深部（すなわち最もスクリム側の部分）を観察領域とし、且つ、スクリムを構成する繊維を観察対象外として、５００倍の倍率にて走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ、日立製「ＳＵ８２２０」）で観察した。なお、サンプルがスクリムを有しない場合、導電処理済みのサンプルの上記切断面における人工皮革厚み方向の中央部を観察領域の中心点とし、５００倍の倍率にて前記ＳＥＭで観察した。観察条件は以下の通りである。

加速電圧：５ｋＶ

検出器　：ＹＡＧ－ＢＳＥ（反射電子）

撮像倍率：５００倍

[0075] ・画像解析

得られたＳＥＭ反射電子像について、画像解析ソフト「ＩｍａｇｅＪ（バージョン：１．５１ｊ８）アメリカ国立衛生研究所）を用いて、以下の方法で画像を二値化し、ポリウレタン樹脂の平均サイズを求めた。

１）ＳＥＭ画像をバンドパスフィルター処理する。処理条件は以下の通りである。

２）メディアンフィルター処理する（Ｒａｄｉｕｓ＝４．０ｐｉｘｅｌｓ、１回）。

３）ＭａｘＥｎｔｒｏｐｙ法で二値化を実施し、二値化後のＳＥＭ画像内の

黒色部分をポリウレタン樹脂とする。

４）得られた二値化像から、全ポリウレタン樹脂の平均サイズを算出する。すなわち、ＩｍａｇｅＪのＡｎａｌｙｚｅ　Ｐａｒｔｉｃｌｅ機能（条件：Ｓｉｚｅ＝０－ｉｎｆｉｎｉｔｙ、Ｃｉｒｃｕｌａｒｉｔｙ＝０．００－１．００）を用い、ＳＥＭ画像内に分布するそれぞれのポリウレタン樹脂の面積の合計を、ポリウレタン樹脂の分布数で除した値を測定観察領域の平均サイズとする。同一測定サンプルのランダムに測定した５点の相加平均値をサンプルの平均サイズとする。

[0076] （２）切断面における、ポリウレタン樹脂の総面積（Ｄ）に対する面積１００μｍ$^2$以上のポリウレタン樹脂の合計面積（ｄ）の割合（ｄ／D)

上記（１）と同様の操作により得られた二値化像から、ＳＥＭ画像内のポリウレタン樹脂の総面積（Ｄ）と、面積１００μｍ$^2$以上の閉形状を形成しているポリウレタン樹脂の合計面積（ｄ）とを求め、（（ｄ／Ｄ）×１００％）の値を算出した。

[0077] （３）繊維の平均直径の算出

繊維層（Ａ）を構成する繊維の平均直径は、人工皮革の上記切断面を走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ、ＪＥＯＬ製「ＪＳＭ－５６１０」）を用いて倍率１５００倍で撮影し、繊維層（Ａ）のうち、人工皮革の第１の外表面をなす繊維をランダムに１００本選び、単繊維の断面の直径を測定して、１００本の測定値の算術平均値として求めた。

単繊維の断面の観察形状が円形ではない場合は、単繊維断面の最長径の中点に直交する直線上の外周間距離を繊維径とした。図２は、繊維直径の求め方を説明する概念図である。例えば、図２のように繊維の断面Ａが楕円形である場合、観察像における断面Ａの最長径ａの中点ｐに直交する直線ｂ上の外周間距離ｃを繊維直径とした。

[0078] （４）柔軟値の算出

サンプルを２０ｃｍ×２０ｃｍの正方形にカットし測定サンプルとした。測定サンプルを水平面上に置き、正方形の頂点をＡ、Ｂ、Ｃ、Ｄとして、対

角線で対面する頂点Ａと頂点Ｃとを重ね合わせた。頂点Ａを水平面に置き、頂点Ｃを頂点Ａに重ね合わせた。次いで、頂点Ｃを、測定サンプルに接触させた状態で対角線ＡＣに沿って頂点Ａから徐々に遠ざけてゆき、頂点Ｃが測定サンプル面から離れた点を点Ｅとし、点Ｅと頂点Ｃとの距離を柔軟値１とした。頂点Ａを頂点Ｂに、頂点Ｃを頂点Ｄにそれぞれ置き換えて上記と同様の手順で柔軟値２を測定した。柔軟値１と柔軟値２との算術平均値をサンプルの柔軟値とした。

[0079] （５）人工皮革の第１の外表面のＳＥＭ観察領域におけるポリウレタン樹脂の面積比率

・前処理及び観察

同一のサンプルから０．５ｃｍ×０．５ｃｍのサイズのサンプル片をランダムに３点切り出し、これらを測定サンプル（ｎ＝３）とした。次いで、測定サンプルを試料台に貼り付け５秒間エアブローし、測定サンプルの第１の外表面の夾雑物を取り除く工程を経たのち、測定サンプル３点それぞれの第１の外表面を５００倍の倍率にて走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ、ＪＥＯＬ製「ＪＳＭ－５６１０」）で観察した。図３Ａは、実施例１に係る測定サンプルの第１の外表面のＳＥＭ画像の一例である。

[0080] ・ポリウレタン樹脂のマーキング

ランダムに選定した１０人の被験者に、該ＳＥＭ画像における繊維形態以外の付着物をポリウレタン樹脂とし、その分布状態をマーキングしてもらった。マーキングにはオレンジ色蛍光ペン（Ｏｆｆｉｃｅ製「ＣビＰＢ－Ｋ２－ＯＲ」）を用いた。なお、マーキング部は、ＨＳＶ色空間において色相：２２～４３度、明度：４０～１００％、彩度４０～８５％の範囲である。該作業は、１０人の被験者それぞれが、撮影したＳＥＭ画像３枚全てを対象としたため、マーキング済みのＳＥＭ画像は３０枚得られた。図３Ｂは被験者による図３Ａのマーキング結果の一例、図３Ｃはマーキングの判断例である。付着物は、図３Ｃの「視野１」のような明らかに繊維形態以外の付着物、図３Ｃの「視野２」のような小さい粒形の付着物、図３Ｃの「視野３」のよ

うな奥に見える付着物等として観察される、繊維形態以外のすべての付着物をマーキングした。なお、図３Ｃの「視野３」の丸枠で示すような繊維形態以外か否かが判別し辛い箇所はマーキングしないこととした。

[0081] ・画像解析

得られたマーキング済みのＳＥＭ画像（図３Ｂ）を画像解析ソフト「ＩｍａｇｅＪ（バージョン：１．５１ｊ８）アメリカ国立衛生研究所）」を用いて以下の方法で二値化し、サンプルの第１の外表面のＳＥＭ観察領域におけるポリウレタン樹脂の面積比率を算出した。

１）マーキング済みのＳＥＭ画像（図３Ｂ）をカラースレショルド処理した。処理条件は以下の通りである。

[0082] [表1]

表１

| 設定内容 | imageJ上での設定項目名 | 条件、設定値 |
|---|---|---|
| 色空間 | Color Space | HSB |
| 対象色相範囲(Hue) | Pass | チェックあり(*) |
| | 設定値 | 0-255<br>(0-255が、全ての色を対象とすることに対応する) |
| 対象色彩度<br>(Saturation) | Pass | チェックあり(*) |
| | 設定値 | 50-255<br>(50-255の彩度を対象とすることに対応する) |
| Threshold閾値<br>(Brightness) | Pass | チェックあり(*) |
| | 設定値 | 100-255<br>(100-255の明度を対象とすることに対応する) |
| Threshold閾値指定方法 | Thresholding method | Default |
| 塗りつぶし色 | Threshold color | Red<br>(上記３条件で閾値範囲内に入っている色を何色とするか) |
| 塗りつぶし方法 | Dark background | チェックあり |

(*)「チェックあり」とは、当該パラメータ条件が採用されることを意味する。

[0083] 得られた処理後のＳＥＭ画像（図３Ｄ）内の赤色塗りつぶし部分がポリウレタン樹脂に対応する。

２）カラースレショルド処理したＳＥＭ画像をＭａｘＥｎｔｒｏｐｙ法で二値化した。二値化後のＳＥＭ画像（図３Ｅ）内の黒色部分をポリウレタン樹

脂とした。

３）二値化後のＳＥＭ画像（図３Ｅ）内の黒色部分の合計面積を、該ＳＥＭ画像の面積で除した値を、上記面積比率とした。

４）上記手順をマーキング済みのＳＥＭ画像３０枚全てに適用し、ｎ＝３０の面積比率を測定した。それらを算術平均し、第１の外表面のＳＥＭ観察領域におけるポリウレタン樹脂の面積比率とした。

[0084]（６）表面品位

人工皮革の表面品位は、健康状態の良好な成人男性及び成人女性各１０名ずつ、計２０名を評価者として、目視及び官能評価によって下記の基準で７段階評価し、最も多かった評価を表面品位とした。表面品位は、３～７級を良好（合格）とした。

７級：起毛が非常に緻密であり、触感は非常に滑らかで、外観は非常に良好である。

６級：７級と５級の間の評価である。

５級：起毛が緻密であり、触感は滑らかであり、外観は良好である。

４級：５級と３級の間の評価である。

３級：全体的に均一な起毛が存在し、ざらついた触感もなく、皮革の様な外観である。

２級：３級と１級の間の評価である。

１級：起毛がまだらであり、ざらざらした触感であり、外観は粗悪である。

[0085]（７）耐摩耗性

ＪＩＳ－Ｌ－１０９６（Ｅ法：マーチンデール法、押圧荷重１２ｋＰａ）での試験結果に応じて評価を実施した。評価基準を以下に示す。３００００回磨耗後にスクリムが露出しない場合を合格（Ａ，Ｂ又はＣ）とし、測定結果としてスクリムが露出した摩耗回数、或いは、摩耗面のピリング発生状態に基づき、評価した。

Ａ：４００００回で、スクリムが露出せず摩耗面のピリングも発生しない。

Ｂ：３００００回ではスクリム露出しないが、４００００回で、スクリムが

露出するか又は摩耗面にピリングが発生する。

Ｃ：２００００回ではスクリム露出しないが、３００００回で、スクリムが露出するか又は摩耗面にピリングが発生する。

Ｄ：２００００回で、スクリムが露出するか又は摩耗面にピリングが発生する。

[0086] （８）繊維シートに対するポリウレタン樹脂の比率

繊維シートに対するポリウレタン樹脂の比率は下記の方法で測定した。

ポリウレタン樹脂含浸前の繊維シートの質量をＡ（ｇ）とする。繊維シートにポリウレタン樹脂分散液を含浸し、次いでピンテンター乾燥機を用いて１３０℃で加熱乾燥し、次いで９０℃に加熱した熱水に浸漬した状態で柔布し、次いで乾燥して、ポリウレタン樹脂が充填された繊維シート（以下、「樹脂充填繊維シート」ともいう。）を得る。樹脂充填繊維シートの質量をＢ１（ｇ）とする。ポリウレタン樹脂の比率（Ｃ１）を以下の式で算出する。

Ｃ１＝（Ｂ１－Ａ）／Ａ×１００（ｗｔ％）

[0087] （９）ポリウレタン樹脂分散液の平均一次粒子径

レーザー型回折式粒度分布測定装置（ＨＯＲＩＢＡ製「ＬＡ－９２０」）にて、同装置測定マニュアルに従い測定し、メディアン径を平均粒子径とした。

（１０）ポリビニルアルコールのケン化度

ＪＩＳ　Ｋ　６７２６（１９９４）３．５に準じて測定した。

（１１）重合度

ＪＩＳ　Ｋ　６７２６（１９９４）３．７に準じて測定した。

[0088] ［実施例１］

（繊維シートの作製）

単繊維の平均直径が４μｍのポリエチレンテレフタレート繊維を溶融紡糸法により製造し、長さ５ｍｍに切断した（以降、長さ５ｍｍに切断した、単繊維の平均直径が４μｍのポリエチレンテレフタレート繊維を「ＰＥＴ極細短繊維」とも称す）。該ＰＥＴ極細短繊維を水中に分散させ、抄造法により

目付１００ｇ／$m^2$の抄造シートを製造し、表層となる繊維層（Ａ）として用いた。

同様の方法にて、ＰＥＴ極細短繊維を水中に分散させ、抄造法により目付５０ｇ／$m^2$の抄造シートを製造し、繊維層（Ｂ）として用いた。

繊維層（Ａ）と繊維層（Ｂ）との間に、１６６ｄｔｅｘ／４８ｆのポリエチレンテレフタレート繊維からなる目付９５ｇ／$m^2$のスクリム（平織物）を挿入し、３層積層体とした。

次いで、該３層積層体に対して、孔径０．１５ｍｍの直進流噴射ノズルを用いた高速水流を繊維層（Ａ）側から４ＭＰａ、繊維層（Ｂ）側から３ＭＰａの圧力で水流噴射し、繊維層（Ａ）及び繊維層（Ｂ）をスクリムに絡合させて交絡一体化した後に、エアースルー式のピンテンター乾燥機を用いて１００℃で乾燥して、３層構造からなる繊維シートを得た。

[0089] （人工皮革の作製）

該繊維シートの繊維層（Ａ）の外表面を、＃４００のエメリペーパーを用いて起毛処理した。

続いて、表２に示す成分を含む含浸液を上記繊維シートに含浸し、次いで、ピンテンター乾燥機を用いて１３０℃で加熱乾燥した後、９０℃に加熱した熱水に浸漬した状態で柔布した後、乾燥することで、無水芒硝とポリビニルアルコール樹脂を抽出、除去し、水分散型ポリウレタン樹脂が充填された繊維シート（樹脂充填繊維シート）を得た。尚、樹脂充填繊維シートにおいて、繊維シートの繊維総質量に対する水分散型ポリウレタン樹脂の比率は１０質量％であった。

[0090]

[表2]

表２

| 含浸液の成分 | 含浸液中の量<br>（固形分の質量%として） | 備考 |
|---|---|---|
| ﾎﾟﾘｴｰﾃﾙ系水分散型ﾎﾟﾘｳﾚﾀﾝ分散液<br>「AP-12」（日華化学社製）<br>（固形分濃度：35質量%） | 9.0 | 平均一次粒子径：0.3μm |
| 無水芒硝 | 3.0 | 含浸助剤 |
| ﾎﾟﾘﾋﾞﾆﾙｱﾙｺｰﾙ<br>「N-300」（日本合成化学工業社製） | 1.0 | ｹﾝ化度：98～99ﾓﾙ%<br>重合度：1200 |

[0091] 最後に、樹脂充填繊維シートを染料濃度５．０％ｏｗｆのブルー分散染料（住友化学株式会社製「ＢｌｕｅＦＢＬ」）で液流染色機を用いて１３０℃で１５分間染色し、還元洗浄を行った。その後ピンテンター乾燥機を用いて１００℃で５分間乾燥し、人工皮革を得た。

[0092] ［実施例２、３］

実施例１において、含浸液中のポリエーテル系水分散型ポリウレタン（すなわちポリエーテル系水分散型ポリウレタン分散液中の固形分）の質量％を、それぞれ４．５質量％（実施例２）、１３．５質量％（実施例３）に変更し、繊維シートの繊維総重量に対する水分散型ポリウレタン樹脂の比率を、それぞれ５質量％（実施例２）、１５質量％（実施例３）に変更したことを除き実施例１と同様の手順で、人工皮革を得た。

[0093] ［実施例４］

実施例２において、ポリエーテル系水分散型ポリウレタン分散液の平均一次粒子径を０．２μｍに変更したことを除き実施例２と同様の手順で、人工皮革を得た。

[0094] ［実施例５］

実施例１において、ＰＥＴ極細短繊維の平均直径を７μｍに変更したことを除き実施例１と同様の手順で、人工皮革を得た。

[0095] ［実施例６］

実施例１において、含浸液中のポリビニルアルコール「Ｎ－３００」の質

量％を３．０質量％へ変更したことを除き実施例１と同様の手順で、人工皮革を得た。

[0096] ［実施例７］

海成分として、５－スルホイソフタル酸ナトリウムを８モル％共重合したポリエチレンテレフタレートを用い、島成分として、ポリエチレンテレフタレートを用い、海成分が２０質量％で島成分が８０質量％の複合比率で、島数１６島／１ｆ、平均繊維径が１８μｍ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５１ｍｍにカットしてステープルとし、カード及びクロスラッパーを通して目付１２５ｇ／$m^2$のシートを製造し、繊維層（Ａ）として用いた。また、同様の方法で、目付６３ｇ／$m^2$のシートを製造し、繊維層（Ｂ）として用いた。

繊維層（Ａ）と繊維層（Ｂ）との中間に、１６６ｄｔｅｘ／４８ｆのポリエチレンテレフタレート繊維からなる目付９５ｇ／$m^2$のスクリム（平織物）を挿入し、３層積層体とした後、ニードルパンチ処理により３層構造からなる繊維シートを得た。

該繊維シートを、９５℃の温度に加熱した濃度１０ｇ／Ｌの水酸化ナトリウム水溶液に浸漬して２５分間処理を行い、繊維シートを収縮させつつ、海島型複合繊維の海成分を除去する脱海処理を行った。脱海後の繊維層（Ａ）を構成する繊維の単繊維の平均直径は４μｍであった。

次いで、孔径０．１５ｍｍの直進流噴射ノズルを用いた高速水流を繊維層（Ａ）側から４ＭＰａ、繊維層（Ｂ）側から３ＭＰａの圧力で水流噴射し、海成分が脱落して生じた空隙を埋めるように緻密化処理を行うと同時に、繊維束を構成する繊維の単繊維化を促進した。その後、エアースルー式のピンテンター乾燥機を用いて１００℃で乾燥して３層構造からなる繊維シートを得た。

得られた繊維シートを用い、実施例１の（人工皮革の作製）と同様の手順で、人工皮革を作製した。

[0097] ［実施例８］

実施例７において、脱海後に繊維層（Ａ）、繊維層（Ｂ）共に水流噴射処理を行わなかったことを除き実施例７と同様の手順で、人工皮革を得た。

[0098] ［実施例９］

実施例１において、含浸液を繊維シートに含浸する工程の前に、ポリビニルアルコール（日本合成化学工業株式会社「Ｎ－３００（ケン化度９８～９９モル％以下、重合度１２００）」を１１質量％に希釈調製した水溶液、水溶液粘度：１．５Ｐａ・ｓ）をドクターナイフ法により繊維層（Ａ）の外表面にコーティング（固形分のコーティング量：１１ｇ／$m^2$）した後、エアースルー式のピンテンター乾燥機を用いて１００℃で乾燥し、起毛面をポリビニルアルコールでコーティング加工した他は、実施例１と同様の手順で、人工皮革を得た。

[0099] ［実施例１０］

実施例９において、コーティング加工用ポリビニルアルコールを日本合成化学工業株式会社製「ＧＭ－１４Ｒ（ケン化度８９モル％以下、重合度１７００）」を１１質量％に希釈調製した水溶液（水溶液粘度：１．５Ｐａ・ｓ）に変更したことを除き実施例９と同様の手順で、人工皮革を得た。

[0100] ［実施例１１］

実施例１０において、ポリエーテル系水分散型ポリウレタン分散液の平均一次粒子径を０．７μｍに変更したことを除き実施例１０と同様の手順で、人工皮革を得た。

[0101] ［実施例１２］

実施例１１において、含浸液中のポリエーテル系水分散型ポリウレタン（すなわちポリエーテル系水分散型ポリウレタン分散液中の固形分）の質量％を１６質量％へ変更し、繊維シートの繊維総質量に対する水分散型ポリウレタン樹脂の比率を１８質量％へ変更したことを除き実施例１１と同様の手順で、人工皮革を得た。

[0102] ［実施例１３］（ＰＶＡ含浸法）

実施例１において、含浸液を繊維シートに含浸する工程の前に、ポリビニ

ルアルコール（日本合成化学工業株式会社「ＮＬ－０５（ケン化度９８モル％以上、重合度５００）」）を８質量％に希釈調製した水溶液を繊維シートへ含浸させた後、マングルでニッピングし（繊維シートの繊維総質量に対するポリビニルアルコールの固形分付着量１５質量％）、エアースルー式のピンテンター乾燥機を用いて１００℃で乾燥し、起毛面へポリビニルアルコールをマイグレーションさせて、コーティング加工と同様な起毛保護効果を与えた他は、実施例１と同様の手順で、人工皮革を得た。

[0103] ［実施例１４］

実施例１０において、含浸液中のポリビニルアルコール「Ｎ－３００」の質量％を０質量％に変更したことを除き実施例１０と同様の手順で、人工皮革を得た。

[0104] ［比較例１］

実施例１２において、含浸液中のポリエーテル系水分散型ポリウレタン（すなわちポリエーテル系水分散型ポリウレタン分散液中の固形分）の質量％を２２質量％に変更し、繊維シートの繊維総質量に対する水分散型ポリウレタン樹脂の比率を２４質量％に変更したことを除き実施例１２と同様の手順で、人工皮革を得た。

[0105] ［比較例２］

実施例４において、含浸液中のポリエーテル系水分散型ポリウレタン（すなわちポリエーテル系水分散型ポリウレタン分散液中の固形分）の質量％を２．７質量％に変更し、繊維シートの繊維総質量に対する水分散型ポリウレタン樹脂の比率を３質量％に変更したことを除き実施例４と同様の手順で、人工皮革を得た。

[0106] ［比較例３］

海成分として、５－スルホイソフタル酸ナトリウムを８モル％共重合したポリエチレンテレフタレートを用い、島成分として、ポリエチレンテレフタレートを用い、海成分が２０質量％で島成分が８０質量％の複合比率で、島数１６島／１ｆ、平均繊維径が１８μｍ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５１ｍｍにカットしてステープルとし、カード及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によりシートとした。このようにして得られたシートを、９５℃の温水中に浸漬させて収縮させ、その後ピンテンター乾燥機を用いて１００℃で５分間乾燥し、目付６００ｇ／ｍ$^2$の単層のシートを得た。

次に、該シートを、９５℃の温度に加熱した濃度１０ｇ／Ｌの水酸化ナトリウム水溶液に浸漬して２５分間処理を行い、海島型複合繊維の海成分を除去した脱海後の単層の繊維シートを得た。得られた脱海後の繊維シートを構成する繊維の単繊維の平均直径は４μｍであった。

続いて、ポリビニルアルコール（日本合成化学工業株式会社「ＮＬ－０５（ケン化度９８モル％以上、重合度５００）」）を８質量％に希釈調製した水溶液を上記繊維シートに含浸させ、ピンテンター乾燥機を用いて１４０℃で加熱乾燥を行い、ポリビニルアルコール樹脂付着繊維シートを得た。この繊維シートの繊維総質量に対するポリビニルアルコール樹脂の付着率は１５質量％であった。

更に、表３に示す含浸液を上記繊維シートに含浸し、次いで、ピンテンター乾燥機を用いて１３０℃で加熱乾燥した後、９０℃に加熱した熱水に浸漬した状態で柔布した後、乾燥することで、無水芒硝とポリビニルアルコール樹脂を抽出、除去し、水分散型ポリウレタン樹脂が充填された繊維シートを得た。この繊維シートの繊維総質量に対する水分散型ポリウレタン樹脂の比率は３５質量％であった。

[0107] [表3]

表３

| | 含浸液中での固形分の量（質量%） | 備考 |
|---|---|---|
| ﾎﾟﾘｴｰﾃﾙ系水分散型ﾎﾟﾘｳﾚﾀﾝ分散液「AP-12」(日華化学社製) | 20 | 平均一次粒子径：0.3μm |
| 無水芒硝 | 3.0 | 含浸助剤 |
| ﾎﾟﾘﾋﾞﾆﾙｱﾙｺｰﾙ「N-300」(日本合成化学工業社製) | 1.0 | ｹﾝ化度:98～99ﾓﾙ%<br>重合度:1200 |

[0108] その後、エンドレスのバンドナイフを有する半裁機を用いて、水分散型ポリウレタン樹脂が充填された繊維シートを厚み方向に対して垂直に半裁し、半歳物の半裁されていない側の面を＃４００のエメリペーパーを用いて起毛処理した後、該半裁物を染料濃度５．０％ｏｗｆのブルー分散染料（住友化学株式会社製「ＢｌｕｅＦＢＬ」）で液流染色機を用いて１３０℃で１５分間染色し、還元洗浄を行った。その後ピンテンター乾燥機を用いて１００℃で５分間乾燥し、単層の人工皮革を得た。

[0109] ［比較例４］

比較例３において、含浸液中のポリエーテル系水分散型ポリウレタン（すなわちポリエーテル系水分散型ポリウレタン分散液中の固形分）の質量％を９質量％に変更し、繊維シートの繊維総質量に対する水分散型ポリウレタン樹脂の比率を１０質量％へ変更したことを除き比較例３と同様の手順で、人工皮革を得た。

[0110] 上記の実施例１～１４および比較例１～４の結果を、表４に示す。

[0111]

[表4]

表4

| | スクリム有無 | ポリビニルアルコールのコーティング有無 | 繊維シートに対するポリウレタン樹脂の比率 [質量%] | (d/D) [%] | ポリウレタン樹脂の平均サイズ [μm²] | 第1の外表面におけるポリウレタン樹脂の面積比率 [%] | 繊維層(A)の平均繊維直径 [μm] | 繊維層(A)の繊維の分散状態 | 柔軟値 [cm] | 表面品位 [級] | 耐摩耗性 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 実施例 1 | 有 | 無 | 10 | 19 | 11 | 5.7 | 4 | 単繊維分散 | 19 | 5 | A |
| 実施例 2 | 有 | 無 | 5 | 12 | 7.2 | 3.6 | 4 | 単繊維分散 | 11 | 6 | C |
| 実施例 3 | 有 | 無 | 15 | 26 | 15 | 6.2 | 4 | 単繊維分散 | 23 | 4 | A |
| 実施例 4 | 有 | 無 | 5 | 7.3 | 5.3 | 4.0 | 4 | 単繊維分散 | 10 | 6 | C |
| 実施例 5 | 有 | 無 | 10 | 25 | 14 | 5.1 | 7 | 単繊維分散 | 22 | 4 | A |
| 実施例 6 | 有 | 無 | 10 | 14 | 7 | 5.2 | 4 | 単繊維分散 | 16 | 5 | B |
| 実施例 7 | 有 | 無 | 10 | 21 | 13 | 5.8 | 4(複合繊維) | 脱海後水流で単繊維化処理 | 21 | 4 | B |
| 実施例 8 | 有 | 無 | 10 | 22 | 14 | 6.5 | 4(複合繊維) | 繊維束 | 22 | 3 | C |
| 実施例 9 | 有 | 有 | 10 | 23 | 11 | 3.2 | 4 | 単繊維分散 | 24 | 6 | A |
| 実施例 10 | 有 | 有 | 10 | 24 | 12 | 1.7 | 4 | 単繊維分散 | 24 | 7 | A |
| 実施例 11 | 有 | 有 | 10 | 33 | 15 | 1.9 | 4 | 単繊維分散 | 26 | 7 | A |
| 実施例 12 | 有 | 有 | 18 | 40 | 18 | 2.1 | 4 | 単繊維分散 | 28 | 7 | A |
| 実施例 13 | 有 | 含浸法 | 10 | 16 | 8 | 2.4 | 4 | 単繊維分散 | 17 | 6 | C |
| 実施例 14 | 有 | 有 | 10 | 37 | 18 | 1.9 | 4 | 単繊維分散 | 27 | 7 | A |
| 比較例 1 | 有 | 有 | 24 | 54 | 22 | 2.2 | 4 | 単繊維分散 | >28 | 7 | A |
| 比較例 2 | 有 | 無 | 3 | 3.9 | 2.5 | 2.8 | 4 | 単繊維分散 | (注1) | (注1) | (注1) |
| 比較例 3 | 無 | 含浸法 | 35 | 63 | 23 | 7.1 | 4(複合繊維) | 繊維束 | >28 | 2 | B |
| 比較例 4 | 無 | 含浸法 | 10 | 18 | 10 | 6.0 | 4(複合繊維) | 繊維束 | (注2) | (注2) | (注2) |

(注1)液流染色機を用いた染色処理時に繊維層とスクリムとの間で剥離発生、繊維が脱落状態となり物性評価に値する製品が得られなかった。
(注2)ポリウレタン樹脂を充填した繊維シートの強度不足(染色耐性不良)により、液流染色機を用いた染色処理時にシート破断、破損が発生し、物性評価に値する製品が得られなかった。

[0112] これらの結果から、各実施例においては、スクリムと繊維層（A）とを有するとともに、ポリウレタン樹脂が特定構造で分布していることで、表面品

位及び風合い、並びに機械強度（特に耐摩耗性）に優れる人工皮革が得られたことが分かる。また、各実施例に係る人工皮革は、製造工程で有機溶媒を使用せず環境負荷が小さいという利点も有する。

## 産業上の利用可能性

[0113] 本発明の一態様に係る人工皮革は、表面品位、風合い、及び機械強度（耐摩耗性等）に優れるため、例えば、服飾製品、並びに、インテリア用、自動車用、航空機用、鉄道車両用等のシートの表皮材又は内装材等に好適に適用され得る。

## 符号の説明

[0114] １ 繊維シート

１１ スクリム

１２ 繊維層（Ａ）

１３ 繊維層（Ｂ）

# 請求の範囲

[請求項1] 繊維シートとポリウレタン樹脂とを含む人工皮革であって、

前記繊維シートが、織編物であるスクリムと、前記人工皮革の第１の外表面を構成する繊維層（Ａ）とを含み、

前記繊維層（Ａ）の厚み方向断面において、前記ポリウレタン樹脂の総面積（Ｄ）に対する、面積１００μｍ$^2$以上の閉形状を形成しているポリウレタン樹脂の合計面積（ｄ）の割合（ｄ／Ｄ）が、以下の式（１）：

５≦（ｄ／Ｄ）×１００≦５０　（％）　（１）

を満足する、人工皮革。

[請求項2] 前記繊維層（Ａ）の厚み方向断面において、ポリウレタン樹脂が形成している閉形状の平均面積が３μｍ$^2$以上１８μｍ$^2$以下である、請求項１に記載の人工皮革。

[請求項3] 前記第１の外表面における前記ポリウレタン樹脂の面積比率が６．５％以下である、請求項１又は２に記載の人工皮革。

[請求項4] 前記繊維シートが、

前記人工皮革の第１の外表面を構成する繊維層（Ａ）、

前記人工皮革の第２の外表面を構成する繊維層（Ｂ）、及び

前記繊維層（Ａ）と前記繊維層（Ｂ）との間に配置されたスクリム、

で構成された３層構造を有する、請求項１～３のいずれか一項に記載の人工皮革。

[請求項5] 少なくとも繊維層（Ａ）が、平均直径１μｍ以上８μｍ以下の繊維で構成されている、請求項１～４のいずれか一項に記載の人工皮革。

[請求項6] 少なくとも繊維層（Ａ）が、実質的に単繊維分散している繊維で構成されている、請求項１～５のいずれか一項に記載の人工皮革。

[請求項7] 前記繊維シート１００質量％に対する前記ポリウレタン樹脂の比率が５質量％以上２０質量％以下である、請求項１～６のいずれか一項

に記載の人工皮革。

[請求項8] 柔軟値が２８ｃｍ以下である、請求項１～７のいずれか一項に記載の人工皮革。

[請求項9] 前記ポリウレタン樹脂が、水分散型ポリウレタン樹脂である、請求項１～８のいずれか一項に記載の人工皮革。

[請求項10] 請求項１～９いずれか一項に記載の人工皮革の製造方法であって、

前記スクリムと前記繊維層（Ａ）とを含む前記繊維シートを作製する繊維シート作製工程、及び

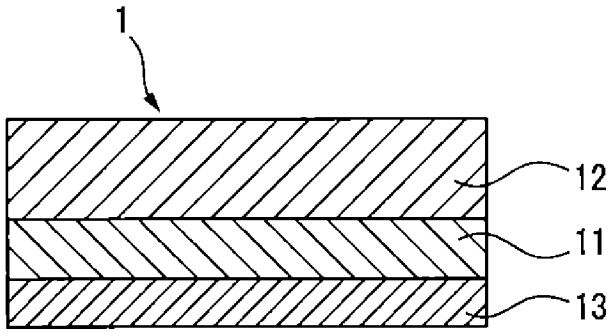
前記繊維シートにポリウレタン樹脂を充填する樹脂充填工程

を含み、前記繊維シート作製工程において、少なくとも繊維層（Ａ）を抄造法で作製する、方法。

[請求項11] 前記樹脂充填工程の前に、熱水溶解性樹脂水溶液を前記繊維シートの前記繊維層（Ａ）の外表面にコーティングし、次いで乾燥する工程を更に含む、請求項１０に記載の方法。

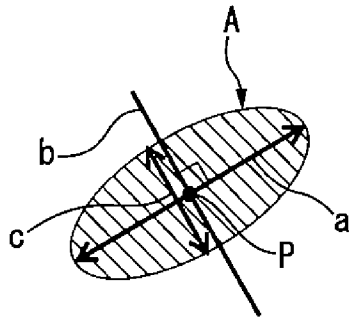
[図1]

図1



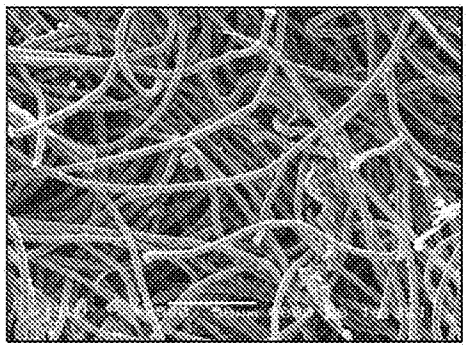

[図2]

図2



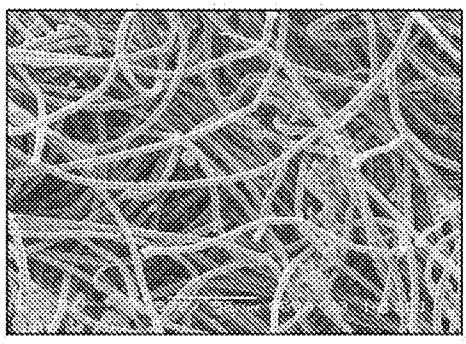

[図3A]

図3A



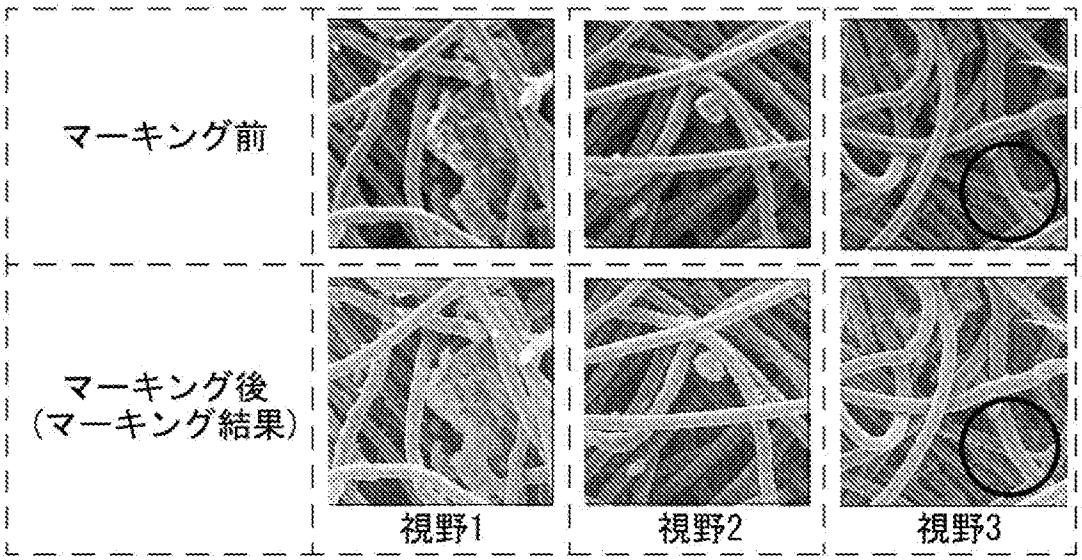
[図3B]

図3B



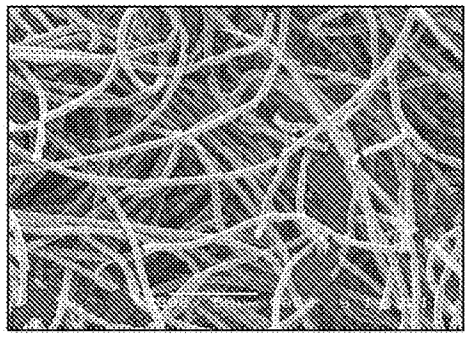
[図3C]

図3C



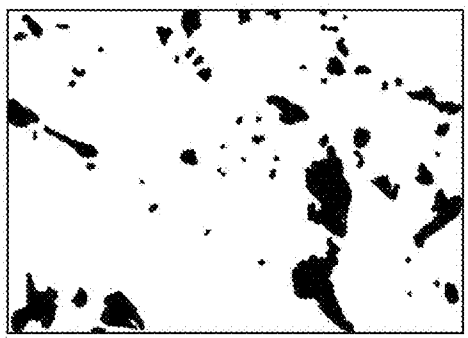

[図3D]

図3D



[図3E]

図3E



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/030739

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl. D06N3/00(2006.01)i, B32B27/12(2006.01)i, B32B27/40(2006.01)i, D06N3/14(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)
Int. Cl. D06N1/00-7/06, B32B1/00-43/00

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 1971-2019
Registered utility model specifications of Japan 1996-2019
Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X<br>Y | JP 2017-137588 A (ASAHI KASEI CORP.) 10 August 2017, paragraphs [0001], [0053]-[0060] (Family: none) | 1, 2, 4, 6-10<br>3, 5, 11 |
| Y | JP 55-84479 A (ASAHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 25 June 1980, claim 1, column 5, lines 2-5, column 13, line 20 to column 20, line 4 (Family: none) | 3, 11 |
| Y | JP 54-122702 A (ASAHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 22 September 1979, claims, page 2, upper right column, line 6 to page 4, lower right column, line 11 (Family: none) | 5 |

☒ 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 | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 26.09.2019 | 08.10.2019 |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japan Patent Office<br>3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,<br>Tokyo 100-8915, Japan | Authorized officer<br><br>Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP2019/030739

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 6-293116 A (ASAHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 21 October 1994, entire document & US 5922445 A | 1-11 |
| A | JP 2001-96658 A (KURARAY CO., LTD.) 10 April 2001, entire document (Family: none) | 1-11 |
| A | Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 180581/1983 (Laid-open No. 89299/1985) (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 19 June 1985, entire document (Family: none) | 1-11 |
| A | JP 2004-169197 A (ASAHI KASEI FIBERS CORP.) 17 June 2004, entire document (Family: none) | 1-11 |
| A | JP 2005-60859 A (ASAHI KASEI FIBERS CORP.) 10 March 2005, entire document (Family: none) | 1-11 |

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１９／０３０７３９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　D06N3/00(2006.01)i, B32B27/12(2006.01)i, B32B27/40(2006.01)i, D06N3/14(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.　D06N1/00-7/06, B32B1/00-43/00

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 | １９７１－２０１９年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２０１９年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２０１９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）

JSTPlus（JDreamIII), JST7580（JDreamIII）

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 |
|---|---|---|
| X<br>Y | JP 2017-137588 A（旭化成株式会社）2017.08.10,　［０００１］,［００５３］－［００６０］（ファミリーなし） | 1,2,4,6-10<br>3,5,11 |
| Y | JP 55-84479 A（旭化成工業株式会社）1980.06.25, 特許請求の範囲１,第５欄第２行－第５行,第１３欄第２０行－第２０欄第４行（ファミリーなし） | 3,11 |

☑　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 |
|---|---|
| ２６．０９．２０１９ | ０８．１０．２０１９ |


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　４１４３
伊藤　寿美
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 |
|---|---|---|
| Y | JP 54-122702 A (旭化成工業株式会社) 1979.09.22, 特許請求の範囲, 第２頁右上欄第６行－第４頁右下欄第１１行（ファミリーなし） | 5 |
| A | JP 6-293116 A (旭化成工業株式会社) 1994.10.21, 文献全体 & US 5922445 A | 1-11 |
| A | JP 2001-96658 A (株式会社クラレ) 2001.04.10, 文献全体（ファミリーなし） | 1-11 |
| A | 日本国実用新案登録出願58-180581号(日本国実用新案登録出願公開60-89299号)の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマイクロフィルム（三菱レイヨン株式会社）1985.06.19, 文献全体（ファミリーなし） | 1-11 |
| A | JP 2004-169197 A (旭化成せんい株式会社) 2004.06.17, 文献全体（ファミリーなし） | 1-11 |
| A | JP 2005-60859 A (旭化成せんい株式会社) 2005.03.10, 文献全体（ファミリーなし） | 1-11 |