(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
2007 年7 月19 日 (19.07.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/081003 A1

(51) 国際特許分類:
D06N 3/00 (2006.01) *D04H 1/46* (2006.01)
D01F 8/10 (2006.01) *D06M 11/00* (2006.01)
D04H 1/42 (2006.01) *D06M 11/05* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/050413

(22) 国際出願日: 2007 年1 月15 日 (15.01.2007)

(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2006-007796 2006年1月16日 (16.01.2006) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社クラレ (KURARAY CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒7108622 岡山県倉敷市酒津１６２１番地 Okayama (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤澤 道憲 (FUJISAWA, Michinori) [JP/JP]; 〒7108622 岡山県倉敷市酒津１６２１番地 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 田中 次郎 (TANAKA, Jiro) [JP/JP]; 〒7108622 岡山県倉敷市酒津１６２１番地 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 安藤 義幸 (ANDO, Yoshiyuki) [JP/JP]; 〒7108622 岡山県倉敷市酒津１６２１番地 株式会社クラレ内 Okayama (JP).

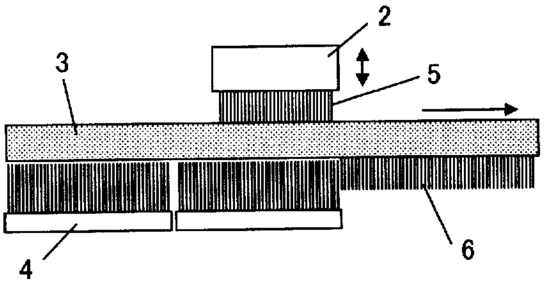
(74) 代理人: 大谷 保 (OHTANI, Tamotsu); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目２５番２号 ブリヂストン虎ノ門ビル６階 大谷特許事務所 Tokyo (JP).

(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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) **Title:** BASE MATERIAL FOR ARTIFICIAL LEATHER AND METHOD OF PRODUCING THE SAME

(54) **発明の名称:** 人工皮革用基材およびその製造方法



(57) **Abstract:** A base material for artificial leather comprising a laminate wherein a nonwoven fabric layer (A) composed of bundles of ultrafine fibers having an average filament denier of 0.5 decitex (T) or less and a cushion layer (B) composed of an elastic polymer sheet are integrated together. Some part of the ultrafine fibers constituting the nonwoven fabric layer (A) penetrate through the cushion layer (B) and form an ultrafine fiber layer (C) on the outer face of the cushion layer (B). The inner face of the elastic polymer sheet has a wavy structure having a vertical interval of 100 μm or more and a space having a height in the thickness direction of 100 μm or more is formed between the wavy face of the elastic polymer sheet and the nonwoven fabric layer (A). By using the base material for artificial leather as described above, it is possible to manufacture a skiver-type artificial leather which shows a less reflective softness and a massive texture comparable to natural sheepskin and has voluminous folded wrinkles.

(57) 要約:

平均単繊度0．5デシテックス以下の極細繊維の束からなる不織布層Aと弾性重合体シートからなるクッション層Bが一体化された積層体を含む人工皮革用基材。不織布層Aを構成する極細繊維の一部はクッション層Bを貫通し、クッション層Bの外表面に極細繊維層Cを形成している。弾性重合体シートの内表面は、厚さ方向の高低差が１００μｍ以上の波打った形状であり、かつ、弾性重合体シートの波打った表面と不織布層Aとの間に厚さ方向の高さが１００μｍ以上の空隙が形成されている。上記人工皮革用基材を用いることにより、天然シープ皮革様の反発感のないやわらかさと腰の有る風合いを兼ね備えると共に、膨らみ感のある折り曲げ皺を有する銀付き調人工皮革を製造することができる。

WO 2007/081003 A1

(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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

人工皮革用基材およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、極細繊維束からなる不織布中に高分子弾性体が含有された人工皮革用基材に関するものである。詳しくは、鞣された天然シープ皮革様の反発感のないやわらかさと腰の有る風合いを兼ね備えると共に、膨らみ感のある折り曲げ皺を有する銀付き調人工皮革の製造に用いることのできる人工皮革用基材に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、人工皮革は、軽さ、取り扱い易さなどの特長が消費者に認められてきており、衣料、一般資材、スポーツ用品分野などで幅広く利用されるようになっている。従来の一般的な人工皮革用基材の製造方法は、概略次の通りである。すなわち、溶解性を異にする2種類の重合体からなる極細繊維発生型繊維をステープル化し、カード、クロスラッパー、ランダムウェーバー等を用いてウェブ化し、ニードルパンチ等により絡合不織布化した後、ポリウレタンなどの高分子弾性体の溶液若しくはエマルジョン液を付与して凝固させた後に該極細繊維発生型繊維を極細化する、あるいは、該極細繊維発生型繊維を極細化した後、高分子弾性体の溶液若しくはエマルジョン液を付与し凝固させて人工皮革用基材を製造している。

[0003] 人工皮革の分野においては、外観、風合等の感性面と、寸法安定性等の物性面をすべて満足する高品質なものが要求されている。この要求を満たすために、上記したように、極細繊維発生型繊維中の一成分を除去して繊維を極細化する方法が一般に用いられている。

短繊維に替えて長繊維を用いた製造方法は、短繊維を用いる上記製造方法と比べて、原綿供給装置、開繊装置、カード機、クロスレイ機などの一連の大型設備を必要としない利点がある。また長繊維不織布は強度も短繊維不織布に比べて高いという利点がある。

[0004] 2種類の極細長繊維からなる不織布の製造方法では、相溶性のない2以上のポリ

マーからなる極細繊維発生型長繊維をポリマーの界面で長さ方向に分割、剥離させて2種類の極細繊維にする方法が主として採用されている。しかし、剥離分割する方法では繊維を均一に分割するには限界があるため、ソフト性が求められる銀付き調人工皮革を与える基材を得ることは困難であった。1種類の極細長繊維のみからなる不織布を得るには、相溶性のない2種のポリマーからなる極細繊維発生型長繊維から一方のポリマーを除去することが必要であり、除去薬品として、例えば、ポリエステルを除去する場合には苛性ソーダなど、ポリアミドを除去する場合にはギ酸など、ポリスチレンやポリエチレンを除去する場合はトリクロロエチレンやトルエンなどが用いられている。

[0005] 水溶性のポリマーとして知られるポリビニルアルコール(以下、PVAと略記することがある)は、その基本骨格、分子構造、各種変性により水溶性の程度を変えることができ、更には熱可塑性、即ち溶融紡糸性を改善することも可能である。また、PVAは生分解性を有することも確認されている。合成化学物質を自然界といかに調和させ、地球環境を保護していくかが大きな課題となっている現在、極細繊維発生型繊維の抽出成分として、環境適応性を有するPVA、およびPVAを少なくとも一成分として含むPVA系繊維は多いに注目されている。

[0006] 従来、天然皮革様の柔軟性のある人工皮革が種々提案されている。例えば、1de以下の極細繊維からなる絡合不織布にポリウレタン樹脂を含浸、湿式凝固させて得た基材に、離形紙上にポリウレタン樹脂を塗布して作成したフィルムを貼り合わせて得た人工皮革、同基材にポリウレタン溶液を塗布、湿式凝固させた後、ポリウレタン樹脂着色塗料をグラビアロールコーティングして得た人工皮革、あるいは海島繊維からなる絡合不織布にポリウレタン樹脂を含浸、湿式凝固させた後、海島繊維から一成分を溶剤等で溶出除去し0.2de以下の極細繊維束からなる基材とし、該基材に上記の表面仕上げ加工を施して得た人工皮革等が提案されている(例えば、特許文献1参照)。しかしながら、これらの人工皮革は、天然皮革に近い柔軟性を有しているが、天然シープ皮革様の反発感のないやわらかさと腰の有る風合いを兼ね備えると共に、緻密な折り曲げ皺を併せ持つ銀付き調人工皮革は未だ得られていない。

また、柔軟で充実感(腰)のある人工皮革として、高密度不織布に少量の樹脂を含

浸して得た人工皮革が提案されている(例えば、特許文献2参照)。しかしながら、提案された人工皮革は、表面のソフト感に欠け、層間強度も弱く、厳しい条件下で着用される靴材料としては不十分である。

[0007] 天然皮革様の柔らかさと腰とを兼備し、折り曲げ皺のない銀付き調人工皮革を得ることを目的とした長繊維不織布が提案されている(特許文献3参照)。特許文献3によると、ニードルパンチによる絡合時に長繊維を積極的に切断し、不織布表面に繊維の切断端を5～100個／mm^2の密度で存在させて長繊維不織布の絡合処理において特徴的に発生するひずみを解消している。また、不織布の任意の垂直断面(厚み方向断面)において、繊維束が幅1cm当たり5～70本存在(即ち、不織布の任意の垂直断面において、ニードルパンチによって厚み方向に配向した繊維が幅1cm当たり5～70本存在)し、かつ、不織布の任意の水平断面において、繊維束の占める総面積が断面積の5～70%であると記載されている。しかしながら、提案されている不織布構造では、極力物性を低下させない範囲で長繊維を切断しているものの、実際には相当数の長繊維を切断してしまうので、繊維が連続していることによる不織布強力への寄与を著しく低下させてしまい、長繊維の効果が充分に得られない。また、表面の繊維を満遍なく切断するためには、一般的な絡合条件よりはかなり強い条件でのニードルパンチする必要があるので、本発明が目的とするような高品位な人工皮革を得ることは困難である。

[0008] 異なる繊維からなる2種類以上のウェブ、シート類を積層し絡合して得た交絡体に高分子弾性体を含浸、凝固して得た皮革様シートとして、基体層表面を構成する極細繊維の繊度が0.01～0.5デシテックス、裏面を構成する極細繊維の繊度がその1／2以下であり、基体層表面にメルトブローン不織布を熱圧着して銀面層を形成した皮革様シートが提案されている(例えば、特許文献4参照。)。しかしながら、提案された皮革様シートは、表面のソフト感に欠け、緻密な折り曲げ皺を有する銀付き調人工皮革を得ることは困難であった。

[0009] 特許文献1:特公昭63－5518号公報(2～4頁)

特許文献2:特開平4－185777号公報(2～3頁)

特許文献3:特開2000－273769号公報(3～5頁)

特許文献4:特開2003－13369号公報(2～6頁)

発明の開示

[0010] 本発明の目的は、極細繊維と高分子弾性体の多様な組み合わせが可能であり、天然シープ皮革様の反発感のないやわらかさと腰の有る風合いを兼ね備えると共に、緻密な折り曲げ皺を有する銀付き調人工皮革を製造することのできる人工皮革用基材およびその製造方法を提供することにある。

[0011] 上記課題を達成すべく本発明者等は鋭意研究を重ねた結果、本発明に至った。すなわち、本発明は、平均単繊度0．5デシテックス以下の極細繊維の束からなる不織布層Aと弾性重合体シートからなるクッション層Bが一体化された積層体を含み、不織布層Aを構成する極細繊維の一部がクッション層Bを貫通し、クッション層Bの外表面に極細繊維層Cを形成しており、弾性重合体シートの内表面が厚さ方向の高低差が100μm以上の波打った形状であり、かつ、弾性重合体シートの波打った表面と不織布層Aとの間に厚さ方向の高さが100μm以上の空隙が形成されていることを特徴とする人工皮革用基材に関する。

[0012] さらに本発明は、下記(1)～(5)の工程を、(1)→(2)→(3)→(4)→(5)、または、(1)→(2)→(3)→(5)→(4)の順で行うことを特徴とする前記人工皮革用基材の製造方法に関する。

工程(1):平均単繊度0．5デシテックス以下の極細繊維の束を発生し得る極細繊維発生型繊維を繊維ウェブにする工程

工程(2):工程(1)により得られた繊維ウェブと弾性重合体シートを積層し、繊維ウエッブを構成する極細繊維発生型繊維の一部が弾性重合体シートを貫通して、弾性重合体シートの外表面に貫通した極細繊維発生型繊維からなる層が形成されるようにニードルパンチング処理して複合不織布を得る工程であり、該ニードルパンチング処理の少なくとも一部を、該弾性重合体シートの外表面に接するようにブラシベルトを配置し、繊維ウエッブの外表面側からニードルパンチングし、これによって該弾性重合体シートを貫通してその外表面突出した極細繊維発生型繊維が該ブラシベルトにより保持されるように行う工程

工程(3):工程(2)により得られた複合不織布を熱収縮処理して弾性重合体シート内

表面を波打った形状にする工程

工程(4):工程(3)により得られた熱収縮処理した複合不織布に、弾性重合体シートに対する非溶剤に溶解または分散させた高分子弾性体液を含浸し、凝固する工程

工程(5):極細繊維発生型繊維を極細繊維束に変成させる工程。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]実施例1で得た銀付き調人工皮革の任意のTD方向垂直断面を示す電子顕微鏡写真図(100倍)である。

[図2]本発明に用いられるベロアニードル装置の一例を示す概略側面図である。

発明を実施するための最良の形態

[0014] 本発明の不織布層Aおよび極細繊維層Cを構成する極細繊維とは、化学的または物理的性質の異なる少なくとも2種類以上の可紡性ポリマーからなる多成分系繊維(複合繊維)を、高分子弾性体を含浸させる前または後の適当な段階で少なくとも1種類のポリマーを抽出除去することにより極細化した繊維のことである。この極細繊維を発生させる多成分系繊維が極細繊維発生型繊維である。その代表例としては、チッププレンド(混合紡糸)方式や複合紡糸方式などの方法を用いて得られる海島型断面繊維、多層積層型断面繊維、放射型積層型断面繊維等があり、海島型断面極細繊維発生型繊維がニードルパンチ時の繊維損傷が少なく、かつ極細繊維の繊度の均一性の点で好ましい。

[0015] 海島型断面繊維の島成分を構成するポリマーとしては、特に限定されないが、ポリエチレンテレフタレート(以下、PETと称する。)、ポリトリメチレンテレフタレート(以下、PTTと称する。)、ポリブチレンテレフタレート(以下、PBTと称する。)、ポリエステルエラストマー等のポリエステル系;ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン12、芳香族ポリアミド、ポリアミドエラストマー等のポリアミド系;ポリウレタン系;ポリオレフィン系などの繊維形成能を有するポリマーが好適である。これらの中でもPET、PTT、PBT等のポリエステル系樹脂は熱収縮しやすく、得られる銀付き調人工皮革の風合及び実用性能の点から特に好ましい。形態安定性および実用性の点から、ポリマーの融点は160℃以上であることが好ましく、融点180～250℃の繊維形成性結晶性樹脂がより好ましい。本発明では、融点は後述する方法で測定した。なお、極細繊維

を構成する樹脂には、染料、顔料等の着色剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、消臭剤、防かび剤、安定剤などが添加されていてもよい。

また海島型断面繊維の海成分を構成するポリマーは、特に限定されないが、島成分と溶剤に対する溶解性または分解剤に対する分解性を異にし、島成分との親和性が小さく、かつ、紡糸条件下で溶融粘度が島成分より小さいか、あるいは表面張力が小さいことが好ましい。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、エチレンプロピレン共重合体、エチレン酢酸ビニル共重合体、スチレンエチレン共重合体、スチレンアクリル共重合体、ポリビニルアルコール系樹脂などのポリマーから選ばれた少なくとも1種類のポリマーが挙げられる。化学薬品などを用いることなく人工皮革用基材を製造するには、海成分に水溶性熱可塑性ポリビニルアルコール系樹脂(PVA系樹脂)を用いるのが好ましく、複合繊維の紡糸性、ニードルパンチ特性、環境汚染、溶解除去の容易さ等を総合的に考慮して選択される。

[0016] このようなPVA系樹脂を海成分に用い、さらに上記した熱収縮性樹脂を島成分に用いたPVA系複合繊維からなる不織布は、PVA系複合繊維が有する嵩高性によりニードルパンチ時に繊維損傷による不織布の粗硬化が生じにくい。また、不織布に微量の水分を含ませてPVA系樹脂をある程度可塑化し、この状態で熱処理して複合繊維を収縮させると、容易、かつ安定して不織布の高密度化が可能になる。このような特徴を有する不織布に、該PVA系樹脂が水に溶解しない低温で、高分子弾性体の水系エマルジョンを付与した後、該PVA系樹脂が水に溶解する温度で水により溶解除去することで、極細繊維と高分子弾性体の間に空隙が生じて、人工皮革用基材の高密度化と柔軟性が同時に達成される。このようにして得られた基材を使用した人工皮革はそのドレープ性や風合い等が天然皮革に極めて酷似したものとなる。

[0017] 極細繊維発生型繊維中に占める海成分ポリマーの質量比率は、5～70質量%が好ましく、より好ましくは10～60質量%、さらに好ましくは15～50質量%である。5質量%以上であると、複合繊維の紡糸安定性が良好であり、除去される成分の量が十分で、極細繊維と高分子弾性体の間に十分な数の空隙が形成されるため、柔軟性に優れた人工皮革が得られる。70質量%以下であると、除去される成分が適量であり、得られる人工皮革の形態が安定化するので、多量の高分子弾性体を使用する必

要がない。また特に前記PVA系複合繊維を含む絡合不織布の場合には、収縮させる際にPVA系樹脂を可塑化させるために付与する水の量が少なくてすみ、乾燥に要する熱量を少なくすることができ生産性が向上する。また、収縮する成分の量が少なすぎて収縮が不十分であったり、収縮状態が場所によって著しく異なったりするなどの不都合を避けることができ、生産安定性が向上する。

[0018] 前記PVA系樹脂としては下記のPVAが好ましい。粘度平均重合度(以下、単に重合度と略記する)は200～500が好ましく、230～470がより好ましく、250～450がさらに好ましい。重合度が200以上であると、溶融粘度が適度で島成分ポリマーとの複合化が容易である。重合度が500以下であると、溶融粘度が高すぎて、紡糸ノズルから樹脂を吐出することが困難となる問題を避けることができる。重合度500以下のいわゆる低重合度PVAを用いることにより、熱水で溶解するときに溶解速度が速くなるという利点も有る。

[0019] PVAの重合度(P)は、JIS－K6726に準じて測定される。すなわち、PVAを再ケン化し、精製した後、30℃の水中で測定した極限粘度[η]から次式により求められる。

$$P=([\eta]10^{3}/8.29)^{(1/0.62)}$$

[0020] PVAのケン化度は90～99.99モル%が好ましく、93～99.98モル%がより好ましく、94～99.97モル%がさらに好ましく、96～99.96モル%が特に好ましい。ケン化度が90モル%以上であると、熱安定性が良く、熱分解やゲル化することなく満足な溶融紡糸を行うことができ、生分解性も良好である。更に後述する共重合モノマーによって水溶性が低下することがなく、極細化が容易になる。ケン化度が99.99モル%よりも大きいPVAは安定に製造することが難しい。

[0021] 本発明で使用されるPVAは生分解性を有しており、活性汚泥処理あるいは土壌に埋めておくと分解されて水と二酸化炭素になる。PVAを溶解除去した後のPVA含有廃液の処理には活性汚泥法が好ましい。該PVA水溶液を活性汚泥で連続処理すると2日間から1ヶ月の間で分解される。また、本発明に用いるPVAは燃焼熱が低く、焼却炉に対する負荷が小さいので、PVA含有廃液から水を除去した後PVAを焼却処理してもよい。

[0022] PVAの融点(Tm)は、160～230℃が好ましく、170～227℃がより好ましく、175～224℃がさらに好ましく、180～220℃が特に好ましい。融点が160℃以上であると、結晶性が低下し繊維強度が低くなることがなく、熱安定性が悪くなり繊維化が困難になることも避けることができる。融点が230℃以下であると、PVAの分解温度より低い温度で溶融紡糸することができ、PVA繊維を安定に製造することができる。融点は、後述する方法で求めた。

[0023] PVAは、ビニルエステル単位を主体として有する樹脂をケン化することにより得られる。ビニルエステル単位を形成するためのビニル化合物単量体としては、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、ピバリン酸ビニルおよびバーサティック酸ビニル等が挙げられ、これらの中でもPVAを容易に得る点からは酢酸ビニルが好ましい。

[0024] PVAは、ホモPVAであっても共重合単位を導入した変性PVAであってもよいが、溶融紡糸性、水溶性、繊維物性の観点からは、共重合単位を導入した変性PVAを用いることが好ましい。共重合単量体としては、共重合性、溶融紡糸性および繊維の水溶性の観点から、エチレン、プロピレン、1－ブテン、イソブテン等の炭素数4以下のα－オレフィン類、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n－プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n－ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類が好ましい。炭素数4以下のα－オレフィン類および／またはビニルエーテル類に由来する単位の量は、変性PVA構成単位の1～20モル％が好ましく、4～15モル％がより好ましく、6～13モル％がさらに好ましい。さらに、共重合単量体がエチレンであると繊維物性が高くなるので、エチレン単位を好ましくは4～15モル％、より好ましくは6～13モル％含む変性PVAが好ましい。

[0025] PVAは、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法などの公知の方法で製造される。その中でも、無溶媒あるいはアルコールなどの溶媒中で重合する塊状重合法や溶液重合法が好ましい。溶液重合の溶媒としては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコールなどの低級アルコールが挙げられる。共重合に使用される開始剤としては、a、a'－アゾビスイソブチロニトリル、2，2'－アゾビス(

2，4－ジメチル－バレロニトリル）、過酸化ベンゾイル、n－プロピルパーオキシカーボネートなどのアゾ系開始剤または過酸化物系開始剤などの公知の開始剤が挙げられる。重合温度については特に制限はないが、0℃～150℃の範囲が適当である。

[0026] 本発明の人工皮革用基材は、下記の(1)→(2)→(3)→(4)→(5)の工程、または(1)→(2)→(3)→(5)→(4)の工程により製造される。

工程(1)：平均単繊度0．5デシテックス以下の極細繊維の束を発生し得る極細繊維発生型繊維を繊維ウェブにする工程

工程(2)：工程(1)により得られた繊維ウェブと弾性重合体シートを積層し、繊維ウエッブを構成する極細繊維発生型繊維の一部が弾性重合体シートを貫通して、弾性重合体シートの外表面に貫通した極細繊維発生型繊維からなる層が形成されるようにニードルパンチング処理して複合不織布を得る工程であり、該ニードルパンチング処理の少なくとも一部を、該弾性重合体シートの外表面に接するようにブラシベルトを配置し、繊維ウエッブの外表面側からニードルパンチングし、これによって該弾性重合体シートを貫通してその外表面突出した極細繊維発生型繊維が該ブラシベルトにより保持されるように行う工程

工程(3)：工程(2)により得られた複合不織布を熱収縮処理して弾性重合体シート内表面を波打った形状にする工程

工程(4)：工程(3)により得られた熱収縮処理した複合不織布に、弾性重合体シートに対する非溶剤に溶解または分散させた高分子弾性体液を含浸し、凝固する工程

工程(5)：極細繊維発生型繊維を極細繊維束に変成させる工程。

[0027] 工程(1)

工程(1)では、極細繊維発生型繊維により繊維ウェブを製造する。

従来の人工皮革用基材の製造において最も一般的に実施されてきたように、目的の繊度に紡糸、延伸して得た極細繊維発生型繊維を、捲縮を付与した後に任意の繊維長にカットしてステープル化し、カード、クロスラッパー、ランダムウェッバー等を用いて繊維ウェブ化してもよい。あるいは、スパンボンド法などにより紡糸と同時に繊維ウェブ化してもよい。例えば、紡糸ノズル孔から吐出した極細繊維発生型繊維を冷却装置により冷却した後、エアジェットノズルなどの吸引装置を用いて、目的の繊度と

なるように1000～6000m／分の引取り速度に該当する速度の高速気流により牽引細化し、開繊させながら移動式ネットなどの捕集面上に堆積させて繊維ウェブを形成してもよい。必要に応じて、得られた繊維ウェブをプレス等により部分的に圧着して形態を安定化させてもよい。このような繊維ウェブ製造方法は、従来の短繊維を経由する繊維ウェブ製造方法では必須の原綿供給装置、開繊装置、カード機などの一連の大型設備を必要としないという生産上の利点がある。また、長繊維ウェブあるいはそれを用いて製造した人工皮革用基材は連続性の高い長繊維からなるので、従来一般的であった短繊維ウェブあるいはそれを用いて製造した人工皮革用基材に比べて、強度などの物性面においても優れている利点がある。本発明において「長繊維」とは、繊維長が通常10～50mm程度である短繊維よりも長い繊維長を有する繊維であり、短繊維のように意図的に切断されていない繊維をいう。例えば、極細化する前の長繊維の繊維長は100mm以上が好ましく、技術的に製造可能であり、かつ、物理的に切れない限り、数m、数百m、数kmの繊維長も含まれる。

[0028] 短繊維ウェブの製造では、極細繊維発生型繊維の繊度、繊維長、捲縮状態などを開繊装置やカード機に適する範囲に制御するなどの設備上の制約がある。特に、繊度は2デシテックス以上が必要で、製造安定性を考慮すると3～6デシテックスが一般的に採用される繊度であった。これに対して長繊維ウェブの製造では、極細繊維発生型繊維の繊度の上下限に設備上の制約は基本的にはなく、極細繊維発生型繊維自身の紡糸安定性などを考慮して、繊度は大凡0．5デシテックス以上であればよい。その後の工程での取扱性を考慮しても、1～10デシテックスという広範囲の繊度を採用することができる。本発明においては、得られる人工皮革用基材の物性や風合いなどの点から、極細繊維発生型繊維の繊度は1～5デシテックスが好ましい。繊維ウェブの目付は、工程取扱性、品質安定性の点から、80～2000g／m^2の範囲が好ましく、100～1500g／m^2の範囲がより好ましい。極細繊維発生型繊維の繊度、断面形状、抽出成分比率などは、極細繊維化後の平均単繊度が0．0003～0．5デシテックスの範囲となるように設定することが好ましい。極細繊維の平均単繊度が0．0003デシテックス以上であると、極細繊維自身が適度の剛性を有するので、不織布構造が潰れて高密度化し、その結果、人工皮革用基材が重く、硬くなってしまうのを避

けることができる。0．5デシテックス以下であると、反発感のない柔軟な人工皮革用基材が得られ、表面平滑性に優れ、緻密な折り曲げ皺を有する銀付き調人工皮革が得られる。極細繊維の平均単繊度は、より好ましくは0．005～0．35デシテックスの範囲であり、さらに好ましくは0．01～0．2デシテックスの範囲である。

[0029] 工程（2）

工程（2）では、工程（1）で製造した不織布層Aとなる繊維ウェブとクッション層Bとなる弾性重合体シートとを一体化する。

弾性重合体シートに用いる弾性重合体としては、従来から人工皮革の製造に使用されている、ポリウレタン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリビニルブチラール系樹脂、ポリアクリル樹脂、ポリアミノ酸系樹脂、シリコン系樹脂およびこれらの混合物が挙げられる。これらの樹脂はもちろん共重合体であっても良いが、風合い、物性のバランスが良好な人工皮革用基材が得られるので、ポリウレタン樹脂を主体とする弾性重合体が最も好ましい。また、弾性重合体シートは平面方向に連続性が高い状態であることが好ましく、その形状はフィルム状であっても不織布状であっても構わない。繊維ウェブと弾性重合体シートを積層して、繊維ウェブを構成する極細繊維発生型繊維を弾性重合体シートを貫通させるには弾性重合体シートが不織布であることが好ましい。このような弾性重合体不織布は、例えば後述するメルトブローン方式で得ることができる。

[0030] 本発明で好ましく使用されるポリウレタンは、例えば、ポリマージオール、好ましくは少なくとも1種類のジオールと少なくとも1種類のジカルボン酸或いはそのエステルとを反応させて得た平均分子量600～3000のポリエステルジオールと、有機ジイソシアネートとを鎖伸長剤の存在下で反応させて得られる。前記ジオールとしては、エチレングリコール、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、3－メチル－1，5－ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1，6－ヘキサンジオールなどの炭素数2～12の直鎖状または分岐状脂肪族ジオール、および1，4－シクロヘキサンジオール、1，4－シクロヘキサンジメタノールなどの炭素数6～8の脂環族ジオールが挙げられる。前記ジカルボン酸としては、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸などの脂肪族ジカルボン酸が挙げられる。前記有機ジイソシアネートとしては、

フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、4,4´－ジフェニルメタンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロ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、水添テトラメチルキシリレンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネートあるいは脂環族ジイソシアネートが挙げられる。前記鎖伸長剤としては、活性水素原子を2個有する低分子化合物、例えば、ジオール、アミノアルコール、ヒドラジン、ジアミンなどが挙げられる。ポリマージオール、有機ジイソシアネートおよび鎖伸長剤を所望の割合で混合し、溶融重合、塊状重合あるいは溶液重合などの重合反応により熱可塑性ポリウレタンが得られる。上記ポリエステル系ポリウレタンのみならず、ポリエーテル系ポリウレタン、ポリカーボネート系ポリウレタン、それらの共重合体や混合物も目的に応じて使用される。

[0031] 均一性の良い弾性重合体不織布を得るためには、熱可塑性ポリウレタン中のソフトセグメントとなるポリマージオールの含有量が45～75質量%になるように原料の割合を選択することが好ましい。また、低分子量の脂肪族ジオールまたはイソホロンジアミンから選ばれた化合物を主体とした鎖伸長剤の存在下で重合し、ポリウレタンの固有粘度〔η〕が0．5～1．5dl／gの範囲となるように重合度を調整することが好ましい。ソフトセグメントの含有量が45質量%以上であると、溶融ポリウレタンの紡糸性や極細化が良好であるだけでなく、柔軟性、伸縮性、形態安定性、面平滑性などにも優れる。また、ソフトセグメントの含有量が75質量以下であると、柔軟性に加えて、紡糸性、極細化も良好である。固有粘度〔η〕が0．5以上であると、紡糸性、極細化ともに良好である。固有粘度〔η〕が1．5以下であると、溶融粘度が高くなり過ぎず、良好な繊維流が形成される。上記ポリウレタンに適量のブロッキング防止剤、安定剤、着色剤、帯電防止剤等の添加剤を加えることもできる。上記ポリウレタンはメルトブローン法により不織布シートにされる。溶融ポリウレタンの溶融粘度は500ポイズ以下が好ましく、紡糸温度は該溶融粘度が保たれるように220～280℃の範囲から選択される。噴出空気量は弾性重合体不織布の目付が所望の範囲になるように設定される。

[0032] なお、弾性重合体シート用のポリウレタンは、100～220℃の範囲の熱軟化温度を有することが好ましい。熱軟化温度は、特にポリウレタンの分子量、ハードセグメント

である有機ジイソシアネートと鎖伸長剤の種類及び割合に大きく依存し、弾性重合体シートの形成性や目的とする物性、極細繊維との接着性のコントロールし易さなどの兼ね合いで適宜選択するのが好ましい。熱軟化温度は、引張りによる動的粘弾性測定（周波数11Hz）において得られた貯蔵弾性率の温度依存性を示す曲線において、ゴム状態を示す平坦領域の終点に対応する温度として求められる。

[0033] 弾性重合体シートの目付は10〜150g／m^2の範囲が好ましい。10g／m^2以上であれば、表面に膨らみ感を付与しながら折り曲げ皺を緻密化する効果が良好となる。150g／m^2以下であると、人工皮革用基材の重量が重くなり、風合いがゴムライクになって商品価値が下がるのを避けることができる。

[0034] また、繊維ウェブは、弾性重合体シートと絡合一体化し易いように、前もってパンチング密度20〜100パンチ／cm^2でニードルパンチ処理してもよい。パンチング密度とは、ウェブの単位面積当たりに突き刺したフェルト針の累計本数である。例えば、フェルト針が10本／cm^2の密度で配置されたニードルボードをウェブに50回突き刺したときのパンチング密度は500パンチ／cm^2である。

[0035] 繊維ウェブと弾性重合体シートの一体化方法は特に限定されないが、高目付の繊維ウェブを使用する場合、繊維ウェブを構成する極細繊維発生型繊維を効果的に絡合させつつ、同時に2つの層を一体化させるためにはニードルパンチ法が好ましい。パンチング密度は、300〜4000パンチ／cm^2の範囲が好ましく、より好ましくは500〜3500パンチ／cm^2の範囲である。300パンチ／cm^2以上であると十分に一体化し、4000パンチ／cm^2以下であると繊維ウェブおよび弾性重合体シートを構成する繊維のニードルによる損傷が少なく、物性の低下を避けることができる。本発明では、繊維ウェブの繊維が弾性重合体シートを厚さ方向に貫通する必要がある。従って、繊維ウェブ側からニードルパンチする場合、針の突き刺し深さを針のバーブが少なくとも弾性重合体シートを貫通する深さに設定する必要がある。また、弾性重合体シート側からニードルパンチする場合は、弾性重合体シートを貫通した繊維が損傷しない深さに設定する必要がある。

[0036] 繊維ウェブと弾性重合体シートの一体化のためのニードルパンチ処理の少なくとも一部を以下の方法で行うのが好ましい。図2を参照して説明する。積層シート3（繊維

ウェブ／弾性重合体シート）の弾性重合体シート外表面に接するようにブラシベルト4を配置する。繊維ウェブの外表面から1つまたは複数のバーブを有するニードル5が配列されたニードルパンチ機2を使用して、少なくとも1つ以上のバーブが弾性重合体シートを貫通するような深さでパンチングし、弾性重合体シートを貫通し、弾性重合体シートの外表面上に突出した極細繊維発生型繊維をブラシベルトのブラシ中に保持する。上記のニードルパンチング処理によって、弾性重合体シートの外表面上に突出した極細繊維発生型繊維を実質的に切断することなく、かつ、繊維ウェブ中の極細繊維発生型繊維を厚み方向に配向させつつ、該繊維同士および該繊維と弾性重合体シートを絡合させて繊維ウェブと弾性重合体シートを容易に積層一体化することができる。突出した極細繊維発生型繊維は起毛層6を形成する。

このブラシベルトは、エンドレスベルトと、その上に形成された弾性重合体シートからループ状で突出した極細繊維発生型繊維の突出長さより長いブラシからなる。少なくともニードルパンチングを施す区間では、ブラシ先端が弾性重合体シート外表面に接しながら積層シートと共に同方向に移動するように配置されている。このようなブラシベルトを使用してニードルパンチングすると、弾性重合体シートから突出した極細繊維発生型繊維が安定にかつ均一にブラシ中に保持されるので、ニードルパンチング直後の弾性重合体シート外表面にはループ状の起毛層が形成され、繊維ウェブ内部においては極細繊維発生型繊維が厚み方向へ高効率で配向する。以下、上記ニードルパンチング方法をベロアニードルと称す。

ニードルパンチングの一部でベロアニードルを採用する目的は、突出したループ状の起毛を弾性重合体シート外表面に形成することではなく、繊維ウェブ内部の極細繊維発生型繊維を高効率で弾性重合体シートを貫通させ繊維ウェブと弾性重合体シートの一体化を効果的に行い、かつ、繊維ウェブ内部の極細繊維発生型繊維を効率良く厚さ方向に配向させるためである。従って、ニードルが貫通するための孔が設けられた金属板（以下、ベッドプレートと称す）をブラシベルトの代わりに用いる通常のニードルパンチングをベロアニードルに先立って、あるいはベロアニードルの後で施してもよい。またベロアニードルを弾性重合体シート外表面側から施してもよい。ベロアニードル後のループ状起毛面に通常のニードルパンチングやベロアニードルを

施せば、起毛繊維を繊維ウェブ内に戻して極細繊維発生型繊維を密に絡合させることができる。ベロアニードルを両面から施すと、繊維ウェブ内に戻った起毛繊維が厚み方向に配向するので、繊維ウェブ中の極細繊維発生型繊維の厚み方向への配向度を効率的に向上させることができる。

[0037] ベロアニードルにおいて好適に用いられるニードルは、針折れや繊維損傷を生じない範囲でバーブの数が1～9つで、一般的に採用される形状のフェルト針から選ぶことができる。また、3つのバーブが3角形のブレード断面の3つの頂点に、先端から同距離の位置に配置された形状のクラウン針を用いると、より多くの繊維を少ないパンチング密度で配向させることもできる。

弾性重合体シート外表面から突出した極細繊維発生型繊維を、弾性重合体シート外表面に接して配置されたブラシ内に保持するためには、少なくともニードルの先端から数えた第一のバーブが繊維ウェブおよび弾性重合体シートを貫通してブラシ内に到達する必要がある。また、突出した繊維を安定的に保持するためには、ブラシの先端から3mm以上、好ましくは5mm以上の深さまで上記第一バーブが到達するようなパンチング条件が採用される。

ベロアニードル処理のパンチング密度(パンチ／cm^2)は、目的とする物性、見かけ密度、および厚さ方向の繊維配向状態、極細繊維発生型繊維の繊度、繊維ウェブの目付、使用するニードルの形状などによって適宜選択され、特に限定されるものではないが、100～1000パンチ／cm^2の範囲が好ましい。上記範囲であると、繊維が効率よく配向し、かつ、ニードルマーク(突き刺したニードルにより形成された多数の微細な孔が形成する幾何学的模様)が顕著にならない。また、ニードルマークが形成されにくいニードル形状を選定することも好ましい。

ブラシベルトの代わりにベッドプレートを用いる通常のニードルパンチングとベロアニードルとを組み合わせて実施する場合、使用するニードルの形状、ニードルの突き刺し深度、パンチング密度、処理面の組み合わせ等のニードルパンチング条件は特に制限されず、従来公知の方法において一般的に採用されてきた条件から目的とする特性に応じて適宜選択することができる。また、必要であれば、ニードルパンチングの前または後で、絡合処理の一部としてウォータージェットを施してもよい。

[0038] 絡合処理により得た積層不織布の見掛け密度は、0.10g／cm^{3}以上であることが好ましい。本発明で目的とする天然シープ皮革様の柔軟性を得るためには、積層不織布の見掛け密度をできるだけ低くすることが好ましい。積層不織布の見掛け密度が0.10g／cm^{3}以上であると、均一な不織布構造が得られるので面方向の品質が均一になり、また後の工程で極細化や高分子弾性体付与を行うことにより、必要とされる物性、風合いを有する人工皮革の製造が可能な人工皮革用基材が得られる。積層不織布を熱処理し、繊維の収縮により不織布構造を面収縮させて、絡合処理のみでは得られない緻密な繊維絡合構造を得ることも好ましい。見掛け密度が0.10g／cm^{3}以上であると、均一で緻密な不織布構造が容易に得られる。積層不織布の見掛け密度は、より好ましくは0.13～0.20g／cm^{3}の範囲である。なお、見掛け密度は、一定面積に切り出した積層不織布の質量を測定して単位面積あたりの質量を算出し、次いで積層不織布に1cm^{2}あたり0.7gfの荷重をかけた状態で厚みを測定し、単位面積あたりの質量を厚みで除して算出した。

[0039] 工程(3)

工程(3)では、工程(2)で得られた積層不織布を熱水または水蒸気などで熱収縮処理する。繊維ウェブと弾性重合体シートの収縮率の差により、収縮率の低い弾性重合体シートが積層不織布内部でMD方向、TD方向双方にランダムに波打った構造になる。波打った構造により、単に高分子弾性体を繊維ウェブ内部に含浸したり、繊維ウェブ表面にコーティングすることでは得られなかった、反発感のないやわらかさと腰の有る風合いを兼ね備えると共に、表面の膨らみ感や丸みを持った、緻密な折り曲げ皺を有する銀付き調人工皮革を製造することができる人工皮革用基材を得ることができる。本発明において、繊維ウェブと弾性重合体シートは、面積保持率の比、S(A)／S(B)、が0.3～0.8となるような収縮率を有することが好ましい。S(A)は繊維ウェブを単独で、例えば、水の付与量が繊維ウェブの20質量%、温度70℃および相対湿度95%の雰囲気中で5分間熱処理したときの面積保持率(収縮後の面積／収縮前の面積)、S(B)は弾性重合体シートを単独で同一条件で熱処理したときの面積保持率である。繊維ウェブと弾性重合体シートを同条件で収縮させることが重要であり、上記熱処理条件はその一例である。同一条件で行う限り、繊維ウェブと弾性

重合体シートを他の条件で収縮させてもよい。S(A)/S(B)が0.3以上であると、弾性重合体シートが十分に波打った構造を有し、繊維ウェブの密度が柔軟な風合いを得る上で適切な範囲になる。また、S(A)/S(B)が0.8以下であると、弾性重合体シートが十分に波打った構造を有し、表面の膨らみ感や丸みを持った人工皮革用基材が得られる。波打った構造による効果をより高めるためには、TD方向垂直断面において観察した、弾性重合体シート内表面の波打ちの高低差が厚さ方向に100μm以上であり、100〜500μmであるのが好ましく、300μm以下がより好ましい。波打った構造の凸部の数は、積層不織布表面に平行な長さ1mm当たり1.0〜7個であるのが好ましい。また、弾性重合体シートの波打った構造により、繊維ウェブと弾性重合体シートの間に厚さ方向に高さ100μm以上、好ましくは100〜500μmの空隙が形成されていることが好ましく、300μm以下がより好ましい。また、空隙の個数は、積層不織布表面に平行な長さ1mm当たり1.0〜5個であるのが好ましい。

弾性重合体シートの波打った構造は熱収縮処理によって形成するのが生産安定性が高く最も好ましい方法であるが、ニードルパンチ時の収縮や、工程中のテンションによる巾方向の収縮により形成しても構わない。

[0040] 極細繊維発生型繊維の海成分にPVAを使用した場合、熱収縮処理は、複合不織布に含まれる該PVA成分の好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上の水を付与し、好ましくは相対湿度75%以上、より好ましくは90%以上の雰囲気下で行う。熱収縮処理温度は、雰囲気温度として、好ましくは60℃以上、より好ましくは60〜100℃である。この範囲であると、管理が容易であり、繊維ウェブが大きく収縮し、弾性重合体シートが十分に波打った構造が得られ易いので好ましい。水分付与量が5質量%以上であると、極細繊維発生型繊維の水溶性樹脂成分(PVA)の可塑化が十分となり、充分な収縮が得られる。相対湿度が75%以上であると、付与した水分がすぐに蒸発しないので該水溶性樹脂が十分に可塑化し、充分な収縮が得られる。付与する水の上限値に関しては特に限定はないが、溶け出したPVAによる汚染を防止し、乾燥を効率的にするため、PVA成分の50質量%以下付与するのが好ましい。

水の付与方法としては、水を積層不織布上に散布する方法、水蒸気または霧状の水滴を積層不織布に付与する方法、積層不織布表面に水を塗布する方法などが挙

げられるが、特に水蒸気または霧状の水滴を積層不織布に付与する方法が好ましい。水の付与時の温度は、PVAが実質的に溶解しない温度であるが好ましい。複合不織布に水を付与した後に相対湿度75%以上の雰囲気で熱処理を行ってもよいし、熱処理時に同時に水分を付与してもよい。収縮処理は、上記雰囲気中に複合不織布にできる限り力のかからない状態で放置することにより達成される。収縮処理時間は、1～5分が生産性の点で、さらに十分な収縮が得られる点で好ましい。また、複合不織布の表面を平滑にし、見掛け密度を調整する目的で、残存PVAを可塑化あるいは融解した状態下において、プレス等の処理を行ってもよい。

[0041] 工程(4)

工程(4)では工程(3)で得られた熱収縮処理後の複合不織布に高分子弾性体を含浸させ凝固する。人工皮革用基材の見掛け密度や風合いを調整するために、高分子弾性体含浸前に、必要に応じて熱収縮処理後の複合不織布にプレス処理や表面の平滑化処理を施してもよい。高分子弾性体は弾性重合体シートに対する非溶剤に溶解又は分散して付与する。前記ポリウレタンからなる弾性重合体シートを用いた場合、加工性が良好であるので高分子弾性体の水系エマルジョンを用いることが好ましい。工程(4)を極細繊維発生型繊維を極細化する工程(工程(5))の後に実施すると、該高分子弾性体と極細繊維とが接着した部位が生じるため、極少量の高分子弾性体で形態の安定した人工皮革用基材が得られるという利点がある。

本発明において、付与する高分子弾性体の量は、極細化処理後の複合不織布の質量に対して、固形分換算で0．5～20質量%が好ましく、1～15質量%がより好ましい。0．5質量%以上であると、極細繊維の固定が十分となり、折れ曲げ皺、形態安定性および表面平滑性が良好になる。20質量%以下であると、柔らかい風合いが得られるとともに高分子弾性体の弾性が支配的になるのを避けることができ、天然皮革の持つ低反発な柔軟性が得られる。本発明においては不織布層Aと一体化したクッション層Bの効果により少量の高分子弾性体にて緻密な折れ曲げ皺を得ることが可能となる。また、高分子弾性体含浸量が少ないので、反発感のないやわらかさと腰の有る風合いを兼ね備えた人工皮革用基材を得ることができる。高分子弾性体としては、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリエステル、ポリエステルエーテルコポリマ

ー、ポリアクリル酸エステルコポリマー、ポリウレタン、ネオプレン、スチレンブタジエンコポリマー、シリコーン樹脂、ポリアミノ酸、ポリアミノ酸ポリウレタンコポリマーなどの合成樹脂または天然高分子樹脂、またはそれらの混合物等を挙げることができる。高分子弾性体に、必要に応じて、顔料、染料、架橋剤、充填剤、可塑剤、各種安定剤などを添加してもよい。なかでも、ポリウレタンあるいはこれに他の樹脂を加えたものは、柔軟な風合いが得られるので、高分子弾性体として好ましく用いられる。水系エマルジョン液中の樹脂濃度は3～40質量%が好ましい。

含浸させた高分子弾性体は40～100℃で凝固、乾燥するのが好ましい。

[0042] 工程(5)

工程(5)では、工程(4)を実施する前にまたは実施した後に、複合不織布中の極細繊維発生型繊維を極細化する。極細化は極細繊維発生型繊維のPVA成分などの海成分を抽出除去することにより行う。抽出除去には、液流染色機、ジッガー等の染色機や、オープンソーパー等の精練加工機を用いることができるが特にこれらに限定されない。抽出浴の水温は80～95℃が好ましい。複合不織布を抽出浴に浸漬したのち絞液する操作を複数回繰り返すことにより、海成分の大半ないし全部を抽出除去するのが好ましい。

[0043] 上記のようにして得られた人工皮革用基材の見掛け密度は、好ましくは0.35～0.65、より好ましくは0.40～0.55である。上記範囲であると、天然皮革の持つ充実感と柔軟性を再現することができる。人工皮革用基材中の不織布層Aの厚さは100～3000μm、クッション層Bを構成する弾性重合体シートの厚さは10～100μm(クッション層の厚さ＝波打ち高さで100～500μm)、極細繊維層Cの厚さは20～1000μmであるのが好ましい。

[0044] 人工皮革用基材は、公知の方法、所望の条件にて、表面被覆層用の樹脂を塗布し、更にエンボス加工、柔軟化処理、染色などの処理を行うことにより銀付き調人工皮革とすることができる。このようにして製造された人工皮革は、天然皮革様の反発感のないやわらかさと腰の有る風合いを兼ね備えると共に、膨らみ感のある折り曲げ皺を有し、また長繊維由来のドレープ性を有しており、衣料用、靴用、手袋用、鞄用、野球用グローブ用、ベルト用、ボール用またはソファー等のインテリア用などの用途の

素材として好適なものである。

実施例

[0045] 以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により何等限定を受けるものではない。また、実施例中で記載される部および%は、特にことわりのない限り質量基準である。なお、実施例中における各測定値は、それぞれ以下の方法に従って求めたものであり、特に断らない限り測定値は5点の平均値である。

[0046] (1)繊維の平均繊度

繊維形成に使用した樹脂の密度と、走査型電子顕微鏡を用いて数百倍～数千倍程度の倍率にて観察した不織布層を構成する繊維の断面積から算出した。

[0047] (2)樹脂の融点

示差走査熱量計(TA3000、メトラー社製)を用いて、窒素中、昇温速度10℃／分で300℃まで昇温後、室温まで冷却し、再度昇温速度10℃／分で300℃まで昇温した場合の樹脂の吸熱ピークのピークトップ温度を樹脂の融点とした。

[0048] (3)弾性重合体シートの波打ち高さ

人工皮革用基材の任意のTD方向垂直断面(5ヵ所)およびMD方向垂直断面(5ヵ所)の電子顕微鏡写真(100倍)から、人工皮革用基材表面に平行な1mm間における弾性重合体シートの波打った構造の最高点と最下点の高低差を求めて、10ヵ所の平均値を算出した。

[0049] (4)弾性重合体シートの波打ち個数

人工皮革用基材の任意のTD方向垂直断面(5ヵ所)およびMD方向垂直断面(5ヵ所)の電子顕微鏡写真(100倍)から、人工皮革用基材表面に平行な1mm間における弾性重合体シートの波打った構造の凸部の数を求めて、10ヵ所の平均値を算出した。

[0050] (5)弾性重合体シートと不織布層間の空隙高さ

人工皮革用基材の任意のTD方向垂直断面(5ヵ所)およびMD方向垂直断面(5ヵ所)の電子顕微鏡写真(100倍)から、人工皮革用基材表面に平行な1mm間における最も大きい空隙の高さを求めて、10ヵ所の平均値を算出した。

[0051] (6)弾性重合体シートと不織布層間の空隙個数

人工皮革用基材の任意のTD方向垂直断面(5ヵ所)およびMD方向垂直断面(5ヵ所)の電子顕微鏡写真(100倍)から、人工皮革用基材表面に平行な1mm間における弾性重合体シートと不織布層間の空隙個数を求めて、10ヵ所の平均値を算出した。

[0052] (7)人工皮革基材の厚み、見掛比重

それぞれ、JIS L 1096:1999 8.5、JIS L 1096:1999 8.10.1に規定の方法により測定した。

[0053] (8)風合い

5人のパネリストが試料を下記の基準で評価した。

A:ソフトで反発感の無い風合い。

B:ソフトであるが反発感のある風合い。

C:硬く反発感のある風合い。

[0054] (9)膨らみ感

銀付調人工皮革に仕上げた縦横各4cmの試料を作成し、表面を外側にして縦方向に二つ折にし、さらに横方向に二つ折にして折り曲げ部分から1cmのところで把持した際に、試料の中心部分に生じた折り曲げ部分の状態を目視にて確認し、下記基準に従って判定を行った。

A:折り曲げ部分が半円状で座屈皺の無いもの。

B:折り曲げ部分が半円状で座屈皺が4個以上のもの。

C:折り曲げ部分が多角形状で座屈皺が2〜3個のもの。

D:折り曲げ部分が鋭角であり、座屈皺が1個のもの。

[0055] 製造例1

ポリウレタン不織布の製造

平均分子量1150のポリ3−メチル−1,5−ペンチルアジペートグリコール、平均分子量2000のポリエチレングリコール、4,4'−ジフェニルメタンジイソシアネートおよび1,4−ブタンジオールを0.9:0.1:4:3のモル比(イソシアネート基に基づく理論窒素量4.63%)でスクリュー式混練型重合機に仕込み溶融重合法でポリウレタンを

製造した。このポリウレタンの熱軟化温度は125℃であった。温度260℃に加熱したダイオリフィスの両側のスロットから、温度260℃に加熱した高速空気流により溶融ポリウレタンを微細繊維状に吐出し、4m／分で移動する金網上に捕集距離40cmで捕集した。捕集したウェブは微細繊維からなるランダムウェブであり、平均目付25g／m^2、平均厚み0．05mm、見かけ密度0．50g／cm^{3}のポリウレタンのメルトブローン不織布を得た。

[0056] 製造例2

水溶性熱可塑性ポリビニルアルコール系樹脂の製造

攪拌機、窒素導入口、エチレン導入口および開始剤添加口を備えた100L加圧反応槽に酢酸ビニル29．0kgおよびメタノール31．0kgを仕込み、60℃に昇温した後30分間窒素バブリングにより系中を窒素置換した。次いで反応槽圧力が5．9kg／cm^{2}となるようにエチレンを導入した。開始剤として2，2'－アゾビス(4－メトキシ－2，4－ジメチルバレロニトリル)(以下、AMVと略すこともある。)をメタノールに溶解した濃度2．8g／L溶液を調整し、窒素ガスによるバブリングを行って窒素置換した。上記の反応槽内温を60℃に調整した後、上記の開始剤溶液170mlを注入し重合を開始した。重合中はエチレンを導入して反応槽圧力を5．9kg／cmに、重合温度を60℃に維持し、上記の開始剤溶液を610ml／hrで連続添加した。10時間後に重合率が70%となったところで冷却して重合を停止した。反応槽を開放して脱エチレンした後、窒素ガスをバブリングして脱エチレンを完全に行った。次いで減圧下に未反応酢酸ビニルモノマーを除去しポリ酢酸ビニルのメタノール溶液を得た。メタノールを加えて濃度50%に調整したポリ酢酸ビニルのメタノール溶液200g(溶液中のポリ酢酸ビニル100g)に、46．5gの10%NaOHメタノール溶液(酢酸ビニルユニットに対してモル比で0．10)を添加してケン化を行った。アルカリ添加後約2分で系がゲル化した。ゲルを粉砕器にて粉砕し、60℃で1時間放置してケン化を更に進行させた後、酢酸メチル1000gを加えて残存するアルカリを中和した。フェノールフタレイン指示薬を用いて中和の終了を確認後、濾別した白色固体のPVAにメタノール1000gを加えて室温で3時間放置洗浄した。上記洗浄操作を3回繰り返した後、遠心脱液して得たPVAを乾燥機中70℃で2日間放置して乾燥PVAを得た。

[0057] 得られたエチレン変性PVAのケン化度は98．4モル％であった。また該変性PVAを灰化させた後、酸に溶解し、原子吸光光度計により測定したナトリウムの含有量は、変性PVA100質量部に対して0．03質量部であった。また、重合後未反応酢酸ビニルモノマーを除去して得たポリ酢酸ビニルのメタノール溶液にn－ヘキサンを添加してポリ酢酸ビニルを沈殿させ、次いでアセトンを添加して沈殿を溶解する再沈精製を3回行った後、80℃で3日間減圧乾燥を行って精製ポリ酢酸ビニルを得た。精製ポリ酢酸ビニルをd6－DMSOに溶解し、500MHzプロトンNMR(JEOL GX－500)を用いて80℃で測定したところ、エチレン単位の含有量は10モル％であった。上記のポリ酢酸ビニルのメタノール溶液をアルカリモル比(アルカリ／酢酸ビニル単位)0．5でケン化した後、粉砕し、60℃で5時間放置してケン化を更に進行させた。その後、メタノールでソックスレー抽出を3日間実施し、抽出物を80℃で3日間減圧乾燥して精製エチレン変性PVAを得た。平均重合度を常法のJIS K6726に準じて測定したところ330であった。1，2－グリコール結合量および水酸基3連鎖の水酸基の含有量を5000MHzプロトンNMR(JEOL GX－500)装置により測定したところ、それぞれ1．50モル％および83％であった。さらに精製変性PVAの5％水溶液を用いて厚み10ミクロンのキャストフィルムを作成した。該フィルムを80℃で1日間減圧乾燥を行った後に、DSCを用いて前述の方法により融点を測定したところ206℃であった。

[0058] 実施例1

製造例2で得た水溶性熱可塑性PVAを海成分に用い、イソフタル酸変性度6モル％のポリエチレンテレフタレートを島成分とし、極細繊維発生型繊維1本あたりの島数が25島となるような溶融複合紡糸用口金を用い、海成分／島成分の質量比30／70となるように260℃で口金より吐出した。紡糸速度が4500m／minとなるようにエジェクター圧力を調整し、平均繊度2．0デシテックスの極細繊維発生型長繊維をネット上に捕集し、30g／m^2の長繊維ウェブを得た。

[0059] さらに上記長繊維ウェブ12枚をクロスラッピングにより重ね合わせ、350g／m^2の長繊維ウェブを作成し、針折れ防止油剤をスプレー付与した後に、仮絡合処理として40パンチ／cm^2の密度でニードルパンチ処理し、絡合長繊維ウェブを得た。次いで、ベロアニードルのブラシベルト上に製造例1で得たポリウレタン不織布(弾性重合体

シート)、次いで絡合長繊維ウェブを積層し、針先端からバーブまでの距離が3mm、スロードデプスが0.04mmのクラウン針を用い、針深度10mmにて絡合長繊維ウェブを構成する極細繊維発生型長繊維がポリウレタン不織布を貫通するように、絡合長繊維ウェブ側から合計500パンチ／cm^2の密度でベロアニードルを行った。次いで、針先端からバーブまでの距離が3mm、スロードデプスが0.04mmの1バーブ針を用い、針深度8mmにて両面から交互に1000パンチ／cm^2の密度でニードルパンチを行い絡合長繊維ウェブとポリウレタン不織布が一体化した複合不織布を得た。

[0060] 上記複合不織布にPVA量の30質量%の量の水を付与して、相対湿度95%、70℃の雰囲気下で、3分間張力がかからない状態で放置して熱処理した。これにより複合不織布がTD方向およびMD方向に収縮し、複合不織布の見かけの密度が大きくなり、緻密化された複合不織布を得た。この熱収縮処理による面積保持率は50%であった。ついで該緻密化複合不織布を110℃の熱ロールでプレスし、目付が810g／m^2、見かけ密度が0.55g／cm^3の平滑面を有する複合不織布を得た。該複合不織布にポリエーテル系ポリウレタンの40%水系エマルジョン液(日華化学社製エバファノールAP－12)を含浸し、110℃で乾燥し、樹脂／繊維比率(質量基準)が2／98の高分子弾性体含有複合不織布を得た。ついで、95℃の熱水中でPVAを溶解除去して極細繊維発生型長繊維を極細長繊維に変換し、人工皮革用基材を得た。不織布層Aの厚さは1.3mm、クッション層Bを構成する弾性重合体シートの厚さは75μm、極細繊維層Cの厚さは50μmであった。得られた人工皮革用基材に、離型紙上で作成した厚さ50μmのポリウレタン皮膜を二液型ウレタン系接着剤を用いて接着し、乾燥および架橋反応を十分に行った後、離型紙を剥ぎ取り銀付き調人工皮革を得た。得られた銀付き調人工皮革のTD方向およびMD方向の垂直断面を電子顕微鏡で観察したところ、極細長繊維の単繊度は0.1デシテックスであり、ポリウレタン不織布(クッション層B)は、不織布状態を維持しており、その表面は高低差250μmで波打っていた。波打ち個数は2.7個、空隙高さは180μmであった。得られた銀付き調人工皮革は、反発感のないやわらかさと腰の有る風合いを兼ね備えると共に、膨らみ感のある折り曲げ皺を有していた。

[0061] 実施例2

実施例1と同様にして、面積保持率が75%となるように調整した長繊維ウェブを作製した。この長繊維ウェブ18枚をクロスラッピングにより重ね合わせ、針折れ防止油剤をスプレー付与した後に、仮絡合処理として40パンチ／cm^2の密度でニードルパンチ処理し、絡合長繊維ウェブを得た。次いで、ベロアニードルのブラシベルト上に製造例1で得たポリウレタン不織布（弾性重合体シート）、次いで絡合長繊維ウェブを積層し、針先端からバーブまでの距離が3mm、スロードデプスが0．04mmのクラウン針を用い、針深度10mmにて絡合長繊維ウェブを構成する極細繊維発生型長繊維がポリウレタン不織布を貫通するように、絡合長繊維ウェブ側から合計500パンチ／cm^2の密度でベロアニードルをおこなった。次いで、針先端からバーブまでの距離が3mm、スロードデプスが0．04mmの1バーブ針を用い、針深度8mmにて両面から交互に1000パンチ／cm^2の密度でニードルパンチを行い絡合長繊維ウェブとポリウレタン不織布が一体化した複合不織布を得た。

[0062] 上記複合不織布にPVA量の30質量%の量の水を付与して、相対湿度95%、70℃の雰囲気下で、3分間張力がかからない状態で放置して熱処理した。これにより複合不織布がTD方向およびMD方向に収縮し、複合不織布の見かけの密度が大きくなり、緻密化された複合不織布を得た。この熱収縮処理による面積保持率は75%であった。ついで該緻密化複合不織布を110℃の熱ロールでプレスし、目付が790g／m^2、見かけ密度が0．55g／cm^3の平滑面を有する複合不織布を得た。該複合不織布にポリエーテル系ポリウレタンの40%水系エマルジョン液（日華化学社製エバファノールAP－12）を含浸し、110℃で乾燥し、樹脂／繊維比率（質量基準）が10／90の高分子弾性体含有複合不織布を得た。ついで、95℃の熱水中でPVAを溶解除去して極細繊維発生型長繊維を極細長繊維に変換し、人工皮革用基材を得た。不織布層Aの厚さは1．3mm、クッション層Bの厚さは190μm、極細繊維層Cの厚さは40μmであった。得られた人工皮革用基材に、離型紙上で作成した厚さ50μmのポリウレタン皮膜を二液型ウレタン系接着剤を用いて接着し、乾燥および架橋反応を十分に行った後、離型紙を剥ぎ取り銀付き調人工皮革を得た。得られた銀付き調人工皮革のTD方向およびMD方向の垂直断面を電子顕微鏡で観察したところ、極細長繊維の単繊度は0．1デシテックスであり、ポリウレタン不織布(クッション層B)は、

不織布状態を維持しており、その表面は高低差190μmで波打っていた。波打ち個数は1．6個、空隙高さは100μmであった。得られた銀付き調人工皮革は、反発感のないやわらかさと腰の有る風合いを兼ね備えると共に、膨らみ感のある折り曲げ皺を有するシートであった。

[0063] 比較例1

ポリウレタン不織布を使用しなかったこと以外は実施例1と同様にして銀付き調人工皮革を作製した。得られた銀付き調人工皮革シートは、風合いはよいものの、膨らみ感の不足した折り曲げ皺を有するものであった。

[0064] 比較例2

熱処理温度を150℃に変更して面積保持率を95％にした以外は実施例1と同様にして銀付き調人工皮革を作製した。得られた銀付き調人工皮革のTD方向およびMD方向の垂直断面を電子顕微鏡で観察したところ、極細長繊維の単繊度は0．07デシテックスであり、ポリウレタン不織布は、不織布状態を維持していたが、表面の波打ちはほとんど無く高低差は40μmであった。波打ち個数は0．4個、空隙高さは、20μmであった。得られた銀付き調人工皮革は、反発感のないやわらかさは有するものの、充実感が不足し、膨らみ感の不足した折り曲げ皺を有するものであった。

[0065] 実施例1，2および比較例1，2の測定結果を第1表に示す。

[表1]

第１表

	実施例１	実施例２	比較例１	比較例２
波打ち高さ（μm）	250	190		40
波打ち個数（個／mm）	2.7	1.6		0.4
空隙高さ（μm）	180	100		20
空隙個数（個／mm）	2.1	1.2		0.1
人工皮革用基材厚み（mm）	1.36	1.39	1.28	1.33
人工皮革用基材比重	0.53	0.46	0.49	0.44
風合い	A	B	A	B
膨らみ感	B	A	D	D

産業上の利用可能性

[0066] 本発明の、人工皮革用基材およびその製造方法によれば、人工皮革を構成する極細繊維と高分子弾性体の多様な組み合わせが可能であり、鞣された天然シープ

皮革の様な反発感のないやわらかさと腰の有る風合いを兼ね備えると共に、膨らみ感のある折り曲げ皺を有する銀付き調人工皮革を製造することができる人工皮革用基材が得られる。本発明の人工皮革用基材により得られる人工皮革は、靴、ボール類、家具、乗物用座席、衣料、手袋、野球用グローブ、鞄、ベルト、バッグなどの皮革製品に適用できる。

請求の範囲

[1] 平均単繊度0．5デシテックス以下の極細繊維の束からなる不織布層Aと弾性重合体シートからなるクッション層Bが一体化された積層体を含み、不織布層Aを構成する極細繊維の一部がクッション層Bを貫通し、クッション層Bの外表面に極細繊維層Cを形成しており、弾性重合体シートの内表面が厚さ方向の高低差が100μm以上の波打った形状であり、かつ、弾性重合体シートの波打った表面と不織布層Aとの間に厚さ方向の高さが100μm以上の空隙が形成されていることを特徴とする人工皮革用基材。

[2] 不織布層Aを構成する極細繊維が長繊維であることを特徴とする請求項1記載の人工皮革用基材。

[3] 不織布層Aを構成する極細繊維束が、水溶性熱可塑性ポリビニルアルコール系樹脂を一成分として含む極細繊維発生型繊維から該水溶性熱可塑性ポリビニルアルコール系樹脂を抽出除去して得られたものであることを特徴とする請求項1または2記載の人工皮革用基材。

[4] 下記(1)～(5)の工程を、(1)→(2)→(3)→(4)→(5)、または、(1)→(2)→(3)→(5)→(4)の順で行うことを特徴とする、平均単繊度0．5デシテックス以下の極細繊維の束からなる不織布層Aと弾性重合体シートからなるクッション層Bが一体化された積層体を含み、不織布層Aを構成する極細繊維の一部がクッション層Bを貫通し、クッション層Bの外表面に極細繊維層Cを形成しており、弾性重合体シートの内表面が厚さ方向の高低差が100μm以上の波打った形状であり、かつ、弾性重合体シートの波打った表面と不織布層Aとの間に厚さ方向の高さが100μm以上の空隙が形成されている人工皮革用基材の製造方法。

工程(1)：平均単繊度0．5デシテックス以下の極細繊維の束を発生し得る極細繊維発生型繊維を繊維ウェブにする工程

工程(2)：工程(1)により得られた繊維ウェブと弾性重合体シートを積層し、繊維ウェブを構成する極細繊維発生型繊維の一部が弾性重合体シートを貫通して、弾性重合体シートの外表面に貫通した極細繊維発生型繊維からなる層が形成されるようにニードルパンチング処理して複合不織布を得る工程であり、該ニードルパンチング処

理の少なくとも一部を、該弾性重合体シートの外表面に接するようにブラシベルトを配置し、繊維ウエッブの外表面側からニードルパンチングし、これによって該弾性重合体シートを貫通してその外表面突出した極細繊維発生型繊維が、該ブラシベルトにより保持されるように行う工程

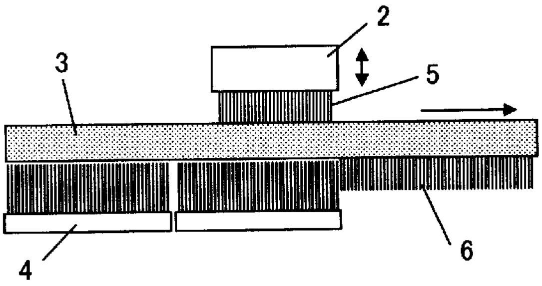
工程(3):工程(2)により得られた複合不織布を熱収縮処理して弾性重合体シート内表面を波打った形状にする工程

工程(4):工程(3)により得られた熱収縮処理した複合不織布に、弾性重合体シートに対する非溶剤に溶解または分散させた高分子弾性体液を含浸し、凝固する工程

工程(5):極細繊維発生型繊維を極細繊維束に変成させる工程。

[図1]

[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/050413

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
D06N3/00(2006.01)i, *D01F8/10*(2006.01)i, *D04H1/42*(2006.01)i, *D04H1/46*(2006.01)i, *D06M11/00*(2006.01)i, *D06M11/05*(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)
D06N3/00, D01F8/10, D04H1/42, D04H1/46, D06M11/00, D06M11/05

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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-171426 A (Kuraray Co., Ltd.), 30 June, 2005 (30.06.05), Full text & US 2005-0125907 A1 & EP 001541750 A2	1-4
A	JP 2002-194678 A (Kuraray Co., Ltd.), 10 July, 2002 (10.07.02), Full text (Family: none)	1-4
A	JP 2001-348786 A (Teijin Ltd.), 21 December, 2001 (21.12.01), Full text (Family: none)	1-4

☒ 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
16 April, 2007 (16.04.07)	24 April, 2007 (24.04.07)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japanese Patent Office	
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/050413

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 2000-273769 A (Teijin Ltd.), 03 October, 2000 (03.10.00), Full text (Family: none)	1-4
A	JP 60-071775 A (Toray Industries, Inc.), 23 April, 1985 (23.04.85), Full text (Family: none)	1-4

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００７／０５０４１３

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, D01F8/10(2006.01)i, D04H1/42(2006.01)i, D04H1/46(2006.01)i, D06M11/00(2006.01)i, D06M11/05(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.　D06N3/00, D01F8/10, D04H1/42, D04H1/46, D06M11/00, D06M11/05

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	１９７１－２００７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００７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
A	ＪＰ　2005-171426　Ａ（株式会社クラレ）2005.06.30，全文　＆　US　2005-0125907　A1 ＆　EP　001541750　A2	１－４
A	ＪＰ　2002-194678　Ａ（株式会社クラレ）2002.07.10，全文（ファミリーなし）	１－４
A	ＪＰ　2001-348786　Ａ（帝人株式会社）2001.12.21，全文（ファミリーなし）	１－４

☑ 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 １６．０４．２００７	国際調査報告の発送日 ２４．０４．２００７
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　７７２２ 佐野　健治 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 請求の範囲の番号
Ａ	ＪＰ　2000-273769　Ａ（帝人株式会社） 2000.10.03，全文（ファミリーなし）	１－４
Ａ	ＪＰ　60-071775　Ａ（東レ株式会社） 1985.04.23，全文（ファミリーなし）	１－４