

(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
2022年9月9日(09.09.2022)



(10) 国際公開番号

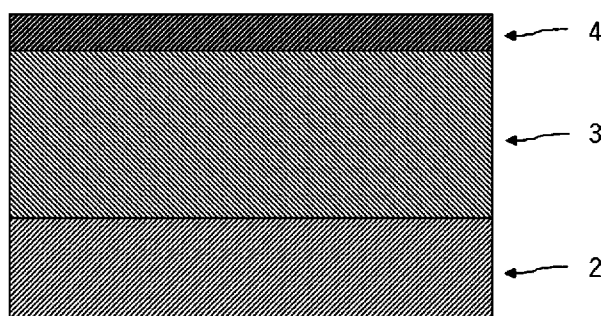
WO 2022/185689 A1

- (51) 国際特許分類:
D06N 3/14 (2006.01) *B32B 27/40* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/048261
- (22) 国際出願日: 2021年12月24日(24.12.2021)
- (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 2021-033831 2021年3月3日(03.03.2021) JP
- (71) 出願人: セーレン株式会社(SEIREN CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒9188560 福井県福井市毛矢1丁目10番1号 Fukui (JP).
- (72) 発明者: 斎藤 康紀(SAITO, Yasuki); 〒9188560 福井県福井市毛矢1丁目10番1号 セーレン株式会社内 Fukui (JP). 加藤 嘉治(KATO, Yoshiharu); 〒9188560 福井県福井市毛矢1丁目10番1号 セーレン株式会社内 Fukui (JP).
- (74) 代理人: 薦田 正人, 外 (TSUTADA, Masato et al.); 〒5410051 大阪府大阪市中央区備後町1丁目7番10号 ニッセイ備後町ビル9階 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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,

(54) Title: SYNTHETIC LEATHER

(54) 発明の名称: 合成皮革

1



(57) Abstract: A synthetic leather according to this embodiment has: a fibrous substrate; a bonding layer that includes a yellowing-resistant polycarbonate-based polyurethane resin and/or a yellowing polycarbonate-based polyurethane resin; and a surface skin layer that includes a yellowing-resistant polycarbonate-based polyurethane resin and is layered on the fibrous substrate with the bonding layer interposed therebetween. This synthetic leather has superior oleic acid resistance.

(57) 要約: 実施形態に係る合成皮革は、繊維質基材と、難黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂及び/又は黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂を含む接着層と、難黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂を含み前記接着層を介して前記繊維質基材に積層された表皮層と、を有する。該合成皮革は、耐オレイン酸性に優れる。



WO 2022/185689 A1

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：合成皮革

技術分野

[0001] 本発明は、合成皮革に関する。より詳細には、耐オレイン酸性に優れた合成皮革に関する。

背景技術

[0002] 従来、合成皮革は、車両シート、ドア内張り等の車両内装材用途、家具、椅子等のインテリア資材用途、靴、靴などのファッション用途等、様々な分野で用いられている。このうち、車両内装材は過酷な使用状況に置かれることから、高度な耐久性が求められている。なかでも、人体に直接触れる機会の多い車両シート、ステアリングホイールなどの場合、人体から分泌される皮脂に対する耐久性、特に、皮脂の主成分であるオレイン酸に対する耐久性が強く求められている。

[0003] 例えば、特許文献1には、繊維基材表面にポリウレタン樹脂接着層を介してポリウレタン樹脂表皮層が積層されてなる合成皮革が記載されている。特許文献1には、表皮層を形成するポリウレタン樹脂としてシリコーン変性無黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂を用い、これにより、車両内装材に求められる耐オレイン酸性を満足できることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平9-31862号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献1に記載の合成皮革では、より高い耐オレイン酸性が求められる用途において改善の余地がある。そのような用途の例としては、車両内装材のなかでも人体、特に手が触れる機会の多い部位、例えば、ステアリングホイール、シフトレバー、アームレストなどの用途が挙げられ

る。

[0006] 本発明は、このような現状に鑑みてなされたものであり、その目的は、耐オレイン酸性に優れた合成皮革を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の実施形態に係る合成皮革は、繊維質基材と、難黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂及び／又は黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂を含む接着層と、難黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂を含み前記接着層を介して前記繊維質基材に積層された表皮層と、を有する。

発明の効果

[0008] 本発明の実施形態によれば、耐オレイン酸性に優れた合成皮革を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]一実施形態に係る合成皮革の断面模式図である。

[図2]他の実施形態に係る合成皮革の断面模式図である。

[図3]他の実施形態に係る合成皮革の断面模式図である。

発明を実施するための形態

[0010] 本実施形態に係る合成皮革は、繊維質基材に接着層と表皮層とを積層してなるものである。前記表皮層は、難黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂を含む。前記接着層は、難黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂及び／又は黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂を含む。表皮層と接着層がこのようなポリウレタン樹脂を含むことにより、当該ポリウレタン樹脂の分子間相互作用（水素結合、ファンデルワールス力、 $\pi-\pi$ スタッキング相互作用）が高まり、分子と分子の隙間が小さくなる。より詳細には、ポリカーボネート系は、ポリエーテル系やポリエステル系に比べて分子内分極が強い。また、難黄変型及び黄変型は芳香族構造を持ち、芳香環同士の π 電子の相互作用による分子間力が働く。そのため、ポリウレタン樹脂の分子間相互作用が高まると考えられる。そのため、オレイン酸の侵入を抑制し、耐

オレイン酸性を向上することができる。また、表皮層と接着層との界面においてもポリウレタン樹脂の分子間相互作用が高まり、上記と同様の理由により、耐オレイン酸性を向上することができる。

[0011] 図1は、一実施形態に係る合成皮革1の断面構造を模式的に示したものである。この合成皮革1では、繊維質基材2の一方の面に、接着層3を介して表皮層4が直接積層されている。したがって、繊維質基材2の一方の面に、接着層3および表皮層4がこの順に積層されている。

[0012] 図2は、他の実施形態に係る合成皮革10の断面構造を模式的に示したものである。この合成皮革10では、表皮層4が2層構造である点で図1の合成皮革1とは異なる。したがって、図2の例では、繊維質基材2の一方の面に、接着層3、表皮層41および表皮層42がこの順に積層されている。

[0013] 図3は、他の実施形態に係る合成皮革100の断面構造を模式的に示したものである。この合成皮革100では、接着層3と表皮層4との間にアンカーコート層5と発泡層6が設けられるとともに、表皮層4の上に保護層7が設けられている。したがって、図3の例では、繊維質基材2の一方の面に、接着層3、アンカーコート層5、発泡層6、表皮層4および保護層7がこの順に積層されている。

[0014] 図1～3の例では、合成皮革のオモテ面は平坦であるが、意匠を考慮して、凹凸が設けられていてもよい。ここで、合成皮革のオモテ面とは、合成皮革の表裏のうち、使用時に目に見える面（意匠面）をいう。

[0015] 本実施形態において、繊維質基材としては、特に限定されるものでなく、織物、編物、不織布などの布帛や、皮革（床革含む）等を例示することができる。なかでも、得られた合成皮革の縫製性が良好であるという観点から、編物または織物が好ましく、より好ましくは編物である。布帛には、従来公知の溶剤系、無溶剤系（水系を含む）の高分子化合物（例えば、ポリウレタン樹脂やその共重合体、およびポリ塩化ビニル樹脂）を塗布または含浸し、乾式凝固または湿式凝固させたものを用いてもよい。なお、繊維質基材は、染料または顔料により着色されたものであってもよい。

- [0016] 繊維質基材の厚さは、特に限定されず、耐摩耗性と強度、及び触感の観点から、0.9～1.3 mmであることが好ましく、より好ましくは、1.0～1.2 mmである。なお、繊維質基材についての上記厚みは、接着層および表皮層を積層する前の繊維質基材の厚みであるが、積層後の合成皮革における繊維質基材の厚みを同様の範囲内に設定してもよい。
- [0017] 本実施形態に係る合成皮革は、上述の繊維質基材に、樹脂層として、難黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂及び／又は黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂を含有する接着層と難黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂を含有する表皮層とが積層されてなるものである。
- [0018] ここで、難黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂と黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂は、分子内に芳香環を有するポリカーボネート系ポリウレタン樹脂であり、芳香環を有しない無黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂とは異なる。
- [0019] 難黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂としては、例えば、下記（A1）、及び（A2）が挙げられる。
- （A1）ポリカーボネートポリオール成分と難黄変型ポリイソシアネート成分との反応により得られるもの
- （A2）ポリカーボネートポリオールと黄変型ポリイソシアネート成分との反応により得られかつ紫外線吸収剤および／または光安定剤を含むもの
- 難黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂は、その効果を損なわない程度であれば、他のポリオール成分やポリイソシアネート成分を共重合成分として含んでもよい。
- [0020] 黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂としては、例えば（B）ポリカーボネートポリオール成分と黄変型ポリイソシアネート成分との反応により得られかつ紫外線吸収剤および／または光安定剤を含まないものが挙げられる。黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂は、その効果を損なわない程度であれば、他のポリオール成分やポリイソシアネート成分を共重合成分として含んでもよい。

- [0021] ポリカーボネートポリオール成分としては、例えば、ポリエチレンカーボネートジオール、ポリブチレンカーボネートジオール、及びポリヘキサメチレンカーボネートジオールからなる群から選ばれる少なくとも一種のポリアルキレンカーボネートジオールが挙げられる。
- [0022] 難黄変型ポリイソシアネート成分としては、芳香脂肪族ポリイソシアネートが用いられる。芳香脂肪族ポリイソシアネートは、芳香環にイソシアネート基が直結していないポリイソシアネートである。例えば、キシリレンジイソシアネート（XD1）、テトラメチルキシリレンジイソシアネート（TMXD1）等の芳香脂肪族ジイソシアネートが挙げられ、これらはいずれか1種または2種併用してもよい。
- [0023] 黄変型ポリイソシアネート成分としては、芳香族ポリイソシアネートが用いられる。芳香族ポリイソシアネートは、芳香環にイソシアネート基が直結したポリイソシアネートである。例えば、フェニレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート（TD1）、4, 4' -または2, 4' -ジフェニルメタンジイソシアネート（MD1）、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネートが挙げられ、これらはいずれか1種または2種以上併用してもよい。これらの中でも耐オレイン酸性向上の観点から、TD1および/またはMD1を用いることが好ましい。
- [0024] 紫外線吸収剤としては、例えば、「Tinuvin 326」、「Tinuvin 400」（以上、BASFジャパン株式会社製）等が挙げられる。
- [0025] 光安定剤としては、例えば、「Tinuvin 144」、「Tinuvin 5866」（以上、BASFジャパン株式会社製）等が挙げられる。
- [0026] 上記（A1）の難黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂としては、ポリカーボネートポリオール成分と難黄変型ポリイソシアネート成分と低分子鎖伸長剤を反応させて得られたものが例示される。また、ポリカーボネートポリオール成分と難黄変型ポリイソシアネート成分とを反応させたウレタンポリカーボネートポリオールプレポリマーと、難黄変型ポリイソシアネート成分（ウレタン硬化剤）とを反応させて得られたものでもよい。また、ポ

リカーボネートポリオール成分と難黄変型ポリイソシアネート成分とを反応させた難黄変型ウレタンポリイソシアネートプレポリマーと、ポリカーボネートポリオール成分とを反応させて得られたものでもよい。

[0027] 上記（A2）の難黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂としては、ポリカーボネートポリオール成分と黄変型ポリイソシアネート成分と低分子鎖伸長剤に加え、紫外線吸収剤や光安定剤を添加し、これらを反応させて得られたものが例示される。また、ポリカーボネートポリオール成分と黄変型ポリイソシアネート成分とを反応させたウレタンポリカーボネートポリオールプレポリマーと、黄変型ポリイソシアネート成分（ウレタン硬化剤）に加え、紫外線吸収剤や光安定剤を添加し、これらを反応させて得られたものでもよい。また、ポリカーボネートポリオール成分と黄変型ポリイソシアネート成分とを反応させた黄変型ウレタンポリイソシアネートプレポリマーと、ポリカーボネートポリオール成分に加え、紫外線吸収剤や光安定剤を添加し、これらを反応させて得られたものでもよい。

[0028] 上記（B）の黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂としては、ポリカーボネートポリオール成分と黄変型ポリイソシアネート成分と低分子鎖伸張剤を反応させて得られたものが例示される。また、ポリカーボネートポリオール成分と黄変型ポリイソシアネート成分とを反応させたウレタンポリカーボネートポリオールプレポリマーと、黄変型ポリイソシアネート成分（ウレタン硬化剤）とを反応させて得られたものでもよい。また、ポリカーボネートポリオール成分と黄変型ポリイソシアネート成分とを反応させた黄変型ウレタンポリイソシアネートプレポリマーと、ポリカーボネートポリオール成分とを反応させて得られたものでもよい。

[0029] 上記の低分子鎖伸張剤としては、活性水素原子を少なくとも2個有する化合物が挙げられ、例えば、脂肪族ジオール、脂環族ジオール、脂肪族ジアミン、脂環族ジアミン、ヒドラジン誘導体からなる群から選ばれる少なくとも一種が挙げられる。

[0030] 表皮層を構成する樹脂としては、上記のように難黄変型ポリカーボネート

系ポリウレタン樹脂が用いられる。該樹脂を用いることにより、ポリウレタン樹脂の分子間相互作用（水素結合、ファンデルワールス力、 $\pi-\pi$ スタッキング相互作用）が高まり、分子と分子の隙間が小さくなる。そのため、オレイン酸の侵入を抑制することができ、耐オレイン酸性を向上することができる。

[0031] 表皮層用の難黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂の形態は、特に限定されず、用途に応じて適宜選択すればよい。例えば、無溶剤系、ホットメルト系、溶剤系または水系であってよく、一液型、二液硬化型であってよい。好ましくは、成膜性の観点から、溶剤系の一液型である。

[0032] 表皮層は、難黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂を主成分とする樹脂からなる。表皮層を形成する樹脂は、難黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂のみでもよいが、効果を損なわない範囲でその他のポリウレタン樹脂などの樹脂が含まれてもよい。例えば、表皮層を形成する樹脂の60質量%以上、より好ましくは80質量%以上が難黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂であることが好ましい。

[0033] 表皮層は、必要に応じて、架橋剤、着色剤等の添加剤を含んでもよい。架橋剤は、反応により樹脂に取り込まれて架橋構造を形成する。架橋剤としては、イソシアネート系架橋剤、カルボジイミド系架橋剤等を例示することができる。なかでも、イソシアネート系架橋剤が好ましい。イソシアネート系架橋剤を添加することにより、樹脂の架橋密度を高めることができるため、耐オレイン酸性が向上する。また、耐エタノール性も付与することができる。

[0034] イソシアネート系架橋剤としては、例えば、フェニレンジイソシアネート、TDI、MDI、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート、XDI、TMXD I等の芳香脂肪族ポリイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、リジンジイソシアネート、シクロヘキサレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネートまたは脂環

族ポリイソシアネートが挙げられる。これらの中でも、脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネートおよび芳香脂肪族ジイソシアネートからなる群から選択される少なくとも1種を用いることが、耐黄変性の観点から好ましい。芳香族ジイソシアネートおよび芳香脂肪族ジイソシアネートからなる群から選択される少なくとも1種を用いることが、耐オレイン酸性および耐エタノール性の観点から好ましい。

[0035] 表皮層におけるイソシアネート系架橋剤の含有量は、特に限定されず、例えば、表皮層を形成するために用いる表皮層用樹脂組成物における固形分換算で0.1～15質量%でもよく、1～10質量%でもよく、3～10質量%でもよい。イソシアネート系架橋剤の含有量が15質量%以下であることにより、風合いが粗硬になることを防ぐことができる。

[0036] 着色剤としては、特に限定されず、従来公知の顔料、染料等を例示することができる。着色剤を添加することにより、意匠性を向上させることができる。表皮層における着色剤の含有量は、特に限定されず、例えば表皮層用樹脂組成物における固形分換算で20～38質量%であることが好ましく、より好ましくは25～35質量%であり、さらに好ましくは28～32質量%である。着色剤の含有量が20質量%以上であることにより、得られる合成皮革の表面色が濃色となり、熱や光によるポリウレタン樹脂の変色を抑制することができる。着色剤の含有量が38質量%以下であることにより、摩擦堅牢性が損なわれることがない。

[0037] 本実施形態において、表皮層は1層で形成されてもよく、2層以上で形成されていてもよい。図2では、表皮層は2層で形成されている。この場合、オモテ面側の第一表皮層（表皮層42）を形成する難黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂の形態は、成膜性の観点から、溶剤系の一液型であることが好ましい。接着層側の第二表皮層（表皮層41）を形成する難黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂の形態は、環境負荷が少なく、積層時（樹脂液の重ね塗り時）に第一表皮層を溶解させにくいという観点からは、水系の一液型が好ましく、成膜性の観点からは、溶剤系の一液型が好ましい

- 。
- [0038] なお、表皮層を3層以上で形成してもよい。その場合、第一表皮層を形成する難黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂の形態は、成膜性の観点から、溶剤系の一液型であることが好ましい。接着層と接する表皮層を形成する難黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂の形態は、環境負荷が少なく、積層時（重ね塗り時）に既存の層を溶解させにくいという観点からは、水系の一液型が好ましく、成膜性の観点からは、溶剤系の一液型が好ましい。第一表皮層と接着層と接する表皮層との間に存在する表皮層を形成する難黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂の形態は、「接着層に接する表皮層」と同じでよく、すなわち、目的に応じて溶剤系と水系を選択すればよい。
- [0039] また、表皮層が2層以上の場合、上述の表皮層における架橋剤および着色剤の含有量は、最外層となる表皮層（図2の表皮層42）もしくは、保護層と接する表皮層において上述の数値範囲を満たしていればよい。
- [0040] 表皮層の厚みは、一実施形態において、17～80 μm であることが好ましく、より好ましくは20～70 μm であり、更に好ましくは25～60 μm である。厚みが17 μm 以上であることにより、耐オレイン酸性の向上効果を高めることができる。厚みが80 μm 以下であることにより、得られる合成皮革の風合いが粗硬になることを防ぐことができる。なお、表皮層が複数の層から形成される場合、複数の表皮層の合計厚みが、上述の数値範囲を満たせばよい。
- [0041] 接着層を構成する樹脂としては、上記のように難黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂及び黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂のいずれか一方または双方が用いられる。該樹脂を用いることにより、ポリウレタン樹脂の分子間相互作用（水素結合、ファンデルワールス力、 $\pi-\pi$ スタッキング相互作用）が高まり、分子と分子の隙間が小さくなる。そのため、オレイン酸の侵入を抑制することができ、耐オレイン酸性を向上することができる。また、表皮層を難黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂、接着

層を難黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂及び／又は黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂とすることで、表皮層と接着層が芳香族構造を持つ。そのため、表皮層と接着層との界面においてもポリウレタン樹脂の分子間相互作用が高まり、上記と同様の理由により、耐オレイン酸性を向上することができる。

[0042] 接着層用の難黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂の形態は、特に限定されず、用途に応じて適宜選択すればよい。例えば、無溶剤系、ホットメルト系、溶剤系または水系であってよく、一液型、二液硬化型であってよい。好ましくは、表皮層と繊維質基材との接着性の観点から、溶剤系の二液硬化型である。

[0043] 接着層は、難黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂及び／又は黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂を主成分とする樹脂からなる。接着層を形成する樹脂は、難黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂及び／又は黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂のみでもよいが、効果を損なわない範囲でその他のポリウレタン樹脂などの樹脂が含まれてもよい。例えば、接着層を形成する樹脂の60質量%以上、より好ましくは80質量%以上が、難黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂及び／又は黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂であることが好ましい。

[0044] 接着層は、必要に応じて、架橋剤、着色剤、触媒、難燃剤等の添加剤を含んでもよい。架橋剤としては、イソシアネート系架橋剤、カルボジイミド系架橋剤等が例示される。着色剤としては、顔料、染料が例示される。触媒としては、アミン系触媒、有機錫化合物等が例示される。

[0045] 接着層の厚みは、一実施形態において、100～200 μm であることが好ましく、より好ましくは145～195 μm である。厚みが100 μm 以上であることにより、耐オレイン酸性が良好で、且つ、繊維質基材を隠蔽し意匠性が良好なものとすることができる。厚みが200 μm 以下であることにより、得られる合成皮革の風合いが粗硬になることを防ぐことができる。

[0046] 接着層の厚みは、表皮層の厚みよりも大きいことが好ましい。これにより

、風合いが良好になる。また、接着層の厚みは、発泡層の厚みよりも大きいことが好ましく、また、アンカーコート層の厚みよりも大きいことが好ましい。これにより、風合いが良好になる。

[0047] なお、特に限定しないが、接着層は、無孔質層であることが好ましい。その他の樹脂層についても、発泡層以外の樹脂層、即ち表皮層、アンカーコート層および保護層については、いずれも無孔質層であることが好ましい。

[0048] 本実施形態において、必要に応じて、表皮層と接着層との間に、発泡層を設けてよく、あるいはまた、発泡層およびアンカーコート層を設けてもよい。

[0049] 発泡層は、表皮層の裏面（即ち、表皮層の下）に積層される。発泡層は、合成皮革の樹脂層に厚みを出すことで、オレイン酸を浸透しにくくさせ、耐オレイン酸性をさらに向上させるために設けられる層である。なお、発泡層であるため、樹脂層の厚みが厚くとも、風合いを損なうことがない。また、発泡層を設けることで、接触冷温感を付与することもできる。

[0050] アンカーコート層は、発泡層と接着層との間に設けられる。すなわち、アンカーコート層は、発泡層の裏面（即ち、発泡層の下）に積層されるものであり、発泡層と接着層との接着性を高めるために設けられる層である。

[0051] 発泡層およびアンカーコート層は、接着性の向上という観点から、ポリウレタン樹脂を含んでいることが好ましい。発泡層およびアンカーコート層に含まれるポリウレタン樹脂としては、ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂であることが好ましい。より好ましくは、表皮層と同様のポリウレタン樹脂を用いることである。すなわち、耐オレイン酸性の向上という観点から、発泡層とアンカーコート層は難黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂を含むことが好ましく、表皮層と同様、難黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂を主成分とする樹脂からなることが好ましい。難黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂を用いることにより、ポリウレタン樹脂の分子間相互作用（水素結合、ファンデルワールス力、 $\pi-\pi$ スタッキング相互作用）が高まり、分子と分子の間隙が小さくなる。そのため、オレイン酸の侵入

を抑制することができ、耐オレイン酸性を向上することができる。また、各層の界面においてもポリウレタン樹脂の分子間相互作用が高まり、上記と同様の理由により、耐オレイン酸性を向上することができる。

[0052] 発泡層およびアンカーコート層に用いられる難黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂の形態は、特に限定されず、用途に応じて適宜選択すればよい。例えば、無溶剤系、ホットメルト系、溶剤系または水系であってよく、一液型、二液硬化型であってよい。後述する発泡層中に添加される中空微粒子の好ましい態様（熱可塑性樹脂からなる外殻を有する中空微粒子）を考慮すると、水系の一液型であることが好ましい。

[0053] 発泡層およびアンカーコート層には、樹脂の他、必要に応じて、発泡剤、中空微粒子、架橋剤、レベリング剤、増粘剤、pH調整剤、消泡剤、着色剤等の添加剤を用いることができる。架橋剤としては、イソシアネート系架橋剤、カルボジイミド系架橋剤等が例示される。イソシアネート系架橋剤としては、表皮層と同様、脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネートおよび芳香脂肪族ジイソシアネートからなる群から選択される少なくとも1種を用いることが好ましい。

[0054] 発泡層の孔を形成する手段としては、特に限定されず、公知の方法を採ることができる。例えば、機械の攪拌による物理的発泡、発泡剤添加による化学的発泡、または中空微粒子の添加による発泡（閉塞孔）形成が挙げられる。あるいはまた、ポリウレタン樹脂の湿式コーティングによる孔形成の後、その層表面を無孔質層で被覆することにより、閉塞孔を形成してもよい。好ましくは、孔の形状や大きさ、発泡倍率が調整しやすいという観点から、中空微粒子の添加による孔形成が好ましい。

[0055] 中空微粒子とは、内部の微小な空隙を、各種材料からなる皮膜（外殻、外壁などと呼ばれる）で覆った球形のものをいう。なかでも熱処理しても体積膨張を起こさないものであることが好ましい。このような中空微粒子を用いることにより、製造時の発泡層の体積変動を最小限に抑え、品質のばらつきを少なくすることができるとともに、中空微粒子周辺の樹脂が引き延ばされ

て薄くなるのを防止し、耐オレイン酸性を損なわれることを防ぐ。

[0056] 中空微粒子としては、前記条件を満足する種々のものを用いることができる。例えば、フェノール樹脂、エポキシ樹脂または尿素樹脂などの熱硬化樹脂や、アクリル樹脂または塩化ビニル樹脂などの熱可塑性樹脂からなる外殻を有する有機系中空微粒子を挙げることができる。あるいはまた、ガラス、シラス、シリカ、アルミナまたはカーボンからなる外殻を有する無機系中空微粒子を挙げることができる。また、有機系中空微粒子の表面を、炭酸カルシウム、タルクまたは酸化チタンなどの無機微粉末で被覆したものをを用いることもできる。なかでも、耐熱性、耐摩耗性、強度の観点から、熱可塑性樹脂からなる外殻を有する有機系中空微粒子、または、表面を無機微粉末で被覆した有機系中空微粒子が好ましい。

[0057] 好ましい実施態様として用いられる熱可塑性樹脂からなる外殻を有する中空微粒子とは、典型的には、マイクロカプセル型発泡剤をあらかじめ発泡させたものである。マイクロカプセル型発泡剤自体は、熱処理により軟化かつ膨張可能な熱可塑性樹脂からなる外殻中に、低沸点炭化水素などの揮発型発泡剤を内包するものである。一実施形態として、マイクロカプセル型発泡剤をそのまま用いてもよく、あるいは、予め発泡させて得られた既発泡体として用いてもよい。なかでも、耐熱性の観点から、既発泡体が好ましい。

[0058] 発泡層の厚みは、一実施形態において、70~170 μm が好ましい。厚みが70 μm 以上であることにより、耐オレイン酸性を良好なものとすることができる。厚みが170 μm 以下であることにより、加工性を良好なものとすることができる。

[0059] アンカーコート層の厚みは、一実施形態において、17~27 μm が好ましい。厚みが17 μm 以上であることにより、発泡層中の中空微粒子の外殻が接着層の溶剤により溶解することを防ぐことができる。厚みが27 μm 以下であることにより、風合いが粗硬になることを防ぐことができる。

[0060] 本実施形態において、表皮層上に、さらに保護層を設けてもよい。表皮層上に保護層を設けることにより、得られる合成皮革の耐摩耗性を向上させる

ことができる。保護層は、ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂を含むことが好ましい。

[0061] 保護層用のポリカーボネート系ポリウレタン樹脂の形態は、特に限定されず、用途に応じて適宜選択すればよい。例えば、無溶剤系、ホットメルト系、溶剤系または水系であってよく、一液型、二液硬化型であってよい。耐摩耗性、風合い、触感の観点から、水系の一液型であることが好ましい。

[0062] 保護層を構成するポリカーボネート系ポリウレタン樹脂は、例えば、ポリカーボネートポリオール成分とポリイソシアネート成分と低分子鎖伸長剤を反応させて得られる。

[0063] ここで、ポリカーボネートポリオール成分としては、例えば、ポリエチレンカーボネートジオール、ポリブチレンカーボネートジオール、及びポリヘキサメチレンカーボネートジオールからなる群から選ばれる少なくとも一種のポリアルキレンカーボネートジオールが使用できる。

[0064] ポリイソシアネート成分としては、例えば、脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネート等の中から選ばれる少なくとも一種の有機ポリイソシアネートが使用できるが、耐摩耗性、耐光性の観点から、脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネート及び芳香脂肪族ジイソシアネートからなる群から選択される少なくとも1種が好ましく、中でもHDI、XDI、およびIPDIからなる群から選択される少なくとも1種を用いることが好ましい。

[0065] また、低分子鎖伸長剤としては、活性水素原子を少なくとも2個有する化合物が挙げられ、例えば、脂肪族ジオール、脂環族ジオール、脂肪族ジアミン、脂環族ジアミン、ヒドラジン誘導体からなる群から選ばれる少なくとも一種が挙げられる。

[0066] 保護層には、ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂以外の樹脂が含まれてもよく、また、樹脂の他、必要に応じて、架橋剤、レベリング剤、艶消し剤、着色剤等の添加剤が含まれてもよい。架橋剤としては、イソシアネート系架橋剤、カルボジイミド系架橋剤等が例示される。イソシアネート系架橋剤

としては、脂肪族ポリイソシアネートおよび／または脂環族ポリイソシアネートが好ましい。艶消し剤としては、シリカなどの無機粒子が例示される。保護層に艶消し剤を添加する場合、保護層における艶消し剤の含有量は特に限定されないが、固形分換算で3～40質量%でもよい。

[0067] 保護層の厚みは、一実施形態において、6～16 μm が好ましい。厚みが6 μm 以上であることにより、耐摩耗性が良好なものとすることができる。厚みが16 μm 以下であることにより、風合いが粗硬になることを防ぐことができる。

[0068] 本実施形態に係る合成皮革は、その表面色（即ち、オモテ面の色）が濃色であることが好ましい。濃色であることにより、熱や光による難黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂の変色を抑制する（目立たなくする）ことができる。

[0069] 具体的には、 $L^*a^*b^*$ 表色系における L^* が27以下であることが好ましく、25以下であることがより好ましい。 $L^*a^*b^*$ 表色系は、国際照明委員会で規格化（CIE 1976）され、JISにおいても規定（JIS Z 8781-4：2013）された色の表示方法である。なお、 L^* は、積分球分光光度計（Color-i5、X-Rite社製）を用いて、任意の3か所についての L^* を測定し、これらの平均値を算出することにより求めることができる。

[0070] 合成皮革の表皮層及び接着層の積層は、例えば、次の方法で行われる。表皮層を形成する樹脂液（表皮層用樹脂組成物）を離型性基材に塗布後、乾式凝固させることにより表皮層を形成する。その後、表皮層上に、接着層を形成する樹脂液（接着層用樹脂組成物）を塗布後、粘稠性を有するうちに、これを繊維質基材の片面に圧着することにより、接着層、表皮層を積層する。離型性基材の表面は、平坦なものでもよく、シボ模様などの凹凸が形成されていてもよい。

[0071] 発泡層を設ける場合、その積層は、例えば次の方法で行われる。表皮層を形成する樹脂液を離型性基材に塗布後、乾式凝固させることにより表皮層を

形成し、その後、表皮層上に、発泡層を形成する樹脂液（発泡層用樹脂組成物）を塗布後、乾式凝固して、離型性基材上に表皮層、発泡層を形成する。その後、発泡層上に、接着層を形成する樹脂液を塗布後、粘稠性を有するうちに、これを繊維質基材の片面に圧着することにより、接着層、発泡層、表皮層を積層する。

[0072] アンカーコート層を設ける場合、その積層は、発泡層と同様の方法で行われる。すなわち、離型性基材上に表皮層、発泡層を形成した後、接着剤を形成する樹脂液を塗布する前に、発泡層上にアンカーコート層を形成する樹脂液（アンカーコート層用樹脂組成物）を塗布後、乾式凝固して、離型性基材上に表皮層、発泡層、アンカーコート層を形成すればよい。

[0073] また、保護層を設ける場合、その積層は、例えば次の方法で行われる。上記の方法により繊維質基材に接着層と表皮層を積層した後、表皮層上に、保護層を形成する樹脂液（保護層用樹脂組成物）を塗布し乾式凝固して保護層を形成する。

[0074] なお、各樹脂液の塗布方法は、ナイフコーティング、ロールコーティング、グラビアコーティング、またはスプレーコーティング等公知の方法が挙げられる。各樹脂液の塗布は、1回で所望量を塗布してもよいし、2回以上に分けて所望量を塗布してもよい。

[0075] 本実施形態に係る合成皮革の用途は、特に限定されない。例えば自動車用シート、天井材、ダッシュボード、ドア内張材、ステアリングホイール、シフトレバー、アームレストなどの自動車内装材をはじめとする各種車両のための内装材用途が挙げられる。また、その他の用途として、ソファや椅子のための表皮などのインテリア用途、靴、靴などのファッション用途が挙げられる。

実施例

[0076] 以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

[0077] 各評価項目は、以下の方法に従った。

[0078] [耐オレイン酸性]

(1) オレイン酸処理後の外観変化

タテ100mm、ヨコ160mmの大きさを試験片を採取した。厚さ1.0mmの同サイズの台紙（白ボール12号、ワークアップ株式会社製）の全面に両面テープ（No. 7570、株式会社寺岡製作所製）を用いて、試験片を貼り付けた。

該試験片の表面に、タテ50mm、ヨコ120mmに裁断したペーパーウエス（ワイプオールX50、日本製紙クレシア株式会社製）を重ね、オレイン酸（CAS番号：112-80-1）3.5gをペーパーウエス越しに塗布し、5分間放置した。次いで、試験片のペーパーウエス上に、新たにタテ50mm、ヨコ120mmに裁断したペーパーウエスを重ねた。

該試験片を蓋付きステンレスパッド（EBM18-8 調味料入蓋付バット、江部松商事株式会社製）の中央に静置し、該ステンレスパッドを所定の温度に設定した送風定温乾燥器（DRS420DA、アドバンテック東洋株式会社製）に所定の時間静置（熱処理）した。

下記熱処理条件に従い熱処理した後、送風定温乾燥器からステンレスパッドを取り出し、室温で1時間放置した。その後、試験片からペーパーウエスを取り除き、新たなペーパーウエスを押し付け、余分なオレイン酸を除去した。これにより得られたオレイン酸処理後の試験片を用いて、目視にて表面外観を観察した。表面外観に異常のないものを合格、異常のあるもの（塗膜の浮きなど）を不合格とした。

<熱処理条件>

- ・ 80℃×30時間
- ・ 90℃×30時間
- ・ 100℃×12時間
- ・ 100℃×24時間
- ・ 100℃×30時間

[0079] (2) オレイン酸処理後の耐摩耗性

上記オレイン酸処理後の試験片を台紙ごとタテ50mm、ヨコ120mmの大きさを裁断した。試験片を、ベスリック摩耗試験機（GIULIANI TECHNOLOGIE srl製）のテーブルに両面テープ（ゴム用両面テープ、775、株式会社寺岡製作所製）で取り付けた。1.5cm四方のフェルト（701（型番）、Swissatest Testmaterialien AG社製）を摩擦子（1.5cm四方の平板）の先端に両面テープ（ゴム用両面テープ、775、株式会社寺岡製作所製）で取り付けた。試験片の表面に対する面圧が444g/cm²（4.5N/cm²）になるよう摩擦子に、荷重9.8N（1000gf）をかけた状態で、ストロークを37.5mmとし、40回（往復）/分にて、フェルトを試験片に摩擦させた。1000回摩擦したのち、試験片の表面外観を観察した。下記評価基準で評価し、4級以上を合格とした。

<評価基準>

- 5級：異常（塗膜浮き、破れ）が、全く認められない
- 4級：異常（塗膜浮き、破れ）が、わずかに認められるが目立たない
- 3級：異常（塗膜浮き、破れ）が、認められる
- 2級：異常（塗膜浮き、破れ）が、やや著しく認められる
- 1級：異常（塗膜浮き、破れ）が、著しく認められる

[0080] [耐黄変性]

幅70mm、長さ200mmの大きさを採取した。試験片を、高温型フェードメーター（スガ試験機株式会社、紫外線フェードメーターU48）に取り付け、試験片の樹脂層面側に400時間照射した。照射範囲は45mm×65mmとして各試験片に対し3箇所照射した。その際、高温型フェードメーターは、カーボンアーク（光度構成はJIS L0842:2004による）1灯がけ、光源から試験片までの距離250mm、機内温度55～65℃、試料架台のブラックパネル温度83±3℃、相対湿度30～50%、アーク電圧120～145V、電流15～17A、試料回転速度3～4回/分に設定した。照射後、試験片の照射部分における表面外観を観察

し、同一試料の未照射部と比較して、変退色の度合いについて、変退色用グレースケール（JIS L0804）を用いて、色差 ΔE^*_{ab} に基づく測色機で測色した。下記評価基準で評価し、4級以上を合格とした。なお、JIS L0804における号と号との間の評価（例えば3-4号）については、級と級との間の評価（例えば3-4級）として示す。

（評価基準）

- 5級：色の変色が標準灰色色票の5号程度のもの
- 4級：色の変色が標準灰色色票の4号程度のもの
- 3級：色の変色が標準灰色色票の3号程度のもの
- 2級：色の変色が標準灰色色票の2号程度のもの
- 1級：色の変色が標準灰色色票の1号程度のもの

[0081] [風合い]

パネラーによる触感による官能評価を行い、下記の基準に従って判定した。B以上で合格である。

（判定基準）

- A：触感が柔らかい
- B：触感がやや粗硬である
- C：触感が粗硬である

[0082] [実施例1]

<繊維質基材>

18Gの丸編み機を用いて、表及びつなぎの糸として330dtex/96fのポリエステル加工糸、裏の糸として330dtex/96fのポリエステル加工糸を導糸して、モックロディ組織の編組織で丸編地を編成した。得られた丸編地を水洗・乾燥して、繊維質基材としての丸編地（目付480g/m²、厚み1.0mm）を得た。

[0083] <処方1：表皮層用樹脂組成物>

- ・主剤：難黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂：100質量部
（大日精化工業株式会社製、レザミン CU-9450NL、溶剤系一液

型、固形分30質量%)

・架橋剤：イソシアネート系架橋剤（HDI系）：5質量部

（大日精化工業株式会社製、レザミン NE 架橋剤、固形分75質量%）

・着色剤：カーボンブラック顔料：30質量部

（スタール・ジャパン株式会社製、EX-GP-16-249 BLACK、固形分45質量%）

・DMF：45質量部

調製法：粘度を3,000mPa・s（B型粘度計、ローター：No4、12rpm、23℃）になるように、DMFで調整した。

[0084] <処方2：発泡層用樹脂組成物>

・主剤：難黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂：100質量部

（DIC株式会社製、ハイドラン WL1-620AR、水系一液型、固形分40質量%）

・中空微粒子：既発泡マイクロカプセル：25質量部

（松本油脂製薬株式会社製、マツモトマイクロスフェアFN-100S（熱処理により既発泡状態にして使用）、平均粒径50μm、固形分100質量%、粉末状、外殻：アクリロニトリル系ポリマー、内包物：イソペンタン、既発泡品）

・架橋剤：イソシアネート系架橋剤（HDI系）：1質量部

（ランクセス株式会社製、AQUADERM XL-50、固形分50質量%）

・レベリング剤：シリコン系レベリング剤：1質量部

（ランクセス株式会社製、AQUADERM Fluid H、固形分100質量%）

・着色剤：カーボンブラック顔料：10質量部

（ランクセス株式会社製、EUDERM Black B-N、固形分25質量%）

調製法：上記薬剤を混合、攪拌し、発泡層用樹脂組成物を調製した。得られた発泡層用樹脂組成物の粘度は5,000 mPa・s（B型粘度計、ローター：No 4、12 rpm、23℃）であった。

[0085] <処方3：アンカーコート層用樹脂組成物>

・主剤：難黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂：100質量部
（DIC株式会社製、ハイドラン WL1-620AR、水系一液型、固形分40質量%）

・架橋剤：イソシアネート系架橋剤（HDI系）：1質量部
（ランクセス株式会社製、AQUADERM XL-50、固形分50質量%）

・レベリング剤：シリコン系レベリング剤：1質量部
（ランクセス株式会社製、AQUADERM Fluid H、固形分100質量%）

・着色剤：カーボンブラック顔料：10質量部
（ランクセス株式会社製、EUDERM Black B-N、固形分25質量%）

調製法：上記薬剤を混合、攪拌し、アンカーコート層用樹脂組成物を調製した。得られたアンカーコート層用樹脂組成物の粘度は5,000 mPa・s（B型粘度計、ローター：No 4、12 rpm、23℃）であった。

[0086] <処方4：接着層用樹脂組成物>

（1）製造例1：ポリイソシアネート溶液

・ポリオール成分：ポリカーボネート系ポリオール：20質量部
（宇部興産株式会社製、ETERNACOLL UH-200、固形分100質量%）

・ジイソシアネート成分：XDI系：9.02質量部
（三井化学株式会社製、タケネート500、固形分100質量%）

調製法：上記を混合し、25～80℃まで1℃/分の昇温速度で昇温した。80℃で60分間攪拌し、ウレタン反応を完了させ、ポリイソシアネート

溶液を得た。

(2) 製造例2：ポリオール溶液

・主剤：ポリカーボネート系ポリオール：30質量部

(宇部興産株式会社製、ETERNACOLL UH-100、固形分100質量部)

・触媒：アミン系触媒：2質量部

(東ソー株式会社製、TEDA-L33、固形分100質量%)

・着色剤：カーボンブラック顔料：10質量部

(スタール・ジャパン株式会社製、EX-GP-16-249 BLACK、固形分45質量%)

・難燃剤：リン系難燃剤：20質量部

(クラリアントジャパン株式会社製、PEKOFLAM STC powder、固形分100質量%)

・DMF：90質量部

調製法：粘度を10,000mPa・s (B型粘度計、ローター：No4、12rpm、23℃) になるように、DMFで調整した。

(3) 製造例1のポリイソシアネート溶液を29.02質量部、製造例2のポリオール溶液を152質量部、を秤量し、攪拌混合して、二液硬化型難黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂を含む接着層用樹脂組成物を得た。

[0087] <処方5：保護層用樹脂組成物>

・主剤：水系ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂：90質量部

(BAYDERM Finish 61UD、水系一液型、固形分35質量%)

・艶消し剤：シリカ入水系ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂：10質量部

(HYDRHOLAC UD-2、固形分25質量%)

・架橋剤：イソシアネート系架橋剤 (HDI系)：1質量部

(AQUADERM XL-50、固形分50質量%)

・レベリング剤：シリコン系レベリング剤：1質量部

(AQUADERM Fluid H、固形分100質量%)

・水：20質量部

原料は、水を除き全てランクセス株式会社製である。

調製法：上記薬剤を混合、攪拌し、保護層用樹脂組成物を調製した。得られた保護層用樹脂組成物の粘度は200 mPa·s (B型粘度計、ローター：No. 1、12 rpm、23℃)であった。

[0088] <合成皮革の作製>

上述の処方1に従い調製した表皮層用樹脂組成物を、シボ調の凹凸模様を有する離型紙 (ARX196M、アサヒロール株式会社製) に、コンマコーターにて塗布量が110 g/m²となるようにシート状に塗布し、乾燥機にて100℃で3分間、引き続き、130℃で3分間処理して、表皮層を形成した。得られた表皮層の厚さは27 μmであった。

[0089] 次いで、上述の処方2に従い調製した発泡層用樹脂組成物を、離型紙上に形成された表皮層表面に、コンマコーターにて塗布量が90 g/m²となるようにシート状に塗布し、乾燥機にて100℃で3分間処理して、発泡層を形成した。得られた発泡層の厚さは120 μmであった。

[0090] 次いで、上述の処方3に従い調製したアンカーコート層用樹脂組成物を、離型紙上に形成された発泡層表面に、コンマコーターにて塗布量が65 g/m²となるようにシート状に塗布し、乾燥機にて100℃で3分間、引き続き、130℃で3分間処理して、アンカーコート層を形成した。得られたアンカーコート層の厚さは22 μmであった。

[0091] 次いで、上述の処方4に従い調製した接着層用樹脂組成物を、離型紙上に形成されたアンカーコート層表面に、ナイフコーターにて塗布量が360 g/m²となるようにシート状に塗布し、乾燥機にて80℃で2分間、引き続き、100℃で2分間、さらに、130℃で2分間処理して予備乾燥した。次いで、繊維質基材のポリエステル丸編地を接着層と重ねて、ラミネーター機

にて120℃、39.2N/cm²、1分間加圧した後、離型紙を剥離した。得られた接着層の厚さは170μmであった。

[0092] 次いで、上述の処方5に従い調製した保護層用樹脂組成物を、離型紙を剥離した後の表皮層表面に、リバースコーターにて塗布量が59g/m²となるようにシート状に塗布した。乾燥機にて100℃で3分間、引き続き、140℃で3分間処理して、厚さ11μmの保護層を形成し、合成皮革を得た。

[0093] ここで、各層の厚さは、合成皮革の垂直断面をマイクロスコープ（キーエンス株式会社製、デジタルHFマイクロスコープVH-8000）で観察し、任意の10か所についての厚さを測定し、これらの平均値を算出することにより得られる値である。

[0094] [実施例2]

発泡層とアンカーコート層を形成しなかったことと、表皮層の厚さを30μmにした以外は、すべて実施例1と同様にして、合成皮革を得た。

[0095] [実施例3]

実施例2において、表皮層を形成した後、下記処方6に従い調製した第2の表皮層用樹脂組成物を、離型紙上に形成された表皮層表面に、コンマコーターにて塗布量が70g/m²となるようにシート状に塗布した。乾燥機にて100℃で3分間、引き続き、130℃で3分間処理して、層の厚さが30μmの第2の表皮層を形成した。その他は、すべて実施例2と同様にして、合成皮革を得た。

[0096] <処方6：第2の表皮層用樹脂組成物>

・主剤：難黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂：100質量部

（DIC株式会社製、ハイドラン WL1-620AR、水系一液型、固形分40質量%）

・架橋剤：イソシアネート系架橋剤（HDI系）：1質量部

（ランクセス株式会社製、AQUADERM XL-50、固形分50質量%）

・レベリング剤：シリコン系レベリング剤：1質量部

(ランクセス株式会社製、AQUADERM Fluid H、固形分100質量%)

・着色剤：カーボンブラック顔料：10質量部

(ランクセス株式会社製、EUDERMBIack B-N、固形分25質量%)

調製法：上記薬剤を混合、攪拌し、第2の表皮層用樹脂組成物を調製した。得られた第2の表皮層用樹脂組成物の粘度は5,000 mPa・s (B型粘度計、ローター：No4、12 rpm、23℃)であった。

[0097] [実施例4]

表皮層を形成する表皮層用樹脂組成物を下記処方7に変更した以外は、すべて実施例1と同様にして、合成皮革を得た。

[0098] <処方7：表皮層用樹脂組成物>

・主剤：難黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂：100質量部

(大日精化工業株式会社製、レザミン ME-8210NS、溶剤系一液型、固形分30質量%)

・架橋剤：イソシアネート系架橋剤(HDI系)：5質量部

(大日精化工業株式会社製、レザミン NE 架橋剤、固形分75質量%)

・着色剤：カーボンブラック顔料：24質量部

(スタール・ジャパン株式会社製、EX-GP-16-249 BLACK、固形分45質量%)

・DMF：45質量部

調製法：上記薬剤を混合、攪拌し、表皮層用樹脂組成物を調製した。得られた表皮層用樹脂組成物の粘度は3,000 mPa・s (B型粘度計、ローター：No4、12 rpm、23℃)であった。

[0099] [実施例5]

発泡層とアンカーコート層と保護層を形成しなかったこと以外は、すべて実施例1と同様にして、合成皮革を得た。

[0100] [実施例 6]

接着層の厚さを 100 μm にした以外は、すべて実施例 1 と同様にして、合成皮革を得た。

[0101] [実施例 7]

接着層の厚さを 200 μm にした以外は、すべて実施例 1 と同様にして、合成皮革を得た。

[0102] [実施例 8]

発泡層の厚さを 70 μm にした以外は、すべて実施例 1 と同様にして、合成皮革を得た。

[0103] [実施例 9]

発泡層の厚さを 170 μm にした以外は、すべて実施例 1 と同様にして、合成皮革を得た。

[0104] [実施例 10]

表皮層を形成する表皮層用樹脂組成物を下記処方 8 に変更した以外は、すべて実施例 1 と同様にして、合成皮革を得た。

[0105] <処方 8 : 表皮層用樹脂組成物>

・主剤：難黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂：100 質量部

(大日精化工業株式会社製、レザミン ME-8210NS、溶剤系一液型、固形分 30 質量%)

・架橋剤：イソシアネート系架橋剤 (HDI 系) : 5 質量部

(大日精化工業株式会社製、レザミン NE 架橋剤、固形分 75 質量%)

・着色剤：カーボンブラック顔料：30 質量部

(スタール・ジャパン株式会社製、EX-GP-16-249 BLACK、固形分 45 質量%)

・DMF：45 質量部

調製法：粘度を 3,000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ (B 型粘度計、ローター：No 4、12 rpm、23°C) になるように、DMF で調整した。

[0106] [実施例 1 1]

接着層を形成する接着層用樹脂組成物を下記処方 9 に変更した以外は、すべて実施例 1 と同様にして、合成皮革を得た。

[0107] <処方 9 : 接着層用樹脂組成物>

(1) 製造例 3 : ポリイソシアネート溶液

・ポリオール成分 : ポリカーボネート系ポリオール : 20 質量部

(宇部興産株式会社製、ETERNACOLL UH-200、固形分 100 質量%)

・ジイソシアネート成分 : MDI 系 : 12 質量部

(東ソー株式会社製、ミリオネート MT、固形分 100 質量%)

調製法 : 上記を混合し、25~80℃まで 1℃/分の昇温速度で昇温した。80℃で 60 分間攪拌し、ウレタン反応を完了させ、ポリイソシアネート溶液を得た。

(2) 製造例 3 のポリイソシアネート溶液を 32 質量部、製造例 2 のポリオール溶液を 152 質量部、を秤量し、攪拌混合して、二液硬化型黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂を含む接着層用樹脂組成物を得た。

[0108] [実施例 1 2]

接着層の厚さを 20 μm にした以外は、すべて実施例 1 と同様にして、合成皮革を得た。

[0109] [比較例 1]

実施例 1 において、アンカーコート層を形成しなかったことと、さらに、発泡層を形成する発泡層用樹脂組成物と接着層を形成する接着層用樹脂組成物を、下記処方 10, 11 に変更した以外は、すべて実施例 1 と同様にして、合成皮革を得た。

[0110] <処方 10 : 発泡層用樹脂組成物>

・主剤 : 黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂 : 100 質量部

(ランクセス株式会社製、LCC Binder UB-1770、水系一液型、固形分 30 質量%)

- ・中空微粒子：既発泡マイクロカプセル：25質量部

（松本油脂製薬株式会社製、マツモトマイクロスフェアFN-100S（熱処理により既発泡状態にして使用）、平均粒径50 μ m、固形分100質量%、粉末状、外殻：アクリロニトリル系ポリマー、内包物：イソペンタン、既発泡品）

- ・架橋剤：イソシアネート系架橋剤：1質量部

（ランクセス株式会社製、AQUADERM XL-50、固形分50質量%）

- ・レベリング剤：シリコン系レベリング剤：1質量部

（ランクセス株式会社製、AQUADERM Fluid H、固形分100質量%）

- ・着色剤：カーボンブラック顔料：10質量部

（ランクセス株式会社製、EUDERM Black B-N、固形分25質量%）

- ・水：10質量部

調製法：粘度を5,000mPa·s（B型粘度計、ローター：No4、12rpm、23 $^{\circ}$ C）に調整した。

[0111] <処方11：接着層用樹脂組成物>

（1）製造例4：ポリイソシアネート溶液

- ・ポリオール成分：ポリエーテル系ポリオール：20質量部

（AGC株式会社製、EXCENOL 2020、固形分100質量%）

- ・ジイソシアネート成分：MDI系：12質量部

（東ソー株式会社製、ミリオネートMT、固形分100質量%）

調製法：上記を混合し、25~80 $^{\circ}$ Cまで1 $^{\circ}$ C/分の昇温速度で昇温した。80 $^{\circ}$ Cで60分間攪拌し、ウレタン反応を完了させ、ポリイソシアネート溶液を得た。

（2）製造例5：ポリオール溶液

- ・主剤：ポリエーテル系ポリオール：30質量部

- (AGC株式会社製、EXCENOL 1020、固形分100質量部)
 - ・触媒：アミン系触媒：2質量部
 - (東ソー株式会社製、TEDA-L33、固形分100質量%)
 - ・着色剤：カーボンブラック顔料：10質量部
 - (スタール・ジャパン株式会社製、EX-GP-16-249 BLACK、固形分45質量%)
 - ・難燃剤：リン系難燃剤：20質量部
 - (クラリアントジャパン株式会社製、PEKOFLAM STC powder、固形分100質量%)
 - ・DMF：90質量部
- 調製法：粘度を10,000mPa・s (B型粘度計、ローター：No4、12rpm、23℃) になるように、DMFで調整した。

(3) 製造例4のポリイソシアネート溶液を32質量部、製造例5のポリオール溶液を152質量部、を秤量し、攪拌混合して、二液硬化型黄変型ポリエーテル系ポリウレタン樹脂を含む接着層用樹脂組成物を得た。

[0112] [比較例2]

実施例1において、発泡層及びアンカーコート層を形成しなかったことと、さらに、表皮層を形成する表皮層用樹脂組成物を下記処方12に変更した以外は、すべて実施例1と同様にして、合成皮革を得た。

[0113] <処方12：表皮層用樹脂組成物>

- ・主剤：難黄変型ポリエーテル系ポリウレタン樹脂：100質量部
- (大日精化工業株式会社製、ハイムレンY-201B、溶剤系一液型、固形分30質量%)
- ・架橋剤：イソシアネート系架橋剤：5質量部
- (大日精化工業株式会社製、レザミン NE 架橋剤、固形分75質量%)
- ・着色剤：カーボンブラック顔料：30質量部
- (スタール・ジャパン株式会社製、EX-GP-16-249 BLACK

K、固形分45質量%)

・DMF：45質量部

調製法：上記薬剤を混合、攪拌し、表皮層用樹脂組成物を調製した。得られた表皮層用樹脂組成物の粘度は3,000mPa・s（B型粘度計、ローター：No4、12rpm、23℃）であった。

[0114] [比較例3]

実施例1において、発泡層及びアンカーコート層を形成しなかったことと、さらに、表皮層を形成する表皮層用樹脂組成物を下記処方13に変更した以外は、すべて実施例1と同様にして、合成皮革を得た。

[0115] <処方13：表皮層用樹脂組成物>

・主剤：無黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂：100質量部

（大日精化工業株式会社製、レザミン NE-8850、溶剤系一液型、固形分30質量%）

・架橋剤：イソシアネート系架橋剤：5質量部

（大日精化工業株式会社製、レザミン NE 架橋剤、固形分75質量%）

・着色剤：カーボンブラック顔料：30質量部

（スタール・ジャパン株式会社製、EX-GP-16-249 BLACK、固形分45質量%）

・DMF：45質量部

調製法：上記薬剤を混合、攪拌し、表皮層用樹脂組成物を調製した。得られた表皮層用樹脂組成物の粘度は3,000mPa・s（B型粘度計、ローター：No4、12rpm、23℃）であった。

[0116] [比較例4]

実施例1において、発泡層及びアンカーコート層を形成しなかったことと、さらに、表皮層を形成する表皮層用樹脂組成物を下記処方14に変更した以外は、すべて実施例1と同様にして、合成皮革を得た。

[0117] <処方14：表皮層用樹脂組成物>

・主剤：シリコン変性無黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂：1
35質量部

（大日精化工業株式会社製、レザミン NES-9015-22、溶剤系
一液型、固形分22質量%）

・架橋剤：イソシアネート系架橋剤：5質量部

（大日精化工業株式会社製、レザミン NE 架橋剤、固形分75質量%
）

・着色剤：カーボンブラック顔料：30質量部

（スタール・ジャパン株式会社製、EX-GP-16-249 BLACK、固形分45質量%）

・DMF：45質量部

調製法：上記薬剤を混合、攪拌し、表皮層用樹脂組成物を調製した。得られた表皮層用樹脂組成物の粘度は3,000 mPa·s（B型粘度計、ローター：No4、12 rpm、23℃）であった。

[0118] 上記実施例および比較例で得られた合成皮革について、表面色（L*a*b*表色系におけるL*）を測定するとともに、耐オレイン酸性および耐黄変性を評価した。結果を表1～3に記す。

[0119]

[表1]

| | | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 |
|-----------------|------------|----------|------|------|------|------|------|
| 繊維質基材 | 厚み(mm) | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| | 保護層 | ポリウレタン樹脂 | PC | PC | PC | PC | — |
| 厚み(μm) | | 11 | 11 | 11 | 11 | — | 11 |
| 表皮層 (第1) | ポリウレタン樹脂 | 難黄変型 | 難黄変型 | 難黄変型 | 難黄変型 | 難黄変型 | 難黄変型 |
| | | PC | PC | PC | PC | PC | PC |
| | | 溶剤一液 | 溶剤一液 | 溶剤一液 | 溶剤一液 | 溶剤一液 | 溶剤一液 |
| | 着色剤量(%) | 29 | 29 | 29 | 24 | 29 | 29 |
| | 架橋剤量(%) | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 |
| | 厚み(μm) | 27 | 30 | 30 | 27 | 27 | 27 |
| 表皮層 (第2) | ポリウレタン樹脂 | — | — | 難黄変型 | — | — | — |
| | | — | — | PC | — | — | — |
| | | — | — | 水系一液 | — | — | — |
| | 着色剤量(%) | — | — | 6 | — | — | — |
| | 架橋剤量(%) | — | — | 1 | — | — | — |
| | 厚み(μm) | — | — | 30 | — | — | — |
| 表皮層合計厚み(μm) | | 27 | 30 | 60 | 27 | 27 | 27 |
| 発泡層 | ポリウレタン樹脂 | 難黄変型 | — | — | 難黄変型 | — | 難黄変型 |
| | | PC | — | — | PC | — | PC |
| | 厚み(μm) | 120 | — | — | 120 | — | 120 |
| アンカー コート層 | ポリウレタン樹脂 | 難黄変型 | — | — | 難黄変型 | — | 難黄変型 |
| | | PC | — | — | PC | — | PC |
| | 厚み(μm) | 22 | — | — | 22 | — | 22 |
| 接着層 | ポリウレタン樹脂 | 難黄変型 | 難黄変型 | 難黄変型 | 難黄変型 | 難黄変型 | 難黄変型 |
| | | PC | PC | PC | PC | PC | PC |
| | 厚み(μm) | 170 | 170 | 170 | 170 | 170 | 100 |
| 表面色 L*値 | | 24.5 | 24.5 | 24.5 | 28.0 | 26.0 | 24.5 |
| 耐オレイン酸性 外観変化 | 80°C×30hr | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 |
| | 90°C×30hr | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 |
| | 100°C×12hr | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 |
| | 100°C×24hr | 合格 | 不合格 | 合格 | 合格 | 不合格 | 合格 |
| | 100°C×30hr | 合格 | 不合格 | 合格 | 合格 | 不合格 | 合格 |
| 耐オレイン酸性 耐摩耗性 | 80°C×30hr | 4級 | 4級 | 4級 | 4級 | 4級 | 4級 |
| | 90°C×30hr | 4級 | 4級 | 4級 | 4級 | 4級 | 4級 |
| | 100°C×12hr | 4級 | 4級 | 4級 | 4級 | 4級 | 4級 |
| | 100°C×24hr | 4級 | 2級 | 4級 | 4級 | 2級 | 4級 |
| | 100°C×30hr | 4級 | 1級 | 4級 | 4級 | 1級 | 4級 |
| 耐黄変性 | | 5級 | 5級 | 5級 | 3級 | 5級 | 5級 |
| 風合い | | A | A | A | A | A | B |

(PC: ポリカーボネート系、水系一液: 水系一液型、溶剤一液: 溶剤系一液型、溶剤二液: 溶剤系二液硬化型)

[0120]

[表2]

| | | 実施例 7 | 実施例 8 | 実施例 9 | 実施例 10 | 実施例 11 | 実施例 12 |
|-----------------|--------------|----------|-------|-------|--------|--------|--------|
| 繊維質基材 | 厚み (mm) | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| | 保護層 | ポリウレタン樹脂 | PC | PC | PC | PC | PC |
| 厚み (μm) | | 11 | 11 | 11 | 11 | 11 | 11 |
| 表皮層 (第1) | ポリウレタン樹脂 | 難黄変型 | 難黄変型 | 難黄変型 | 難黄変型 | 難黄変型 | 難黄変型 |
| | | PC | PC | PC | PC | PC | PC |
| | 溶剤一液 | 溶剤一液 | 溶剤一液 | 溶剤一液 | 溶剤一液 | 溶剤一液 | 溶剤一液 |
| | 着色剤量 (%) | 29 | 29 | 29 | 29 | 29 | 29 |
| | 架橋剤量 (%) | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 |
| 厚み (μm) | 27 | 27 | 27 | 27 | 27 | 27 | |
| 表皮層 (第2) | ポリウレタン樹脂 | — | — | — | — | — | — |
| | | — | — | — | — | — | — |
| | 着色剤量 (%) | — | — | — | — | — | — |
| | 架橋剤量 (%) | — | — | — | — | — | — |
| | 厚み (μm) | — | — | — | — | — | — |
| 表皮層合計厚み (μm) | | 27 | 27 | 27 | 27 | 27 | 27 |
| 発泡層 | ポリウレタン樹脂 | 難黄変型 | 難黄変型 | 難黄変型 | 難黄変型 | 難黄変型 | 難黄変型 |
| | | PC | PC | PC | PC | PC | PC |
| | 厚み (μm) | 120 | 70 | 170 | 120 | 120 | 120 |
| アンカーコート層 | ポリウレタン樹脂 | 難黄変型 | 難黄変型 | 難黄変型 | 難黄変型 | 難黄変型 | 難黄変型 |
| | | PC | PC | PC | PC | PC | PC |
| | 厚み (μm) | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 |
| 接着層 | ポリウレタン樹脂 | 難黄変型 | 難黄変型 | 難黄変型 | 難黄変型 | 黄変型 | 難黄変型 |
| | | PC | PC | PC | PC | PC | PC |
| | 厚み (μm) | 200 | 170 | 170 | 170 | 170 | 20 |
| 表面色 L* 値 | | 24.5 | 24.5 | 24.5 | 24.5 | 24.5 | 24.5 |
| 耐オレイン酸性 外観変化 | 80°C × 30hr | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 |
| | 90°C × 30hr | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 |
| | 100°C × 12hr | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 |
| | 100°C × 24hr | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 |
| | 100°C × 30hr | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 |
| 耐オレイン酸性 耐摩耗性 | 80°C × 30hr | 4級 | 4級 | 4級 | 4級 | 4級 | 4級 |
| | 90°C × 30hr | 4級 | 4級 | 4級 | 4級 | 4級 | 4級 |
| | 100°C × 12hr | 4級 | 4級 | 4級 | 4級 | 4級 | 4級 |
| | 100°C × 24hr | 4級 | 4級 | 4級 | 4級 | 4級 | 4級 |
| | 100°C × 30hr | 4級 | 4級 | 4級 | 4級 | 4級 | 4級 |
| 耐黄変性 | | 5級 | 5級 | 5級 | 5級 | 5級 | 5級 |
| 風合い | | A | A | A | A | A | C |

(PC: ポリカーボネート系、水系一液: 水系一液型、溶剤一液: 溶剤系一液型、溶剤二液: 溶剤系二液硬化型)

[0121]

[表3]

| | | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 |
|-----------------|--------------|------------|-------------|------------|---------------|
| 繊維質基材 | 厚み(mm) | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| 保護層 | ポリウレタン樹脂 | PC | PC | PC | PC |
| | 厚み(μm) | 11 | 11 | 11 | 11 |
| 表皮層 (第1) | ポリウレタン樹脂 | 難黄変型 PC | 難黄変型 PEt | 無黄変型 PC | Si 無黄変型 PC |
| | 着色剤量(%) | 29 | 29 | 29 | 29 |
| | 架橋剤量(%) | 8 | 8 | 8 | 8 |
| | 厚み(μm) | 27 | 27 | 27 | 27 |
| | 表皮層 (第2) | ポリウレタン樹脂 | — | — | — |
| | 着色剤量(%) | — | — | — | — |
| | 架橋剤量(%) | — | — | — | — |
| | 厚み(μm) | — | — | — | — |
| 表皮層合計厚み(μm) | | 27 | 27 | 27 | 27 |
| 発泡層 | ポリウレタン樹脂 | 黄変型 PC | — | — | — |
| | 厚み(μm) | 120 | — | — | — |
| | アンカー コート層 | ポリウレタン樹脂 | — | — | — |
| | 厚み(μm) | — | — | — | — |
| 接着層 | ポリウレタン樹脂 | 黄変型 PEt | 難黄変型 PC | 難黄変型 PC | 難黄変型 PC |
| | 厚み(μm) | 170 | 170 | 170 | 170 |
| | 表面色 L* 値 | | 24.5 | 24.5 | 24.5 |
| 耐オレイン酸性 外観変化 | 80°C × 30hr | 合格 | 不合格 | 不合格 | 不合格 |
| | 90°C × 30hr | 不合格 | 不合格 | 不合格 | 不合格 |
| | 100°C × 12hr | 不合格 | 不合格 | 不合格 | 不合格 |
| | 100°C × 24hr | 不合格 | 不合格 | 不合格 | 不合格 |
| | 100°C × 30hr | 不合格 | 不合格 | 不合格 | 不合格 |
| 耐オレイン酸性 耐摩耗性 | 80°C × 30hr | 1級 | 1級 | 1級 | 1級 |
| | 90°C × 30hr | 1級 | 1級 | 1級 | 1級 |
| | 100°C × 12hr | 1級 | 1級 | 1級 | 1級 |
| | 100°C × 24hr | 1級 | 1級 | 1級 | 1級 |
| | 100°C × 30hr | 1級 | 1級 | 1級 | 1級 |
| 耐黄変性 | | 5級 | 5級 | 5級 | 5級 |
| 風合い | | A | A | A | A |

(PC: ポリカーボネート系、PEt: ポリエーテル系、Si 無黄変型: シリコン変性無黄変型、
水系一液: 水系一液型、溶剤一液: 溶剤系一液型、溶剤二液: 溶剤系二液硬化型)

[0122] 表3に示されるように、比較例1では接着層に黄変型ポリエーテル系ポリウレタン樹脂を用いたため、耐オレイン酸性に劣っていた。比較例2では表皮層にポリエーテル系ポリウレタン樹脂を用いたため、比較例3では表皮層に無黄変型ポリウレタン樹脂を用いたため、比較例4では表皮層にシリコーン変性無黄変型ポリウレタン樹脂を用いたため、いずれも、比較例1に対してさらに耐オレイン酸性に劣っていた。

[0123] これに対し、表1、表2に示すように、実施例1～12では耐オレイン酸性に優れており、特に実施例1, 3, 4, 6～12では、100℃×30時間の熱処理条件でも耐オレイン酸性の外観変化が合格で耐摩耗性も4級であり、耐オレイン酸性に優れていた。また、実施例1～3, 5～12であると、表面色のL*が27以下であり、無黄変型ポリウレタン樹脂を用いていないにもかかわらず、耐黄変性に優れていた。

[0124] 以下に幾つかの実施形態を列挙するが、これに限定されるものではない。

[1] 繊維質基材と、難黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂及び/又は黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂を含む接着層と、難黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂を含み前記接着層を介して前記繊維質基材に積層された表皮層と、を有する合成皮革。

[2] 前記表皮層上に積層された保護層をさらに有する、[1]に記載の合成皮革。

[3] 前記保護層がポリカーボネート系ポリウレタン樹脂を含む、[2]に記載の合成皮革。

[4] 前記保護層が艶消し剤を含み、保護層における艶消し剤の含有量が3～40質量%である、[2]または[3]に記載の合成皮革。

[5] 前記表皮層と前記接着層との間にポリカーボネート系ポリウレタン樹脂を含む発泡層をさらに有する、[1]～[4]のいずれか1項に記載の合成皮革。

[6] 前記発泡層が難黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂を含む、[5]に記載の合成皮革。

[7] 前記接着層の厚みが前記発泡層の厚みよりも大きい、[5]または[6]に記載の合成皮革。

[8] 前記発泡層と前記接着層との間にポリカーボネート系ポリウレタン樹脂を含むアンカーコート層をさらに有する、[5]～[7]のいずれか1項に記載の合成皮革。

[9] 前記アンカーコート層が難黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂を含む、[8]に記載の合成皮革。

[10] 前記接着層の厚みが前記アンカーコート層の厚みよりも大きい、[8]または[9]に記載の合成皮革。

[11] 前記接着層の厚みが前記表皮層の厚みよりも大きい、[1]～[10]のいずれか1項に記載の合成皮革。

[12] 前記接着層および／または前記表皮層に含まれる難黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂が、(A1)ポリカーボネートポリオール成分と難黄変型ポリイソシアネート成分との反応により得られるもの、または、(A2)ポリカーボネートポリオールと黄変型ポリイソシアネート成分との反応により得られかつ紫外線吸収剤および／または光安定剤を含むものである、[1]～[11]のいずれか1項に記載の合成皮革。

[13] 前記難黄変型ポリイソシアネート成分が、芳香脂肪族ポリイソシアネートであり、好ましくはXD1及び／又はTMXD1である、[12]に記載の合成皮革。

[14] 前記接着層に含まれる黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂が、(B)ポリカーボネートポリオール成分と黄変型ポリイソシアネート成分との反応により得られかつ紫外線吸収剤および／または光安定剤を含まないものである、[1]～[13]のいずれか1項に記載の合成皮革。

[15] 前記黄変型ポリイソシアネート成分が、芳香族ポリイソシアネートであり、好ましくはフェニレンジイソシアネート、TD1、MD1、及びナフタレンジイソシアネートからなる群から選択される少なくとも1種である、[12]～[14]のいずれか1項に記載の合成皮革。

[16] 前記表皮層を形成する樹脂の60質量%以上、より好ましくは80質量%以上が前記難黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂である、[1]～[15]のいずれか1項に記載の合成皮革。

[17] 前記表皮層がイソシアネート系架橋剤により形成される架橋構造を有し、前記表皮層における前記イソシアネート系架橋剤の含有量が0.1～15質量%、より好ましくは1～10質量%、さらに好ましくは3～10質量%である、[1]～[16]のいずれか1項に記載の合成皮革。

[18] 前記表皮層が着色剤を含み、表皮層における着色剤の含有量が20～38質量%、より好ましくは25～35質量%、さらに好ましくは28～32質量%である、[1]～[17]のいずれか1項に記載の合成皮革。

[19] 前記接着層を形成する樹脂の60質量%以上、より好ましくは80質量%以上が前記難黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂及び／又は前記黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂である、[1]～[18]のいずれか1項に記載の合成皮革。

[20] $L^*a^*b^*$ 表色系における L^* が27以下である表面色を持つ、[1]～[19]のいずれか1項に記載の合成皮革。

符号の説明

[0125] 1, 10, 100…合成皮革、2…繊維質基材、3…接着層、4…表皮層、5…アンカーコート層、6…発泡層、7…保護層

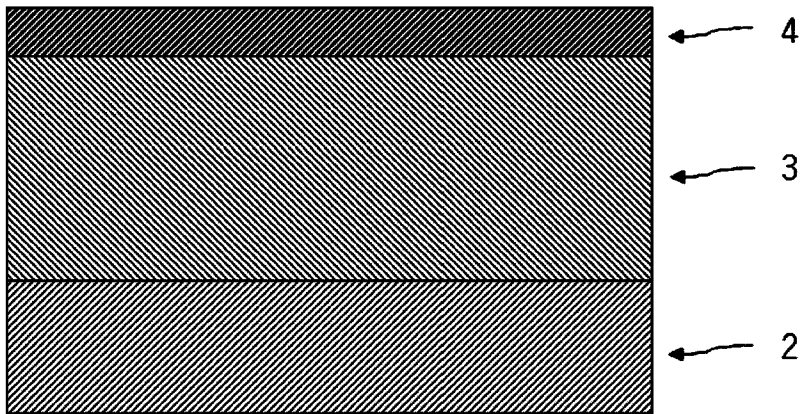
請求の範囲

- [請求項1] 繊維質基材と、難黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂及び／又は黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂を含む接着層と、難黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂を含み前記接着層を介して前記繊維質基材に積層された表皮層と、を有する合成皮革。
- [請求項2] 前記表皮層上に積層された保護層をさらに有する、請求項1に記載の合成皮革。
- [請求項3] 前記表皮層と前記接着層との間にポリカーボネート系ポリウレタン樹脂を含む発泡層をさらに有する、請求項1または2に記載の合成皮革。
- [請求項4] 前記発泡層が難黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂を含む、請求項3に記載の合成皮革。
- [請求項5] 前記接着層の厚みが前記発泡層の厚みよりも大きい、請求項3または4に記載の合成皮革。
- [請求項6] 前記発泡層と前記接着層との間にポリカーボネート系ポリウレタン樹脂を含むアンカーコート層をさらに有する、請求項3に記載の合成皮革。
- [請求項7] 前記アンカーコート層が難黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂を含む、請求項6に記載の合成皮革。
- [請求項8] 前記接着層の厚みが前記表皮層の厚みよりも大きい、請求項1～7のいずれか一項に記載の合成皮革。
- [請求項9] 前記難黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂が、(A1)ポリカーボネートポリオール成分と難黄変型ポリイソシアネート成分との反応により得られるもの、または、(A2)ポリカーボネートポリオールと黄変型ポリイソシアネート成分との反応により得られかつ紫外線吸収剤および／または光安定剤を含むものであり、
前記黄変型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂が、(B)ポリカーボネートポリオール成分と黄変型ポリイソシアネート成分との反応

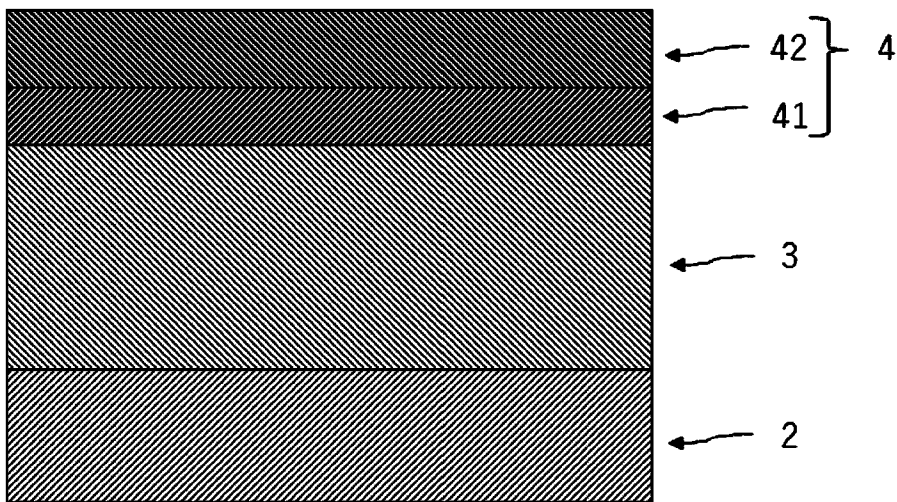
により得られかつ紫外線吸収剤および／または光安定剤を含まないものである、請求項1～8のいずれか1項に記載の合成皮革。

[請求項10] $L^* a^* b^*$ 表色系における L^* が27以下である表面色を持つ、請求項1～9のいずれか1項に記載の合成皮革。

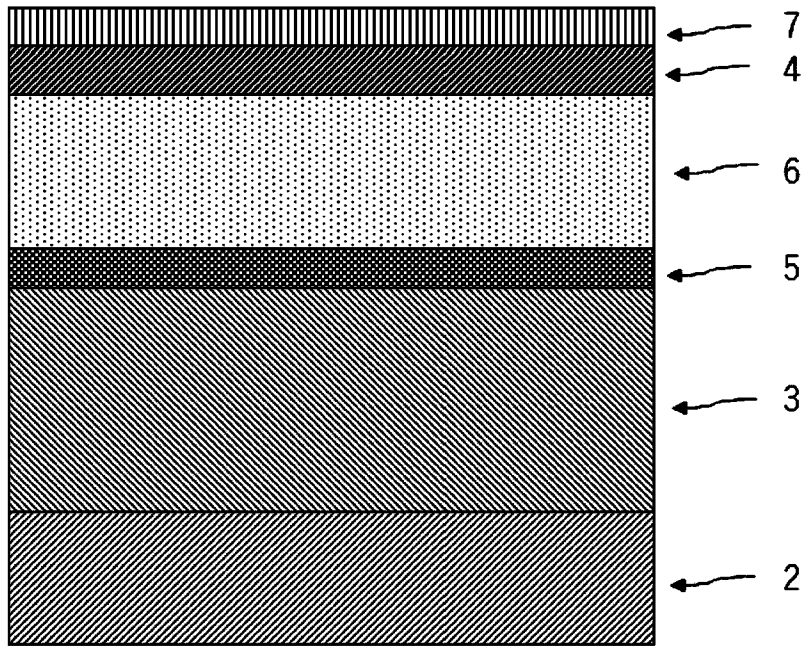
[図1]

1

[図2]

10

[図3]

100

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/048261

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER | | |
|--|--|--|
| <i>D06N 3/14</i> (2006.01)i; <i>B32B 27/40</i> (2006.01)i FI: D06N3/14 101; B32B27/40 | | |
| 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) D06N1/00-7/06; B32B1/00-43/00; C09J1/00-5/10,9/00-201/10 | | |
| 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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022 | | |
| 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. |
| X | JP 9-31862 A (ACHILLES CORP) 04 February 1997 (1997-02-04) claim 1, paragraphs [0001], [0007]-[0026], example 2, fig. 2 | 1-2, 8-9 |
| Y | | 1-10 |
| X | JP 2006-322113 A (ACHILLES CORP) 30 November 2006 (2006-11-30) claim 5, paragraphs [0001], [0034]-[0038], example 2 | 1-2 |
| Y | | 1-10 |
| Y | WO 2018/123290 A1 (KYOWA LEATHER CLOTH CO., LTD.) 05 July 2018 (2018-07-05) claims 1, 5, paragraphs [0043], [0053]-[0077], fig. 2 | 1-10 |
| Y | JP 2003-138487 A (KOMATSU SEIREN CO LTD) 14 May 2003 (2003-05-14) paragraphs [0001], [0007], examples | 1-10 |
| Y | Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 146192/1981 (Laid-open No. 48752/1983) (MURAKAMI, Kenji) 01 April 1983 (1983-04-01), p. 4, lines 4-12, fig. 2 | 1-10 |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" 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 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 28 February 2022 | | Date of mailing of the international search report 08 March 2022 |
| Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan | | Authorized officer Telephone No. |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/048261

| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|---|---|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| Y | JP 60-75689 A (TORAY INDUSTRIES) 30 April 1985 (1985-04-30) p. 5, lower left column, line 16 to lower right column, line 9 | 1-10 |
| Y | JP 2016-204554 A (TOSOH CORP) 08 December 2016 (2016-12-08) claim 1, paragraphs [0003], [0033]-[0037] | 1-10 |
| A | JP 11-302983 A (ACHILLES CORP) 02 November 1999 (1999-11-02) entire text | 1-10 |
| A | KR 10-2017-0119141 A (DK&D CO., LTD.) 26 October 2017 (2017-10-26) whole document | 1-10 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/048261

| Patent document cited in search report | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date (day/month/year) |
|--|-----------------------------------|--|-----------------------------------|
| JP 9-31862 A | 04 February 1997 | (Family: none) | |
| JP 2006-322113 A | 30 November 2006 | (Family: none) | |
| WO 2018/123290 A1 | 05 July 2018 | US 2019/0382953 A1 claims 1, 5, paragraphs [0096]- [0101], [0124]-[0172], fig. 2 CN 110073053 A | |
| JP 2003-138487 A | 14 May 2003 | (Family: none) | |
| JP 58-48752 U1 | 01 April 1983 | (Family: none) | |
| JP 60-75689 A | 30 April 1985 | (Family: none) | |
| JP 2016-204554 A | 08 December 2016 | (Family: none) | |
| JP 11-302983 A | 02 November 1999 | (Family: none) | |
| KR 10-2017-0119141 A | 26 October 2017 | (Family: none) | |

| | | |
|--|---|--------------------------|
| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） D06N 3/14(2006.01)i; B32B 27/40(2006.01)i FI: D06N3/14 101; B32B27/40 | | |
| 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）） D06N1/00-7/06; B32B1/00-43/00; C09J1/00-5/10, 9/00-201/10 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 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022年 | | |
| 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） | | |
| C. 関連すると認められる文献 | | |
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 |
| X | JP 9-31862 A (アキレス株式会社) 04.02.1997 (1997-02-04) 請求項1, [0001], [0007]-[0026], 実施例2, 図2 | 1-2, 8-9 |
| Y | | 1-10 |
| X | JP 2006-322113 A (アキレス株式会社) 30.11.2006 (2006-11-30) 請求項5, [0001], [0034]-[0038], 実施例2 | 1-2 |
| Y | | 1-10 |
| Y | WO 2018/123290 A1 (共和レーザー株式会社) 05.07.2018 (2018-07-05) 請求項1, 5, [0043], [0053]-[0077], 図2 | 1-10 |
| Y | JP 2003-138487 A (小松精練株式会社) 14.05.2003 (2003-05-14) [0001], [0007], 実施例 | 1-10 |
| Y | 日本国実用新案登録出願56-146192号(日本国実用新案登録出願公開58-48752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 (村上憲司) 01.04.1983 (1983-04-01) 第4頁第4行-第12行, 第2図 | 1-10 |
| Y | JP 60-75689 A (東レ株式会社) 30.04.1985 (1985-04-30) 第5頁左下欄第16行-右下欄第9行 | 1-10 |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" 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 | “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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “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 | |
| 国際調査を完了した日 | 28.02.2022 | 国際調査報告の発送日 08.03.2022 |
| 名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 権限のある職員（特許庁審査官） 伊藤 寿美 4S 4143 電話番号 03-3581-1101 内線 3474 | |

| C. 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------|---|----------------|
| 引用文献の カテゴリ* | 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 2016-204554 A (東ソー株式会社) 08.12.2016 (2016 - 12 - 08) 請求項1, [0003], [0033]-[0037] | 1-10 |
| A | JP 11-302983 A (アキレス株式会社) 02.11.1999 (1999 - 11 - 02) 文献全体 | 1-10 |
| A | KR 10-2017-0119141 A (DK&D CO., LTD.) 26.10.2017 (2017 - 10 - 26) whole document | 1-10 |

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2021/048261

| 引用文献 | 公表日 | パテントファミリー文献 | 公表日 |
|----------------------|------------|---|-----|
| JP 9-31862 A | 04.02.1997 | (ファミリーなし) | |
| JP 2006-322113 A | 30.11.2006 | (ファミリーなし) | |
| WO 2018/123290 A1 | 05.07.2018 | US 2019/0382953 A1 claims1, 5, [0096]-[0101], [0124]-[0172], FIG. 2 CN 110073053 A | |
| JP 2003-138487 A | 14.05.2003 | (ファミリーなし) | |
| JP 58-48752 U1 | 01.04.1983 | (ファミリーなし) | |
| JP 60-75689 A | 30.04.1985 | (ファミリーなし) | |
| JP 2016-204554 A | 08.12.2016 | (ファミリーなし) | |
| JP 11-302983 A | 02.11.1999 | (ファミリーなし) | |
| KR 10-2017-0119141 A | 26.10.2017 | (ファミリーなし) | |