(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B1)

(11)特許番号
特許第7544312号
(P7544312)

(45)発行日　令和6年9月3日(2024.9.3)

(24)登録日　令和6年8月26日(2024.8.26)

(51)国際特許分類		FI	
C08G 18/42	*(2006.01)*	C08G	18/42
C08G 18/48	*(2006.01)*	C08G	18/48
C08G 18/12	*(2006.01)*	C08G	18/12
B32B 3/26	*(2006.01)*	B32B	3/26
B32B 27/40	*(2006.01)*	B32B	27/40

請求項の数　9　（全14頁）

(21)出願番号　特願2024-536473(P2024-536473)
(86)(22)出願日　令和5年5月25日(2023.5.25)
(86)国際出願番号　PCT/JP2023/019461
審査請求日　令和6年6月18日(2024.6.18)
(31)優先権主張番号　特願2022-166840(P2022-166840)
(32)優先日　令和4年10月18日(2022.10.18)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)
早期審査対象出願

(73)特許権者　000002886
ＤＩＣ株式会社
東京都板橋区坂下３丁目３５番５８号
(74)代理人　100149445
弁理士　大野 孝幸
(74)代理人　100163290
弁理士　岩本 明洋
(74)代理人　100186646
弁理士　丹羽 雅裕
(72)発明者　金川 善典
大阪府高石市高砂一丁目３番地 ＤＩＣ株式会社堺工場内
(72)発明者　千々和 宏之
大阪府高石市高砂一丁目３番地 ＤＩＣ株式会社堺工場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物、硬化物、積層体、及び、表皮材

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

ネオペンチルグリコール、及び、ジエチレングリコールを必須原料とする芳香族ポリエステルポリオール（ａ１）、前記（ａ１）以外の芳香族ポリエステルポリオール（ａ２）、脂肪族ポリエステルポリオール（ａ３）、前記（ａ３）以外の結晶性ポリエステルポリオール（ａ４）、及び、ポリエーテルポリオール（ａ５）を含有するポリオール（Ａ）、及び、ポリイソシアネート（Ｂ）の反応物であるイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（ｉ）を含有することを特徴とする湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物。

【請求項２】

前記芳香族ポリエステルポリオール（ａ１）及び芳香族ポリエステルポリオール（ａ２）が、いずれも芳香族多塩基酸を原料とするものである請求項１記載の湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物。

【請求項３】

前記脂肪族ポリエステルポリオール（ａ３）が、分子量が５００未満であり、分岐構造を有し、１分子中に２～４個の水酸基を有する化合物（ｘ）を原料とするものである請求項１記載の湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物。

【請求項４】

前記ポリエーテルポリオール（ａ５）が、ポリプロピレングリコール、及び／又は、ポリテトラメチレングリコールである請求項１記載の湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹

脂組成物。
【請求項５】
請求項１記載の湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物により形成されたことを特徴とする硬化物。
【請求項６】
ポリウレタン発泡体、請求項５記載の硬化物層、及び、基布を有することを特徴とする積層体。
【請求項７】
前記湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物の硬化物層が、間欠塗布により形成されたものである請求項６記載の積層体。
【請求項８】
前記基布が、メッシュ生地である請求項６記載の積層体。
【請求項９】
更に、表皮層を設けたことを特徴とする請求項６記載の表皮材。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物、硬化物、積層体、及び、表皮材に関する。
【背景技術】
【０００２】
合成皮革や人工皮革などの積層シートは、家具・車輌用シートにの表皮面に使用され、クッション性を発現するために一般的にウレタンフォーム（ＰＵＦ）などの緩衝層が設けられる（例えば、特許文献１を参照。）。従来より、合成皮革とＰＵＦ／ＰＵＦと縫製時の滑り付与のためのメッシュ生地との貼り合わせにはフレームラミネート（火炎溶着）にて、ＰＵＦを火炎で溶融して合成皮革等の表皮面／裏面基材と貼り合わせている。
【０００３】
しかしながら、上記フレームラミ法による貼り合わせでは、火炎を用いるために製造時にはシアン化水素（ＨＣＮ）が発生して作業環境の悪化が問題となっている。代替として水系接着剤や溶剤系接着剤を使用しているが、乾燥工程が必要になるため生産効率の低下が懸念される上、乾燥不十分な場合には裏基布表面まで接着剤が染み出し（接着剤の突き抜け）、巻取り時にブロッキングを生じることが考えられる。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００４】
【文献】特開２０１７－１３６７３５号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
本発明が解決しようとする課題は、初期強度、機械的強度、及び接着性に優れ、かつ、突き抜けを抑制できる湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物を提供することである。
【課題を解決するための手段】
【０００６】
本発明は、分子量が５００未満であり、分岐構造を有し、１分子中に２～４個の水酸基を有する化合物（ｘ）を原料とする芳香族ポリエステルポリオール（ａ１）、前記（ａ１）以外の芳香族ポリエステルポリオール（ａ２）、脂肪族ポリエステルポリオール（ａ３）、前記（ａ３）以外の結晶性ポリエステルポリオール（ａ４）、及び、ポリエーテルポリオール（ａ５）を含有するポリオール（Ａ）、及び、ポリイソシアネート（Ｂ）の反応物であるイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（ｉ）を含有することを特徴と

する湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物を提供するものである。
【０００７】
　また、本発明は、前記湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物により形成されたことを特徴とする硬化物を提供するものである。また、本発明は、ポリウレタン発泡体、前記硬化物による層、及び、基布を有することを特徴とする積層体、並びに、表皮材を提供するものである。
【発明の効果】
【０００８】
　本発明の湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物あり、初期強度、機械的強度、及び接着性に優れ、かつ、突き抜けを抑制できるものである。また、前記湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物を用いることにより、従来行っていたフレームラミネートが不要となるため、作業環境の向上にも貢献できるものである。
【発明を実施するための形態】
【０００９】
　本発明の湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物は、分子量が５００未満であり、分岐構造を有し、１分子中に２～４個の水酸基を有する化合物（ｘ）を原料とする芳香族ポリエステルポリオール（ａ１）、前記（ａ１）以外の芳香族ポリエステルポリオール（ａ２）、脂肪族ポリエステルポリオール（ａ３）、前記（ａ３）以外の結晶性ポリエステルポリオール（ａ４）、及び、ポリエーテルポリオール（ａ５）を含有するポリオール（Ａ）、及び、ポリイソシアネート（Ｂ）の反応物であるイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（ｉ）を含有するものである。
【００１０】
　前記ウレタンプレポリマー（ｉ）は、特定のポリオール（Ａ）とポリイソシアネート（Ｂ）との反応物である。
【００１１】
　前記ポリオール（Ａ）は、前記した（ａ１）～（ａ５）を必須成分として含有するものである。
【００１２】
　前記芳香族ポリエステルポリオール（ａ１）は、優れた初期強度を発現し、突き抜けを抑制するために、分子量が５００未満であり、分岐構造を有し、１分子中に２～４個の水酸基を有する化合物（ｘ）を原料とすることが必須である。なお、前記化合物（ｘ）の分子量は、化学式から算出される値を示す。
【００１３】
　前記化合物（ｘ）としては、例えば、２－メチル－１，５－ペンタンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、２，２，４－トリメチル－１，３－ペンタンジオール、２，４－ジエチル－１，５－ペンタンジオール、１，２－ブタンジオール、１，３－ブタンジオール、２－ブチル－２－エチル－１，３－プロパンジオール、１，２－プロパンジオール、２－メチル－１，３－プロパンジオール、２－エチル－１，３－ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、２－イソプロピル－１，４－ブタンジオール、２，４－ジメチル－１，５－ペンタンジオール、２－エチル－１，６－ヘキサンジオール、３，５－ヘプタンジオール、２－メチル－１，８－オクタンジオール、トリメチロールプロパン等を用いることができる。これらの化合物は単独で用いても２種以上を併用してもよい。これらの中でも、より一層優れた突き抜け抑制効果が得られる点から、ネオペンチルグリコールが好ましい。
【００１４】
　前記化合物（ｘ）の使用量としては、優れた突き抜け抑制効果を維持しつつ、適度な粘度を有し、良好な硬化皮膜の柔軟性が得られる点から、ポリオール（Ａ）、及び、ポリイソシアネート（Ｂ）の合計質量中０．１～３０質量％の範囲が好ましく、０．２～２０質量％の範囲がより好ましく、０．３～１５質量％の範囲が更に好ましい。
【００１５】

前記芳香族ポリエステルポリオール（ａ１）としては、具体的には、前記化合物（ｘ）を含む水酸基を２つ以上有する化合物と、多塩基酸との反応物が挙げられる。

【００１６】

前記化合物（ｘ）以外の、水酸基を２つ以上有する化合物としては、例えば、エチレングリコール、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、１，７－ヘプタンジオール、１，８－オクタンジオール、１，９－ノナンジオール、１，１０－デカンジオール、１，１２－ドデカンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール等の脂肪族化合物；シクロペンタンジオール、シクロヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール、水添ビスフェノールＡ、これらのアルキレンオキサイド付加物等の脂環式化合物；ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、これらのアルキレンオキサイド（エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等）付加物等の芳香族化合物などを用いることができる。これらの化合物は単独で用いても２種以上を併用してもよい。これらの中でも、より一層優れた突き抜け抑制効果および柔軟性が得られる点から、脂肪族化合物が好ましく、ジエチレングリコールがより好ましい。

【００１７】

前記多塩基酸としては、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、無水フタル酸等を用いることができる。それ以外の多塩基酸としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、１，１２－ドデカンジカルボン酸等の芳香族多塩基酸；コハク酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカン二酸、ドデカン二酸、エイコサ二酸、シトラコン酸、イタコン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸などを用いることができる。これらの多塩基酸は単独で用いても２種以上を併用してもよい。これらの中でも、より一層優れた突き抜け抑制効果、接着性、反応性、及び、柔軟性が得られる点から、芳香族多塩基酸が好ましく、フタル酸（フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、及び無水フタル酸からなる群より選ばれる１種以上の化合物）がより好ましい。

【００１８】

前記芳香族ポリエステルポリオール（ａ１）の数平均分子量としては、より一層優れた突き抜け抑制効果、及び、柔軟性が得られる点から、７００～１０，０００がより好ましく、８００～５，０００がより好ましい。なお、前記芳香族ポリエステルポリオール（ａ１）の数平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（ＧＰＣ）法により測定した値を示す。

【００１９】

前記芳香族ポリエステルポリオール（ａ１）の含有率としては、より一層優れた突き抜け抑制効果、及び、柔軟性が得られる点から、ポリオール（Ａ）中１０～４０質量％が好ましく、１５～３０質量％がより好ましい。

【００２０】

前記芳香族ポリエステルポリオール（ａ２）は、前記芳香族ポリエステルポリオール（ａ１）以外のもの（前記化合物（ｘ）を原料としないもの）であり、貼り合わせ時間を延長し、優れたハンドリング性を得るためのものである。

【００２１】

前記芳香族ポリエステルポリオール（ａ２）の原料としては、前記芳香族ポリエステルポリオール（ａ１）の原料として用いることができる、前記水酸基を２つ以上有する化合物や、前記多塩基酸を用いることができ、前記水酸基を２つ以上有する化合物としては前記脂肪族化合物が好ましく、前記多塩基酸としては前記フタル酸を含むことが好ましい。

【００２２】

前記芳香族ポリエステルポリオール（ａ２）の数平均分子量としては、７００～１０，０００がより好ましく、８００～５，０００がより好ましい。なお、前記芳香族ポリエステルポリオール（ａ１）の数平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（ＧＰＣ）法により測定した値を示す。

【００２３】
前記芳香族ポリエステルポリオール（ａ２）の含有率としては、ポリオール（Ａ）中５～３０質量％が好ましく、１０～２５質量％がより好ましい。
【００２４】
前記脂肪族ポリエステルポリオール（ａ３）は、固化時間を調整するものであり、水酸基を２つ以上有する脂肪族化合物と、脂肪族多塩基酸との反応物が挙げられる。
【００２５】
前記水酸基を２つ以上有する脂肪族化合物としては、例えば、前記化合物（ｘ）；エチレングリコール、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、１，７－ヘプタンジオール、１，８－オクタンジオール、１，９－ノナンジオール、１，１０－デカンジオール、１，１２－ドデカンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール等の脂肪族化合物などを用いることができる。これらの化合物は単独で用いても２種以上を併用してもよい。これらの中でも、前記化合物（ｘ）と前記脂肪族化合物とを併用することが好ましい。
【００２６】
前記脂肪族多塩基酸としては、コハク酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカン二酸、ドデカン二酸、エイコサ二酸、シトラコン酸、イタコン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸などを用いることができる。これらの多塩基酸は単独で用いても２種以上を併用してもよい。
【００２７】
前記脂肪族ポリエステルポリオール（ａ３）の数平均分子量としては、７００～５０，０００がより好ましく、８００～７，０００がより好ましい。なお、前記芳香族ポリエステルポリオール（ａ１）の数平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（ＧＰＣ）法により測定した値を示す。
【００２８】
前記脂肪族ポリエステルポリオール（ａ３）の含有率としては、ポリオール（Ａ）中５～３０質量％が好ましく、１０～２５質量％がより好ましい。
【００２９】
前記結晶性ポリエステルポリオール（ａ４）は、優れた接着性を得るためのものであり、前記脂肪族ポリエステルポリオール（ａ３）以外のものであり、例えば、水酸基を有する化合物と多塩基酸との反応物を用いることができる。なお、本発明において、「結晶性」とは、ＪＩＳＫ７１２１：２０１２に準拠したＤＳＣ（示差走査熱量計）測定において、結晶化熱あるいは融解熱のピークを確認できるものを示す。
【００３０】
前記水酸基を有する化合物としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、ヘプタンジオール、オクタンジオール、ノナンジオール、デカンジオール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン等を用いることができる。これらの化合物は単独で用いても２種以上を併用してもよい。これらの中でも結晶性を高め、より一層優れた接着性が得られる点から、ブタンジオール、ヘキサンジオール、オクタンジオール、及び、デカンジオールからなる群より選ばれる１種以上を用いることが好ましい。
【００３１】
前記多塩基酸としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカン二酸等を用いることができる。これらの化合物は単独で用いても２種以上を併用してもよい。
【００３２】
前記結晶性ポリエステルポリオール（ａ４）の数平均分子量としては、より一層優れた接着性が得られる点から、６００～５０，０００が好ましく、１，０００～１０，０００がより好ましい。なお、前記結晶性ポリエステルポリオール（ａ４）の数平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（ＧＰＣ）法により測定した値を示す。

【００３３】
前記結晶性ポリエステルポリオール（ａ４）の含有率としては、ポリオール（Ａ）中５～３０質量％が好ましく、１０～２５質量％がより好ましい。
【００３４】
前記ポリエーテルポリオール（ａ５）は、低粘度性、貼り合わせ時間の調整のために用いるものであり、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等のポリアルキレングリコール；前記ポリアルキレングリコールの誘導体（例えば、アルキル置換テトラヒドロフランの誘導体、ネオペンチルグリコールの誘導体）などを用いることができる。これらのポリエーテルポリオールは単独で用いても２種以上を併用してもよい。これらの中でも、ポリプロピレングリコール、及び／又は、ポリテトラメチレングリコールが好ましい。
【００３５】
前記ポリエーテルポリオール（ａ５）の数平均分子量としては、３００～１０，０００が好ましく、３５０～４，０００がより好ましい。なお、前記ポリエーテルポリオール（ａ５）の数平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（ＧＰＣ）法により測定した値を示す。
【００３６】
前記ポリエーテルポリオール（ａ５）の含有率としては、ポリオール（Ａ）中１０～５０質量％が好ましく、１５～４０質量％がより好ましい。
【００３７】
前記ポリオール（Ａ）は、前記（ａ１）～（ａ５）を必須成分として含有するが、必要に応じて、その他のポリオールを併用してもよい。
【００３８】
前記その他のポリオールとしては、例えば、前記（ａ１）～（ａ４）以外のポリエステルポリオール、アクリルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリブタジエン系ポリオール等を用いることができる。これらのポリオールは単独で用いても２種以上を併用してもよい。
【００３９】
前記ポリイソシアネート（Ｂ）としては、例えば、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、カルボジイミド変性ジフェニルメタンジイソシアネートイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、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、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；ヘキサメチレ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、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の脂肪族又は脂環族ポリイソシアネートなどを用いることができる。これらのポリイソシアネートは単独で用いても２種以上を併用してもよい。これらの中でも、機械的強度の点から、芳香族ポリイソシアネートが好ましく、ジフェニルメタンジイソシアネートがより好ましい。
【００４０】
前記ウレタンプレポリマー（ｉ）の製造方法としては、例えば、前記ポリイソシアネート（Ｂ）の入った反応容器に、前記ポリオール（Ａ）の混合物を滴下した後に加熱し、前記ポリイソシアネート（Ｂ）の有するイソシアネート基が、前記ポリオール（Ａ）の有する水酸基に対して過剰となる条件で反応させることによって製造することができる。
【００４１】
前記ウレタンプレポリマー（ｉ）を製造する際には、前記ポリイソシアネート（Ｂ）が有するイソシアネート基と前記ポリオール（Ａ）が有する水酸基の当量比（イソシアネート基／水酸基）としては、１．５～５が好ましく、１．６～２．５がより好ましい。
【００４２】
前記ウレタンプレポリマー（ｉ）のイソシアネート基含有率（以下、「ＮＣＯ％」と略記する。）としては、１．０～５．０質量％が好ましく、２．３～４．８質量％がより好

ましい。なお、前記ウレタンプレポリマー（ｉ）のＮＣＯ％は、ＪＩＳＫ１６０３－１：２００７に準拠し、電位差滴定法により測定した値を示す。

【００４３】

本発明の湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物は、前記ウレタンプレポリマー（ｉ）を必須成分として含有するが、必要に応じてその他の添加剤を含有してもよい。

【００４４】

前記その他の添加剤としては、例えば、硬化触媒、酸化防止剤、粘着付与剤、可塑剤、安定剤、難燃剤、充填材、染料、顔料、蛍光増白剤、シランカップリング剤、ワックス、熱可塑性樹脂等を用いることができる。これらの添加剤は単独で用いても２種以上を併用してもよい。

【００４５】

本発明の積層体は、ポリウレタン発泡体、前記湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物の硬化物層、及び、基布を有するものである。

【００４６】

前記ポリウレタン発泡体は、緩衝性、クッション性及び通気性等を付与するものであり、公知のものを用いることができる。　前記ポリウレタン発泡体の厚さとしては、例えば、１．５～２０ｍｍの範囲が挙げられる。

【００４７】

前記基布としては、前記ポリウレタン発泡体と貼り合わせて、カーシートなどの成形品にセットする際の滑り性を付与して作業性を向上させるものであり、例えば、ポリエステル繊維、ポリエチレン繊維、ナイロン繊維、アクリル繊維、ポリウレタン繊維、アセテート繊維、レーヨン繊維、ポリ乳酸繊維、綿、麻、絹、羊毛、グラスファイバー、炭素繊維、それらの混紡繊維等による不織布、織布、編み物などが挙げられる。なお、本発明においては、前記湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物を用いることにより、メッシュ生地の基布を用いた場合でも優れた突き抜け抑制効果が得られるものである。

【００４８】

前記積層体を製造する方法としては、例えば、前記ポリウレタン発泡体上に前記湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物を塗布する方法などが挙げられる。前記湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物を塗布する方法としては、例えば、グラビアコーター、ロールコーター、スプレーコーター、Ｔ－ダイコーター、ナイフコーター、コンマコーター等のコーター方式；ディスペンサー、インクジェット印刷、スクリーン印刷、オフセット印刷等の精密方式；ノズル塗布；スプレー塗布；フィルムラミネート法などを使用する方法が挙げられる。これらの中でも、より一層優れた機械的強度、接着強度、及び、突き抜け抑制効果が得られる点から、間欠塗布が好ましい。前記塗布する前には、前記湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物を７０～１２０℃で溶融してもよい。

【００４９】

前記湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物の塗布量としては、例えば、５～３５ｇ／ｍ^{2}が挙げられる。

【００５０】

前記湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物を塗布した後は、前記湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物の固化速度を速めるため冷却してもよい。

【００５１】

前記湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物が固化した後は、その硬化物の上に離型紙やキャリアシートを載置してもよい。表皮材として利用される際には、剥離されていることが好ましい。

【００５２】

前記湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物の硬化物の厚さとしては、例えば、５～２００μｍの範囲が挙げられる。

【００５３】

本発明の積層体は、上記効果を有するため、表皮材として特に好適に用いることができ

る。表皮材の構成としては、例えば、前記基布、前記湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物の硬化物層、前記ポリウレタン発泡体、及び、前記表皮層が積層されたものが挙げられる。

【００５４】

前記ポリウレタン発泡体と前記表皮層との間には、必要に応じて、更に基布を設けてもよく、これらは公知の接着剤を用いても接着してもよい。前記公知の接着剤としては、例えば、アクリル系接着剤、ウレタン接着剤、湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤などを用いることができる。

【００５５】

前記表皮層としては、公知の材料により形成することができ、例えば、溶剤系ポリウレタン、水系ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、熱可塑性ウレタン（ＴＰＵ）、熱可塑性ポリオレフィン（ＴＰＯ）、熱可塑性ポリエステル（ＴＰＥ）等を用いることができる。

【００５６】

前記表皮材としては、例えば、車輌の座席などにカバーさせることができる。

【実施例】

【００５７】

以下、実施例を用いて、本発明をより詳細に説明する。

【００５８】

［実施例１］湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物（１）の調製

温度計、撹拌機、不活性ガス導入口および還流冷却器を備えた四ツ口フラスコに、芳香族ポリエステルポリオール（ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール及び無水フタル酸の反応物、数平均分子量；１，０００、以下「芳香族ＰＥｓ（ａ１－１）」と略記する。）を３５質量部、芳香族ポリエステルポリオール（ヘキサンジオール及び無水フタル酸の反応物、数平均分子量；２，０００、以下「芳香族ＰＥｓ（ａ２－１）」と略記する。）を１５質量部、脂肪族ポリエステルポリオール（エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサンジオール、及び、アジピン酸の反応物、数平均分子量；５，５００、以下「脂肪族ＰＥｓ（ａ３－１）」と略記する。）を１０質量部、結晶性ポリエステルポリオール（１，６－ヘキサンジオール及びアジピン酸の反応物、数平均分子量；８，０００、以下「結晶性ＰＥｓ（ａ４－１）」）１５質量部、ポリエーテルポリオール（ポリプロピレングリコール、数平均分子量；２，０００、以下「ＰＥｔ（ａ５－１）」と略記する。）１５質量部を入れ、混合し、７０℃で減圧加熱することにより、フラスコ内の水分が０．０５質量％以下となるまで脱水した。　次いで、フラスコ内を９０℃に冷却し、７０℃で溶融した４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート（以下「ＭＤＩ」と略記する。）を２２質量部加え、窒素雰囲気下でイソシアネート基含有量が一定となるまで１１０℃で約３時間反応させることによって、ＮＣＯ％；２．５質量％のホットメルトウレタンプレポリマー（ｉ－１）を得、湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物（１）とした。

【００５９】

［実施例２］湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物（２）の調製

温度計、撹拌機、不活性ガス導入口および還流冷却器を備えた四ツ口フラスコに、芳香族ＰＥｓ（ａ１－１）を２５質量部、芳香族ＰＥｓ（ａ２－１）を１０質量部、脂肪族ＰＥｓ（ａ３－１）を１０質量部、結晶性ＰＥｓ（ａ４－１）を１０質量部、ＰＥｔ（ａ５－１）１０質量部、ポリエーテルポリオール（ポリプロピレングリコール、数平均分子量；４００、以下「ＰＥｔ（ａ５－２）」と略記する。）１５質量部を入れ、混合し、７０℃で減圧加熱することにより、フラスコ内の水分が０．０５質量％以下となるまで脱水した。　次いで、フラスコ内を９０℃に冷却し、７０℃で溶融したＭＤＩを３３質量部加え、窒素雰囲気下でイソシアネート基含有量が一定となるまで１１０℃で約３時間反応させることによって、ＮＣＯ％；４．０質量％のホットメルトウレタンプレポリマー（ｉ－２）を得、湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物（２）とした。

【００６０】

［実施例３］湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物（３）の調製
温度計、撹拌機、不活性ガス導入口および還流冷却器を備えた四ツ口フラスコに、芳香族ＰＥｓ（ａ１－１）を３５質量部、芳香族ＰＥｓ（ａ２－１）を１５質量部、脂肪族ＰＥｓ（ａ３－１）を１０質量部、結晶性ＰＥｓ（ａ４－１）を１５質量部、ポリエーテルポリオール（ポリテトラメチレングリコール、数平均分子量；２，０００、以下「ＰＥｔ（ａ５－３）」と略記する。）１５質量部を入れ、混合し、７０℃で減圧加熱することにより、フラスコ内の水分が０．０５質量％以下となるまで脱水した。 次いで、フラスコ内を９０℃に冷却し、７０℃で溶融したＭＤＩを２２質量部加え、窒素雰囲気下でイソシアネート基含有量が一定となるまで１１０℃で約３時間反応させることによって、ＮＣＯ％；２．５質量％のホットメルトウレタンプレポリマー（ｉ－３）を得、湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物（３）とした。

【００６１】
［実施例４］湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物（４）の調製
温度計、撹拌機、不活性ガス導入口および還流冷却器を備えた四ツ口フラスコに、芳香族ＰＥｓ（ａ１－１）を１５質量部、芳香族ＰＥｓ（ａ２－１）を３５質量部、脂肪族ＰＥｓ（ａ３－１）を１０質量部、結晶性ＰＥｓ（ａ４－１）を１５質量部、ＰＥｔ（ａ５－１）１５質量部を入れ、混合し、７０℃で減圧加熱することにより、フラスコ内の水分が０．０５質量％以下となるまで脱水した。 次いで、フラスコ内を９０℃に冷却し、７０℃で溶融したＭＤＩを２５質量部加え、窒素雰囲気下でイソシアネート基含有量が一定となるまで１１０℃で約３時間反応させることによって、ＮＣＯ％；４．０質量％のホットメルトウレタンプレポリマー（ｉ－４）を得、湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物（４）とした。

【００６２】
［実施例５］湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物（５）の調製
温度計、撹拌機、不活性ガス導入口および還流冷却器を備えた四ツ口フラスコに、芳香族ＰＥｓ（ａ１－１）を３５質量部、芳香族ＰＥｓ（ａ２－１）を１５質量部、脂肪族ポリエステルポリオール（ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ヘキサンジオール、及び、アジピン酸の反応物、数平均分子量；２，０００、以下「脂肪族ＰＥｓ（ａ３－２）」と略記する。）を１０質量部、結晶性ＰＥｓ（ａ４－１）を１５質量部、ＰＥｔ（ａ５－１）１５質量部を入れ、混合し、７０℃で減圧加熱することにより、フラスコ内の水分が０．０５質量％以下となるまで脱水した。 次いで、フラスコ内を９０℃に冷却し、７０℃で溶融したＭＤＩを２２質量部加え、窒素雰囲気下でイソシアネート基含有量が一定となるまで１１０℃で約３時間反応させることによって、ＮＣＯ％；２．３質量％のホットメルトウレタンプレポリマー（ｉ－５）を得、湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物（５）とした。

【００６３】
［実施例６］湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物（６）の調製
温度計、撹拌機、不活性ガス導入口および還流冷却器を備えた四ツ口フラスコに、芳香族ＰＥｓ（ａ１－１）を２０質量部、芳香族ＰＥｓ（ａ２－１）を１０質量部、脂肪族ＰＥｓ（ａ３－１）を１０質量部、結晶性ＰＥｓ（ａ４－１）を１０質量部、ＰＥｔ（ａ５－１）４０質量部を入れ、混合し、７０℃で減圧加熱することにより、フラスコ内の水分が０．０５質量％以下となるまで脱水した。 次いで、フラスコ内を９０℃に冷却し、７０℃で溶融したＭＤＩを２６質量部加え、窒素雰囲気下でイソシアネート基含有量が一定となるまで１１０℃で約３時間反応させることによって、ＮＣＯ％；４．０質量％のホットメルトウレタンプレポリマー（ｉ－６）を得、湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物（６）とした。

【００６４】
［実施例７］湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物（７）の調製
温度計、撹拌機、不活性ガス導入口および還流冷却器を備えた四ツ口フラスコに、芳香族ＰＥｓ（ａ１－１）を３５質量部、芳香族ポリエステルポリオール（エチレングリコー

ル、アジピン酸、無水フタル酸、及び、テレフタル酸の反応物、数平均分子量；２，０００、以下「芳香族ＰＥｓ（ａ２－２）」と略記する。）を１５質量部、脂肪族ＰＥｓ（ａ３－１）を１０質量部、結晶性ＰＥｓ（ａ４－１）を１０質量部、ＰＥｔ（ａ５－１）１５質量部を入れ、混合し、７０℃で減圧加熱することにより、フラスコ内の水分が０．０５質量％以下となるまで脱水した。 次いで、フラスコ内を９０℃に冷却し、７０℃で溶融したＭＤＩを２７質量部加え、窒素雰囲気下でイソシアネート基含有量が一定となるまで１１０℃で約３時間反応させることによって、ＮＣＯ％；４．０質量％のホットメルトウレタンプレポリマー（ｉ－７）を得、湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物（７）とした。

【００６５】

［比較例１］湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物（Ｒ１）の調製

温度計、撹拌機、不活性ガス導入口および還流冷却器を備えた四ツ口フラスコに、芳香族ポリエステルポリオール（ネオペンチルグリコール、及び、無水フタル酸の反応物、数平均分子量；１，０００、以下「芳香族ＰＥｓ（ａ１－２）」と略記する。）を１５質量部、結晶性ポリエステルポリオール（ヘキサンジオール、及び、セバシン酸の反応物、数平均分子量；４，０００、以下「結晶性ＰＥｓ（ａ４－２）」と略記する。）を３５質量部、ＰＥｔ（ａ５－１）５０質量部を入れ、混合し、７０℃で減圧加熱することにより、フラスコ内の水分が０．０５質量％以下となるまで脱水した。 次いで、フラスコ内を９０℃に冷却し、７０℃で溶融したＭＤＩを２４質量部加え、窒素雰囲気下でイソシアネート基含有量が一定となるまで１１０℃で約３時間反応させることによって、ＮＣＯ％；３．２質量％のホットメルトウレタンプレポリマー（ｉＲ－１）を得、湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物（Ｒ１）とした。

【００６６】

［比較例２］湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物（Ｒ２）の調製

温度計、撹拌機、不活性ガス導入口および還流冷却器を備えた四ツ口フラスコに、結晶性ＰＥｓ（ａ４－２）を２０質量部、ＰＥｔ（ａ５－１）８０質量部を入れ、混合し、７０℃で減圧加熱することにより、フラスコ内の水分が０．０５質量％以下となるまで脱水した。 次いで、フラスコ内を９０℃に冷却し、７０℃で溶融したＭＤＩを１８質量部加え、窒素雰囲気下でイソシアネート基含有量が一定となるまで１１０℃で約３時間反応させることによって、ＮＣＯ％；１．９質量％のホットメルトウレタンプレポリマー（ｉＲ－２）を得、湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物（Ｒ２）とした。

【００６７】

［数平均分子量の測定方法］

合成例および比較合成例で用いたポリオールの数平均分子量は、ゲル・パーミエーション・カラムクロマトグラフィー（ＧＰＣ）法により、下記の条件で測定し得られた値を示す。

【００６８】

測定装置：高速ＧＰＣ装置（東ソー株式会社製「ＨＬＣ－８２２０ＧＰＣ」）
カラム：東ソー株式会社製の下記のカラムを直列に接続して使用した。
「ＴＳＫｇｅｌ Ｇ５０００」（７．８ｍｍＩ．Ｄ．×３０ｃｍ）×１本
「ＴＳＫｇｅｌ Ｇ４０００」（７．８ｍｍＩ．Ｄ．×３０ｃｍ）×１本
「ＴＳＫｇｅｌ Ｇ３０００」（７．８ｍｍＩ．Ｄ．×３０ｃｍ）×１本
「ＴＳＫｇｅｌ Ｇ２０００」（７．８ｍｍＩ．Ｄ．×３０ｃｍ）×１本
検出器：ＲＩ（示差屈折計）
カラム温度：４０℃
溶離液：テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）
流速：１．０ｍＬ／分
注入量：１００μＬ（試料濃度０．４質量％のテトラヒドロフラン溶液）
標準試料：下記の標準ポリスチレンを用いて検量線を作成した。

【００６９】

（標準ポリスチレン）
東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ａ－５００」
東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ａ－１０００」
東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ａ－２５００」
東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ａ－５０００」
東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ｆ－１」
東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ｆ－２」
東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ｆ－４」
東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ｆ－１０」
東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ｆ－２０」
東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ｆ－４０」
東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ｆ－８０」
東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ｆ－１２８」
東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ｆ－２８８」
東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ｆ－５５０」

【００７０】
［機械的強度の評価方法］
１１０℃に温度設定したホットプレート上で、１００μｍ厚みの離型ＰＥＴに５０μｍアプリケーターを用いて、１１０℃で１時間溶融した、実施例及び比較例で得られた湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物を塗布し、環境温度２３℃、環境湿度５０％にて３日間放置し、フィルムを得た。得られたフィルムを、幅５ｍｍ、長さ５０ｍｍの短冊状に裁断し、引張試験機「オートグラフＡＧ－Ｉ」（株式会社島津製作所製）を用いて、温度２３℃の雰囲気下で、クロスヘッドスピード３００ｍｍ／秒の条件で引張り、試験片の１００％モジュラス（ＭＰａ）等を測定した。この時のチャック間距離は４０ｍｍとした。

【００７１】
［初期強度の評価方法］
温度２３℃、湿度５０±５％に調整された恒温恒湿室にて、１１０℃に温度設定したホットプレート上で、１００μｍ厚みのコロナ処理したＰＥＴに１００μｍアプリケーターを用いて、実施例及び比較例で得られた湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物を塗布して、コロナ処理ＰＥＴとゴムローラーで貼り合わせした後、所定時間で１ｉｎｃｈ幅にてカットして引張強度を引張試験機「オートグラフＡＧ－Ｉ」（株式会社島津製作所社製、Ｈ・Ｓ＝２００ｍｍ／ｍｉｎ）にて測定した。

【００７２】
［接着性、及び突き抜け抑制の評価方法］
ポリウレタンフォームにグラビアコーターを用いて、実施例及び比較例で得られた湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物を２０±５ｇ／ｍ^{2}となるように間欠塗布して、裏基布ナイロンメッシュと貼り合わせて、２ｋｇ／Ａ４サイズで荷重をかけたまま、環境温度２３℃、環境湿度５０％にて２４ｈｒ熟成後に、接着性を引張試験機「オートグラフＡＧ－Ｉ」（株式会社島津製作所社製、Ｈ・Ｓ＝２００ｍｍ／ｍｉｎ）にて測定した。また、前記貼り合わせ品の裏基布メッシュへの突き抜けを目視で確認した。なお、湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物の突き抜けがないものを「〇」、あるものを「×」と評価した。なお、表中の「ＰＵＦ」はポリウレタンフォームを示す。

【００７３】

【表１】

表１	実施例１	実施例２	実施例３	実施例４	実施例５
湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物の種類	（１）	（２）	（３）	（４）	（５）
・機械的強度の評価					
100%ﾓｼﾞｭﾗｽ(MPa)	2.5	10.0	2.1	2.0	2.3
引張強度　(MPa)	40.0	48.0	45.0	43.0	48.0
伸び　　(%)	600	400	650	680	620
・初期強度の評価					
1分後(N/inch)	10.0	25.0	8.0	12.0	12.0
10分後(N/inch)	11.0	30.0	10.0	15.0	14.0
60分後(N/inch)	25.0	30.0	22.0	24.0	23.0
・接着性の評価 (N/inch)	4.0 PUF材破	5.0 PUF材破	4.2 PUF材破	4.0 PUF材破	4.1 PUF材破
突き抜け抑制の評価	○	○	○	○	○

【００７４】

【表２】

表２	実施例６	実施例７	比較例１	比較例２
湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物の種類	（６）	（７）	（Ｒ１）	（Ｒ２）
・機械物性の評価				
100%ﾓｼﾞｭﾗｽ(MPa)	1.6	2.3	3.0	3.5
引張強度　(MPa)	42.0	44.0	35.0	38.0
伸び　　(%)	680	620	380	420
・初期強度の評価				
1分後(N/inch)	8.0	15.0	0.5	0.2
10分後(N/inch)	10.0	18.0	5.0	0.5
60分後(N/inch)	18.0	24.0	10.0	1.0
・接着性の評価 (N/inch)	3.8 PUF材破	4.5 PUF材破	0.5 PUF材破	0.3 PUF材破
・突き抜け抑制の評価	○	○	×	×

【００７５】

本発明の湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物は、機械的強度、初期強度、及び、接着性に優れ、かつ、突き抜けを抑制できることが分かった。

【００７６】

一方、比較例１は、芳香族ポリエステルポリオール（ａ２）及び脂肪族ポリエステルポリオール（ａ３）を用いない態様であるが、初期強度が低く、突き抜けがあった。

【００７７】

一方、比較例２は、芳香族ポリエステルポリオール（ａ１）、（ａ２）、及び脂肪族ポリエステルポリオール（ａ３）を用いない態様であるが、初期強度が比較例１より低く、突き抜けがあった。

【要約】
本発明は、分子量が５００未満であり、分岐構造を有し、１分子中に２～４個の水酸基を有する化合物（ｘ）を原料とする芳香族ポリエステルポリオール（ａ１）、前記（ａ１）以外の芳香族ポリエステルポリオール（ａ２）、脂肪族ポリエステルポリオール（ａ３）、前記（ａ３）以外の結晶性ポリエステルポリオール（ａ４）、及び、ポリエーテルポリオール（ａ５）を含有するポリオール（Ａ）、及び、ポリイソシアネート（Ｂ）の反応物であるイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（ｉ）を含有することを特徴とする湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物を提供するものである。また、本発明は、前記湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物により形成されたことを特徴とする硬化物を提供するものである。

フロントページの続き

審査官　今井 督

(56)参考文献　中国特許出願公開第１１３０４６０１４（ＣＮ，Ａ）
国際公開第２０２２／１３３６３５（WO，Ａ１）
中国特許出願公開第１１２５５２８５９（ＣＮ，Ａ）
国際公開第２０２１／０２５０９３（WO，Ａ１）
国際公開第２０１３／１５３９０（WO，Ａ１）
特開２０２１－１６１２１９（ＪＰ，Ａ）
特開２０１９－７７８１７（ＪＰ，Ａ）
中国特許出願公開第１１４０１５４０２（ＣＮ，Ａ）
特表２００１－５２７１１８（ＪＰ，Ａ）
特表２０１０－５３３７４８（ＪＰ，Ａ）
米国特許出願公開第２０２１／０２６９６８７（ＵＳ，Ａ１）
特表２００７－５２３２４０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)

Ｃ０８Ｇ　１８／００－ １８／８７
Ｂ３２Ｂ　３／００－ ３／３０
Ｂ３２Ｂ　２７／００－ ２７／４２
ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）