

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-196934

(P2004-196934A)

(43) 公開日 平成16年7月15日(2004.7.15)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08J 9/10	C08J 9/10 CFF	4F074
B29C 43/24	B29C 43/24	4F204
C08K 5/098	C08K 5/098	4J002
C08L 75/04	C08L 75/04	
// B29K 75:00	B29K 75:00	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 12 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2002-366363 (P2002-366363)	(71) 出願人	000000077 アキレス株式会社 東京都新宿区大京町2番地の5
(22) 出願日	平成14年12月18日 (2002.12.18)	(74) 代理人	100094488 弁理士 平石 利子
		(72) 発明者	清村 和明 栃木県足利市五十部町519-1
		(72) 発明者	松島 直哉 栃木県足利市南大町3365 アキレス興和寮
		Fターム(参考)	4F074 AA78 AD10 AG11 BA13 CA29 DA02 DA03 DA20 DA34 DA37 4F204 AA31 AA45 AB02 AB19 AG01 AG03 AG20 AH17 AH48 AH51 AH67 FA01 FB02 FE21 FE30 4J002 CK021 EG046 GC00 GG00

(54) 【発明の名称】 ウレタン系樹脂発泡シート

(57) 【要約】

【課題】ハロゲンを含まず、風合いに必須の柔軟性が良好で、しかも発泡性にも優れた熱可塑性ウレタンエラストマーによる、柔軟性に富み、従って良好な風合いを有すると共に、優れた発泡性を有する発泡シートを、カレンダー成形により提供する。

【解決手段】アゾジカルボンアミドを発泡剤とし、脂肪酸亜鉛を成形助剤として含む熱可塑性ウレタンエラストマーをカレンダー成形してなる。

熱可塑性ウレタンエラストマーは、脂肪酸亜鉛を、熱可塑性ウレタンエラストマー100重量部に対し、亜鉛量で0.05~1.0重量部含有するものであってよい。

また、上記のウレタン系樹脂発泡シートを未発泡体状態で、基材シートに積層一体化した後、加熱発泡してなるものであってよい。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

アジカルボンアミドを発泡剤とし、脂肪酸亜鉛を成形助剤として含む熱可塑性ウレタンエラストマーをカレンダー成形してなることを特徴とするウレタン系樹脂発泡シート。

【請求項 2】

熱可塑性ウレタンエラストマー 100 重量部に対し、脂肪酸亜鉛を、亜鉛量で 0.05 ~ 1.0 重量部含有してなることを特徴とする請求項 1 に記載のウレタン系樹脂発泡シート。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載のウレタン系樹脂発泡シートを未発泡状態で、基材シートに積層一体化した後、加熱発泡してなることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のウレタン系樹脂発泡シート。 10

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、優れた発泡性と柔軟性を有するウレタン系樹脂発泡シートに関する。

【0002】**【技術背景】**

各種の車両や建造物の内装材として、家具、鞆類、履物類の表面材として、装丁などの雑貨品の材料として、あるいは種々の分野におけるシート類や外装材などとして、従来、良好な風合いを出すために必要な優れた柔軟性を有するのみならず、コストも低廉な塩化ビニル系樹脂が多用されて来た。 20

【0003】

しかし、近年の脱塩素の流れから、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、熱可塑性オレフィンエラストマーなどのオレフィン系樹脂を使用した内・外装材やシート類に移行しつつある（特開 2001-287304 号公報）。

【0004】

ところで、これらオレフィン系樹脂を使用する内・外装材やシート類にあっては、ポリウレタン感度を付与するために、あるいは材料削減によるコストダウンのために、発泡層を設ける場合が多い。 30

但し、オレフィン系樹脂の多くは、風合いを出すために必要な柔軟性に優れるものは、発泡性に劣り、発泡性に優れるものは、剛性が高いと言う難点を有しており、塩化ビニル系樹脂のように、柔軟性と発泡性の両方に優れたものは現在のところ見当たらない。

【0005】

また、塩素を含まない熱可塑性ポリウレタンからなる発泡層を、基材上に熔融製膜法により成形する技術も開発されている（特開平 10-278182 号公報）。

しかし、熔融製膜法による成形技術では、生産性が悪く、従来塩化ビニル系樹脂を使用する場合のような、低コストでの発泡シートの提供を実現することは極めて困難である。

【0006】

一方、シートの成形方法としては、上記のような熔融製膜法の他に、従来から、Tダイによる押出成形法、プレス成形法、カレンダー成形法等種々の方法が用いられている。 40

これらの成形法のうち、生産スピードの観点からはカレンダー成形法が最適とされている。

しかし、周知の通り、カレンダー成形方法では、多段のロール間を原料樹脂配合物が通過する際に、スムーズな通過が困難な場合が多々発生し、樹脂配合物がロールに付着したり、シートが干切れたり、あるいはシートに皺が入る等の問題が頻発する。

【特許文献 1】 特願 2001-287304 号公報

【特許文献 2】 特開平 10-278182 号公報

【0007】**【発明の目的】**

本発明は、以上の諸点を考慮し、ハロゲンを含まず、風合いに必須の柔軟性が良好で、かつ発泡性にも優れた樹脂による、柔軟性に富み、従って良好な風合いを有するのみならず、優れた発泡性をも有する発泡シートを、カレンダー成形により提供することを目的とする。

【0008】

【発明の概要】

上記目的を達成するために、本発明者らは、(1) 先ず、ハロゲンを含まず、柔軟性が良好で、かつ発泡性にも優れた樹脂を追求した結果、前記の特開平10-278182号公報にある熱可塑性ウレタンエラストマーが適しているとの知見を得た。

(2) 次に、熱可塑性ウレタンエラストマーを良好な柔軟性を持って発泡させるための発泡剤を検討したところ、マイクロカプセルなどの熱膨張による物理発泡剤ではなく、やはり前記の特開平10-278182号公報にある熱分解による化学発泡剤が適しているとの知見を得た。

(3) そして、上記の熱可塑性ウレタンエラストマーをカレンダー成形する際の原料配合物のロールへの付着、シートの干切れや皺の発生等の問題を回避するために加える成形助剤と、上記の化学発泡剤とを、無数に存在する成形助剤と化学発泡剤の中から、成形助剤と化学発泡剤の作用が熱可塑性ウレタンエラストマーに対して良好に発現し得るのみならず、これらの良好な作用を互いに阻害することのない成形助剤と化学発泡剤の最適な組合せを追求した結果、化学発泡剤としてはアゾジカルボンアミドが適しており、成形助剤としては脂肪酸亜鉛が適しているとの結論を得た。

【0009】

本発明は、これらの知見に基づいてなされたものであって、アゾジカルボンアミドを発泡剤とし、脂肪酸亜鉛を成形助剤として含む熱可塑性ウレタンエラストマーをカレンダー成形してなることを特徴とするウレタン系樹脂発泡シートを要旨とする。

上記の成形助剤である脂肪酸亜鉛の配合量は、熱可塑性ウレタンエラストマー100重量部に対し、亜鉛の量で、0.05~1.0重量部とすることが好適である。

また、上記のウレタン系樹脂発泡シートは、カレンダー成形された後に未発泡の状態基材シートに積層一体化された後、加熱発泡してなるものであってもよい。

【0010】

本発明における熱可塑性ウレタンエラストマーは、ポリエステル系、ポリエーテル系、ポリカーボネート系等の各種のポリオールと；脂肪族、脂環式、芳香族等の各種の有機ポリイソシアネートと；これらの原料からなるウレタンエラストマーの鎖伸長剤として従来から用いられている各種の鎖伸長剤を原料とするものが用いられる。

熱可塑性ウレタンエラストマーは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

また、熱可塑性ウレタンエラストマーと相溶性のある樹脂を1種または複数種ブレンドしたものであってもよい。

【0011】

上記の熱可塑性ウレタンエラストマーには、発泡剤としてアゾジカルボンアミドと、カレンダー成形時の成形助剤として脂肪酸亜鉛とを配合する。

発泡剤としてのアゾジカルボンアミドの配合量は、製品発泡シートの発泡倍率に応じた量とすればよい。

【0012】

成形助剤としての脂肪酸亜鉛としては、ステアリン酸亜鉛、ラウリン酸亜鉛、カプリル酸亜鉛、パルミチン酸亜鉛等の炭素数8~18程度の脂肪酸のものが使用でき、これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を混合使用してもよい。

【0013】

これら脂肪酸亜鉛の配合量は、少なすぎればカレンダー成形を良好に行うことができず、多すぎてもそれに見合う効果の向上が得られないばかりか、熱可塑性ウレタンエラストマーをシート化することができなくなることがあるため、上記の熱可塑性ウレタンエラスト

10

20

30

40

50

マー（すなわち、1種または複数種の熱可塑性ウレタンエラストマー、あるいは相溶性のある1種または複数種の他の樹脂とのブレンド体）100重量部に対し、亜鉛量で0.05～1.0重量部となる量とすることが適している。

【0014】

本発明では、上記の発泡剤としてのアゾジカルボンアミドや成形助剤としての脂肪酸亜鉛と共に、熱可塑性ウレタンエラストマーに一般に添加される公知の発泡助剤、滑剤、可塑剤、充填剤、酸化防止剤、加工助剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、着色剤等を適宜の量で添加してもよい。

また、上記のアゾジカルボンアミドと共に、カレンダー成形性および仕上がりの外観に支障のない範囲で、他の化学発泡剤（例えば、p,p'-オシキビス（ベンジルスルホニルヒドラジド）等）を1種または複数種併用してよいし、マイクロカプセル等の熱膨張型発泡剤を1種または複数種併用してもよい。

さらに、上記の脂肪酸亜鉛と共に、他の成形助剤を1種または複数種併用してよい。

【0015】

上記の各成分を配合した熱可塑性ウレタンエラストマーは、カレンダー成形によりシート化される。

このときの成形時のロール温度やロール間の圧力等の条件は、特に制限されず、ウレタン系樹脂発泡シートの厚さや樹脂組成等により適宜選定される。

加熱発泡時の条件も、特に制限されず、所望の発泡倍率等によって適宜選定される。

【0016】

本発明では、上記のアゾジカルボンアミドと脂肪酸亜鉛を配合した熱可塑性ウレタンエラストマーによる発泡層は、1層であってもよいし、2層以上の複数層であってもよい。発泡層の発泡倍率は、特に制限されず、所望の発泡倍率であってもよいが、一般には、1.2～10倍程度が好適である。

【0017】

また、本発明では、上記のアゾジカルボンアミドと脂肪酸亜鉛を配合した熱可塑性ウレタンエラストマーによる1層または複数層の発泡層と、1層または複数層の非発泡層（すなわち、上記配合の熱可塑性ウレタンエラストマーからアゾジカルボンアミドを除いた原料製の層）とを組み合わせた層構成としてもよいし、他の合成樹脂からなる発泡層や非発泡層との組み合わせ層としてもよい。

更に、これらの発泡層や非発泡層のみからなる発泡シートとしてもよいし、基材との積層構造としてもよいし、非発泡の表面層を積層してもよい。

そして、表面層上にはプリント層を設けることもできるし、表面層上から、あるいは発泡層や非発泡層上から直接、エンボス加工を施すこともできる。

【0018】

本発明における熱可塑性ウレタンエラストマーと積層させる他の合成樹脂の種類は、特に制限されず、本発明における発泡シートの用途に応じて、適宜の合成樹脂を選定すればよい。

また、上記の基材の種類も、特に制限されず、合成樹脂シート；織布、編布、不織布等の天然繊維・合成繊維・混合繊維等からなる繊維質のもの；これら繊維質のものに合成樹脂を浸透させたもの；紙；その他、通常の発泡シート類の基材として使用されているものをそのまま使用することができる。

表面層の種類も、特に制限されず、ウレタン系樹脂、オレフィン系樹脂、アクリル系樹脂等の合成樹脂の塗布層やフィルム層等であってもよいし、織布、編布、不織布等の天然繊維・合成繊維・混合繊維等からなる繊維質のものであってもよく、これらの繊維質のものに合成樹脂を浸透させたものであっても、紙、あるいはその他の通常の発泡シート類の表面材として使用されているものをそのまま使用してもよい。

【0019】

本発明における熱可塑性ウレタンエラストマーによる発泡層を複数層で成形する場合は、各層（シート）をそれぞれ別々にカレンダー成形した後、接着剤や熱プレス等により積層

10

20

30

40

50

して加熱発泡させる方法や、カレンダー成形直後あるいはカレンダー成形と同時の各シートが熔融状態にあるとき（一方のシートが熔融状態にあれば、他方のシートは乾燥状態であってもよい）にラミネートした後、加熱発泡させる方法等が採用できる。

非発泡層との積層構造とする場合も、上記と同様の方法が採用できる。

基材との積層構造とする場合も、同様に、カレンダー成形した熱可塑性ウレタンエラストマーによる層（シート）と基材とを接着剤や熱プレス等により積層した後、加熱発泡させる方法や、カレンダー成形直後あるいはカレンダー成形と同時のシートが熔融状態にあるときにラミネートした後、加熱発泡させる方法等が採用できる。

表面層を設ける場合は、上記の加熱発泡前に表面層を積層しておけばよく、該表面層にプリント層を設ける場合も、表面層の積層後にプリントすればよい。

10

エンボス加工を施す場合は、加熱発泡後、あるいはプリント後に行えばよい。

【0020】

【実施例】

実施例1～7、比較例1～8

表1, 2に示す成分を表1, 2に示す割合で配合したものを、表1, 2に示すロール温度に設定したテストロールにて10分間混練りした後、0.30mmの厚さとなるようにカレンダー成形した。

得られたシートを、250デニールのナイロンオックスに、熱プレスで貼り合わせ、210のギャオープンで2分間加熱発泡させて、本発明例と比較例の発泡シートを得た。

【0021】

20

これらの本発明例と比較例の発泡シートについて、(1)発泡倍率、(2)発泡セルの状態、(3)柔軟性を下記の要領で評価し、結果を表3, 4に示す。

【0022】

(1)発泡倍率：

発泡倍率(倍) = (発泡後の総厚 - 生地厚) / (発泡前の総厚 - 生地厚)

(2)発泡セルの状態：

目視により観察し、1～5段階評価により、

1；発泡しない、

3；セルの大きさが不均一、

5；微細なセルのみを形成、

30

で評価した。

(3)柔軟性：

JIS L1096（一般織物試験方法）の剛軟性A法（45°カンチレバー法）で測定した。

(4)カレンダー成形性：

カレンダー成形途上における加工性を観察し、次の基準で評価した。

；製品シートがカレンダーロールに付着したり、千切れる等の問題が全くなく、皺も全く発生せずに、美しく成形できるもの

；製品シートがカレンダーロールに付着したり、千切れる等の問題が多少生じ、また皺も多少生じるが、実用に供して問題ないもの

40

；製品シートがカレンダーロールに付着したり、千切れる等の問題が生じ、また目立つ皺も生じて、実用に供し得ないもの

×；樹脂配合物がカレンダーロールに付着し、シート化し得ないもの

【0023】

また、表1～2中の各略語は、次を意味する。

TUE1：エーテル系熱可塑性ポリウレタンエラストマー（ディーアイシー バイエルポリマー（株）製商品名“パンデックスT-8175”）

TUE2：エーテル系熱可塑性ポリウレタンエラストマー（日本ポリウレタン工業（株）製商品名“E-385”）

TUE3：エステル系熱可塑性ポリウレタンエラストマー（BASFジャパン（株）製商

50

品名 “ E T 6 8 0 - 1 0 ”)

O E : オレフィン系樹脂エラストマー (住友化学工業 (株) 製商品名 “ 住友 T P E 4 5 5 2 ”)

P E : ポリエチレン (三井化学 (株) 製商品名 “ リボリユース P - 0 5 4 0 ”)

E V A : エチレン - 酢酸ビニル共重合体 (東ソー (株) 製商品名 “ ウルトラセン 6 3 4 ”)

A D C A : アゾジカルボンアミド

O B S H : p , p - オキシビス (ベンジルスルホニルヒドラジド)

M C : マイクロカプセル (松本油脂製薬 (株) 製商品名 “ マイクロスフェア F - 8 2 D ”)

S A Z n : ステアリン酸亜鉛

L A Z n : ラウリン酸亜鉛

S A B a : ステアリン酸バリウム

滑剤 1 : 旭電化工業 (株) 製商品名 “ A X - 7 1 ”

滑剤 2 : クラリアントジャパン (株) 製商品名 “ L a i c o w a x E ”
【 0 0 2 4 】

【 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	実施例 7
TUE1	100	100	100	100	100		
TUE2						100	
TUE3							100
OE							
PE							
EVA							
ADCA	1	1	1	1	1	1	1
OBSH							
マイクロカプセル							
SAZn (亜鉛量)	0.5 0.05	5 0.51	9 0.93		4 0.41	1 0.1	1 0.1
LAZn (亜鉛量)				1 0.28	2 0.56		
SABa							
滑剤 1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
滑剤 2							
ローリ温度	155°C	155°C	155°C	155°C	155°C	155°C	155°C

【 0 0 2 5 】

【 表 2 】

10

20

30

40

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
TUE1	100	100				100	100	100
TUE2								
TUE3								
OE			100					
PE				100				
EVA					100			
ADCA	1	1	1	1	1		1	
OBSH						1		
マイクロカプセル								5
SAZn (亜鉛量)	15	0.1	5	5	5	5		
LAZn (亜鉛量)	1.55	0.01	0.51	0.51	0.51	0.51		
SABa							1	
滑剤1			0.1	0.1	0.1			
滑剤2	0.5	0.5				0.5	0.5	0.5
ロール温度	155°C	155°C	155°C	155°C	155°C	155°C	155°C	155°C

【 0 0 2 6 】

【 表 3 】

(9)

10

20

30

40

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
発泡倍率	2.05	3.13	3.47	2.94	3.45	2.57	2.50
発泡セル状態	5	5	5	5	5	5	5
柔軟性 (mm)							
樹脂面上	98	105	112	102	110	132	106
生地面上	99	110	120	103	118	122	108
備考							

【 0 0 2 7 】

【 表 4 】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
発泡倍率		1.10	1.00	2.56	1.81	2.08	2.96	
発泡セル状態		4	—	5	2	3	1	
柔軟性(mm)		95	75	測定不可	139	117	120	
樹脂面上		103	80	測定不可	99	120	121	
生地面上				剛性高い				
備考	成形不可	発泡不足	発泡せず		セル形状悪い	変色著しい	セル形状悪い	成形不可

※比較例1・8については成形中に発泡が開始され成形不可

10

20

30

40

50

【0028】

表1～4から明らかのように、本発明によれば、良好な発泡セルを有し、柔軟性に優れたウレタン系樹脂発泡シートを得ることができる（実施例1～7参照）。

しかし、脂肪酸亜鉛の添加量が多すぎると、カレンダー成形中に発泡が開始してシーティング化が不可能となり、少なすぎたり無添加では、加熱発泡でアゾジカルボンアミドの分

解が促進せず、極めて低発泡倍率の発泡体を得られるか、セル形状が悪化してしまう（比較例 1, 2, 7 参照）。

また、熱可塑性ウレタン系樹脂以外の樹脂を用いる場合、柔軟性が良好なものは発泡性が悪く、逆に発泡性が良好なものは柔軟性を欠く発泡体となってしまう（比較例 3 ~ 5 参照）。

更に、アゾジカルボンアミド以外の発泡剤や、脂肪酸亜鉛以外の成形助剤（脂肪酸金属塩）を用いる場合、シーティング化が不可能であったり、発泡体に変色したり、セル形状が悪化する等の様々な問題が発生する（比較例 6, 8 参照）。

【 0 0 2 9 】

【 発明の効果 】

本発明によれば、ハロゲンを含まない熱可塑性ウレタンエラストマーにより、風合い上必須の柔軟性が良好で、しかも発泡性にも発泡シートを、カレンダー成形により得ることができる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷

B 2 9 K 105:04

F I

B 2 9 K 105:04

テーマコード(参考)