

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4248065号
(P4248065)

(45) 発行日 平成21年4月2日(2009.4.2)

(24) 登録日 平成21年1月23日(2009.1.23)

(51) Int. Cl.		F I			
CO8J	9/06	(2006.01)	CO8J	9/06	CE S
CO8K	3/00	(2006.01)	CO8K	3/00	
CO8L	23/00	(2006.01)	CO8L	23/00	
CO8L	71/02	(2006.01)	CO8L	71/02	

請求項の数 3 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平11-33086	(73) 特許権者	000010010
(22) 出願日	平成11年2月10日(1999.2.10)		ロンシール工業株式会社
(65) 公開番号	特開2000-230068(P2000-230068A)		東京都墨田区緑四丁目15番3号
(43) 公開日	平成12年8月22日(2000.8.22)	(74) 代理人	110000626
審査請求日	平成18年2月7日(2006.2.7)		特許業務法人 英知国際特許事務所
		(74) 代理人	100109955
			弁理士 細井 貞行
		(74) 代理人	100090619
			弁理士 長南 満輝男
		(72) 発明者	見持 忠義
			茨城県土浦市東中貫町5-3 ロンシール
			工業株式会社 技術研究所内
		(72) 発明者	大倉 寛之
			茨城県土浦市東中貫町5-3 ロンシール
			工業株式会社 技術研究所内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発泡性樹脂組成物、及び発泡シート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

MFRが0.5~10.0g/10分であるオレフィン系樹脂100重量部に対して無機充填剤を50~150重量部と、発泡剤を2~15重量部添加してなる樹脂組成物に、ポリエーテルを0.1~5.0重量部含有することを特徴とする発泡性樹脂組成物。

【請求項2】

ポリエーテルがポリエチレングリコールであることを特徴とする請求項1に記載の発泡性樹脂組成物。

【請求項3】

請求項1又は請求項2記載の発泡性樹脂組成物をシート状に成形して、これを発泡してなることを特徴とする発泡シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、発泡性樹脂組成物及び発泡シートに関し、さらに詳しくは、無機充填剤を高充填しても発泡性に優れ、燃焼時に環境を汚染するガス等を発生することなく、しかも難燃性を有する、壁紙、レザー、床材等に好適な発泡性樹脂組成物及び発泡シートに関する。

【0002】

【従来の技術】

従来においては加工性、難燃性、コストの点から塩化ビニル樹脂製の発泡体が広く提供さ

10

20

れていたが、塩化ビニル樹脂は、燃焼により塩化水素ガスを発生するため、環境や安全の面から好ましくない。そこで近年塩化ビニル樹脂に代わるものとして、オレフィン系樹脂を用いた壁紙、例えば特開平5-200948号公報及び特開平7-186336号公報が提案されている。

【0003】

しかしながら、オレフィン系樹脂を用いた場合、難燃性を付与する為に無機充填剤や難燃剤を多量に使用しており、このため発泡ガスを放出しやすく発泡倍率を高くすることはできないと共に表面が荒れてしまうという問題があった。

【0004】

また、発泡セル調整剤として一般的に使用されているアクリル系樹脂主成分の樹脂系及び、アルキルベンゼンスルホン酸塩等の界面活性剤系を使用した場合によっても、無機充填剤を多量に使用した場合、発泡セル形状を安定化することができず、気泡の破壊や潰れを改善することができず、発泡倍率を高くすることができなかつた。

したがって、壁紙、レザー及び床材等に好適なオレフィン系の発泡性樹脂組成物が未だ提案されていないのが実状である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は前記従来における問題を解決し、特に無機充填剤を高充填しても発泡性に優れ、燃焼時に環境を汚染するガスを発生することなく、しかも難燃性を有するオレフィン系の発泡性樹脂組成物及び発泡シート、例えば壁紙、レザー、床材等に好適な発泡シートを提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明が前記課題を解決するために講じた手段は、請求項1においてはMFRが0.5～10.0g/10分であるオレフィン系樹脂100重量部に対して無機充填剤を50～150重量部と、発泡剤を2～15重量部添加してなる樹脂組成物に、ポリエーテルを0.1～5.0重量部含有することを特徴とする発泡性樹脂組成物としたものであり、請求項2では該ポリエーテルがポリエチレングリコールであることを特徴とする発泡性樹脂組成物としたことであり、請求項3においては前記発泡性樹脂組成物をシート状に成形して発泡することである。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明の発泡性樹脂組成物は、オレフィン系樹脂、無機充填剤、発泡剤からなる樹脂組成物にポリエーテルを含有してなり、さらに必要に応じてその他の成分を添加することができる。

【0008】

本発明のオレフィン樹脂としては、この種の技術分野において周知であり、一般の市販品が使用でき、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、エチレンと他のモノマーとの共重合体、例えば直鎖状低密度ポリエチレンを含むエチレンとオレフィンとの共重合樹脂（以下LLDPEと略す）、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂（以下EVAと略す）、エチレン-アクリル酸エステル共重合樹脂（以下EEAと略す）、ポリプロピレン（ホモ、ブロック、ランダム）、ポリブテン、エチレンプロピレンゴム、ブタジエンゴム、オレフィン系エラストマーなどが挙げられ、これらは1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0009】

また、本発明のオレフィン樹脂はMFR（メルトフローレート）が0.5～10.0g/10分の範囲のものが使用可能であり、好ましくは1.0～7.0g/10分である。また、オレフィン樹脂を2種以上で使用する場合は単体ではMFRが前記範囲内である必要はなく、単体で前記範囲外のものを使用しても、混合物としてMFRが前記範囲内であれば良い。MFRが0.5g/10分未満であると加工中の流動性が低いため加工性が悪く

10

20

30

40

50

なり、MFRが10.0g/10分を超えるとベタツキが大きくなり加工が困難になる。

【0010】

オレフィン樹脂としてEVAを使用することにより発泡倍率がより高くなり、さらに好ましい。EVAを使用する場合、EVA樹脂に占める酢酸ビニル含有量を10~45重量%とすることで柔軟性、加工時の取り扱い性の点で好ましい。

【0011】

本発明の無機充填剤としては、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、硼酸亜鉛、ハイドロタルサイト等の水和金属化合物、炭酸カルシウム、タルク、マイカ、雲母、クレー、硫酸バリウム等、公知の無機充填剤が単独又は併用して使用できる。無機充填剤の粒径としては平均粒径0.5~15 μ が使用でき、好ましくは1~5 μ である。無機充填剤の添加量は前記オレフィン樹脂100重量部に対し、50~150重量部であり、特に好ましくは70~120重量部である。添加量が50重量部未満であると、難燃性が低下し、150重量部を超える場合、発泡倍率と加工性が低下する。また前記無機充填剤においてはアスペクト比が2~10のものを使用すると板状体であるため発泡時、ガスの放散を防ぎ発泡体の外観の向上に好ましい。これら板状充填剤は無機充填剤の使用範囲内であればいくらかでも使用可能である。

10

【0012】

無機充填剤への表面処理は特に制限はないが、アルコール、パラフィン、有機酸、有機酸塩、カップリング剤等で処理したものは充填剤の分散性が向上するため好適に用いられる。

20

【0013】

本発明に使用する発泡剤は、この種の技術分野において周知の熱分解型発泡剤が使用でき、例えば、アゾジカルボン酸アミド(ADCA)、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)等のアゾ系化合物、P,P'-オキシビスベンゼンスルホニルヒドラジド(OBSH)等のスルホニルヒドラジド化合物、ジニトロソペンタメチレンテトラミン(DPT)等のニトロソ化合物等の化学発泡剤が挙げられる。これらは単独で使用しても良く、2種以上を併用することもできる。これらの中で、加工性と安定性の面からアゾジカルボン酸アミドが好ましい。発泡剤の添加量は前記樹脂分100重量部に対して2~15重量部であり、2重量部未満の場合は発泡倍率が十分に得られず、15重量部を超える場合には効果が飽和する。発泡剤の分解温度を調整するものとして発泡調整剤が用いられ、例えば金属石鹸、金属酸化物、尿素系化合物、酸無水物、有機酸等の添加剤を単独又は併用して使用することができる。その添加量は0.1~5重量部程度である。

30

【0014】

本発明に使用するポリエーテルとしては、一般には



で表され、Mはメチレン基あるいはその誘導体、nは1以上の整数であり、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があり、特にポリエチレングリコールが好ましい。ポリエーテルの分子量については特に限定はないが、発泡倍率および発泡セルの安定性の面で100~20000が好ましく、200~6000がより好ましい。これらポリエーテルは単独でも2種以上の併用でも良く、また、他の界面活性剤と併用することもできる。ポリエーテルの添加量は前記樹脂分100重量部に対し0.1~5.0重量部であり、発泡剤分解ガスの放出をおさえ、発泡倍率を高めることができる。

40

【0015】

本発明におけるその他の成分としては、特に制限はなく、発泡性樹脂組成物の用途等に応じて適宜選択することができるが、例えば、分散剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、界面活性剤、帯電防止剤、顔料、蛍光増白剤、難燃剤、加工性安定剤、滑剤、可塑性、金属酸化物、繊維、木粉等の各種添加剤が使用できる。

【0016】

本発明の発泡性樹脂組成物は、公知の混合装置、例えばバンバリーミキサー、ニーダー、押出機等を用いて混合することにより得られる。

50

【0017】

また、発泡性樹脂組成物のシート化については、公知のシート化装置、例えばカレンダー、押出機、インフレーション装置等を用いることができる。

【0018】

本発明の発泡シートは、前記発泡性樹脂組成物をシート化後、公知の加熱装置で発泡して得られる。発泡シートの表面又は裏面のいずれか一方又は両面に非発泡樹脂層或いは基材を積層しても良く、積層は発泡前でも発泡後のどちらでもよい。非発泡樹脂層は特に制限はないが、本発明の発泡性樹脂組成物で使用するオレフィン系樹脂が好ましい。基材として使用できるものは、紙、織布、不織布、合成樹脂シート等特に制限はない。

【0019】

例えば、壁紙として使用する場合の基材は、一般紙、難燃紙を使用することができる。難燃紙としては、例えば、パルプに自己消火性の水酸化アルミニウムを主体として、クレー、カオリン、タルク、二酸化チタン等を併用して混抄したものや、グアニジン化合物等を含浸したもの、水酸化アルミニウム紙、ガラス繊維紙等の難燃紙が挙げられる。

【0020】

本発明の発泡シートは、100～160 の範囲で未発泡のシート化を行うことが好ましく、この未発泡シートを200～240 に加熱することで発泡シートとする。この発泡シートの厚みに特に制限はないが、発泡後の厚みは壁紙の場合には0.5～2.0mm程度で、発泡倍率は3倍以上であり、レザーの場合は0.5～3.0mm程度で、発泡倍率は3倍以上であり、床材の場合には1.0～5.0mm程度で、発泡倍率は3倍以上であるが、いずれにしてもボリューム感をだすには5.0倍以上の発泡倍率が好ましい。

【0021】

本発明の発泡シートには、プライマー処理、グラビア等の印刷、表面処理等を行うことができ、これらは発泡前、発泡後のいずれも行うことができる。また、エンボス加工を行うことで凹凸模様を付与することもできる。さらに汚れ防止フィルムやシート等、表面の保護層を必要に応じて適宜選択して積層することもできる。

【0022】

本発明の発泡シートは、発泡性に優れ、燃焼時に環境を汚染するガスを発生することなく、しかも難燃性を有しており、壁紙、レザー、床材等に好適である。

【0023】

【実施例】

次に、具体的な実施例によって本発明を詳しく説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

【0024】

実施例1～13

表1に示す配合剤をバンパリーミキサーにより混合した後、温度140 の逆L型カレンダー成形機で0.2mmの厚みの未発泡シートを得た。この未発泡シートを厚さ0.12mmの一般紙と積層した。この積層シートを210 の加熱オープンにより60秒間加熱して未発泡シートを発泡させて発泡体を得た。前記未発泡シートの加工性と発泡体の発泡状態及び発泡倍率を測定した。その結果を表1に示す。

【0025】

比較例1～7

表2に示す配合剤を混合した後、前記実施例1～13と同様にして発泡体を作製し、同様な測定をした。その結果を表2に示す。

【0026】

実施例14～20

表3に示す配合剤をバンパリーミキサーにより混合した後、温度140 の逆L型カレンダー成形機で0.1mmの厚みの未発泡シートを得た。この未発泡シートを厚さ0.12mmの難燃紙と積層した。この積層シートを210 の加熱オープンにより60秒間加熱して未発泡シートを発泡させた後、表面にグラビア印刷を施し、エンボス加工を行って立

10

20

30

40

50

体感のある意匠性の高い壁紙を得た。この壁紙の加工性、発泡状態及び発泡倍率を測定した。その結果を表3に示す。

【0027】

比較例8～10

表3に示す配合剤を混合した後、実施例14～20と同様にして壁紙を作製し、同様な測定をした。その結果を表3に示す。

【0028】

なお、実施例及び比較例に使用した成分は、下記の通りであり、配合部数は全て重量部である。

【0029】

オレフィン系樹脂

A: LLDPE MFR=1.0

B: LLDPE MFR=12.0

C: EVA MFR=0.1 酢酸ビニル含有28%

D: EVA MFR=1.0 酢酸ビニル含有20%

E: EVA MFR=4.0 酢酸ビニル含有26%

F: EVA MFR=15.0 酢酸ビニル含有20%

G: EEA (エチレン-アクリル酸エチル共重合体)

MFR=5.0 アクリル酸エチル含有25%

【0030】

無機充填剤

イ: 炭酸カルシウム 平均粒径 = 1 μ (不定形のためアスペクト比なし)

ロ: 水酸化アルミニウム 平均粒径 = 4 μ (アスペクト比 = 4)

ハ: 水酸化マグネシウム 平均粒径 = 1 μ (アスペクト比 = 5)

【0031】

ポリエーテル

(1): ポリエチレングリコール200 (平均分子量200)

(2): ポリエチレングリコール1000 (平均分子量1000)

(3): ポリプロピレングリコール (平均分子量1000)

【0032】

評価基準

<加工性>

加工温度140 のカレンダー成形機における未発泡シートの加工性を評価した。

: 加工性が良好。

: 加工可能。

×: 加工性が悪い。

<発泡状態>

発泡温度210 で60秒間加熱発泡して得られた発泡シートの外観を評価した。

: 表面が平滑できれい。

: 表面が平滑。

×: 表面が凸凹している。

<発泡倍率>

未発泡シートの厚みと発泡シートの厚み比で示した。

: 発泡倍率7倍以上。

: 発泡倍率5倍以上。

: 発泡倍率3倍以上。

10

20

30

40

50

×：発泡倍率 2 倍未満。

<難燃性>

発煙量 (CA) 及び発熱量 (Td) は、JIS A 1321 建築物の内装材料及び工法の難燃性試験法によって測定した。なお、CA は発煙係数であり、Td は温度時間面積 (・分) を示す。

○：CA が 60 以下かつ Td が 100 以下。

×：CA が 60 を超える、又は Td が 100 を超える。

【0033】

【表1】

成分	実施例												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
ポリアクリル系樹脂：A	100												
ポリアクリル系樹脂：B						10							
ポリアクリル系樹脂：C													
ポリアクリル系樹脂：D		80			50		100	100	100	100	100		100
ポリアクリル系樹脂：E			100		50	90						100	
ポリアクリル系樹脂：F													
ポリアクリル系樹脂：G		20		100									
無機充填剤：イ	80	70	70	70	70	70	70	70	70	70	100	70	90
無機充填剤：ロ							20						
無機充填剤：ハ	40	20	20	20	20	20		20	20	20	20	20	
ポリエーテル：(1)								1					
ポリエーテル：(2)	1	1	1	1	1	1	1		1		1	0.5	1
ポリエーテル：(3)										1			
ADCA	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
ステアリン酸亜鉛	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
滑剤	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
加工性	◎	○	○	◎	○	○	◎	○	○	○	○	○	○
発泡状態	○	◎	◎	○	◎	○	◎	◎	◎	○	○	◎	○
発泡倍率 (倍)	△	◎	◎	○	◎	○	○	◎	◎	○	○	◎	◎

【0034】

【表2】

成分	比較例						
	1	2	3	4	5	6	7
ポリアクリル系樹脂：A	100						
ポリアクリル系樹脂：B				100			
ポリアクリル系樹脂：C					100		
ポリアクリル系樹脂：D		100					
ポリアクリル系樹脂：E			100				100
ポリアクリル系樹脂：F						100	
ポリアクリル系樹脂：G							
無機充填剤：イ	80	70	70	70	70	70	120
無機充填剤：ロ							
無機充填剤：ハ	40	20	20	20	20	20	50
ポリエーテル：(1)							
ポリエーテル：(2)				1	1	1	1
ポリエーテル：(3)							
ADCA	8	8	8	8	8	8	8
ステアリン酸亜鉛	3	3	3	3	3	3	3
滑剤	2	2	2	2	2	2	2
加工性	◎	○	○	×	×	×	×
発泡状態	×	×	×	◎	○	◎	×
発泡倍率 (倍)	×	○	△	○	△	◎	△

【 0 0 3 5 】

【 表 3 】

【 表 3 】

成分	実施例							比較例			
	14	15	16	17	18	19	20	8	9	10	
オレフィン系樹脂：A	100										
オレフィン系樹脂：B											
オレフィン系樹脂：C											
オレフィン系樹脂：D		100			100	100	100	100	100	100	
オレフィン系樹脂：E			100								
オレフィン系樹脂：F											
オレフィン系樹脂：G				100							
無機充填剤：イ	80	70	70	70	60	100	70	70	20	120	
無機充填剤：ロ							20				
無機充填剤：ハ	40	20	20	20	10	20		20	20	50	
ポリエーテル：(1)		0.5									
ポリエーテル：(2)	1		1	1	3	1	1		1	1	
ポリエーテル：(3)	1	0.5									
ADCA	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	
ステアリン酸亜鉛	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
滑剤	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
酸化チタン	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
加工性	◎	○	○	◎	○	○	◎	○	◎	×	
発泡状態	○	◎	◎	○	○	○	◎	×	◎	×	
発泡倍率(倍)	△	◎	◎	○	○	△	○	○	◎	△	
難燃性	CA	5	7	8	6	7	5	6	7	4	8
	Tdθ	98	75	66	82	90	53	78	72	122	31
	判定	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎

10

20

【 0 0 3 6 】

本発明はMFRが0.5～10.0g/10分であるオレフィン系樹脂100重量部に対して無機充填剤を50～150重量部と、発泡剤を2～15重量部添加してなる樹脂組成物に、ポリエーテルを0.1～5.0重量部含有することにより、無機充填剤を高充填しても加工性に優れ、発泡倍率が高く、表面が平滑で発泡状態も良く、燃焼時に環境を汚染するガス等を発生することもなく、環境や安全面でも良好で、しかも難燃性の優れた壁紙、レザー、床材等に好適な発泡性樹脂組成物を得ることができる。

30

【 0 0 3 7 】

また、ポリエーテルがポリエチレングリコールであることによって、発泡分解ガスの放散を抑え、発泡倍率を高めることができる。

【 0 0 3 8 】

さらに、これらの発泡性樹脂組成物をシート状に成形して、これを発泡してなることにより、無機充填剤を高充填しても加工性が優れ、発泡倍率も高く表面荒れが無く表面平滑な発泡状態が良好でかつ発泡セル形状が安定した気泡の破壊や潰れのない発泡シートであり、しかも燃焼時に環境を汚染するガス等が発生せず、難燃性の優れた壁紙、レザー、床材等に好適な発泡シートを提供することができる。

40

フロントページの続き

審査官 内田 靖恵

(56)参考文献 特開平07-304967(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

C08J 9/04-9/14

C08K 3/00-3/40

C08L 23/00-23/36

C08L 71/00-71/14