

(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2005-14227

(P2005-14227A)

(43) 公開日 平成17年1月20日(2005.1.20)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>B 3 2 B 27/40</b>	B 3 2 B 27/40	4 F O 7 1
<b>B 2 9 C 65/10</b>	B 2 9 C 65/10	4 F 1 0 0
<b>B 3 2 B 5/24</b>	B 3 2 B 5/24 1 0 1	4 F 2 1 1
<b>C 0 8 J 5/12</b>	C 0 8 J 5/12	
// <b>B 2 9 K 75:00</b>	B 2 9 K 75:00	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2003-178053 (P2003-178053)	(71) 出願人	000119232 株式会社イノアックコーポレーション 愛知県名古屋市中村区名駅南2丁目13番 4号
(22) 出願日	平成15年6月23日 (2003. 6. 23)	(74) 代理人	100078662 弁理士 津国 肇
		(74) 代理人	100075225 弁理士 篠田 文雄
		(72) 発明者	矢野 忠史 愛知県安城市今池町三丁目1番36号 株 式会社イノアックコーポレーション安城事 業所内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 ポリウレタンフォームの積層方法

(57) 【要約】

【課題】火炎処理法により、ホルムアルデヒドやアセトアルデヒドを生じることなく、ポリウレタンフォームと布地とを容易に積層する方法を提供する。

【解決手段】ポリウレタンフォームを火炎処理によって布地と積層させる方法であって、炭素原子3個以上の炭素鎖を含む構成単位のみから構成されたポリオールを、イソシアネート化合物で架橋させて得られるポリウレタンフォームを用いることを特徴とする積層方法。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ポリウレタンフォームを火炎処理によって布地と積層させる方法であって、炭素鎖を含む構成単位の炭素鎖がすべて炭素原子 3 個以上で構成されたポリオールを、イソシアネート化合物で架橋させて得られるポリウレタンフォームを用いることを特徴とする積層方法。

## 【請求項 2】

ポリウレタンフォームが、ポリオールとして、ポリエステルポリオールおよび/またはポリエーテルポリエステルポリオールであって、全ポリオール中のエステル結合が 3 重量%以上であるポリオールを用いて得られる連続気泡性軟質スラブポリウレタンフォームである、請求項 1 記載の積層方法。

10

## 【請求項 3】

積層品の J I S Z 8 8 0 8 による測定でアルデヒド類が検出されない、請求項 1 または 2 記載の積層方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリウレタンフォームを布地と積層させる方法に関し、さらに詳細には、ポリウレタンフォームを火炎処理（フレームラミネーションともいう）によって布地と積層させる方法に関する。

## 【0002】

20

## 【従来の技術】

ポリウレタンフォームと布地を積層させた積層品は、広く用いられ、特に軟質ポリウレタンフォームと布地を積層させた積層品は、自動車の座席、ドア部分のような自動車内装品；椅子、ソファ、寝具のような家具；吸音材、断熱材のような建材；ならびにスーツケースなどとして用いられている。

## 【0003】

ポリウレタンフォームと布地を積層させる方法として、接着剤によって貼り合わせる方法がある。しかしながら、このような接着剤による方法は、層間の接着力が不十分であるばかりでなく、作業工程および製造コストがかかり、好ましくない。

## 【0004】

30

上記に代わる、ポリウレタンフォームと布地の積層方法として、火炎処理法がある。これは、ポリウレタンフォームをガスバーナーなどの火炎により熔融し、布地と貼り合わせる工法であり、作業効率が優れているので、前述の各種用途の積層品の製造に用いられている。この工法には、火炎によって迅速に熔融し、かつ、接着後に短時間で硬化することが求められており、熱融着性に優れたポリエステル系ポリウレタンフォーム、たとえばエチレングリコールとアジピン酸を重縮合させて得られるポリエステルポリオールをベースポリマーとするポリウレタンフォームが用いられている。また、特許文献 1 には、ポリエーテルポリオールの末端にポリエステル鎖を導入したブロック共重合体ポリオールを架橋させたポリウレタンフォームを用いることにより、ポリエーテル系ポリウレタンフォームの、クッション性が優れ、圧縮永久ひずみが小さく、耐加水分解性が優れているといった利点と、ポリエステル系ポリウレタンフォームの熱融着性とを兼ね備えたポリウレタンフォームを用いて、火炎処理法により積層品を製造することが、開示されている。

40

## 【0005】

これらの自動車の内装や建材に用いられる積層品は、車両や家屋のような、長時間換気のない密閉空間において使用されるとともに、その空間を人が利用するため、人体に悪影響を与える揮発性物質の存在を避けなければならない。とりわけ、自動車内装材や住宅建材は、シックハウス症候の対策のために、揮発性有機物質を含有しないこと、特にホルムアルデヒドやアセトアルデヒドを含有しないことが求められている。具体的には、ホルムアルデヒドの場合  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (0.08 ppm)、アセトアルデヒドの場合  $48 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (0.03 ppm) 存在すると、健康に有害とされている。上記の火炎処理によっ

50

てポリウレタンフォームと布地とを積層する際に、火災によるポリウレタンフォームの熱分解と酸化によってホルムアルデヒドやアセトアルデヒドを生じることがあり、その対策が急務になっている。

【0006】

【特許文献1】

特公昭46-30309号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、火災処理法により、ポリウレタンフォームと布地とを積層して、上記のホルムアルデヒドやアセトアルデヒドを生じることのない積層品を容易に製造する方法を提供することである。

10

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、ポリウレタンフォームのベースポリマーとして、炭素原子3個以上の炭素鎖を含む構成単位のみから構成されるポリオールを用いることにより、その課題を解決しうることを見出して、本発明を完成するに至った。

【0009】

すなわち、本発明は、ポリウレタンフォームを火災処理によって布地と積層させる方法であって、炭素鎖を含む構成単位の炭素鎖がすべて炭素原子3個以上で構成されたポリオールを、イソシアネート化合物で架橋させて得られるポリウレタンフォームを用いることを特徴とする積層方法に関し、特に、ポリオールとして、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールおよび/またはポリエーテルポリエステルポリオールからなり、全ポリオール中のエステル結合が3重量%以上であるポリオールを用いて得られる軟質スラブポリウレタンフォームを用いる製造方法に関する。

20

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明に用いられるポリウレタンフォームは、分子鎖末端に水酸基を有する直鎖状または分岐状のポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリエステルポリオール、ポリカーボネートジオールおよび/またはポリブタジエンジオールからなるポリオールを、イソシアネート化合物で架橋させて得られるポリウレタンフォームである。本発明の特徴は、該ポリオールとして、(1)炭素原子3個以上の炭素鎖を含む構成単位のみから構成され；(2)好ましくは全ポリオール中のエステル結合(-CO-O-)およびカルボニルジオキシ結合(-O-CO-O-)の合計量が3重量%以上であるという要件を満たすポリオールを用いることである。

30

【0011】

要件(1)に該当する構成単位は、エーテル構成単位としては、二官能性単位として、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチレングリコール、シクロヘキサン-1,4-ジメタノールなどの二価アルコールに由来する単位が例示される。このような単位は、たとえばプロピレンオキシド、トリメチレンオキシド、テトラヒドロフランのような環状オキシド化合物の開環重合によって形成することもできる。三官能以上の多官能性単位として、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリトール、1,2,6-ヘキサントリオール、ソルビトール、マンニトール、グルコース、スクロースなどの多価アルコールに由来する単位などが例示される。

40

【0012】

ポリエーテルポリオールとしては、ポリプロピレングリコール、ポリオキシトリメチレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコールなどの直鎖状ポリエーテルポリオール、およびこれらに上記の多価アルコールに由来する単位による分岐を有する分岐状ポリエーテルポリオールが例示される。

50

## 【0013】

ポリエステルポリオールとしては、上記のエーテル構成単位と同様のアルコール残基と、酸残基とを組み合わせ得られるポリエステルポリオールが用いられる。二価の酸残基としては、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ダイマー酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸のような二塩基酸の残基；ならびにトリメリト酸、ピロメリト酸のような三官能以上の多官能性酸残基が例示される。また、別タイプのポリエステルポリオールとして、 $\epsilon$ -カプロラクトンやメチルバレロラクトンのようなラクトン類を、少量の二価アルコールの存在下に開環重合させて得られるものが挙げられる。この場合も、二価アルコールとしては、プロピレングリコールのような、炭素原子3個以上の炭素鎖を含むものが用いられる。

10

## 【0014】

ポリエーテルポリエステルポリオールは、分子中にエステル結合とエーテル結合が存在する共重合ポリオールである。用いられる構成単位としては、上記と同様なものが用いられる。ポリエーテルポリエステルポリオールは、ランダム共重合体でも、ブロック共重合体でもよい。

## 【0015】

換言すれば、本発明に用いられるポリオールは、エチレンオキシド、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどに由来するオキシエチレン単位のような、炭素原子1個または2個の炭素鎖を有するエーテル単位；ならびにトリエタノールアミン、エチレンジアミンなどに由来する炭素原子1個または2個の炭素鎖を有する、アミン類に由来する構成単位など、炭素原子1個または2個の炭素鎖を有する部分を、含有してはならない。

20

## 【0016】

本発明に用いられるポリオールのうち、高い反応性と良好な接着性を示すことから、ポリエーテルエステルポリオールが好ましい。

## 【0017】

好ましい要件(2)は、火炎処理により十分な熱融着性を容易に得るために、全ポリオール中のエステル結合(-CO-O-)とカルボニルジオキシ結合(-O-CO-O-)の合計量が、3重量%以上であることである。このようなポリオールとしては、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートジオール、または上記要件(2)に適合するポリエーテルポリオール、1種または2種以上を用いるか、それらと、ポリエーテルポリオールなどを、上記要件(2)に適合する範囲で併用する。エステル結合とカルボニルジオキシ結合の合計量は、5重量%以上がさらに好ましい。

30

## 【0018】

本発明において、上述のポリオールと反応してポリウレタンフォームを形成するイソシアネート化合物としては、この目的に通常用いられるものを用いることができる。イソシアネート化合物としては、2,4-トルエンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-2,4'-ジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニレンジイソシアネートのような芳香族イソシアネート化合物；ヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートのような脂肪族イソシアネート化合物；それらの二量体、三量体、カルボジイミド変性体などのような誘導体が例示され、1種を用いても、2種以上を併用してもよい。

40

## 【0019】

また、これらのイソシアネート化合物を、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールおよび/またはポリエーテルポリエステルポリオールのようなポリオールと反応させて得られる、分子末端にイソシアネート基を有するプレポリマーを、イソシアネート化合物の代わりに用いることもできる。この場合も、使用するポリオールは、炭素数3個以上の炭素鎖を含む構成単位のみから構成される。

## 【0020】

50

ポリオールの水酸基と、イソシアネート化合物のイソシアナト基との反応により、ポリウレタンの網状構造を形成する反応を促進するために、触媒が用いられる。触媒としては、トリプロピルアミン、N,N-ジプロピルシクロヘキシルアミン、N-プロピル-N-ジプロピルアミノエチルピペラジン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N-プロピルモルホリン、1-(2-ヒドロキシプロピル)イミダゾール、トリプロピレンジアミン、1,5-ジアザビシクロ〔4.3.0〕ノネン-5、1,8-ジアザビシクロ〔5.4.0〕ウンデセン-7、のようなアミン類；それらの部分アンモニウム塩；オクタン酸カリウム、2-エチルヘキサン酸カリウム、オクタン酸スズ、オクタン酸鉛、ステアリン酸スズ、オレイン酸スズ、ベヘン酸スズ、ダイマー酸スズのようなカルボン酸金属塩；ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズチオカルボキシレートのような有機金属化合物が例示され、1種を用いても、2種以上を併用しても差し支えない。触媒活性が高く、かつアルデヒド類を発生させないことから、モルホリン系触媒が好ましく、N-メチルモルホリンが特に好ましい。また、これらとカルボン酸金属塩や有機スズ化合物との併用が好ましい。

10

#### 【0021】

本発明においては、ポリウレタンフォームを作製するための原液を、ベースポリマーであるポリオールと、イソシアネート化合物もしくはその誘導体またはプレポリマー、触媒、ならびに必要に応じて、発泡剤、整泡剤、鎖延長剤、難燃剤、安定剤、充填剤、着色剤などの添加剤を配合して、調製することができる。

#### 【0022】

具体的には、例えば、ポリオール、触媒および必要に応じて添加される添加剤を、必要に応じて加熱溶融し、混合しつつ脱水・脱泡して、均一な溶液または分散体を調製する。他方、イソシアネート化合物もしくはその誘導体またはプレポリマーを、別途に、必要に応じて加熱溶融し、脱水・脱泡しておき、これを、例えば上記のポリオールおよび触媒を含む溶液または分散体と、定量ミキシングヘッドのような混合手段によって混合し、注型、流延、射出成形、トランスファー成形などの方法によって成形し、必要に応じて加熱して、硬化と発泡を行う。特にスラブフォームの製造では、代表的には、混合物を常温、大気圧下でベルトコンベア上に吐出し、連続的に自然発泡させた後、所定の加熱温度、例えば70に設定した加熱炉で所定時間、例えば2分間加熱して硬化させる。ついで、さらに自然放置することにより、内部まで完全に硬化した発泡体を得る。

20

30

#### 【0023】

本発明の積層方法は、軟質ポリウレタンフォーム、半硬質ポリウレタンフォーム、硬質ポリウレタンフォーム、インテグラルスキンポリウレタンフォームなど、各種のポリウレタンフォームに適用できるが、住宅建材や自動車内装材、特に椅子、ソファ、クッション、寝具のような家具；座席、ドア部分のような自動車内装部品などに用いるには、軟質ポリウレタンフォームが望ましい。

#### 【0024】

本発明においては、上記ポリウレタンフォームの片面または両面に、布地を積層させる。布地は、特に限定されないが、ポリエステル、ナイロン、アクリル繊維、ウールおよび綿が好ましい。

40

#### 【0025】

積層は、火炎処理によって行われる。火炎処理は、通常の方法によって行うことができる。図1に、ポリウレタンフォームの軟質スラブシートの片面に布地を連続的に積層させる、代表的な火炎処理積層装置の概念図を示す。ポリウレタンフォームシート1を、プロパンガスバーナーのようなバーナー2のフラームに短時間接触させて、表面を溶融させる。火炎処理温度は、通常240~300である。表面が溶融したポリウレタンフォームは、ついで、加圧ロール3とドラム4の間で布地5と圧着され、布地と接着して、積層品6を形成して巻き取られる。ドラム4は、冷却機能を有していてもよい。

#### 【0026】

#### 【実施例】

50

以下、本発明を、実施例によって詳細に説明する。実施例および比較例において、特にことわらない限り、部は重量部を示す。本発明は、これらの実施例によって限定されるものではない。

#### 【0027】

実施例および比較例で用いた原料は、下記のとおりである。

ポリオール1：グリセリンにエチレンオキシド/プロピレンオキシドを付加したポリエーテルポリオールの末端を、無水フタル酸でエステル化したポリオール、OH価56、エステル結合9重量%；

ポリオール2：グリセリンにプロピレンオキシドを付加したポリエーテルポリオール、OH価56、エステル結合なし；

ポリオール3：3-メチルペンタンジオールとアジピン酸の重縮合反応によって得られるポリエステルポリオール、OH価56、エステル結合15重量%；

ポリオール4：ネオペンチレングリコールとダイマー酸の重縮合反応によって得られるポリエステルポリオール、OH価56、エステル結合6重量%；

ポリオール5：ジエチレングリコールとアジピン酸の重縮合反応によって得られるポリエステルポリオール、OH価60、エステル結合20重量%；

触媒1：N-メチルモルホリン；

触媒2：オクタン酸第一スズ；

整泡剤1：ポリジメチルシロキサン-ポリオキシプロピレングラフト共重合体；

イソシアネート1：2,4-トルエンジイソシアネート80%と2,6-トルエンジイソシアネート20%の混合物。

#### 【0028】

実施例1~3、比較例1、2

表1に示す配合比の組成物を調製した。すなわち、イソシアネート1以外の原料を、攪拌機を用いて均一になるまで混合し、減圧脱泡して、混合発泡機の定量ミキシングヘッドに送った。別の容器から、イソシアネート1を定量ミキシングヘッドに送って、均一に混合して組成物とし、発泡させて吐出させ、300mm×300mm×厚さ250mmの発泡ブロックを作製した。これを24時間熟成させた後、裁断機を用いて150mm×150mm×厚さ50mmに裁断し、さらに24時間熟成させた後、再び裁断機を用いて150mm×50mm×厚さ5mmの軟質ポリウレタンフォーム試料を作製した。このようにして得られたポリウレタンフォーム試料について、それぞれ一方の表面に、図1に示すようなラミネーション装置を用いる火炎処理によりナイロン不織布(15d)と積層させて、積層品を得た。

#### 【0029】

積層前のポリウレタンフォームの見掛け密度、積層面の剥離強さ、および積層前後のポリウレタンフォームのアルデヒド濃度を、下記の方法によって評価した。

(1)見掛け密度：JIS K6400の見掛け密度測定法に準拠して測定した。

(2)剥離強さ：テンシロン万能試験機AG-100KN1(島津製作所製)により、引張速度200mm/minで測定した。火炎処理の2分後の剥離強さを初期剥離強さ、24時間後の剥離強さを最終剥離強さとした。また、破壊の際に、接着界面が破壊されているか否かを観察した。ポリウレタンフォームが破壊されておれば、接着性が良好なことを示す。

(3)アルデヒド類の分析：積層前のポリウレタンフォーム試料および積層品を、それぞれ、別個に内容積1Lのデシケーターに入れ、乾燥窒素で置換した後、65の恒温槽に2時間放置した。次に、デシケーター中のガスを吸引し、JIS Z8808に準拠して、ガスクロマトグラフィーによってアルデヒド類の分析を行った。

#### 【0030】

それらの結果を、表1に示す。なお、ホルムアルデヒドについては、すべての試料について、積層前、積層後ともに検出されなかったため、表1からは省略する。

#### 【0031】

10

20

30

40

50

【表 1】

表 1

		実施例			比較例	
		1	2	3	1	2
配 合  (部)	ポリオール1	—	—	—	100	—
	ポリオール2	—	50	50	—	50
	ポリオール3	100	50	—	—	—
	ポリオール4	—	—	50	—	—
	ポリオール5	—	—	—	—	50
	触媒1	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	触媒2	0.1	0.2	0.2	0.1	0.05
	水	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
	整泡剤1	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	イソシアネート1*1	110	110	110	110	110
エステル結合 [重量%]		15	7.5	3	9	10
見掛け密度 [kg/m <sup>3</sup> ]		30.9	30.1	30.3	30.3	31.7
剥離強さ [N/50mm]						
初期		4.2	3.9	3.6	3.8	3.6
最終		5.1*2	4.7*2	4.6*2	4.7*2	4.8*2
アセトアルデヒド*4 [ppm]						
積層前		nd	nd	nd	nd	nd
積層品		nd	nd	nd	0.29	0.19

(注) \*1 : イソシアネートインデックスで示す。

\*2 : ポリウレタンが破壊し、接着界面の破壊ではない。

\*3 : 接着しない。

\*4 : nd : 検出されない。

#### 【0032】

表 1 に見られるように、比較例 1 および比較例 2 に用いられたポリウレタンフォームは、用いたポリオールの分子中に、エチレンオキシドやジエチレングリコールに由来する炭素原子 2 個からなる炭素鎖を有するために、火炎処理後の積層品から、フレームに当てることによって生成したアセトアルデヒドが検出された。

#### 【0033】

それに対して、本発明による実施例 1 ~ 3 に用いられたポリウレタンフォームは、いずれも優れた接着強さを示し、かつ火炎処理後の積層品からも、アセトアルデヒドは検出されなかった。

#### 【0034】

##### 【発明の効果】

本発明によって、火炎処理法により、上記のホルムアルデヒドやアセトアルデヒドを生じることなく、ポリウレタンフォームと布地とを優れた接着性で容易に積層することが可能である。本発明の積層方法は、ポリウレタンフォームと布地積層品、特にシックハウス症候の防止措置が必要な、自動車のシート、ドア部分のような自動車内装品の表皮材；椅子、ソファ、寝具のような家具などの表皮材；吸音材、断熱材のような建材の製造に有用である。

##### 【図面の簡単な説明】

【図 1】火炎処理法による代表的な積層装置の概念図である。

##### 【符号の説明】

- 1 ポリウレタンフォームシート
- 2 ガスバーナー
- 3 加圧ロール

10

20

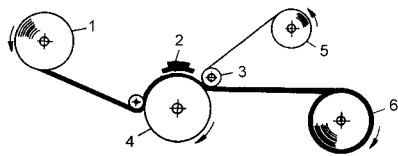
30

40

50

- 4 ドラム
- 5 布地
- 6 積層品

【図1】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup> F I テーマコード(参考)  
B 2 9 L 9:00 B 2 9 L 9:00

(72)発明者 堀尾 文徳

愛知県安城市今池町三丁目1番36号 株式会社イノアックコーポレーション安城事業所内

(72)発明者 佐々木 裕司

愛知県安城市今池町三丁目1番36号 株式会社イノアックコーポレーション安城事業所内

Fターム(参考) 4F071 AA53 AG30 AH03 AH11 CA03 CA05 CD07 CD08

4F100 AK46 AK51A BA02 DG11B DG15 DJ01A DJ03A EC032 GB33 JC00

JK06 JK13A

4F211 AA31 AG03 AG20 AH26 AH51 TA01 TC01 TN24 TQ13