

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5116981号
(P5116981)

(45) 発行日 平成25年1月9日(2013.1.9)

(24) 登録日 平成24年10月26日(2012.10.26)

(51) Int.Cl.		F I	
CO8G 18/00	(2006.01)	CO8G 18/00	L
B29C 43/02	(2006.01)	B29C 43/02	
B29K 75/00	(2006.01)	B29K 75:00	
CO8G 101/00	(2006.01)	CO8G 101:00	

請求項の数 2 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2006-65417 (P2006-65417)	(73) 特許権者	000119232
(22) 出願日	平成18年3月10日 (2006.3.10)		株式会社イノアックコーポレーション
(65) 公開番号	特開2007-238841 (P2007-238841A)		愛知県名古屋市中村区名駅南2丁目13番4号
(43) 公開日	平成19年9月20日 (2007.9.20)	(74) 代理人	100098752
審査請求日	平成21年3月9日 (2009.3.9)		弁理士 吉田 吏規夫
		(72) 発明者	永住 亮
			愛知県安城市今池町3-1-36 株式会社イノアックコーポレーション安城事業所内
		審査官	前田 孝泰

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリウレタンフォーム成形品の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ジチオカルバミン酸塩化合物を含むポリウレタンフォームを加熱圧縮により塑性変形させて賦形するポリウレタンフォーム成形品の製造方法。

【請求項2】

前記ジチオカルバミン酸塩化合物の量が前記ポリウレタンフォームの発泡原料におけるポリオール100重量部に対して0.1~2.0重量部であることを特徴とする請求項1に記載のポリウレタンフォーム成形品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、加熱圧縮により塑性変形して賦形されたポリウレタンフォーム成形品に関し、特に黄色変色（以下黄変と記す。）変し難く、衣料用に好適なポリウレタンフォーム成形品の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリウレタンフォームは、ポリオール、ポリイソシアネート、発泡剤及び触媒を含む発泡原料から発泡されたものであり、優れた軽量性、クッション性及び耐久性を有することから、衣料用途、特に衣料用パッド材としてブラジャーパッドや肩パッド等に幅広く用いられている。

【 0 0 0 3 】

また、一般的にポリウレタンフォームは、NOxガスや、太陽光などの紫外線による黄変が著しいため、衣料用途には黄変の抑制が望まれている。

【 0 0 0 4 】

従来、黄変を抑える方法として、種々の酸化防止剤を組み合わせる方法や、ポリイソシアネートとして脂肪族系ポリイソシアネートのみを用いる方法がある。しかし、種々の酸化防止剤を組み合わせる方法においては、原料が高価となり、ポリウレタンフォームの製品価格が上昇する問題がある。また、ポリイソシアネートとして脂肪族系ポリイソシアネートのみを用いると反応性が低くなって、触媒やポリオールに特殊なタイプのものを使用する必要があり、汎用性に欠ける問題がある。

10

【 0 0 0 5 】

また、衣料用パッド材（ブラジャーパッド、肩パッド）などにおいては、所定形状を保持する必要があることから、規定の厚みに加工したポリウレタンフォームを、熱成型型でプレスする加熱圧縮により塑性変形させて賦形し、所望のポリウレタンフォーム成形品としたものが用いられている。しかし、加熱圧縮時の熱によりポリウレタンフォームの黄変が促進され、その後の経時変化によってポリウレタンフォーム成形品に著しい黄変を生じさせる問題があった。

【 0 0 0 6 】

【特許文献1】特開2005-48038号公報

【特許文献2】特開2000-226429号公報

【特許文献3】特開平10-36543号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

本発明は前記の点に鑑みなされたものであって、賦形のための加熱圧縮による黄変の悪影響を抑え、その後の経時変化による黄変を少なくできるポリウレタンフォーム成形品の製造方法の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

請求項1の発明は、ジチオカルバミン酸塩化合物を含むポリウレタンフォームを加熱圧縮により塑性変形させて賦形するポリウレタンフォーム成形品の製造方法に係る。

30

【 0 0 0 9 】

請求項2の発明は、請求項1において、前記ジチオカルバミン酸塩化合物の量が、前記ポリウレタンフォームの発泡原料におけるポリオール100重量部に対して0.1~2.0重量部であることを特徴とする。

【発明の効果】

【 0 0 1 0 】

本発明によれば、ポリウレタンフォームにジチオカルバミン酸塩化合物が含まれていることにより、賦形のための加熱圧縮による黄変に対する悪影響を抑え、その後の経時変化による黄変を少なくすることができる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 1 】

本発明のポリウレタンフォーム成形品は、ジチオカルバミン酸塩化合物を含むポリウレタンフォームが加熱圧縮により塑性変形して賦形されたものである。

【 0 0 1 2 】

前記ポリウレタンフォームは、ポリオール、ポリイソシアネート、発泡剤、触媒、ジチオカルバミン酸塩化合物及び適宜の添加剤を含む発泡原料を発泡させたものである。

【 0 0 1 3 】

本発明において使用されるポリオールは、軟質ポリウレタンフォーム用として知られているエーテル系ポリオールまたはエステル系ポリオールを用いることができる。エーテル

50

系ポリオールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジブピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、ソルビトール、シュークロース等の多価アルコール、またはその多価アルコールにエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを付加したポリエーテルポリオールを挙げることができる。また、エステル系ポリオールとしては、マロン酸、コハク酸、アジピン酸等の脂肪族カルボン酸やフタル酸等の芳香族カルボン酸と、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール等の脂肪族グリコール等とから重縮合して得られたポリエステルポリオールを使用することもできる。

【0014】

ポリイソシアネートとしては、軟質ポリウレタンフォーム用として公知のものを使用できる。すなわち、イソシアネート基を2以上有する芳香族系、脂肪族系、脂環族系ポリイソシアネートの何れか1種あるいはそれらの2種以上が用いられる。

【0015】

芳香族系ポリイソシアネートは芳香環を有するポリイソシアネートをいい、例えばトルエンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ポリメリックポリイソシアネート(クルードMDI)等を挙げることができる。一方、脂肪族系ポリイソシアネートは直鎖状の炭化水素鎖にイソシアネート基がついたポリイソシアネートをいい、例えばテトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等を挙げることができる。また、脂環族系ポリイソシアネートとは、環状炭化水素鎖にイソシアネート基がついたポリイソシアネートをいい、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ジシクロヘキサメタンジイソシアネート等を挙げることができる。なお、その他プレポリマーも使用することができる。

【0016】

発泡剤としては、軟質ポリウレタンフォーム用として公知のものを使用できる。例えば、水、ペンタン、シクロペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ジクロロメタン、炭酸ガス等を挙げることができ、特に水は発泡剤として好適である。発泡剤の量は、ポリオール100重量部に対して0.5~5.0重量部程度が好適である。

【0017】

触媒としては、軟質ポリウレタンフォーム用として公知のものをを用いることができ、例えば、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、ジエタノールアミン、ジメチルアミノモルフォリン、N-エチルモルホリン、テトラメチルグアニジン等のアミン触媒や、スタナスオクトエートやジブチルチンジラウレート等の錫触媒やフェニル水銀プロピオン酸塩あるいはオクテン酸鉛等の金属触媒(有機金属触媒とも称される。)を挙げることができる。触媒の一般的な量は、ポリオール100重量部に対して0.01~2.0重量部程度である。

【0018】

ジチオカルバミン酸塩化合物としては、ペンタメチレンジチオカルバミン酸ピペリジン塩、ピペコリルジチオカルバミン酸ピペコリン塩、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛、N-エチル-N-フェニルジチオカルバミン酸亜鉛、N-ペンタメチレンジチオカルバミン酸亜鉛、ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジブチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジメチルジチオカルバミン酸銅、ジメチルジチオカルバミン酸第2鉄、ジエチルジチオカルバミン酸テルル等が挙げられる。前記ジチオカルバミン酸塩化合物の量は、前記ポリオール100重量部に対して0.1~2重量部、好ましくは0.2~1.0重量部である。前記ジチオカルバミン酸塩化合物の量が0.1重量部未満の場合、ポリウレタンフォーム成形品の黄変防止効果が得難くなり、一方、2重量部を超えると黄変防止に対する必要量以上の添加となり、また酸分が高くなることにより、良好なポリウレタンフォームが得難くなる。

10

20

30

40

50

【0019】

その他、整泡剤、顔料、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、架橋剤などの添加剤を適宜配合することができる。整泡剤は、軟質ポリウレタンフォームに用いられるものであればよく、シリコン系整泡剤、含フッ素化合物系整泡剤および公知の界面活性剤を挙げることができる。顔料は、求められる色に応じたものが用いられる。特に衣料用パッド材のポリウレタンフォームにおける顔料としては白顔料が好ましい。酸化防止剤は、フェノール系、アミン系等のラジカル連鎖禁止剤（一次酸化防止剤）、及びイオウ系、リン系等の過酸化分解剤（二次酸化防止剤）等があり、両者を併用すれば相乗効果が得られる。光安定剤は、ヒンダードピペリジン骨格を持つヒンダードアミン等を使用することができる。紫外線吸収剤は、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ベンゾエート系、シアノアクリレート系等を挙げることができる。架橋剤は、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、グリセリン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン等を挙げることができる。

10

【0020】

また、前記加熱圧縮前のポリウレタンフォームは、前記発泡原料をスラブ発泡法により発泡させたスラブ発泡品を所定サイズに裁断したものである。前記スラブ発泡法は、前記発泡原料を所定の配合で調製した後、前記発泡原料を常温大気圧下で反応させる方法であり、軟質ポリウレタンフォームの製造方法として公知の方法である。具体的には、前記ポリオール、ポリイソシアネート、発泡剤、触媒、ジチオカルバミン酸塩化合物及び適宜の添加剤からなる発泡原料を攪拌機で混合し、前記攪拌混合発泡原料を、一方向へ移動するコンベアベルト上に吐出させてコンベアベルト上で発泡させることにより行われる。

20

【0021】

前記裁断後のポリウレタンフォームは、所定形状の型面を有する熱成型型でプレスして加熱圧縮成形することにより、塑性変形して賦形され、所望形状のポリウレタンフォーム成形品とされる。

【0022】

前記加熱圧縮は、ポリウレタンフォームを塑性変形可能な熱成型型の温度、圧縮時間、圧縮程度とされる。具体的には、前記熱成型型の温度が160～250、プレス時間が2～8分が好ましく、より好ましくは熱成型型の温度が180～230、プレス時間が3～6分であり、加熱圧縮成形するポリウレタンフォームの厚みによって前記範囲内で設定される。加熱圧縮時の圧縮程度は、ポリウレタンフォームが熱成型型の型面に沿って変形できる圧縮程度であればよく、具体的には、熱成型型の型面形状や、加熱圧縮成形するポリウレタンフォームの密度や、ポリウレタンフォーム成形品に求められる硬さ等に応じて決定される。

30

【実施例】

【0023】

以下この発明の実施例について、比較例とともに具体的に説明する。表1及び表2に示す各成分を同表中の配合割合とした発泡原料を、攪拌機で混合してコンベアベルト上に吐出し、大気圧下、常温で発泡させるスラブ発泡法によりポリウレタンフォームを形成した。実施例1～3はジチオカルバミン酸塩化合物を異ならせたもの、実施例4～5, 8～9はジチオカルバミン酸塩化合物の量を変化させたもの、実施例5～7はその後の加熱圧縮時における加熱温度を変化させるためのものである。また、比較例1～5は実施例におけるジチオカルバミン酸塩化合物1～3に代えて酸化防止剤1～5を用いたもの、比較例6はジチオカルバミン酸塩化合物と酸化防止剤の何れをも含まないものである。

40

【0024】

【表 1】

	実施例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ポリオール	100								
水	3.8								
アミン触媒	0.4	←	←	←	←	←	←	←	←
整泡剤	1.2								
錫触媒	0.15								
ジチオカルバミン酸塩化合物 1	0.5	0	0	0.25	0.5	←	←	0.1	2.0
ジチオカルバミン酸塩化合物 2	0	0.5	0	0	0	0	0	0	0
ジチオカルバミン酸塩化合物 3	0	0	0.5	0	0	0	0	0	0
ポリイソシアネート	48.7	←	←	←	←	←	←	←	←
イソシアネート インデックス	107								

10

20

【 0 0 2 5 】

【表 2】

比較例の配合表 (配合における数字は重量部)

	比較例					
	1	2	3	4	5	6
ポリオール	100	←	←	←	←	←
水	3.8					
アミン触媒	0.4					
整泡剤	1.2					
錫触媒	0.15					
酸化防止剤 1	0.5	0	0	0	0	0
酸化防止剤 2	0	0.5	0	0	0	0
酸化防止剤 3	0	0	0.5	0	0	0
酸化防止剤 4	0	0	0	0.5	0	0
酸化防止剤 5	0	0	0	0	0.5	0
ポリイソシアネート	48.7	←	←	←	←	←
イソシアネートインデックス	107					

10

20

【 0 0 2 6 】

30

なお、表中のポリオールは品名：サンニックス GP 3 0 5 0 F（ポリオキシアルキレンポリオール、OHV = 56、分子量 3000）、三洋化成工業株式会社製、アミン触媒は 33LV（トリエチレンジアミン 33% プロピレングリコール溶液）、中京油脂株式会社製、錫触媒は品名：MRH-110（ジブチルチンジラウレート）、城北化学工業株式会社製、整泡剤は品名：F650（シリコーン整泡剤）、信越化学工業株式会社製、ポリイソシアネートは品名：コロネート T-80（トルエンジイソシアネート）、日本ポリウレタン工業株式会社製、ジチオカルバミン酸塩化合物 1 は品名：ノクセラ-ZTC（ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛）、大内新興化学工業株式会社製、ジチオカルバミン酸塩化合物 2 は品名：ノクセラ-EZ（ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛）、大内新興化学工業株式会社製、ジチオカルバミン酸塩化合物 3 は品名：ノクセラ-ZP（N-ペンタメチレンジチオカルバミン酸亜鉛）、大内新興化学工業株式会社製、酸化防止剤 1 は品名：ノクセラ-M（2-メルカプトベンゾチアゾール）、大内新興化学工業株式会社製、酸化防止剤 2 は品名：ノクセラ-MSA-G（N-オキシジエチレンベンゾチアゾール-2-スルフェンアミド）、大内新興化学工業株式会社製、酸化防止剤 3 は品名：ノクラック MB（2-メルカプトベンゾイミダゾール）、大内新興化学工業株式会社製、酸化防止剤 4 は品名 JP-308E（トリス（2-エチルヘキシル）ホスファイト）、城北化学工業株式会社製、酸化防止剤 5 は品名 AO-503（チオエーテル系酸化防止剤）、旭電化工業株式会社製である。

40

【 0 0 2 7 】

このようにして得られたポリウレタンフォームのスラブ発泡品から、厚み 10 mm × 5

50

0 mm × 50 mm に裁断して試験片を形成した。この試験片に対して、Y I 値測定器 (COLOUR COMPUTER SM-4、スガ試験機製) で加熱圧縮前の Y I 値 (初期 Y I 値) を測定した。

【0028】

また、前記厚み 10 mm × 50 mm × 50 mm に裁断された試験片を、所定温度にした熱成形型を用いて 50% の厚み (5 mm) に所定時間加熱圧縮することにより塑性変形させ、型面形状に賦形されたポリウレタンフォーム成形品を得た。なお、熱成形型の型面形状は平板状である。加熱圧縮温度 (熱成形型の温度)、加熱縮時間は表 3 及び表 4 に示す通りである。また、このようにして得られたポリウレタンフォーム成形品に対して加熱圧縮後の Y I 値と、NOx ガスに 3 時間曝露させる NOx 3 時間曝露後の Y I 値とを測定した。NOx 3 時間曝露の方法は、まず、ポリウレタンフォーム成形品をデシケータにセットし、99.9% の二酸化窒素をシリンジで約 2 ml (ミリリットル) 採取し、デシケータ内に注入する。400 rpm、5 分間攪拌した後、二酸化窒素ガスを検知管 (ガステック製) で濃度測定すると、およそ 10 ppm になる。その状態で 3 時間放置した後にポリウレタンフォーム成形品を取り出して Y I 値を測定した。さらに、前記加熱圧縮前の Y I 値と加熱圧縮後の Y I 値との差及び前記加熱圧縮後の Y I 値と NOx 3 時間曝露後の Y I 値の差をそれぞれ求めた。Y I 値の測定結果及び差は表 3 及び 4 に示すとおりである。

【0029】

【表 3】

黄変試験結果

		実施例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
ジチオカルバミン酸塩化合物 1 (重量部)		0.5	0	0	0.25	0.5	←	←	0.1	2.0
ジチオカルバミン酸塩化合物 2 (重量部)		0	0.5	0	0	0	0	0	0	0
ジチオカルバミン酸塩化合物 3 (重量部)		0	0	0.5	0	0	0	0	0	0
加熱圧縮温度 (°C)		200	←	←	←	180	200	230	200	←
加熱圧縮時間 (分)		3	←	←	←	6	←	←	3	←
Y I	加熱圧縮前	-2.5	-2.51	-2.22	-1.57	-2.51	-2.51	-2.51	-2.5	-2.5
	加熱圧縮後	2.13	2.13	2.57	1.91	2.15	2.42	2.55	1.99	2.01
	加熱圧縮後 NOx 3 時間曝露後	32.4	30.5	32.3	35.51	31.5	33.5	35.7	41.2	19.5
	加熱圧縮前後の差	4.63	4.64	4.79	<u>3.48</u>	4.66	4.93	5.06	4.49	4.51
	加熱圧縮後と NOx 3 時間曝露後の差	30.27	28.37	29.73	33.6	29.35	31.08	33.15	39.21	17.49

【0030】

【表 4】

黄変試験結果

		比較例					
		1	2	3	4	5	6
酸化防止剤 1		0.5	0	0	0	0	0
酸化防止剤 2		0	0.5	0	0	0	0
酸化防止剤 3		0	0	0.5	0	0	0
酸化防止剤 4		0	0	0	0.5	0	0
酸化防止剤 5		0	0	0	0	0.5	0
加熱圧縮温度 (°C)		200	←	←	←	←	←
加熱圧縮時間 (分)		3	←	←	←	←	←
Y I	加熱圧縮前	-2.03	-1.996	-2.03	-2.36	-2.47	-2.44
	加熱圧縮後	19.27	4.31	2.49	0.93	2.6	2.78
	加熱圧縮後NO x 3時間曝露後	59.45	59.65	57.08	43.2	56.2	53.7
	加熱圧縮前後の 差	21.3	6.306	4.52	3.29	5.07	5.22
	加熱圧縮後とN O x 3時間曝露 後の差	40.18	55.34	54.59	42.27	53.6	50.92

10

20

30

【0031】

表3及び表4から明らかなように、ジチオカルバミン酸塩化合物を含む実施例1～9のポリウレタンフォーム成形品は、ジチオカルバミン酸塩化合物を含まない比較例1～6のポリウレタンフォーム成形品と比べて、加熱圧縮後のY I値とNOx 3時間曝露後のY I値の差が小さく、黄変が抑えられていることがわかる。このことから、ジチオカルバミン酸塩化合物を含む実施例1～9のポリウレタンフォーム成形品は、加熱圧縮による黄変に対する悪影響が少なく、加熱圧縮後の経時変化によっても黄変し難いものであることがわかる。したがって、加熱圧縮による塑性変形品からなる本発明のポリウレタンフォーム成形品は、加熱圧縮による黄変に対する悪影響が少なく、その後の経時変化によって黄変し

40

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭50-097694(JP,A)
特開2004-231949(JP,A)
特開2007-039632(JP,A)
特開2007-039634(JP,A)
特公昭41-001932(JP,B1)
特公昭50-004035(JP,B1)
特開昭56-135545(JP,A)
特開昭56-135546(JP,A)
特公昭46-038588(JP,B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 18/00 - 18/87
C08J 3/00 - 9/42
B29C 43/00 - 43/58
CA/REGISTRY(STN)