

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 12 月 4 日(04.12.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/192249 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/40 (2006.01) *B32B 27/00* (2006.01)
B05D 3/02 (2006.01) *B32B 27/32* (2006.01)
B05D 5/00 (2006.01) *B32B 27/36* (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01) *B65D 81/03* (2006.01)
B32B 5/18 (2006.01) *C08J 9/02* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/002643
- (22) 国際出願日: 2014 年 5 月 20 日(20.05.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-112708 2013 年 5 月 29 日(29.05.2013) JP
- (71) 出願人: 日本発條株式会社(NHK SPRING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2360004 神奈川県横浜市金沢区福浦 3 丁目 1 0 番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (71) 出願人: 前田 裕司(MAEDA, Yuji) [JP/JP]; 〒3994117 長野県駒ヶ根市赤穂 1 1 7 0 番地の 1

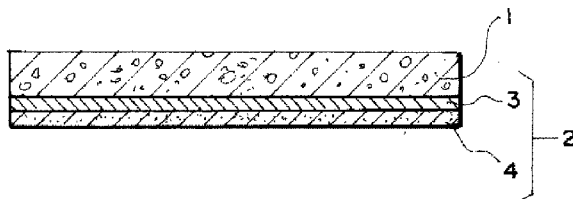
日本発條株式会社内 Nagano (JP). 世羅 範幸 (SERA, Noriyuki) [JP/JP]; 〒3994117 長野県駒ヶ根市赤穂 1 1 7 0 番地の 1 日本発條株式会社内 Nagano (JP). 河上 岳志 (KAWAKAMI, Takeshi) [JP/JP]; 〒3994117 長野県駒ヶ根市赤穂 1 1 7 0 番地の 1 日本発條株式会社内 Nagano (JP).

- (74) 代理人: 清水 定信 (SHIMIZU, Sadanobu); 〒1600022 東京都新宿区新宿 2 丁目 1 番 1 4 号 エレメンツ新宿 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: URETHANE FOAM SHEET, CUSHION MATERIAL, AND METHOD FOR PRODUCING URETHANE FOAM SHEET

(54) 発明の名称: 発泡ウレタンシート、クッション材および発泡ウレタンシートの製造方法



- 1 : 発泡体
2 : 基材
3 : フィルム (PET フィルム等)
4 : 粘着層

- 1 Foam
2 Substrate
3 Film (PET film etc.)
4 Adhesive layer

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a urethane foam sheet with a substrate. The urethane foam sheet is thin, has excellent flexibility and a fine uniform structure, is easy to handle, has high strength, and does not contract. This urethane foam sheet is characterized by comprising a foam obtained by applying a mixture of a urethane resin, an organic solvent, water and a fluorine-based surfactant to one side of a substrate, which is a film of any one of a polyethylene terephthalate film, a polypropylene film or a methylpentene polymer film, and then applying heat. The urethane foam sheet is further characterized in that the organic solvent is a mixed solution of toluene and methyl ethyl ketone, and the foam is constituted by microcells having a continuous ventilation structure.

(57) 要約: 本発明は、薄くて、柔軟性に富み、微細均一構造を有するとともに、取扱いが容易で、強度が高く、しかも収縮が生じない基材付きの発泡ウレタンシートを提供することを目的とする。本発明の発泡ウレタンシートは、ウレタン樹脂、有機溶剤、水およびフッ素系界面活性剤の混合物を、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリプロピレンフィルムまたはメチルペンテンポリマーフィルムのいずれか一種のフィルムである基材の片面に塗布し、加温することにより得られる発泡体を有し、前記有機溶剤がトルエンとメチルエチルケトンの混合溶液であり、前記発泡体が連続通気構造の微細セルで構成されることを特徴とする。



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

発泡ウレタンシート、クッション材および発泡ウレタンシートの製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、緩衝用パッキン、防水パッキン、防水シート、透湿性シート、吸水シートなどに有用な、厚さ0.01～0.15mmの極薄シート状の発泡ウレタンシート、クッション材および発泡ウレタンシートの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 現在本出願人は薄物緩衝用シートとして発泡ウレタンシートを市販しているが、その最低厚みは0.3mmである。一方、メカニカルフロス方式で生産されたウレタン発泡シートも市場に見られるが、このシートは塗布前の原料泡立てにより厚み制御が容易に行えるため、厚み0.2mmの製品が実用化されている。しかし、これより薄い製品は市販されておらず、現在の生産方式では厚み0.1mmが技術的な生産限界であると考えられている（例えば、特許文献1参照）。

[0003] これらウレタン発泡体は柔軟性・衝撃吸収性から液晶用の緩衝材として使用されており、近年の製品薄型化により更に薄いクッション材が求められている。これとは別に、薄物シートとして0.1mm厚み程度のシリコンシートがある。しかしながら、柔軟性、衝撃吸収性に劣るため、携帯電話の液晶用途には使用出来ない。シリコンシートは、加工時の低発塵性、機械的強度、滑り性から液晶テレビのクッション材として使用されているが、衝撃吸収性は要求を満足していないのが実状である。

[0004] また、柔軟な薄物シート材は、肉薄で樹脂特有の収縮性を持つために抜き型を用いた打抜き加工や両面テープを貼り合わせるラミネート加工などの後加工工程時に発泡シートが収縮してカールや寸法変化を生じ、取り扱いが難しくなる。そこで、このような課題を解決するものとして従来から発泡シー

トに可塑剤やフィラー、または架橋剤を多量に添加して収縮性を低減させた発泡ウレタンシートが提案されている。

[0005] ところが、発泡シートに可塑剤、フィラーや架橋剤を多量に添加させた場合、発泡シートからのブリードアウトが生じたり、発泡シートが硬くなったりして、発泡シートのクッション性が低下してしまうという不都合があった。また、前述のメカニカルフロス方式は塗布前の原料泡立てにより厚み制御が容易に行えるものの、原料を希釈していないため10～100 μm と薄い発泡ウレタンにすることができない。

[0006] また、0.1～3.0mmのウレタン発泡シートは、形状保持性などの取扱いを容易にするためや補強の目的で0.01～0.1mmの厚みのポリエチレンテレフタレートフィルム等が一体化されている。一般的にポリエチレンテレフタレートフィルム等の基材と発泡ウレタンシートとを一体化するには、基材の表面をマット調の凹凸面としたポリエチレンテレフタレートフィルムや濡れ性を上げるために静電力処理、コロナ処理、超音波処理または温熱処理等によって、反応固化させ、密着性を高め、ウレタン樹脂と接着させることが一般的である（例えば、特許文献2参照）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特許第4677134号公報

特許文献2：特許第3903244号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、従来のポリエチレンテレフタレートフィルムと発泡ウレタンシートとの一体化の方法では、乾燥中の剥離や塗工後のハジキにより適用することができなかった。そこで、3分後の水との接触角が55°以上のポリエステル系樹脂を、コーティング、転写、スプレー等の方法によってポリエチレンテレフタレートフィルムである基材に平滑に塗布し、乾燥させるこ

とによって、取扱いを容易化できるほか補強化でき、かつ収縮の生じないポリエチレンテレフタレートフィルム等のテープ基材一体化発泡ウレタンシートが得られることを確認した。

[0009] 本発明は、上述した諸事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、上記したように、薄くて（厚みが0.15mm以下）、柔軟性に富み、微細均一構造を有するとともに、取扱いが容易で、強度が高く、しかも収縮が生じない基材付きの発泡ウレタンシート、クッション材および発泡ウレタンシートの製造方法を提供することにある。

換言すれば、本発明が目的とするウレタンシートの特性は以下の通りである。

- (1) 厚みが0.15mm以下であること。
- (2) 厚み精度が高く（±10%以内）、表面の平坦性が高いこと。
- (3) 発泡体であり、シリコンシートよりも柔軟であること。
- (4) フォーム内での上下構造に大きな差が無く均一性の高い構造であること。
- (5) 表面に開孔が均一にあり、フォーム全体が微細な連続通気構造であること。
- (6) 衝撃吸収性を有すること。
- (7) 引張・引裂・層間強度が高く、打抜き・テープ粘りなどの加工に支障がないこと。
- (8) 耐磨耗性があり、発塵性が低いこと。
- (9) 長期耐久性に優れること。
- (10) 基材と一体化して長さ方向の収縮率が小さいこと。
- (11) （可能であれば）人工皮革のような耐候性を有すること。

課題を解決するための手段

[0010] 前記目的達成のために、本発明の請求項1にかかる発泡ウレタンシートは、ウレタン樹脂、有機溶剤、水およびフッ素系界面活性剤の混合物をポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリプロピレンフィルムまたはメチルペン

テンポリマーフィルムのいずれか一種のフィルムであって、片面に粘着剤を有する基材に塗布、加温することにより得られる発泡体を前記基材上に有する発泡ウレタンシートであって、前記有機溶剤がトルエンとメチルエチルケトンの混合溶液であり、前記発泡体が連続通気構造の微細セルで構成されることを特徴とする。

[0011] この構成により、発泡ウレタンシートはポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、メチルペンテンポリマーといった有機合成高分子物質のフィルムに塗工、一体化されたシートであるため、収縮性が低下し、寸法安定性に優れた発泡ウレタンシートとなる。

[0012] また、本発明の請求項2にかかる発泡ウレタンシートは、前記発泡体および前記基材を含む厚みが0.01～0.15mmであることを特徴とする。この構成により、シリコンシートに比べて柔軟性を持ち、衝撃吸収性に対する要求を満たすことが可能になり、液晶テレビのクッション材として満足な性能を有するものとなる。

[0013] また、本発明の請求項3にかかる発泡ウレタンシートは、片面に粘着層を有する前記基材のもう一方の片面に、発泡体と接着する表面処理が施され、この表面処理剤は、3分後の水との接触角が55°以上の飽和ポリエステル系表面処理剤であることを特徴とする。この構成により、適度の50%圧縮硬さと伸びを有し、さらに優れた引張り強さを有する発泡ウレタンシートになる。

[0014] 上記のフッ素系界面活性剤としては、パーフルオロアルキレンエチレンオキシド付加物、例えばAGCセイケミカル株式会社製の商品名サーフロンS-420、DIC株式会社の商品名メガファックF-444や、パーフルオロアルケニルポリエチレンオキシド付加物、例えば、株式会社ネオス製のフタージェント250、FTX-218が挙げられる。上記のフッ素系界面活性剤を添加することによって、水と溶剤との混合分散性（乳化）が安定し、整泡効果が得られるという利点がある。

[0015] また、架橋剤および界面活性剤の添加量を変えることによって水と溶剤と

の混合分散性（乳化）の安定が得られるという利点を得られる。

[0016] また、本発明の請求項 5 にかかるクッション材は、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の発泡ウレタンシートからなることを特徴とする。この構成により、クッション材は 50% 圧縮力が低く、柔軟で復元性に優れたものとなる。

[0017] また、本発明の請求項 6 にかかるクッション材は、水との接触角が 90° 以上で疎水性であることを特徴とする。この構成により、撥水性が高く、吸水率および水膨潤性が低くなる。従って、緩衝用パッキンとしてハードディスク基板、シリコンウエハ、液晶ディスプレイ用のガラス基板などを研磨する際の研磨保持用パッドや、防水パッキン、防水シートなどに好適なシートとなる。

[0018] また、本発明の請求項 7 にかかるクッション材は、水との接触角が 90° 未満で吸水性であることを特徴とする。この構成により、クッション材を構成する発泡ウレタンシートが連続通気構造の微細セルで構成されていることと併せて、透湿性や通水性に優れているため、透湿性シート、吸水シート等に好適なシートとなる。

[0019] また、本発明の請求項 8 にかかる発泡ウレタンシートの製造方法は、ポリオール、ポリイソシアネート、発泡剤、フッ素系界面活性剤、触媒、トルエンとメチルエチルケトンを含む有機溶剤および必要に応じて架橋剤、着色剤、難燃剤、紫外線吸収剤、耐久性改良剤から選択される添加剤、等の配合物を混合攪拌して得られた反応原料を、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリプロピレンフィルム、メチルペンテンフィルムのいずれか一種のフィルムであって片面に粘着層を有する基材のもう一方の片面に均一に塗布した後、2 段階加熱発泡して連続気泡構造の微細セルからなる発泡体を形成することを特徴とする。

[0020] 前記いずれの製造方法にあっても、発泡ウレタンについては、配合した混合原料の分散安定性が高いので製造時間を長くでき、従って製造コストの低減が可能となり、平面平坦性、セル均一性、衝撃吸収性、機械的強度、耐摩

耗性に優れた発泡ウレタンシートを、容易に製造することができる。

[0021] また、製造時に、前記ウレタン発泡原料がフィルム状基材上で反応して硬化する際に、同時に接着も行われるので、その接着強度は発泡ウレタンシートを接着剤によって基材に貼り付けたものに比べて強くなるだけでなく、別の工程を使用して接着する手間や設備を省くことができ、経済的である。

[0022] また、本発明の発泡ウレタンシートに用いる基材としては、各種のプラスチックフィルムが考えられるが、強度、耐熱性、寸法安定性などの点から、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリプロピレンフィルムまたはメチルペンテンポリマーフィルムが特に好ましい。

[0023] さらに、本発明の請求項 9 にかかる発泡ウレタンシートの製造方法は、前記フッ素系界面活性剤がパーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物またはパーフルオロアルケニルポリエチレンオキシド付加物であることを特徴とする。

パーフルオロアルキレンエチレンオキシド付加物としては、例えば A G C セイケミカル株式会社製の商品名サーフロン S-420、D I C 株式会社の商品名メガファック F-444、パーフルオロアルケニルポリエチレンオキシド付加物としては、例えば、株式会社ネオス製のフタージェント 250、F T X-218 が挙げられる。上記のフッ素系界面活性剤を添加することによって、水と溶剤との混合分散性（乳化）が安定し、整泡効果が得られるという利点がある。

発明の効果

[0024] 本発明によれば、肉厚が厚み 0.15 mm 以下であるにも拘わらず、柔軟性に富み、微細均一構造を有して衝撃吸収性が高く、しかも収縮性を抑えた基材付き発泡ウレタンシートを提供できる。

[0025] 以上、本発明について簡潔に説明した。更に、以下に本発明を実施するための最良の形態を添付の図面を参照して、詳細に説明する。

図面の簡単な説明

[0026] [図1]本発明にかかる発泡ウレタンシートの製造方法を示す断面説明図である

。

発明を実施するための形態

[0027] 以下、本発明の実施形態に係る発泡ウレタンシートを、図面を参照して説明する。

まず、基材2を用意する。該基材2は、ポリエチレンテレフタレート（以下、PETと略す）フィルム、ポリプロピレン（以下、PPと略す）フィルム、4-メチルペンテン-1を重合したメチルペンテンポリマー（以下、TPXと略す）フィルムのうちいずれかのフィルム3の片面に粘着層4を有する。フィルム3としては、例えば、リンテック株式会社製PET100GSを用いる。

次に、熱可塑性ポリウレタン溶液（DIC株式会社製ゾルテックスPX-550）100部に対し、架橋剤としてイソシアネートプレポリマー（DIC株式会社製CL-15）2部、触媒として有機錫触媒（DIC株式会社製T・81E）2部、界面活性剤（AGCセイミケミカル株式会社製サーフロンS-420）1部を混合して均一分散した後、これを前記粘着層4を有する基材2の他面にスキージ等を用いて塗工し、70℃×5min間、その後120℃×20min（10～30min）間反応させ、前記基材2上に発泡体1を一体化した発泡ウレタンシートを得る。

[0028] 界面活性剤の添加量は0.68部以上で、より好ましい範囲は0.68～4部である。

フッ素系界面活性剤はパーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物（AGCセイミケミカル株式会社製サーフロンS-420）、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物（DIC株式会社製メガファックF-444）、パーフルオロアルケニルポリエチレンオキシド付加物（株式会社ネオス製フタージェント250、FTX-218）が好ましい。

上記界面活性剤を添加することによって、水と溶剤の混合分散性（乳化）が安定化し、整泡効果が得られる。

また、架橋剤および界面活性剤の添加量を変えることで接触角を調整する

ことができ、親水性から疎水性の発泡フィルムを作ることができる。

[0029] なお、図1中で基材2を構成するフィルム3としては、前記PETフィルム、PPフィルム、4-メチルペンテン-1を重合したTPXフィルムのほか、紙とポリプロピレンラミネートフィルムなども使用できる。フィルム3の片面には発泡体（熱可塑性ポリウレタン樹脂又は熱硬化性ポリウレタン樹脂）1が設けられている。なお、前記粘着層4にはセパレータ（図示しない）が剥離可能に貼り付けられる。この発泡ウレタンシートを使用する際は、粘着層4に貼り合わせられたセパレータ（図示しない）を剥離してから固定板などに貼り付ける。

[0030] 前記発泡ウレタンシートは、請求項1に記載の特徴を有するものであれば、ジイソシアネートとポリオールとの重付加で作られるポリウレタンである限り熱可塑性、熱硬化性のどちらの樹脂であってもよい。ただし、フッ素系界面活性剤を用いると、得られる発泡ウレタンシートの原料の安定性、表面平坦性、セル均一性、低通気性、防水性／吸水性、層間剥離力の点から特に好ましい。

[0031] 前記発泡ウレタンシートは、ポリオール、ポリイソシアネート、発泡剤、フッ素系界面活性剤、必要に応じて触媒および架橋剤、着色剤、樹脂改質剤、難燃剤、紫外線吸収剤、耐久性改良材から選択される添加剤、等の配合物を混合攪拌して得られた配合原料を、剥離処理を施した工程紙の剥離面に均一に塗布した後、60～70℃のオーブン中で加熱してメチルエチルケトン（MEK）、トルエン等の有機溶剤を蒸発させ、次いで90～120℃のオーブン中で加熱し、水を蒸発させるという2段階加熱法により、厚さ0.01～0.1mmの極めて薄い発泡ウレタンシートを作製することに実用的に初めて成功した。

[0032] ポリウレタン樹脂の原料のポリオールおよびポリイソシアネートとしては、従来からポリウレタン樹脂の合成原料として使用されてきたものであれば、如何なるものでも何らの制限なく使用できる。例えば、ポリエーテル系ウレタン（DIC株式会社製ゾルテックスPX-550、大日精化工業株式会

社製H I - M U R E N A T Xシリーズ) が挙げられる。

また、ポリウレタン樹脂の希釈用有機溶剤としては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、イソプロピルアルコール、*t*-ブチルアルコール等のアルコール系溶剤、およびこれらの混合溶剤などが使用できるが、トルエンとメチルエチルケトンとの混合液が原料混合物溶液の貯蔵安定性の点から特に好ましい希釈用溶剤である。

[0033] 前記発泡剤として、水、プロパン、ブタン等を発生するアクリロニトリル骨格を持つマイクロカプセルがあげられる。また、水の替わりに、70° 乾燥後に炭酸ガスや窒素ガスを用いて加圧ガス発泡を行っても良い。

[0034] また、特に好ましい界面活性剤として、先に発泡ウレタンシートの製造方法において記述した通りであり、フッ素系界面活性剤が用いられる。これにより水と溶剤との混合分散性（乳化）が安定し、好ましい整泡効果が得られる。

さらに、触媒、架橋剤および界面活性剤の添加量を変えることにより水との接触角を調整することができることも製造方法において記述した通りである。

[0035] 次に、本発明を実施例および比較例により詳細に説明する。以下において、「部」および「%」は重量基準の単位とする。

この実施例および比較例による発泡ウレタンシートの作製は、先ず、ポリオール、ポリイソシアネート、MEKおよびトルエンからなる希釈溶剤、水、フッ素系界面活性剤、必要に応じて触媒および架橋剤からなる配合物を混合する。

[0036] 次に、この配合物の混合攪拌によって得られた反応原料を、塗布バーを用いて剥離処理を施したPETフィルム等の工程紙の剥離面に均一に塗布する。そして、工程紙に塗布した反応原料を60～70℃のオーブン中で加熱し希釈溶剤を蒸発させ、次いで90～120℃のオーブン中で水を蒸発させながら発泡硬化させることによって、連続気泡構造の微細セルからなる発泡ウ

レタンシートを得ることができる。そして、この発泡ウレタンシートの実施例および比較例を挙げ、その各発泡ウレタンシートの諸特性を、以下に示す。この諸特性の評価方法は、後述する。

実施例 1

[0037] ポリウレタン樹脂溶液（D I C株式会社製ゾルテックス P X 5 5 0）1 0 0部と希釈溶剤（トルエン／2－ブタノン＝2／1で配合）5 0部、発泡剤（水／2－ブタノン＝9／1）8 0部、界面活性剤としてパーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物（A G Cセイミケミカル株式会社製サーフロン S－4 2 0）1部を良く攪拌しながら2 5℃に調整した。調整した液を更に攪拌・脱泡機にて5分間攪拌後、0. 0 2 5 mm厚みの片面に3分後の接触角5 5° ポリエステルコーティングを施し、もう一方の片面に粘着層を有するP E Tフィルムに均一に塗布することによって、厚み0. 1 mmで密度5 0 0 k g／m³のポリウレタン発泡ウレタンシート材を得た。この発泡ウレタンシート材の収縮率は0％であった。

実施例 2

[0038] ポリウレタン樹脂溶液（D I C株式会社製ゾルテックス P X 5 5 0）1 0 0部と希釈溶剤（トルエン／2－ブタノン＝2／1で配合）5 0部、発泡剤（水／2－ブタノン＝9／1）8 0部、界面活性剤としてパーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物（A G Cセイミケミカル株式会社製サーフロン S－4 2 0）1部、架橋剤および触媒（架橋剤；ヘキサメチレンジイソシアネートプレポリマー、ヘキサメチレンジイソシアネート、触媒溶液；1％未満含有有機錫触媒（ジブチルチンジラウレート）酢酸エチル／2－ブタノン溶液）をそれぞれ各1部添加し、良く攪拌しながら2 5℃に調整した。調整した液を更に攪拌・脱泡機にて5分間攪拌後、0. 0 2 5 mm厚みの片面に3分後の接触角7 5° でポリエステルコーティングを施し、もう一方の片面に粘着層を有するP E Tフィルム基材に均一に塗布することによって、厚み0. 1 mmで密度が5 1 0 k g／m³のポリウレタン発泡ウレタンシート材を得た。この発泡ウレタンシート材の収縮率は0％であった。

実施例 3

[0039] ポリウレタン樹脂溶液（D I C株式会社製ゾルテックスP X 5 5 0）1 0 0部と希釈溶剤（トルエン／2－ブタノン＝2／1で配合）5 0部、発泡材（水／2－ブタノン＝9／1）を5 0部、界面活性剤としてパーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物（A G Cセイミケミカル株式会社製サーフロンS－4 2 0）1部を良く攪拌しながら2 5℃に調整した。調整した液を更に攪拌・脱泡機にて5分間攪拌後、0. 0 2 5 mm厚みの片面に3分後の接触角5 7° ポリエステルコーティングを施し、もう一方の片面に粘着層を有するP E Tフィルム基材に均一に塗布することによって、厚み0. 0 1 mmで密度6 8 0 k g／m³のポリウレタン発泡ウレタンシート材を得た。この発泡ウレタンシートの収縮率は0％であった。

実施例 4

[0040] ポリウレタン樹脂溶液（D I C株式会社製ゾルテックスP X 5 5 0）1 0 0部と希釈溶剤（トルエン／2－ブタノン＝2／1で配合）5 0部、発泡材（水／2－ブタノン＝9／1）を8 0部、界面活性剤としてパーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物（A G Cセイミケミカル株式会社製サーフロンS－4 2 0）1部、架橋剤および触媒（架橋剤；ヘキサメチレンジイソシアネート、触媒溶液；1％未満含有有機錫触媒（ジブチルチンジラウレート）酢酸エチル／2－ブタノン溶液）をそれぞれ各1部添加し、良く攪拌しながら2 5℃に調整した。調整した液を更に攪拌・脱泡機にて5分間攪拌後、0. 0 2 5 mm厚みの片面に3分後の接触角6 0° ポリエステルコーティングを施し、もう一方の片面に粘着層を有するP E Tフィルム基材に均一に塗布することによって、厚み0. 0 4 mmで密度5 7 0 k g／m³のポリウレタン発泡ウレタンシート材を得た。この発泡ウレタンシートの収縮率は0％であった。

実施例 5

[0041] ポリウレタン樹脂溶液（D I C株式会社製ゾルテックスP X 5 5 0）1 0 0部と希釈溶剤（トルエン／2－ブタノン＝2／1で配合）5 0部、発泡材

(水／２－ブタノン＝９／１)を８０部、界面活性剤としてパーフルオロアルケニルポリエチレンオキシド付加物（株式会社ネオス製フタージェント２５１）１部、架橋剤および触媒（架橋剤；ヘキサメチレンジイソシアネート、触媒溶液；１％未満含有有機錫触媒（ジブチルチンジラウレート）酢酸エチル／２－ブタノン溶液）をそれぞれ各１部添加し、良く攪拌しながら２５℃に調整した。調整した液を更に攪拌・脱泡機にて５分間攪拌後、０．０２５ｍｍ厚みの片面に３分後の接触角６０° ポリエステルコーティングを施し、もう一方の片面に粘着層を有するＰＥＴフィルム基材に均一に塗布することによって、厚み０．１ｍｍで密度５０７ｋｇ／ｍ^３のポリウレタン発泡ウレタンシート材を得た。この発泡ウレタンシートの収縮率は０％であった。

この実施例１乃至実施例５の発泡ウレタンシートの諸特性は、表１の通りである。

[0042] [表１]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
ウレタン原料	PX550	100	100	100	100	100
希釈溶剤	TOL/MEK=2/1	50	50	50	50	50
発泡剤	水/MEK=9/1	80	80	50	80	80
架橋剤/触媒	CL-15/T-81E	0	1/1	0	1/1	1/1
可塑剤	ジブチルチンジラウレート ジブチルチンジラウレート	0	0	0	0	0
界面活性剤A	S-420	1	1	1	1	0
界面活性剤B	251			0	0	1
収縮率	%	0	0	0	0	0
PETフィルム表面処理	コーティング剤	ポリエステル	ポリエステル	ポリエステル	ポリエステル	ポリエステル
	接触角 (°)	55	75	57	60	55
ブリードアウト	有無	無	無	無	無	無
厚み	mm	0.1	0.1	0.01	0.04	0.1
密度	kg/m ³	500	510	680	570	507
50%圧縮硬さ	MPa	0.2	0.3	0.6	0.5	0.25
引張強さ	MPa	31	31	46	33	31
伸び	%	110	110	110	110	105

乾式ウレタン原料；ポリエーテル系ウレタン

架橋剤；ヘキサメチレンジイソシアネートプレポリマー、ヘキサメチレンジイソシアネート

触媒溶液；1%未満含有有機錫触媒（ジブチルチンジラウレート）酢酸エチル／2-ブタノン溶液

界面活性剤A；パーフルオロアルキルエチレンオキサイド共重合体（AGCセイミケミカル株式会社製サーフロンS-420）

界面活性剤B；パーフルオロアルケニルポリエチレンオキシド付加物（株式会社ネオス製フタージェント251）

可塑剤；ジアルキレングリコールジベンゾエート（DIC株式会社製PB-3A）

コーティング剤；シリコーン；シリコーン系離型コーティング、ポリエステル；飽和ポリエステル系コーティング

次に比較例を示す。

比較例 1

- [0043] ポリウレタン樹脂溶液（DIC株式会社製ゾルテックスPX550）100部と希釈溶剤（トルエン／2-ブタノン＝2／1で配合）50部、発泡剤（水／2-ブタノン＝9／1）80部、界面活性剤としてパーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物（AGCセイミケミカル株式会社製サーフロンS-420）1部を良く攪拌しながら25℃に調整した。調整した液を更に攪拌・脱泡機にて5分間攪拌後、0.025mm厚みのPETフィルムの片面にシリコーン系離型処理を施した基材に均一に塗布することによって、厚み0.1mmで密度500kg/m³のポリウレタン発泡ウレタンシート材を得た。この発泡ウレタンシート材の収縮率は5%であり、後加工性の悪い発泡ウレタンシートが得られた。

比較例 2

- [0044] ポリウレタン樹脂溶液（DIC株式会社製ゾルテックスPX550）100部と希釈溶剤（トルエン／2-ブタノン＝2／1）50部、発泡剤（水／

2-ブタノン=9/1) 80部、界面活性剤としてパーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物 (AGCセイミケミカル株式会社製サーフロンS-420) 1部、架橋剤および触媒 (架橋剤; ヘキサメチレンジイソシアネートプレポリマー、ヘキサメチレンジイソシアネート、触媒溶液; 1%未満含有有機錫触媒 (ジブチルチンジラウレート) 酢酸エチル/2-ブタノン溶液) をそれぞれ各7部添加し、良く攪拌しながら25℃に調整した。調整した液を更に攪拌・脱泡機にて5分間攪拌後、0.025mm厚みのPETフィルムの片面にシリコン系離型処理を施した基材に均一に塗布することによって、厚み0.1mmで密度が580kg/m³のポリウレタン発泡ウレタンシート材を得た。この発泡ウレタンシート材の収縮率は1.5%であったが、発泡ウレタンシートの50%圧縮硬さが硬い発泡ウレタンシートが得られた。

比較例3

[0045] ポリウレタン樹脂溶液 (DIC株式会社製ゾルテックスPX550) 100部と希釈溶剤 (トルエン/2-ブタノン=2/1) 50部、発泡剤 (水/2-ブタノン=9/1) 80部、界面活性剤としてパーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物 (AGCセイミケミカル株式会社製サーフロンS-420) 1部、可塑剤 (ジアルキレングリコールジベンゾエート (DIC株式会社製PB-3A)) 10部を配合し、良く攪拌しながら25℃に調整した。調整した液を更に攪拌・脱泡機にて5分間攪拌後、0.025mm厚みのPETフィルムの片面にシリコン系離型処理を施した基材に均一に塗布することによって、厚み0.1mmで密度720kg/m³のポリウレタン発泡ウレタンシート材を得た。この発泡ウレタンシートの収縮率は2.0%であったが、密度の高い発泡ウレタンシートが得られた。

比較例4

[0046] ポリウレタン樹脂溶液 (DIC株式会社製ゾルテックスPX550) 100部と希釈溶剤 (トルエン/2-ブタノン=2/1) 50部、発泡剤 (水/2-ブタノン=9/1) 80部、界面活性剤としてパーフルオロアルキルエ

チレンオキシド付加物（AGCセイミケミカル株式会社製サーフロンS-420）1部を良く攪拌しながら25℃に調整した。調整した液を更に攪拌・脱泡機にて5分間攪拌後、0.025mm厚みのPETフィルムの片面に3分後の接触角50°ポリエステルコーティングを施し、もう一方の片面に粘着層を有するPETフィルム基材に均一に塗布すると不均一で斑な発泡ウレタンシートが得られた。

比較例5

[0047] ポリウレタン樹脂溶液（DIC株式会社製ゾルテックスPX550）100部と希釈溶剤（トルエン／2-ブタノン＝2／1）50部、発泡剤（水／2-ブタノン＝9／1）80部、界面活性剤としてパーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物（AGCセイミケミカル株式会社製サーフロンS-420）1部、架橋剤および触媒（架橋剤；ヘキサメチレンジイソシアネートプレポリマー、ヘキサメチレンジイソシアネート。触媒溶液；1%未満含有有機錫触媒（ジブチルチンジラウレート）酢酸エチル／2-ブタノン溶液）をそれぞれ各2部添加し、良く攪拌しながら25℃に調整した。調整した液を更に攪拌・脱泡機にて5分間攪拌後、0.025mm厚みのPETフィルムの片面に3分後の接触角25°ポリエステルコーティングを施し、もう一方の片面に粘着層を有するPETフィルム基材に均一に塗布すると不均一で斑な発泡ウレタンシートが得られた。

上記比較例1乃至5の発泡ウレタンシートの諸特性は、表2の通りである。

。

[0048]

[表2]

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
ウレタン原料	PX550	100	100	100	100	100
希釈溶剤	TOL/MEK=2/1	50	50	50	50	50
発泡剤	水/MEK=9/1	80	80	80	80	80
架橋剤/触媒	CL-15/T-81E	0	7/7	0	0	2/2
可塑剤	ジアルキレングリコール ジベンゾエート	0	0	10	0	0
界面活性剤A	S-420	1	1	0	1	1
収縮率	%	5	1.5	2	—	—
PETフィルム 表面処理	コーティング剤	シリコーン	シリコーン	シリコーン	ポリエステル	ポリエステル
	接触角 (°)	110	110	90	50	25
ブリードアウト	有無	無	無	無	—	—
厚み	mm	0.1	0.1	0.1	斑	斑
密度	kg/m ³	500	580	720	—	—
50%圧縮硬さ	MPa	0.2	0.7	0.46	—	—
引張強さ	MPa	31	31	31	—	—
伸び	%	110	110	110	—	—

乾式ウレタン原料；ポリエーテル系ウレタン（D I C株式会社製ゾルテックスPX-550）

架橋剤；ヘキサメチレンジイソシアネートプレポリマー、ヘキサメチレンジイソシアネート

触媒溶液；1%未満含有有機錫触媒（ジブチルチンジラウレート）酢酸エチル／2-ブタノン溶液

界面活性剤A；パーフルオロアルキルエチレンオキサイド共重合体（AGCセイメケミカル株式会社製サーフロンS-420）

可塑剤；ジアルキレングリコールジベンゾエート（D I C株式会社製PB-3A）

コーティング剤；シリコーン；シリコーン系離型コーティング、ポリエステル；飽和ポリエステル系コーティング

[0049] なお、前記諸特性の評価項目（試験項目）の値は、次のようにして測定したものである。

密度；軟質ポリウレタンフォームの物性試験：J I S K 6 4 0 0 に準ずる。

接触角；発泡体スキン面状に水を15 μ L 滴下した後、3分後の接触角を接触角計で測定した値である。接触角計としては、協和接触角計（C A - A 協和科学社製）を使用した。

引張り強さ・伸び；軟質ポリウレタンフォームの物性試験：J I S K 6 4 0 0 に準ずる。引張強度は200 mm/min で測定した。

50%圧縮硬さ；30×30 mmのサンプルを2枚積層し、1 mm/min の速度で50%圧縮したときの圧縮応力値。測定器は株式会社島津製作所製 a u t o g r a p h A G - X を使用した。単位；M P a 。

収縮率；100×100のサンプルを打ち抜き、離型P E T フィルムから剥がし、横方向（T D = T r a v e r s e D i r e c t i o n ）と縦方向（M D = M a c h i n e D i r e c t i o n ）の収縮率を測定し、それらの平均値を記載した。

ブリードアウト；添加剤の表面移行を発泡ウレタンシートを接触させて目視で確認する。

産業上の利用可能性

[0050] 本発明は、薄くて柔軟性に富み、微細均一構造を有する基材付き発泡ウレタンシートを提供実施できるという効果を有し、緩衝用パッキン、防水パッキン、防水シート、透湿性シート、吸水シートなどに有用な、収縮率が0、厚さが0.01～0.15 mmの極薄シート状発泡ウレタンシートおよびその製造方法等に有用である。

符号の説明

- [0051]
- 1 発泡体
 - 2 基材
 - 3 フィルム（P E T フィルム等）
 - 4 粘着層

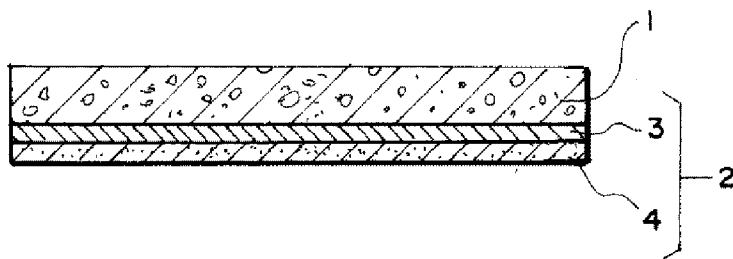
請求の範囲

- [請求項1] ウレタン樹脂、有機溶剤、水およびフッ素系界面活性剤の混合物をポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリプロピレンフィルムまたはメチルペンテンポリマーフィルムのいずれか一種のフィルムであって、片面に粘着剤を有する基材に塗布、加温することにより得られる発泡体を前記基材上に有する発泡ウレタンシートであって、前記有機溶剤がトルエンとメチルエチルケトンの混合溶液であり、前記発泡体が連続通気構造の微細セルで構成されることを特徴とする発泡ウレタンシート。
- [請求項2] 前記混合物および前記基材を含む厚みが0.01～0.15mmであることを特徴とする請求項1記載の発泡ウレタンシート。
- [請求項3] 片面に粘着層を有する前記基材のもう一方の片面には、発泡ウレタンシートと接着する表面処理が施され、この表面処理剤は、3分後の水との接触角が 55° 以上の飽和ポリエステル系表面処理剤であることを特徴とする請求項1または2記載の発泡ウレタンシート。
- [請求項4] 前記フッ素系界面活性剤はパーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物またはパーフルオロアルケニルポリエチレンオキシド付加物であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の発泡ウレタンシート。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか1項に記載の発泡ウレタンシートからなることを特徴とするクッション材。
- [請求項6] 水との接触角が 90° 以上で疎水性であることを特徴とする請求項5記載のクッション材。
- [請求項7] 水との接触角が 90° 未満で吸水性であることを特徴とする請求項5記載のクッション材。
- [請求項8] ポリオール、ポリイソシアネート、発泡剤、フッ素系界面活性剤、触媒、トルエンとメチルエチルケトンを含む有機溶剤および必要に応じて架橋剤、着色剤、難燃剤、紫外線吸収剤、耐久性改良剤から選択

される添加剤、等の配合物を混合攪拌して得られた反応原料を、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリプロピレンフィルム、メチルペンテンフィルムのいずれか一種のフィルムであって、片面に粘着層を有する基材のもう一方の片面に均一に塗布した後、２段階加熱発泡して連続気泡構造の微細セルからなる発泡体を形成することを特徴とする発泡ウレタンシートの製造方法。

[請求項9] 前記フッ素系界面活性剤はパーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物またはパーフルオロアルケニルポリエチレンオキシド付加物であることを特徴とする請求項８に記載の発泡ウレタンシートの製造方法。

[図1]



1 : 発泡体

2 : 基材

3 : フィルム (PETフィルム等)

4 : 粘着層

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/002643

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B27/40(2006.01)i, B05D3/02(2006.01)i, B05D5/00(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, B32B5/18(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, B32B27/32(2006.01)i, B32B27/36(2006.01)i, B65D81/03(2006.01)i, C08J9/02(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B1/00-43/00, B05D1/00-7/26, B65D81/00-81/38, C08J9/00-9/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2011-213942 A (NHK Spring Co., Ltd.), 27 October 2011 (27.10.2011), claims; paragraphs [0021] to [0027]; examples; drawings (Family: none)	1-2, 4-9 3
A	JP 2012-11516 A (NHK Spring Co., Ltd.), 19 January 2012 (19.01.2012), claims; examples; drawings (Family: none)	1-9
A	JP 2012-223856 A (NHK Spring Co., Ltd.), 15 November 2012 (15.11.2012), claims; examples; drawings (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 August, 2014 (15.08.14)

Date of mailing of the international search report
26 August, 2014 (26.08.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/002643

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-94929 A (NHK Spring Co., Ltd.), 20 May 2013 (20.05.2013), claims; examples; drawings (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B32B27/40(2006.01)i, B05D3/02(2006.01)i, B05D5/00(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i,
B32B5/18(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, B32B27/32(2006.01)i, B32B27/36(2006.01)i,
B65D81/03(2006.01)i, C08J9/02(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B32B1/00-43/00, B05D1/00-7/26, B65D81/00-81/38, C08J9/00-9/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2011-213942 A（日本発條株式会社） 2011.10.27, 特許請求の範囲, [0021]-[0027], 実施例, 図面 （ファミリーなし）	1-2, 4-9 3
A	JP 2012-11516 A（日本発條株式会社） 2012.01.19, 特許請求の範囲, 実施例, 図面 （ファミリーなし）	1-9

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 5 . 0 8 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 6 . 0 8 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

山 本 昌 広

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4

4 S

9 2 8 0

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2012-223856 A (日本発條株式会社) 2012.11.15, 特許請求の範囲, 実施例, 図面 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2013-94929 A (日本発條株式会社) 2013.05.20, 特許請求の範囲, 実施例, 図面 (ファミリーなし)	1-9