

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4904703号
(P4904703)

(45) 発行日 平成24年3月28日(2012.3.28)

(24) 登録日 平成24年1月20日(2012.1.20)

(51) Int.Cl.	F 1
C08L 75/04	(2006.01) C08L 75/04
C08K 3/36	(2006.01) C08K 3/36
C08G 18/10	(2006.01) C08G 18/10
C08G 18/65	(2006.01) C08G 18/65 D
C08J 5/18	(2006.01) C08J 5/18 C F F

請求項の数 4 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2005-77022 (P2005-77022)
(22) 出願日	平成17年3月17日 (2005.3.17)
(65) 公開番号	特開2005-307182 (P2005-307182A)
(43) 公開日	平成17年11月4日 (2005.11.4)
審査請求日	平成20年3月4日 (2008.3.4)
(31) 優先権主張番号	特願2004-86679 (P2004-86679)
(32) 優先日	平成16年3月24日 (2004.3.24)
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)

(73) 特許権者	000002886 D I C 株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(74) 代理人	100124970 弁理士 河野 通洋
(72) 発明者	今中 正能 大阪府和泉市寺門町2丁目4-4
審査官	久保田 英樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】耐熱性ポリウレタンフィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1, 4 - ブタンジオールを含有するポリオール (a) と、分子内に水酸基を 2 個以上有し数平均分子量が 140 ~ 4000 の範囲のポリオール (b) と、脂環式ジイソシアネート及び / 又は芳香族ジイソシアネート (c) から得られるポリウレタン樹脂 (A) の少なくとも一種と、湿式法シリカ (B) と、紫外線吸収剤 (C) と、分子内にイソシアネート基を 3 個以上有するポリイソシアネート (D) を必須の構成成分としてなり、前記ポリウレタン樹脂 (A) 固形分中のジイソシアネート構成単位の含有率が 10 ~ 40 質量 % の範囲であり、前記ポリイソシアネート (D) が、イソホロンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、及びテトラメチルキシリレンジイソシアネートからなる群より選ばれる少なくとも一つのジイソシアネートより得られるトリメチロールプロパンアダクトであって、前記ポリイソシアネート (D) の含有量がポリウレタン樹脂 (A) の固形分 100 部に対して、5 ~ 30 部の範囲であるポリウレタン樹脂組成物を用いてなることを特徴とする耐熱性ポリウレタンフィルム。

【請求項 2】

前記湿式法シリカ (B) の含有量が、ポリウレタン樹脂 (A) の固形分 100 部に対して、5 ~ 30 部の範囲である請求項 1 記載の耐熱性ポリウレタンフィルム。

【請求項 3】

前記紫外線吸収剤 (C) の含有量が、ポリウレタン樹脂 (A) の固形分 100 部に対して 20

、0.1～7部の範囲である請求項1又は2記載の耐熱性ポリウレタンフィルム。

【請求項4】

前記ポリイソシアネート(D)が、キシリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクトである請求項1～3の何れか一項記載の耐熱性ポリウレタンフィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐熱性ポリウレタンフィルムに関する。更に詳しくは、特定のポリウレタン樹脂組成物を用いてなるフィルムであって、例えば、該フィルムをホットメルト層と多層化する際に、ホットメルト層が溶融し得る温度条件下でも、該フィルムは溶融又は熱劣化せずに優れた耐熱性を堅持し、且つ優れた耐候性、耐水性、及び耐薬品性をも発揮する新規な耐熱性ポリウレタンフィルムに関する。10

【背景技術】

【0002】

従来、ポリウレタン樹脂は、機械強度、弾性などの優れた特性が得られることから接着材料、成形材料、合成皮革、人工皮革、表面処理剤、塗料、フィルム、あるいはシートなど広範囲の用途に利用されてきた。中でも特にフィルム用途に着目した場合、ポリウレタン樹脂に特有の弾性により、感触が良くソフトな風合いが得られることから、繊維やシート等の接着加工に主に用いられてきた。

【0003】

しかしながら、従来の製造方法で得られるポリウレタンフィルムは、たとえ耐熱性が良好であっても、耐候性には劣るため経時で短期間に黄変してしまい、実用性に乏しいものであった。

また逆に、従来のポリウレタンフィルムにおいて、たとえ耐候性が良好であっても、耐熱性には劣り、例えばホットメルト層と多層化する際に、ホットメルト層を溶融させる温度(通常130～180程度。)には耐えられず、溶融したり破断したりする問題があった。

更に、前述のようなポリウレタンフィルムは、耐水性や耐薬品性にも劣るという問題もあった。

【0004】

このような問題を改良するために、例えば、熱可塑性ポリウレタン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、可塑剤、微粉末合成シリカ、およびその他の添加剤を混合し、溶剤に溶かして均一溶液もしくは分散液とし、または加熱下に混練して均一の組成物とした上でフィルムに成形し、煮沸水または水蒸気中で加熱した後、急冷処理してなる熱可塑性ポリウレタン樹脂製フィルム及びその製法(特許文献1。)が提案されている。

しかしながら、かかる熱可塑性ポリウレタン樹脂製フィルムは、耐熱性、耐薬品性、耐水性などにまだ不充分であり、実用的に満足できるものではなかった。

以上のように、耐熱性、耐候性、耐水性、及び耐薬品性などの優れた性能を併せ持つポリウレタンフィルムは、未だ開発されていないのが実情であった。

【0005】

【特許文献1】特開平5 239235号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、それを用いてフィルム化し、ホットメルト層と多層化する際に、ホットメルト層が溶融し得る温度条件下でも、該フィルムは溶融又は熱劣化せず優れた耐熱性を堅持しており、且つ優れた耐候性、耐水性、及び耐薬品性をも発揮する新規な耐熱性ポリウレタンフィルムを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

10

20

30

40

50

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、特定のポリウレタン樹脂(A)と、湿式法シリカ(B)と、紫外線吸収剤(C)と、分子内にイソシアネート基を3個以上有するポリイソシアネート(D)を必須の構成成分とするポリウレタン樹脂組成物により、優れた耐熱性、耐候性、耐水性、及び耐薬品性などの優れた特性を有する耐熱性ポリウレタンフィルムを得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

即ち、本発明は、1,4-ブタンジオールを含有するポリオール(a)と、分子内に水酸基を2個以上有し数平均分子量が140~4000の範囲のポリオール(b)と、脂環式ジイソシアネート及び/又は芳香族ジイソシアネート(c)から得られるポリウレタン樹脂(A)の少なくとも一種と、湿式法シリカ(B)と、紫外線吸収剤(C)と、分子内にイソシアネート基を3個以上有するポリイソシアネート(D)を必須の構成成分としてなり、前記ポリウレタン樹脂(A)固形分中のジイソシアネート構成単位の含有率が10~40質量%の範囲であり、前記ポリイソシアネート(D)が、イソホロンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、及びテトラメチルキシリレンジイソシアネートからなる群より選ばれる少なくとも一つのジイソシアネートより得られるトリメチロールプロパンアダクトであって、前記ポリイソシアネート(D)の含有量がポリウレタン樹脂(A)の固形分100部に対して、5~30部の範囲であるポリウレタン樹脂組成物を用いてなることを特徴とする耐熱性ポリウレタンフィルムを提供するものである。

10

20

【発明の効果】

【0009】

本発明の耐熱性ポリウレタンフィルムは、耐熱性、耐候性、耐水性、及び耐薬品性などの優れた特性を有しており、例えば、フィルム化などの成形加工の際にも熱履歴による劣化が極めて少なく、安定した連続生産が可能であり生産性にも優れる。

更に、本発明の耐熱性ポリウレタンフィルムはホットメルト層と多層化する際に、ホットメルト層が溶融し得る温度条件下でも、前記耐熱性ポリウレタンフィルムは溶融又は熱劣化せず優れた耐熱性を堅持しており、且つ優れた耐候性、耐水性、及び耐薬品性を発揮する。

【発明を実施するための最良の形態】

30

【0010】

本発明を実施するにあたり、必要な事項を以下に述べる。

本発明の耐熱性ポリウレタンフィルムは、ポリウレタン樹脂(A)の少なくとも一種と、湿式法シリカ(B)と、紫外線吸収剤(C)と、分子内にイソシアネート基を3個以上有するポリイソシアネート(D)を必須の構成成分としてなるポリウレタン樹脂組成物を用いてなるものである。

【0011】

まず、本発明の耐熱性ポリウレタンフィルムの製造に用いるポリウレタン樹脂組成物の必須の構成成分について、以下に説明する。

本発明で用いるポリウレタン樹脂(A)とは、1,4-ブタンジオールを含有するポリオール(a)と、分子内に水酸基を2個以上有し数平均分子量が140~4000の範囲のポリオール(b)と、脂環式ジイソシアネート及び/又は芳香族ジイソシアネート(c)を用いてなり、従来公知の反応方法により得ることができ、特に限定しない。

40

【0012】

本発明で用いるポリウレタン樹脂(A)の合成原料として用いる、イソシアネート基反応性化合物としては、1,4-ブタンジオールを含有するポリオール(a)、及び分子内に水酸基を2個以上有し数平均分子量が140~4000のポリオール(b)を必須として用い、更に目的に応じて、アルカノールアミン及びポリアミンの中から選ばれる少なくとも一つを併用してもよい。前記ポリオール(a)及び前記ポリオール(b)との併用により、柔軟性と強靭性を兼ね備える優れた性能のポリウレタンフィルムを得ることができ

50

る。

【0013】

前記ポリウレタン樹脂(A)の合成原料の一つである、前記ポリオール(a)、及びアルカノールアミン、あるいはポリアミンとしては、例えば、エチレングリコール、1，2-プロピレングリコール、1，3-プロピレングリコール、1，3-ブタンジオール、1，4-ブタンジオール、2，2-ジメチル-1，3-プロパンジオール、1，6-ヘキサンジオール、3-メチル-1，5-ペンタンジオール、1，8-オクタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、シクロヘキサン-1，4-ジオール、シクロヘキサン-1，4-ジメタノール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ヘキサントリオール、ペニタエリスリトール、ソルビトール、メチルグリコシドなどのポリオール、あるいはモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルモノエタノールアミン、N-ブチルモノエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-ブチルジエタノールアミンなどのアルカノールアミン、あるいはエチレンジアミン、1，3-プロピレンジアミン、1，2-プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヒドラジン、ピペラジン、N，N'-ジアミノピペラジン、2-メチルピペラジン、4，4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、イソホロンジアミン、ジアミノベンゼン、ジフェニルメタンジアミン、メチレンビスジクロロアニリンなどのポリアミンの1種又は2種以上の混合物などが挙げられる。これら化合物の中で、好ましくはグリコール類であり、より好ましくは直鎖グリコールであり、特に好ましくは1，4-ブタンジオールである。10 20

【0014】

前記ポリウレタン樹脂(A)の合成原料の一つである、前記ポリオール(a)と、目的に応じて選択されるアルカノールアミン及びポリアミンから選ばれる少なくとも一つとの、ポリウレタン樹脂(A)の固形分100部中の含有量は好ましくは1～15部の範囲である。前記ポリウレタン樹脂(A)が、前記ポリオール(a)をかかる範囲で含有すれば、優れた強靭性と耐熱性を有するポリウレタンフィルムを得ることができる。

【0015】

また、前記ポリウレタン樹脂(A)の合成原料の一つである、分子内に水酸基を2個以上有し数平均分子量が140～4000の範囲のポリオール(b)としては、例えばポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルエーテルポリオール、及びこれらの混合物などが挙げられ、これらは単独使用でもよく2種以上を併用してもよい。30

【0016】

前記ポリエステルポリオールとしては、特に限定しないが、例えば、エチレングリコール、1，2-プロピレングリコール、1，3-プロピレングリコール、1，3-ブタンジオール、1，4-ブタンジオール、2，2-ジメチル-1，3-プロパンジオール、1，6-ヘキサンジオール、3-メチル-1，5-ペンタンジオール、1，8-オクタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、シクロヘキサン-1，4-ジオール、シクロヘキサン-1，4-ジメタノール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ヘキサントリオール、ペニタエリスリトール、ソルビトール、メチルグリコシドなどの多価アルコールの1種又は2種以上と、コハク酸、アジピン酸、グルタル酸、ピメリシン酸、スペリシン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水グルタル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、ヘキサヒドロイソフタル酸などの多塩基酸あるいはメチルエステル化合物などの低級アルキルエステルあるいは酸無水物の1種又は2種以上の縮合物などが挙げられる。40

また、前記ポリオールを開始剤とする-ブチロラクトン、-カプロラクトンなどの開環重合体やポリ(ヘキサメチレンカーボネート)ジオールなども挙げられる。

【0017】

前記ポリエーテルポリオールとしては、特に限定しないが、例えば、前記ポリオール及50

びポリアミンの1種又は2種以上を開始剤とするエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、テトラヒドロフランなどの単独あるいは2種以上の開環重合体などが挙げられる。

【0018】

前記ポリエステルエーテルポリオールとしては、特に限定しないが、例えば、前記ポリエステルポリオール及びポリエーテルポリオールの1種又は2種以上から選ばれるポリオールの共重合体などが挙げられる。

【0019】

前記ポリウレタン樹脂(A)の合成原料の一つである、分子内に水酸基を2個以上有し数平均分子量が140~4000の範囲のポリオール(b)の、ポリウレタン樹脂(A)の固形分100部中の含有量は、好ましくは40~80部の範囲である。前記ポリウレタン樹脂(A)が、前記ポリオール(b)をかかる範囲で含有すれば、優れた柔軟性を有するフィルム材料を得ることができる。10

【0020】

また、前記ポリウレタン樹脂(A)の合成原料で一つある脂環式ジイソシアネート及び/又は芳香族ジイソシアネート(c)とは、例えば、トリレンジイソシアネート、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、フェニレンジイソシアネート、リジンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート類、あるいはシクロヘキサンジイソシアネート、イソホロロンジイソシアネート、ジシクロヘキシリメタンジイソシアネートなどの脂環式ジイソシアネート類、あるいはキシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネートなどの芳香族環にメチレン基を介してイソシアネート基が結合しているジイソシアネート類でもよく、これらの1種又は2種以上の混合物も使用できる。20

【0021】

前記ポリウレタン樹脂(A)固形分中のジイソシアネート構成単位の含有率は、好ましくは10~40質量%の範囲である。前記ポリウレタン樹脂(A)が、前記ジイソシアネート構成単位をかかる範囲で有すれば、優れた強靭性と耐熱性を有するフィルム材料を得ることができる。

【0022】

前記ポリウレタン樹脂(A)が、ポリオール(a)及び/又はポリオール(b)と、ビスフェノールA-アルキレンオキサイド付加物とを用いることが好ましく、かかるビスフェノールA-アルキレンオキサイド付加物としては、例えば、ビスフェノールAのエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、及びテトラメチレンオキサイド等のアルキレンオキサイドのnモル付加物(但し、nは0を超える数である。)などが挙げられる。30

これらビスフェノールA-アルキレンオキサイド付加物の中でも、耐熱性などの特性を一層向上可能な点から、ビスフェノールAのエチレンオキサイド2モル付加物がより好ましい。

【0023】

前記ビスフェノールA-アルキレンオキサイド付加物のポリウレタン樹脂(A)100部中の含有量は、好ましくは1~20部の範囲である。前記ビスフェノールA-アルキレンオキサイド付加物をかかる条件で用いれば、得られる耐熱性ポリウレタンフィルムを、例えばホットメルト層と多層化する際に、ホットメルト層が溶融し得る温度条件下でも、該フィルムは溶融又は熱劣化せずに優れた耐熱性を堅持し、且つ優れた耐候性をも発揮することができる。40

【0024】

前記ポリウレタン樹脂(A)は、1,4-ブタンジオールを含有するポリオール(a)と、分子内に水酸基を2個以上有し数平均分子量が140~4000の範囲のポリオール(b)と、脂環式ジイソシアネート及び/又は芳香族ジイソシアネート(c)から得られ、前記ジイソシアネート(c)の含有率が10~40質量%の範囲であって、これら化合50

物を原料に公知慣用の方法で反応させ得ることができ、反応方法としては、例えば、溶液反応、非水ディスパージョン反応、水性ディスパージョン反応など各種の方法が採用でき、特に限定しないが、これらの中でも、反応を制御し易い点で溶液反応が好ましい。

前記溶液反応の方法としては、例えば、反応を阻害しない溶剤でポリオール(b)を希釈し、次いでポリオール(a)と、目的に応じてアルカノールアミン及びポリアミンの中から選ばれる少なくとも一つを併用し、イソシアネートを加えて、適切な反応条件(例えば、80°で3時間反応など。)にて反応させて、ポリウレタン樹脂(A)の溶液を得る方法などが挙げられるが、特にこれに限定するものではない。

【 0 0 2 5 】

また、本発明の耐熱性ポリウレタンフィルムに用いる、ポリウレタン樹脂組成物の主成分であるポリウレタン樹脂(A)以外に使用可能なその他の樹脂としては、本発明の目的を阻害しない樹脂であれば特に限定せず、例えば、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、エチレン-酢酸ビニル樹脂(EVA)、ロジンエステル等が挙げられ、これらは単独使用でもよく2種以上を併用してもよい。10

【 0 0 2 6 】

前記ポリウレタン樹脂(A)を製造する際に用いる溶剤としては、反応を阻害しない溶剤であればよく、特に限定しないが、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチルなどのエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルブチルケトン、シクロヘキサンなどのケトン類、メチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテートなどのエーテル類エステル、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶剤、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類などが挙げられ、これらを単独使用してもよく2種以上を併用してもよい。20

また、ポリウレタン樹脂(A)を製造する際の溶剤の使用量は、反応を阻害しない範囲であれば、特に限定しない。

【 0 0 2 7 】

次いで、本発明の耐熱性ポリウレタンフィルムに用いるポリウレタン樹脂組成物の必須の構成成分である湿式法シリカ(B)について、以下に説明する。

一般に合成シリカは、湿式法シリカと乾式法シリカに分類される。

湿式法シリカは、ケイ酸ソーダと硫酸を混合し、ケイ酸ゾルを生成させたものである。湿式法シリカには2種類あり、一つは、ケイ酸ゾルの一次粒子を形成した後、三次元的な二次凝集体を形成しゲル化させ、これを粉碎したものであり「ゲル法シリカ」と呼ばれ、平均粒子径が通常2~5μmの範囲である。もう一つは、ケイ酸ゾルの二次凝集体の成長を止め、沈降したもので、「沈降法シリカ」と呼ばれ、平均粒子径が0.1μm以下のものである。一方、乾式法シリカは、気層中で燃焼加水分解して作るものであり、平均粒子径が0.1μm以下である。30

【 0 0 2 8 】

本発明の耐熱性ポリウレタンフィルムに用いるシリカとしては、湿式法シリカ(B)が好ましく、その中でも平均粒子径が2~5μmの範囲のゲル法シリカがより好ましい。前記湿式法シリカ(B)の平均粒子径がかかる範囲にあれば、本発明の耐熱性ポリウレタンフィルムを巻き取り工程において、優れたブロッキング防止効果を発揮し、生産工程でのトラブル防止に極めて有効である。40

【 0 0 2 9 】

前記湿式法シリカ(B)の含有量は、ポリウレタン樹脂(A)100部に対して、好ましくは5~30部の範囲であり、より好ましくは7~20部の範囲である。前記耐熱性ポリウレタンフィルムが湿式法シリカ(B)をかかる範囲で含有すれば、前記フィルムの巻き取り時のブロッキング防止に優れた効果を発揮しフィルムの生産性が向上し、付加価値の高い耐熱性ポリウレタンフィルムを得ることができる。

【 0 0 3 0 】

次いで、本発明の耐熱性ポリウレタンフィルムに用いるポリウレタン樹脂組成物の必須の構成成分である紫外線吸収剤(C)について、以下に説明する。50

本発明の耐熱性ポリウレタンフィルムに用いる紫外線吸収剤(C)としては、特に限定しないが、例えば、メチルヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール、ブチルメチルヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール、ジブチルヒドロキシフェニルベンゾトリアゾールなどに代表されるベンゾトリアゾール系化合物、あるいはビス(テトラメチルピペリジル)セバケート、ビス(ペンタメチルピペリジル)セバケートなどに代表されるヒンダードアミン系化合物などが挙げられる。

【 0 0 3 1 】

前記紫外線吸収剤(C)の含有量は、ポリウレタン樹脂(A) 100部に対して、好ましくは0.1~7部の範囲である。前記耐熱性ポリウレタンフィルムが紫外線吸収剤(C)をかかる範囲で含有すれば、例えば、複層フィルム等として用いた場合、変色がなく、高品質で付加価値の高いフィルム材料を得ることができる。10

【 0 0 3 2 】

更に、本発明の耐熱性ポリウレタンフィルムに用いるポリウレタン樹脂組成物の必須の構成成分である、分子内にイソシアネート基を3個以上有するポリイソシアネート(D)としては、イソホロンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートなどの脂環式ジイソシアネート、及びキシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネートなどの芳香族環にメチレン基を介してイソシアネート基が結合しているジイソシアネート、などより得られるトリメチロールプロパンアダクトからなる群より選ばれる少なくとも一つが好ましく、これらポリイソシアネートの中でも、耐熱性、耐候性、耐水性、及び耐薬品性などの性能を一層向上可能な点から、キシリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト(X D I - T M P)がより好ましい。20

【 0 0 3 3 】

前記ポリイソシアネート(D)の含有量は、ポリウレタン樹脂(A) 100部に対して、好ましくは5~30部の範囲である。前記耐熱性ポリウレタンフィルムが、ポリイソシアネート(D)をかかる範囲で含有すれば、例えば、厚み20~60μmの範囲のフィルムを形成した際に、耐熱性試験において180で150%の伸長に少なくとも3秒間耐えることができるほどの優れた耐熱性を有しており、且つ、耐候性試験においてサンシャインウェザーメーターによる200時間促進試験(霧囲気温度63で120分に一度18分間散水。)の実施前後で、フィルムの黄変度が色差計のNの差(即ち、Nの差=200時間後のN値-0時間のN値)で20以下であるほどの優れた耐候性を有している、例えばホットメルト層と多層化する際に、ホットメルト層が溶融し得る温度条件でも、該フィルムは溶融又は熱劣化せず優れた耐熱性を堅持し、且つ優れた耐候性、耐水性、及び耐薬品性をも有し、高品質で付加価値の高いフィルム材料を得ることができる。30

【 0 0 3 4 】

本発明の耐熱性ポリウレタンフィルムは、上記の如く、優れた耐熱性及び耐候性を兼ね備えているので、例えば、加工工程で前記耐熱性ポリウレタンフィルムをホットメルト層と多層化した際に、ホットメルト層を溶融させ得る温度条件下においても溶融又は熱劣化せず充分に耐え得ることができ、且つ苛酷な気候環境下においても性能が著しく低下することもなく、実用上何ら問題なく使用できる。40

尚、本発明でいう耐熱性試験とは、ポリウレタン樹脂組成物を用いて作成したフィルムについて、ホットプレートを用いて後述する条件にて評価したものである。

また、本発明でいう耐候性試験とは、ポリウレタン樹脂組成物を用いて作成したフィルムについて、サンシャインウェザーメーターを用いて、後述する条件にて評価したものである。

【 0 0 3 5 】

また、本発明の耐熱性ポリウレタンフィルムに用いるポリウレタン樹脂組成物には、酸化チタンやカーボンブラック等の各種顔料、あるいは、アゾ染料やアントラキノン染料等の各種染料、からなる群より選ばれる少なくとも一種を、ポリウレタン樹脂(A) 10050

部に対して、好ましくは1～40部の範囲で配合することができ、これらを適宜選択し配合することにより、用途に応じた色目に調色することができる。

本発明の耐熱性ポリウレタンフィルムにおいて、顔料として酸化チタンを用い、その配合量を上記範囲に設定すれば、優れた隠蔽性も付与することができる。

【0036】

更に、本発明の耐熱性ポリウレタンフィルムに用いるポリウレタン樹脂組成物には、レベリング剤を配合してもよく、例えば、アクリル系重合物、アクリルポリマーのアミン塩、珪素化合物、高級アルコール、ビニル系重合物、及びシリコン、からなる群より選ばれる少なくとも一つが挙げられ、これらの中では、アクリル系重合体が好ましい。

前記ポリウレタン樹脂組成物における前記レベリング剤の配合量は、ポリウレタン樹脂(A)100部に対して、好ましくは0.01～5部の範囲であり、より好ましくは0.05～2部の範囲である。 10

一般にポリウレタン樹脂組成物の溶液に顔料などを添加して離型紙上に塗工する際に、塗工した樹脂溶液から気泡が抜け難くなる場合があるが、このようなおそれがある場合に、前記レベリング剤をかかる配合量の範囲で用いれば、表面性に優れるフィルムを得ることができる。

【0037】

本発明の耐熱性ポリウレタンフィルムに用いるポリウレタン樹脂組成物には、安定剤、充填剤などの各種添加剤を本発明の目的を阻害しない範囲で、単独使用又は2種以上を併用することができる。 20

前記安定剤としては、公知慣用の安定剤が使用可能であり、例えば、ヒンダードフェノール系化合物などの酸化防止剤、カルボジイミド化合物などの加水分解防止剤などが挙げられ、特に限定しない。

前記充填剤としては、公知慣用の充填剤が使用可能であり、例えば、炭酸カルシウム、タルク、クレー、ベントナイトなどが挙げられ、特に限定しない。

【0038】

本発明の耐熱性ポリウレタンフィルムの製造方法としては、公知慣用の製造方法が採用でき、特に限定しないが、例えば、押出成形法、ラミネート法等が挙げられる。これらの中でも、精密な製造方法として、ラミネート法が好ましく、例えば、溶液反応により得られたポリウレタン樹脂(A)の溶液に、湿式法シリカ(B)と、紫外線吸収剤(C)と、架橋剤としてポリイソシアネート(D)と、その他添加剤などを配合した後、離型紙上に流延し、溶剤を乾燥した後、巻き取る方法が挙げられる。 30

【実施例】

【0039】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

また、文中「部」及び「%」は特に断わりのない限り質量基準である。

尚、諸特性は以下に記載した方法により評価した。

【0040】

[耐熱性ポリウレタンフィルムの作成方法]

ポリウレタン樹脂(A)と、湿式法シリカ(B)と、紫外線吸収剤(C)と、ポリイソシアネート(D)と、必要に応じてその他の添加剤を配合したフィルム用ポリウレタン樹脂組成物を離型紙に塗布し、70℃で2分間乾燥後、140℃で4分間乾燥し、更に、35℃で相対湿度50%の条件下で2日間熟成して、厚みが35～50μmの範囲の耐熱性ポリウレタンフィルムを作成した。 40

【0041】

[耐熱性試験の評価方法]

150%伸長させた耐熱性ポリウレタンフィルム(巾1cm)を180℃に設定したホットプレートの端部に3秒間押し当て、耐熱性ポリウレタンフィルムが切断するか、否かにより判断した。 50

耐熱性の判定基準。

- ；切断せずに、元の状態に復元する。
- ；切断せずに、元の状態に復元するが、伸長し復元した部分に白く形が残る。
- ；切断しないが、伸びた状態から元の状態に復元しない
- ×；切断した。

【0042】

[耐候性試験の評価方法]

サンシャインスーパー・ロングライフウェザーメーター（スガ試験器株式会社製）を用いて、JIS Z-9105に準拠して、放射照度許容範囲 $255 \pm 45 \text{ W/m}^2$ で200時間促進試験（試験条件；雰囲気温度63、120分に一度18分間散水。）をした後、耐熱性ポリウレタンフィルムの黄変度を色差計（ミノルタ製 分光側色計 CM3500-D）のNの差で評価した。10

尚、促進試験前に予め耐熱性ポリウレタンフィルムのN値を測定し、その値を0時間のN値とした。

Nの差 = 200時間後のN値 - 0時間のN値

【0043】

[耐水性及び耐溶剤性（耐トルエン性）の評価方法]

後述する合成例5で調製したホットメルト用ポリウレタン樹脂（E）の溶液を、離型紙上に乾燥後の樹脂厚が $50 \mu\text{m}$ になるように流延し、70で3分間乾燥、次いで130で3分間乾燥し、ポリウレタンのホットメルトフィルムを得た。 $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ の2枚の耐熱性ポリウレタンフィルムの間に、 $9 \text{ cm} \times 7 \text{ cm}$ のホットメルトフィルムをはさみ込み、150に設定した熱プレスにより、 1 kg/cm^2 の面圧で5秒間圧着して多層フィルムを得た。得られた多層フィルムを用いて、水及びトルエン中に25で12時間浸漬し、表面の外観（浮き、ハガレ等）の状態を目視観察し、下記の基準に従い4段階評価を行った。20

耐水性及び耐溶剤性（耐トルエン性）の評価基準。

- ；浮き、ハガレが全く無し。
- ；浮き、ハガレが僅かにあり。
- ；約半分に浮き、ハガレがあり。

×；処理後落下。

【0044】

[耐プロッキング試験の評価方法]

耐熱性ポリウレタンフィルムを、 $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ の大きさに切り出して試験片とし、重ね合わせ、70雰囲気下荷重 200 g/cm^2 をかけ、24時間後に剥がす操作を行い、剥離するか否かで評価する。

耐プロッキング性の評価基準。

- ：剥離する
- ×；剥離しない

【0045】

[数平均分子量の測定方法]

測定機種；東ソー株式会社製GPC HLC8220

カラム；東ソーゲル HXLシリーズ使用

測定条件；測定溶媒THF溶液、測定温度40

【0046】

[合成例1]《ポリウレタン樹脂（A-1）の溶液の調製》

数平均分子量（Mn）が2000のポリブチレンジペートジオールの100部を、ジメチルホルムアミド（DMF）/メチルエチルケトン（MEK）=50/50質量比の混合溶剤で希釈し、1,4-ブタンジオール（BG）を8.4部及びジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）を35.0部加えて、80で3時間反応させた後、更に必要量のMDIを追加し、樹脂濃度50%であり、25における粘度が $30,000 \text{ mPa}\cdot$ 50

s のポリウレタン樹脂 (A - 1) (ジイソシアネート構成単位の含有率 = 24 質量 %) の溶液を得た。

【0047】

[合成例2] 《ポリウレタン樹脂 (A - 2) の溶液の調製》

数平均分子量 (Mn) が 2000 のポリブチレンアジペートジオールの 100 部及びビスフェノール A - エチレンオキサイド 2 モル付加物の 12 部を、ジメチルホルムアミド (DMF) / メチルエチルケトン (MEK) = 50 / 50 重量比の混合溶剤で希釈し、1, 4 - ブタンジオール (BG) を 6 部及びジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) を 38.0 部加えて、80 で 3 時間反応させた後、更に必要量の MDI を追加し、樹脂濃度 50 % あり、25 における粘度が 31, 000 mPa · s のポリウレタン樹脂 (A - 2) (ジイソシアネート構成単位の含有率 = 24 質量 %) の溶液を得た。 10

【0048】

[合成例3] 《ポリウレタン樹脂 (A - 3) の溶液の調製》

ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) のかわりに、イソホロンジイソシアネート (IPDI) を 33.0 部使用する以外は、合成例 2 と同様にして合成し、樹脂濃度 50 % あり、25 における粘度が 33, 000 mPa · s のポリウレタン樹脂 (A - 3) (イソシアネート含有率 = 22 %) の溶液を得た。

【0049】

[合成例4] 《ポリウレタン樹脂 (A - 4) の溶液の調製》

ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) のかわりに、ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) を 25.0 部使用する以外は、合成例 2 と同様にして合成し、樹脂濃度 50 % あり、25 における粘度が 32, 000 mPa · s のポリウレタン樹脂 (A - 4) (ジイソシアネート構成単位の含有率 = 17 質量 %) の溶液を得た。 20

【0050】

[合成例5] 《ポリウレタン樹脂 (A - 5) の溶液の調製》

数平均分子量 (Mn) が 2000 のポリブチレンアジペートジオールの 100 部を、ジメチルホルムアミド (DMF) / メチルエチルケトン (MEK) = 50 / 50 質量比の混合溶剤で希釈し、ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) を 5.0 部加えて、80 で 3 時間反応させた後、更に必要量の MDI を追加し、樹脂濃度 50 % あり、25 における粘度が 20, 000 mPa · s のポリウレタン樹脂 (A - 5) (ジイソシアネート構成単位の含有率 = 9 質量 %) の溶液を得た。 30

【0051】

[合成例6] 《ホットメルトフィルム用ポリウレタン樹脂 (E) の溶液の調製》

数平均分子量 (Mn) が 600 のポリブチレンアジペートジオールの 100 部を、ジメチルホルムアミド (DMF) / メチルエチルケトン (MEK) = 30 / 70 重量比の混合溶剤で希釈し、1, 4 - ブタンジオール (BG) を 0.7 部及びジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) を 42.5 部加えて、80 で 3 時間反応させて、更に必要量の MDI を追加し、樹脂濃度 50 % あり、25 における粘度が 25, 000 mPa · s のホットメルトフィルム用ポリウレタン樹脂 (E) の溶液を得た。 40

【0052】

[実施例1]

(1) 耐熱性ポリウレタンフィルムの作成

合成例 1 で調製したポリウレタン樹脂 (A - 1) 100 部 (固形分) と、湿式法シリカ (東ソー・シリカ株式会社製、商標；ニップジェル、粒子径 2.2 ~ 2.8 μm) 14 部、ヒンダードアミン 2 部、及びキシリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト (XDI-TMP) 14 部を混合した。このようにして得たポリウレタン樹脂組成物の溶液を離型紙上に乾燥後の樹脂厚が 50 μm になるように流延し、70 で 2 分間乾燥、次いで 140 で 4 分間乾燥し、更に 35 で相対湿度 50 % で 2 日間熟成して本発明の耐熱性ポリウレタンフィルムを得た。

(2) ホットメルトフィルムの作成

10

20

30

40

50

合成例 5 で調製したホットメルト用ポリウレタン樹脂(E)の溶液を、離型紙上に乾燥後の樹脂厚が 50 μm になるように流延し、70°で3分間乾燥、次いで130°で3分間乾燥し、ポリウレタンのホットメルトフィルムを得た。

(3) 多層フィルムの作成

前記(1)で作成した 10 cm × 10 cm の 2 枚の耐熱性ポリウレタンフィルムの間に、前記(2)で作成した 9 cm × 7 cm のホットメルトフィルムをはさみ込み、150°に設定した熱プレスにより、1 kg / cm² の面圧で 5 秒間圧着して、多層フィルムを得た。

上記の如くして得た各種フィルムの評価結果を表 1 に示した。

【0053】

10

[実施例 2] ~ [実施例 5]

実施例 1 と同様の操作にて表 1 に示した原料組成を配合して、ポリウレタン樹脂組成物を調製し、これを用いて本発明の耐熱性ポリウレタンフィルムを作成した。上記の如くして得た各種耐熱性ポリウレタンフィルムの評価結果を表 1 及び表 2 に示した。

【0054】

[比較例 1] ~ [比較例 6]

実施例 1 と同様の操作にて表 1 及び表 2 に示した原料組成を配合してポリウレタン樹脂組成物を得て、更に、ポリウレタンフィルムを作成した。その評価結果を比較例 1 ~ 5 として表 2 及び表 3 に示したが、耐熱性や耐候性などの諸特性のバランスに著しく劣っていた。

【0055】

20

【表 1】

表 1		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
耐熱性 ポリウレタ ンフィルム 組成	ポリウレタン樹脂(A) (固形分 : 部) (A) 中のジイソシアネート構成 単位の含有率(質量 %)	樹脂(A-1) 100 24	樹脂(A-2) 100 24	樹脂(A-3) 100 22	樹脂(A-1) 100 24
	湿式法シリカ(B) (部)	20	20	20	20
	紫外線吸収剤(C) (部)	ヒンダ' - ド' アミン 4			
	架橋剤(D) (部)	XDI-TMP 20	XDI-TMP 20	XDI-TMP 20	IPDI-TMP 20
耐熱性 ポリウレタ ンフィルム 評価	厚み(μm)	50	50	50	50
	耐熱性	○	○	○	○
	耐候性・黄変度△Nの差	2	3	5	4
	耐アロッキング性	○	○	○	○
多層フィ ルム作成	ホットメルトフィルム用ポリウレタン 樹脂(E)(固形分 : 部)	樹脂(E) 100	樹脂(E) 100	樹脂(E) 100	樹脂(E) 100
多層フィ ルム評価	耐水性	○	○	○	○
	耐トルエン性	○	○	○	○

30

【0056】

注 1)

XDI-TMP ; キシリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト
IPDI-TMP ; イソホロンジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト

【0057】

注 2)

多層フィルムの構成 ; 耐熱性ポリウレタンフィルム / ホットメルトフィルム / 耐熱性ポリ
ウレタンフィルム

【0058】

50

【表2】

表2		実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
耐熱性 ポリウレタ ンフィルム 組成	ポリウレタン樹脂(A) (固形分, 部)	樹脂(A-1) 100	樹脂(A-4) 100	樹脂(A-5) 100	樹脂(A-1) 100
	(A)中のジイソシアネート構成 単位の含有率(質量%)	24	17	9	24
	湿式法シリカ(B) (部)	20	20	20	20
	紫外線吸収剤(C) (部)	ベンツトリアゾール 4	ヒンダ-トアミン 4	ヒンダ-トアミン 4	ヒンダ-トアミン 4
耐熱性 ポリウレタ ンフィルム 評価	架橋剤(D) (部)	XDI-TMP 20	XDI-TMP 20	XDI-TMP 20	HDI-TMP 20
	厚み(μm)	50	50	50	50
	耐熱性	◎	△	×	×
	耐候性・黄変度△Nの差	2	3	3	8
多層フィ ルム作成 評価	耐ブロッキング性	○	○	×	×
	ホットメルトフィルム用ポリウレタン 樹脂(E)(固形分, 部)	樹脂(E) 100	樹脂(E) 100	樹脂(E) 100	樹脂(E) 100
	耐水性	◎	△	×	△
	耐トルエン性	○	×	×	×

【0059】

10

注3)

HDI-TMP; ヘキサメチレンジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト
【0060】

【表3】

表3		比較例4	比較例5	比較例6
耐熱性 ポリウレタ ンフィルム 組成	ポリウレタン樹脂(A) (固形分, 部)	樹脂(A-1) 100	樹脂(A-1) 100	樹脂(A-1) 100
	(A)中のジイソシアネート構成 単位の含有率(質量%)	24	24	24
	湿式法シリカ(B) (部)	20	0	20
	紫外線吸収剤(C) (部)	ヒンダ-トアミン 4	ヒンダ-トアミン 2.0	0
耐熱性 ポリウレタ ンフィルム 評価	架橋剤(D) (部)	MDI-TMP 20	XDI-TMP 20	XDI-TMP 10
	厚み(μm)	50	50	50
	耐熱性	○	△	◎
	耐候性・黄変度△Nの差	55	8	62
多層フィ ルム作成 評価	耐ブロッキング性	○	×	○
	ホットメルトフィルム用ポリウレタン 樹脂(E)(固形分, 部)	樹脂(E) 100	樹脂(E) 100	樹脂(E) 100
	耐水性	○	○	○
	耐トルエン性	○	○	○

【0061】

30

注4)

MDI-TMP; ジフェニルメタンジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト
【産業上の利用可能性】

【0062】

本発明の耐熱性ポリウレタンフィルムは、耐熱性、耐候性、耐水性、及び耐溶剤性に優れており、例えば、被覆フィルム、複層フィルム、衣料などの広範囲の用途に極めて有用

50

である。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平07-242833(JP,A)
特開平08-067813(JP,A)
特開平06-081275(JP,A)
特開昭55-157620(JP,A)
特開昭55-058278(JP,A)
特開平05-239235(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 08 L 1 / 00 - 101 / 14
C 08 G 18 / 00 - 18 / 87
C 08 J 5 / 00 - 5 / 24
C A p l u s (S T N)
R E G I S T R Y (S T N)