

(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2004-91768
(P2004-91768A)

(43) 公開日 平成16年3月25日(2004.3.25)

(51) Int.Cl.⁷

C08G 18/80
B32B 5/28
B32B 25/10
C08G 18/10
C08G 18/66

F 1

C08G 18/80
B32B 5/28
B32B 25/10
C08G 18/10
C08G 18/66

テーマコード(参考)

4 F 1 O O
4 J O O 2
4 J O 3 4

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-190917(P2003-190917)
(22) 出願日 平成15年7月3日(2003.7.3)
(31) 優先権主張番号 特願2002-203542(P2002-203542)
(32) 優先日 平成14年7月12日(2002.7.12)
(33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 000230135
日本ポリウレタン工業株式会社
東京都港区芝四丁目1番23号
(74) 代理人 100100066
弁理士 愛智 宏
(72) 発明者 横田 博栄
神奈川県茅ヶ崎市松浪2-2-27
(72) 発明者 後藤 潤二
神奈川県横浜市保土ヶ谷区帷子町1-4-1
Fターム(参考) 4F100 AK41 AK51 AK51A AL09A BA02
BA07 CA08 CA08A DG01B DG12
EH31 EH46A EJ08 EJ82 GB07
JA07A JK09 JK12A JK13 YY00A

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】エラストマー形成性組成物、エラストマーシートの製造方法、複合シートの製造方法、建築工事用シートの製造方法

(57) 【要約】

【課題】シート状の成形品(エラストマーシートまたは複合シート)を構成する無黄変または難黄変のウレタンエラストマーを形成するために使用される新規な組成物を提供することにある。

【解決手段】本発明の組成物は、シート状の成形品を構成する、JIS-A硬度が30~60のポリウレタンエラストマーを形成するための組成物であって、(A)非芳香族系のイソシアネートと、分子量500未満の活性水素基含有化合物とを反応させて得られるアダクトイソシアネートの有する末端イソシアネート基をロック化剤で封鎖した、潜在イソシアネート基含有量が5~25質量%であり、平均官能基数が2~3であるロックイソシアネート、および(B)数平均分子量が250~12,000の活性水素基含有化合物を混合してなる一液硬化型のエラストマー形成性組成物である。
10

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

シート状の成形品を構成する、JIS-A硬度が30~60のポリウレタンエラストマーを形成するための組成物であって、

(A) 非芳香族系のイソシアネートと、分子量500未満の活性水素基含有化合物とを反応させて得られるアダクトイソシアネートの有する末端イソシアネート基をブロック化剤で封鎖した、潜在イソシアネート基含有量が5~25質量%であり、平均官能基数が2~3であるブロックイソシアネート、および

(B) 数平均分子量が250~12,000の活性水素基含有化合物を混合してなる一液硬化型のエラストマー形成性組成物。

10

【請求項 2】

(C) 難燃剤を含有する請求項1に記載のエラストマー形成性組成物。

【請求項 3】

ポリウレタンエラストマーからなるシートを製造するために、金型内において硬化処理される請求項1または請求項2に記載のエラストマー形成性組成物。

【請求項 4】

繊維性基布の少なくとも一面にエラストマー層が積層されてなる複合シートを製造するために、当該繊維性基布の少なくとも一面に塗布された後に硬化処理される請求項1または請求項2に記載のエラストマー形成性組成物。

【請求項 5】

繊維性基布の内部にエラストマーの連続相が含有されてなる複合シートを製造するために、当該繊維性基布に含浸された後に硬化処理される請求項1または請求項2に記載のエラストマー形成性組成物。

20

【請求項 6】

ポリウレタンエラストマーからなるシートを製造する方法であって、請求項1または請求項2に記載のエラストマー形成性組成物を金型内で硬化処理する工程を含むエラストマーシートの製造方法。

【請求項 7】

繊維性基布の少なくとも一面にエラストマー層が積層されてなる複合シートを製造する方法であって、

30

請求項1または請求項2に記載のエラストマー形成性組成物を繊維性基布の少なくとも一面に塗布する工程と、当該エラストマー形成性組成物による塗膜を硬化させてエラストマー層を形成する工程とを含む複合シートの製造方法。

【請求項 8】

繊維性基布の内部にエラストマーの連続相が含有されてなる複合シートを製造する方法であって、

40

請求項1または請求項2に記載のエラストマー形成性組成物に繊維性基布を浸漬する工程と、当該繊維性基布に含浸されたエラストマー形成性組成物を硬化させる工程とを含む複合シートの製造方法。

【請求項 9】

繊維性基布の少なくとも一面にエラストマー層が積層されてなる建築工事用シートを製造する方法であって、

請求項1または請求項2に記載のエラストマー形成性組成物を繊維性基布の少なくとも一面に塗布する工程と、当該エラストマー形成性組成物による塗膜を硬化させてエラストマー層を形成する工程とを含む建築工事用シートの製造方法。

【請求項 10】

繊維性基布の内部にエラストマーの連続相が含有されてなる建築工事用シートを製造する方法であって、

請求項1または請求項2に記載のエラストマー形成性組成物に繊維性基布を浸漬する工程と、当該繊維性基布に含浸されたエラストマー形成性組成物を硬化させる工程とを含む建

50

建築工事用シートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、エラストマー形成性組成物、エラストマーシートの製造方法、複合シートの製造方法、建築工事用シートの製造方法に関し、さらに詳しくは、シート状の成形品を構成する無黄変または難黄変のポリウレタンエラストマーを形成するために好適に使用される新規な組成物、当該組成物を使用して行うシート状の成形品（エラストマーシート・複合シート・建築工事用シート）の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

〔エラストマーシート〕

よごれ防止マット、玄関マット、机上マットなどの用途に、軟質ポリ塩化ビニルからなるエラストマーシートが使用されている。

かかるエラストマーシートは、液状またはゾル状の塩化ビニル組成物を金型内で冷却または加熱して固化（硬化）させることにより製造することができる。

しかしながら、軟質ポリ塩化ビニルは、DOPなどの可塑剤による環境ホルモンの問題、焼却に伴って発生するダイオキシンの問題などを有している。

このため、環境衛生などの事情から、軟質ポリ塩化ビニルに代わるエラストマーシートの材料開発が望まれていた。

【0003】

このような事情から、最近において、ポリウレタンからなるエラストマーシートが紹介されている。

かかるエラストマーシートを形成するためのウレタン系組成物（ポリウレタン原料）として、イソシアネート化合物（主剤）と、活性水素基含有化合物（硬化剤）とからなる二液硬化型の組成物が使用されている。

【0004】

しかしながら、二液硬化型のウレタン系組成物を使用してエラストマーシートを製造するためには、第1液を収容するタンク、第2液を収容するタンク、第1液と第2液とを一定の割合で混合するための機構（ミキシングヘッド）などの設備が必要となり、シートの製造装置としての構成が複雑となる。

また、二液硬化型のウレタン系組成物にあっては、二液混合後の可使時間（ポットライフ）が短く、かつ、硬化速度の制御が困難である。

このため、混合してから短時間で流動性が低下して面積の大きいシートを形成することができなかったり、形成されるシートの厚みにバラツキが生じたりすることがある。

【0005】

〔複合シート〕

建築養生・塗装飛散防止・落下物対策などのために使用する建築工事用シート；軒出しテント、屋形テント、テント倉庫、ルーフィング用、看板用、野積みシートなどのテントシート；自動車用幌シート；フレキシブルコンテナなどとして、繊維性基布とエラストマーとの複合シート知られている。例えば、「ターポリン」と称される複合シートは、防水性を要求されるが、通気性について要求されない用途において好適に使用されている。また、最近の建築養生シートにおいては、風圧の軽減性能と、軽量であるという点からメッシュタイプのシートが好適に使用されている。

かかる複合シートには、（i）繊維性基布の少なくとも一面にエラストマー層が積層されてなる積層型の複合シート、（ii）繊維性基布の両面にエラストマー層が積層されるとともに、当該繊維性基布の内部にエラストマーの連続相が含有されてなる含浸型の複合シートがある。

【0006】

上記（i）の積層型の複合シートは、エラストマー形成性組成物を繊維性基布の少なくと

10

20

30

40

50

も一面に塗布（コーティング）することにより、当該エラストマー形成性組成物の塗膜を形成し、次いで、当該塗膜を硬化させてエラストマー層を形成することにより製造することができる。

また、上記（i i）の含浸型の複合シートは、エラストマー形成性組成物に纖維性基布を浸漬（ディッピング）することにより、エラストマー形成性組成物を纖維性基布に含浸させ、次いで、含浸されたエラストマー形成性組成物を硬化させ、纖維性基布の表面および内部にエラストマーの連続相を形成することにより製造することができる。

【0007】

纖維性基布とエラストマーの複合シートとして、特定の複合糸から形成された纖維性基布の少なくとも一面が、軟質塩化ビニル系樹脂組成物層により被覆されてなるものが知られている（例えば、特許文献1参照。）。

【0008】

この軟質塩化ビニル系樹脂組成物層は、纖維性基布の少なくとも一面に塗布した軟質塩化ビニルペーストゾルを固化することにより形成される。

【0009】

しかしながら、軟質ポリ塩化ビニルは、DOPなどの可塑剤による環境ホルモンの問題、焼却に伴って発生するダイオキシンの問題などを有している。

このため、環境衛生などの事情から、複合シートを構成するエラストマーとして、軟質ポリ塩化ビニルに代わる材料の開発が望まれていた。

【0010】

纖維性基布とエラストマーの複合シートとして、下記（1）～（3）のような積層シートが紹介されている。

【0011】

（1）纖維性基布の少なくとも一面に、ウレタン系樹脂と、難燃剤（難燃性付与剤・難燃助剤）と、特定の架橋剤（アジリジン系化合物、カルボジイミド系化合物、オキサゾリン系化合物およびカップリング剤から選ばれた少なくとも1種）とを含む難燃性ウレタン系樹脂層が積層されてなる積層シート（例えば、特許文献2参照。）。

【0012】

この難燃性ウレタン系樹脂層は、ウレタン系樹脂を含有する組成物（溶液または水性エマルジョン）を纖維性基布の少なくとも一面に塗布した後、これを熱処理することにより形成される。

【0013】

（2）纖維性基布の少なくとも一面に、ウレタン系樹脂と難燃性付与剤と特定の架橋剤とを含む高難燃性中間層と；ウレタン系樹脂と難燃助剤とカップリング剤（架橋剤）とを含む準難燃性最外層とが積層されてなる積層シート（例えば、特許文献3参照。）。

【0014】

これら高難燃性中間層および準難燃性最外層は、ウレタン系樹脂を含有する中間層形成用の組成物（溶液または水性エマルジョン）を纖維性基布の少なくとも一面に塗布した後、ウレタン系樹脂を含有する最外層形成用の組成物（溶液または水性エマルジョン）を塗布し、その後、これを熱処理することにより形成される。

【0015】

（3）纖維性基布の少なくとも一面に、ウレタン系樹脂／アクリル系樹脂の樹脂混合物と、シリコーン系樹脂と、特定の架橋剤（アジリジン系化合物、カルボジイミド系化合物、オキサゾリン系化合物、イソシアネート系化合物および／またはカップリング剤）とを含む樹脂層が積層されてなる積層シート（例えば、特許文献4参照。）。

【0016】

この樹脂層は、ウレタン系樹脂／アクリル系樹脂の樹脂混合物と、シリコーン系樹脂と、特定の架橋剤とを含有する組成物（溶液または水性エマルジョン）を纖維性基布の少なくとも一面に塗布した後、これを熱処理することにより形成される。

【0017】

10

20

30

40

50

しかしながら、上記(1)～(3)の積層シート(複合シート)においては、纖維性基布の少なくとも一面に積層される樹脂層(難燃性ウレタン系樹脂層、高難燃性中間層/準難燃性最外層)を形成するための組成物に含有されるウレタン系樹脂が、既に高分子化された固形物であって、当該固形物を有機溶剤に溶解した溶液、または水に分散した水性エマルジョンとして使用される(纖維性基布に塗布される)ものであるため、纖維性基布と馴染みにくく、この結果、当該ウレタン系樹脂によって纖維性基布の表面を均質に被覆することができず、塗布ムラを発生させたり、形成される難燃性ウレタン系樹脂層(エラストマー層)と纖維性基布との間で層間剥離を生じたりする。また、上記(1)～(3)の積層シートは、建築工事用シートなどに要求される柔軟性を有するものとならない。

【0018】

10

また、ウレタン系樹脂の溶液を纖維性基布に塗布して樹脂層(エラストマー)を形成する場合には、引火性のある有機溶剤を回収する設備や工程が必須となる。このため、ポリ塩化ビニルによる複合シートを製造していたときの既存設備・方法をそのまま採用することができない。

他方、ウレタン系樹脂の水性エマルジョンを纖維性基布に塗布して樹脂層を形成する場合には、分散媒である水の除去(乾燥処理)に長時間を要し、製造効率に劣る。

さらに、上記(1)～(3)の積層シートを製造(エラストマーを形成)するには、特定の架橋剤による架橋工程が必須となる。この架橋反応は複雑な機構であって、所期の機械的強度を有するエラストマーを形成するよう制御することはきわめて困難である。

また、アジリジン系化合物やオキサゾリン系化合物など、使用される架橋剤は、人体に有害であり、環境衛生の観点から使用を避けることが望ましい。

しかも、ウレタン系樹脂の水性エマルジョンを纖維性基布に塗布して形成される樹脂層(エラストマー)は、架橋工程を実施しても、機械的強度および耐摩耗性が低く、建築工事用シートの構成材料などに要求される性能を具備することができない。

【0019】

20

建築工事用シートなどを構成するエラストマーには、纖維性基布への追従性、複合シートとしての柔軟性を確保するなどの観点から、ある程度低硬度であること(JIS-A硬度で60以下)が必要である。また、当該エラストマーには、ある程度高い引張強度(例えば3MPa以上)も要求される。

しかしながら、従来公知の建築工事用シートなどを構成するエラストマーは、これらの物性(低硬度および高引張強度)を共に具備するものではなかった。

また、通常屋外で使用される建築工事用シート、テントシート、自動車用の幌シートなどを構成するエラストマーには、紫外線による経時的な着色(黄変)がないことが要求される。

【0020】

30

【特許文献1】

特開2002-30572号公報

【特許文献2】

特開平11-302979号公報

【特許文献3】

特開平11-323736号公報

【特許文献4】

特開2002-69854号

40

【0021】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は以上のような事情に基いてなされたものである。

本発明の目的は、シート状の成形品(エラストマーシートまたは複合シート)を構成する無黄変または難黄変のポリウレタンエラストマーを形成するために好適に使用される新規な組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、シート状の成形品を構成する無黄変または難黄変の難燃性ポリウレ

50

タンエラストマーを形成するために好適に使用される新規な組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、第1液と第2液の混合機構、高圧ポンプ、高い密閉性の金型などを要しない簡単な構成の製造装置を用いて、シート状の成形品を構成するポリウレタンエラストマーを容易に形成することができる一液硬化型の組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、ポリウレタンエラストマーを形成することができる一液硬化型の組成物であって、有機溶剤および水を含有しない無溶剤タイプの組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、ポリ塩化ビニルにより構成されるシート状成形品を製造する場合と同様の製造設備・方法で、シート状の成形品を構成するポリウレタンエラストマーを容易に形成することができる一液硬化型の組成物を提供することにある。 10

【0022】

本発明の他の目的は、低硬度でありながら、ある程度高い機械的強度を有するウレタンエラストマーシートを形成することができる一液硬化型の組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、低硬度でありながら、金型からの取出しが容易なウレタンエラストマーシートを形成することができる一液硬化型の組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、厚みが均一で薄肉のウレタンエラストマーシートを形成することができる一液硬化型の組成物を提供することにある。

【0023】

本発明の他の目的は、纖維性基布の少なくとも一面にウレタンエラストマー層が積層されてなる複合シートを製造するために好適に使用される一液硬化型の組成物を提供することにある。 20

本発明の他の目的は、纖維性基布の内部にウレタンエラストマーが含有されてなる複合シートを製造するために好適に使用される一液硬化型の組成物を提供することにある。

【0024】

本発明の他の目的は、纖維性基布の少なくとも一面に、ウレタンエラストマー層が積層されてなる建築工事用シートを製造するために好適に使用される一液硬化型の組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、纖維性基布の内部に、ウレタンエラストマーが含有されてなる建築工事用シートを製造するために好適に使用される一液硬化型の組成物を提供することにある。 30

【0025】

本発明の更に他の目的は、新規なエラストマー形成性組成物を使用するエラストマーシートの製造方法を提供することにある。

本発明の更に他の目的は、新規なエラストマー形成性組成物を使用する複合シートの製造方法を提供することにある。

本発明の更に他の目的は、新規なエラストマー形成性組成物を使用する建築工事用シートの製造方法を提供することにある。

【0026】

【課題を解決するための手段】

本発明の組成物は、シート状の成形品を構成する、JIS-A硬度が30~60のポリウレタンエラストマーを形成するための組成物であって、(A)非芳香族系のイソシアネート〔以下、「イソシアネート(a-1)」ともいう。〕と、分子量500未満の活性水素基含有化合物〔以下、「活性水素基含有化合物(a-2)」ともいう。〕とを反応させて得られるアダクトイソシアネート〔以下、「アダクトイソシアネート(a)」ともいう。〕の有する末端イソシアネート基をブロック化剤で封鎖した、潜在イソシアネート基含有量が5~25質量%であり、平均官能基数が2~3であるブロッケイソシアネート、および(B)数平均分子量が250~12,000の活性水素基含有化合物を混合してなる一液硬化型のエラストマー形成性組成物である。 40

【0027】

本発明のエラストマー形成性組成物においては、下記の形態が好ましい。

〔イ〕難燃剤を含有するものであること。

〔ロ〕ポリウレタンエラストマーからなるシート（単独のシート体）を製造するために、金型内において硬化処理されるものであること。

〔ハ〕繊維性基布の少なくとも一面にエラストマー層が積層されてなる複合シート（以下、「積層型の複合シート」ともいう。）を製造するために、当該繊維性基布の少なくとも一面に塗布された後に硬化処理されるものであること。

〔ニ〕繊維性基布の内部にエラストマーの連続相が含有されてなる複合シート（以下、「含浸型の複合シート」ともいう。）を製造するために、当該繊維性基布に含浸された後に硬化処理されるものであること。

【0028】

本発明のエラストマーシートの製造方法は、本発明のエラストマー形成性組成物を金型内で硬化処理する工程を含むことを特徴とする。

【0029】

本発明の複合シートの製造方法は、積層型の複合シートを製造する方法であって、本発明のエラストマー形成性組成物を繊維性基布の少なくとも一面に塗布する工程と、当該エラストマー形成性組成物による塗膜を硬化させてエラストマー層を形成する工程とを含むことを特徴とする。

【0030】

本発明の複合シートの製造方法は、含浸型の複合シートを製造する方法であって、本発明のエラストマー形成性組成物に繊維性基布を浸漬する工程と、当該繊維性基布に含浸されたエラストマー形成性組成物を硬化させる工程とを含むことを特徴とする。

【0031】

本発明の建築工事用シートの製造方法は、積層型の複合シートからなる建築工事用シートを製造する方法であって、本発明のエラストマー形成性組成物を繊維性基布の少なくとも一面に塗布する工程と、当該エラストマー形成性組成物による塗膜を硬化させてエラストマー層を形成する工程とを含むことを特徴とする。

【0032】

本発明の建築工事用シートの製造方法は、含浸型の複合シートからなる建築工事用シートを製造する方法であって、本発明のエラストマー形成性組成物に繊維性基布を浸漬する工程と、当該繊維性基布に含浸されたエラストマー形成性組成物を硬化させる工程とを含むことを特徴とする。

【0033】

【発明の実施の形態】

〈シート状の成形品〉

本発明のエラストマー形成性組成物は、シート状の成形品を構成するポリウレタンエラストマーを形成するための組成物（ポリウレタン原料）である。

ここに、「シート状の成形品」には、（i）エラストマーのみからなるシート、（ii）繊維性基布の少なくとも一面にエラストマー層が積層されてなる積層型の複合シート、（iii）繊維性基布の内部にエラストマーの連続相が含有されてなる含浸型の複合シートが含まれる。

【0034】

〈（A）ブロックイソシアネート〉

本発明のエラストマー形成性組成物の必須成分である（A）ブロックイソシアネートは、非芳香族系のイソシアネート（a-1）と、分子量500未満の活性水素基含有化合物（a-2）とを反応させて得られる、イソシアネート基を末端に有するアダクトイソシアネート（a）の、当該末端のイソシアネート基をブロック化剤で封鎖したブロックイソシアネートである。

【0035】

アダクトイソシアネート（a）を得るために使用するイソシアネート（a-1）は、非芳

10

20

30

40

50

香族系のイソシアネートである。

「非芳香族系」であることにより、最終的に得られるエラストマーは、低硬度（JIS-Aで30～60）であっても、ある程度高い機械的強度（引張強度で3 MPa以上）を有するものとなる。

また、非芳香族系のイソシアネートは、実質的に無黄変のイソシアネートであるため、最終的に得られるエラストマーによって構成されるシート状の成形品（例えば、建築工事用シート）を長期間にわたり屋外で使用しても、当該成形品が経時的に着色（変色）するようなことはない。

【0036】

イソシアネート（a-1）の具体例としては、水素添加トリレンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート、水素添加テトラメチルキシリレンジイソシアネートなどの水素添加芳香族イソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの脂環式イソシアネート；テトラ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（HDI）、3-メチル-1,5-ペンタンジイソシアネート、リジンジイソシアネートなどの脂肪族イソシアネートを挙げることができる。これらのうち、入手が容易で、アダクトイソシアネート（a）の形成が容易であるなどの観点から、HDIを使用することが好ましい。

【0037】

アダクトイソシアネート（a）を得るために使用する活性水素基含有化合物（a-2）の分子量は500未満とされ、好ましくは200未満とされる。

活性水素基含有化合物（a-2）の分子量500未満であることにより、得られるイソシアネート成分〔アダクトイソシアネート（a）〕中に一定量のハードセグメントを導入することができ、この結果、最終的に得られるエラストマーにおけるハードセグメントの含有割合が高くなり、当該エラストマーの機械的強度（特に引張強度）の向上を図ることができる。

【0038】

活性水素基含有化合物（a-2）の具体例としては、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール（1,3-BG）、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、ジエチレングリコール、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、ジメチロールヘプタン、ダイマー酸ジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ヘキサントリオール、クオドロール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、およびこれらの化合物にエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドを付加して得られる水酸基含有化合物；

ジエチルトリレンジアミンのような芳香族アミノ基の隣接位置にアルキル基があるものや、N,N'-ジアルキルフェニレンジアミンなどのような芳香族2級アミンなど、比較的反応性の低い（立体障害のある）アミノ基含有化合物；並びにアミノアルコールなどを挙げることができる。

【0039】

アダクトイソシアネート（a）の合成方法としては、過剰量のイソシアネート（a-1）中に活性水素含有化合物（a-2）を添加し、50～100で1～6時間反応させる方法が挙げられる。

このアダクトイソシアネート（a）におけるイソシアネート基の含有量としては、5～25質量%であることが好ましく、更に好ましくは10～25質量%とされる。

【0040】

アダクトイソシアネート（a）の有する末端イソシアネート基を封鎖するブロック化剤としては、-カプロラクタム、M E Kオキシム、アセト酢酸エチルなどを挙げることができる。

10

20

30

40

50

ブロック化反応は、上記のプレポリマー化反応と同様に、アダクトイソシアネート(a)中に、前記ブロック化剤を添加し、反応させることにより行うことができる。なお、アダクトイソシアネート(a)を得るためのプレポリマー化反応に継続して、当該アダクトイソシアネート(a)の末端のブロック化反応を行うことにより、ブロックイソシアネートの調製工程の簡略化を図ることができる。ブロック化剤の使用量としては、アダクトイソシアネート(a)の有するイソシアネート基のすべてを不活性化できる(ブロック化率 = 100 %)量とされ、ブロック化反応に供されないブロック化剤が僅かに残留するような量であることが好ましい。

【0041】

(A) ブロックイソシアネートは、常温 ~ 80 の温度範囲で液状であることが取扱い上 10 の点から好ましい。

(A) ブロックイソシアネートの潜在イソシアネート基含有量(ブロック化剤が解離して再生されるイソシアネート基の含有割合)であって、ブロック化剤を含む全質量を100質量%としたときの含量をいう。)としては5 ~ 25質量%であることが好ましく、更に好ましくは10 ~ 22質量%とされる。

ブロックイソシアネートの潜在イソシアネート基含有量が5質量%未満である場合には、最終的に得られるエラストマーに導入されるウレタン基の割合が過小となり、建築工事用シートなどを構成するエラストマーに要求される機械的強度を得ることができない。一方、この含有量が25質量%を超えると、最終的に得られるエラストマーに導入されるウレタン基の割合が過大となり、建築工事用シートなどを構成するエラストマーに要求される硬度条件(J I S - A 硬度が60以下)を具備することができなくなる。 20

(A) ブロックイソシアネートの平均官能基数は2 ~ 3とされる。

(A) ブロックイソシアネートの活性を顕在化させるための加熱温度としては、通常100 ~ 250 とされ、好ましくは130 ~ 210 とされる。

【0042】

< (B) 活性水素基含有化合物 >

本発明のエラストマー形成性組成物の必須成分である(B)活性水素基含有化合物としては、(1)低分子量(250 Mn < 500)のアミノ基含有化合物、(2)高分子量(500 Mn 12,000)のアミノ基含有化合物、(3)低分子量(250 Mn < 500)の水酸基含有化合物、(4)高分子量(500 Mn 12,000)の水酸基含有化合物、(5)3級アミノ基と水酸基を併有する化合物を挙げることができる。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。 30

なお、アミノ基含有化合物は、通常、水酸基含有化合物よりも反応性が高いので、アミノ基含有化合物と水酸基含有化合物とを併用する場合には、両者の反応性を考慮して、それぞれの化合物を選択する必要がある。

【0043】

(B) 活性水素基含有化合物の数平均分子量は250 ~ 12,000とされ、好ましくは300 ~ 8,000とされる。

活性水素基含有化合物の数平均分子量が250未満であると、最終的に得られるエラストマーに導入されるウレタン基の割合が過大となり、建築工事用シートなどを構成するエラストマーに要求される硬度条件(J I S - A 硬度が60以下)を具備することができなくなる。一方、数平均分子量が12,000を超えると、最終的に得られるエラストマーに導入されるウレタン基の割合が過小となり、建築工事用シートなどを構成するエラストマーに要求される機械的強度を得ることができない。 40

【0044】

(B) 活性水素基含有化合物として使用される低分子量のアミノ基含有化合物の具体例としては、3,3 -ジメチル -4,4 -ジアミノジシクロヘキシルメタン、3 -アミノ -1 -シクロヘキシルアミノプロパン、イソホロンジアミン、1,3 -ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、ポリオキシアルキレンポリアミンなどを挙げることができる。

なお、M O C Aなどハロゲンを含有するポリアミンよりも、ハロゲンを含有しないポリア 50

ミンを使用することが好ましい。

また、(A) ブロックイソシアネートとの反応性の観点から、低分子量のアミノ基含有化合物の有するアミノ基としては、芳香族環についたもので、芳香環の隣接位置にアルキル基があるものや芳香環についた2級アミノ基が好ましい。

脂肪族1級ジアミノ化合物は、イソシアネートとの反応性が大きすぎるため、高分子化したエラストマーを得ることが難しい。

【0045】

(B) 活性水素基含有化合物として使用される高分子量のアミノ基含有化合物としては、ポリエーテルポリオールの末端における水酸基をアミノ基に置換したポリオキシアルキレンポリアミンを挙げることができ、官能基(アミノ基)数が2~3、数平均分子量が1,000~5,000であるポリオキシアルキレンポリアミンの市販品をハンツマン社より入手することができる。

【0046】

(B) 活性水素基含有化合物として使用される低分子量の水酸基含有化合物の具体例としては、活性水素基含有化合物(a-2)として例示した水酸基含有化合物と同一の化合物を挙げることができる。

【0047】

(B) 活性水素基含有化合物として使用される高分子量の水酸基含有化合物としては、通常のポリウレタン樹脂のソフトセグメントを構成する公知のポリエステル系ポリオール、ポリエーテル系ポリオール、ポリ炭酸エステル系ポリオールなどを挙げることができる。

【0048】

ここに、ポリエステル系ポリオールとしては、数平均分子量が500未満の水酸基含有化合物と、多塩基酸(例えばアジピン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカジカルボン酸、フマル酸、無水フタル酸)との重縮合反応により得られるポリオールを挙げることができる。

【0049】

ポリエーテル系ポリオールとしては、数平均分子量が500未満の水酸基含有化合物にアルキレンオキサイドを付加して得られる化合物を挙げることができ、その具体例としては、ポリオキシエチレングリコール(PEG)、ポリオキシプロピレングリコール(PPG)、エチレンオキサイド、プロオキサイドの付加体であるポリオキシエチレンオキシプロピレンポリオール、テトラヒドロフランから得られるPTMG、3-メチルテトラヒドロフランを含有するテトラヒドロフランから得られる液状PTMGを挙げることができる。

【0050】

ポリ炭酸エステル系ポリオールとしては、低分子量の水酸基含有化合物(例えば、活性水素基含有化合物(a-2)として例示した水酸基含有化合物と同一の化合物)と、低分子量カーボネート(例えばジアルキルカーボネート、アルキレンカーボネート、ジフェニルカーボネート)との脱アルコール反応または脱フェノール反応により得られるポリオールを挙げることができる。

【0051】

(B) 活性水素基含有化合物として使用される、3級アミノ基と水酸基を併有する化合物としては、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、N,N,N',N'-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、N,N,N',N',N"-ペンタキス(2-ヒドロキシプロピル)ジエチレントリアミンなどを挙げることができる。

【0052】

<(C)難燃剤>

本発明のエラストマー形成性組成物には、(C)難燃剤が含有されていることが好ましい。かかる難燃剤としては、特に限定されるものではなく、エラストマーの難燃剤として公知の有機ハロゲン系化合物、リン系化合物、(イソ)シアヌル酸誘導体化合物等の窒素含有化合物、無機化合物などを使用することができる。なお、環境の観点からはハロゲンを含有しない難燃剤を使用することが好ましい。

10

20

30

40

50

【0053】

(C) 難燃剤として使用される有機ハロゲン系化合物の具体例としては、テトラブロモビスフェノールA(TBBA)、ジブロモネオペンチルグリコール、デカブロモジフェニルオキサイド(DBDPO)、ヘキサブロモシクロドデカン(HBCD)、トリブロモフェノール(TBP)、エチレンビスステラブロモフタルイミド、臭素化ポリスチレン、TB BPAエポキシオリゴマー、TB BPAビスジブロモプロピルエーテル、エチレンビスベンタブロモジフェニルなどを挙げることができる。

【0054】

(C) 難燃剤として使用されるリン系化合物としては、オルソリン酸アンモニウムと尿素の縮合生成物などのポリリン酸アンモニウム系化合物；トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェートおよびオクチルジフェニルホスフェートなどのリン酸エステル類；高分子量化したポリホスフェートなどの縮合リン酸エステル類などを挙げることができる。

10

【0055】

(C) 難燃剤として使用される(イソ)シアヌル酸誘導体化合物(ハロゲン非含有含窒素化合物)としては、メラミン、硫酸メラミン、リン酸メラミン、ポリリン酸メラミン、メチロールメラミン、シアヌル酸トリメチルエステル、シアヌル酸トリエチルエステル、アンメリン、アンメリド、2,4,6-トリオキシシアニジンおよびメラミンシアヌレートなどのシアヌル酸誘導体；イソアンメリン、イソメラミン、イソアンメリド、トリメチルカルボジイミド、トリエチルカルボジイミドおよびトリカルボイミドなどのイソシアヌル酸誘導体などを挙げることができる。

20

【0056】

(C) 難燃剤として使用される、(イソ)シアヌル酸誘導体化合物以外の窒素含有化合物(ハロゲン非含有含窒素化合物)としては、例えはジシアソジアミド、ジシアソジアミジン、グアニジン、スルファミン酸グアニジン、及びジグアニドなどのシアナミド誘導体；並びに尿素、ジメチロール尿素、ジアセチル尿素、トリメチル尿素、及びN-ベンゾイル尿素などの尿素誘導体などを挙げることができる。

30

【0057】

(C) 難燃剤として使用される無機化合物としては、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、四ホウ酸酸ナトリウム、リン酸マグネシウム、ニリン酸ナトリウム、リン酸亜鉛、三酸化アンチモン、五酸化アンチモンおよび窒素化グアニジン、赤磷などを挙げることができる。

【0058】

<任意成分>

本発明のエラストマー形成性組成物には、本発明の効果が損なわれない範囲において、通常のエラストマー形成性組成物(ポリウレタン原料)に含有されていてもよい。かかる任意成分としては、触媒、可塑剤、消泡剤、補強剤などを挙げることができる。

【0059】

任意成分である触媒としては、(A) ブロックイソシアネートの潜在イソシアネート基からブロック化剤を解離させる(イソシアネート基の顕在化)とともに、ウレタン化反応を促進させることのできる物質、例えはジブチルチジラウレート、ジオクチルチジラウレート(DOTDL)、トリエチルアミン、ネオデカソ酸ビスマス、ジアザビシクロウンデセンなどを挙げることができ、これらのうち、ジオクチルチジラウレート(DOTDL)が好ましい。

40

【0060】

可塑剤を含有させることにより、本発明のエラストマー形成性組成物の低粘度化を図ることができる。

かかる可塑剤としては、例えはポリエステル系可塑剤、トリメリット酸系可塑剤、アジピン酸系可塑剤、エポキシ系可塑剤、フタル酸系可塑剤などを挙げることができる。

50

【0061】

消泡剤を含有させることにより、本発明のエラストマー形成性組成物の調製時に巻き込まれた空気に由来する泡を除去することができる。

かかる消泡剤としては、シリコーン系の消泡剤を挙げることができる。

【0062】

補強剤を含有させることにより、得られる成形品の強度（引張強度・曲げ強度）および保形性を向上させることができる。

かかる補強剤としては、ガラス纖維などの無機充填剤を挙げることができる。

【0063】

更に公知の各種添加剤を加えることができる。例えば、成形品（エラストマー）の着色を目的とする染料および顔料、離型剤、安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、電気絶縁性向上剤、防かび剤、有機酸の金属塩、アミド系ワックス、金属酸化物、金属水酸化物などの增量剤などを挙げることができる。

【0064】

本発明のエラストマー形成性組成物は一液硬化型の組成物であり、主剤、硬化剤からなる二液硬化型の組成物と異なり、混合操作が不要で、混合後のポットライフを考慮する必要もない。また貯蔵においても、液性を保持したまま保管可能である。

本発明のエラストマー形成性組成物は、一定の温度以上に加熱することにより、ブロック化剤が解離すると同時に、ウレタン化反応および／またはウレア化反応が瞬時に行われ、シャープに硬化する。

【0065】

<エラストマーシート>

本発明のエラストマー形成性組成物は、JIS-A硬度が30～60のポリウレタンエラストマーからなるシート（エラストマーシート）を製造するために、金型に注入された後、当該金型内で硬化処理される。

本発明のエラストマーシートの製造方法は、本発明のエラストマー形成性組成物を金型内で硬化処理する工程を含むことを特徴とする。

【0066】

ここに、金型への注入操作は、容量の小さな吐出機や手作業でも可能である。金型に注入された本発明のエラストマー形成性組成物を一定の温度で加熱することにより、（A）ブロックイソシアネートにおけるブロック化剤が解離してイソシアネート基が再生（顕在化）し、これと、（B）活性水素含有化合物との反応（硬化反応）が生じる。金型内における加熱条件としては、100～250で2～15分間とされる。

硬化処理により得られるエラストマーシートは、低硬度のエラストマーでありながら、金型から容易に取り出すことができる。

【0067】

本発明のエラストマー形成性組成物（製造方法）によって形成されるエラストマーシートは、よごれ防止用床置きマット、玄関マット、机上マットなどの用途に好適に使用することができる。

上記の用途に使用するという観点から、当該エラストマーシートの厚さは、通常0.2～5mmとされ、好ましくは0.2～3mmとされる。

また、当該エラストマーシートの硬度（JIS-A硬度）は30～60であることが必要とされる。

また、当該エラストマーシートの引張強度は、3MPa以上であることが好ましく、更に好ましくは5MPa以上とされる。

また、当該エラストマーシートの破断時伸びは100%以上であることが好ましく、更に好ましくは200%以上とされる。

【0068】

<複合シート>

本発明のエラストマー形成性組成物は、積層型の複合シートを製造するために、纖維性基

10

20

30

40

50

布の少なくとも一面に塗布された後に硬化処理される。

また、本発明のエラストマー形成性組成物は、含浸型の複合シートを製造するために、繊維性基布に含浸された後に硬化処理される。

【0069】

<繊維性基布>

繊維性基布を構成する繊維としては、特に限定されるものではなく、木綿、麻などの天然繊維；ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維などの無機繊維；ビスコースレーヨン、キュプラ、ポリノジックなどの再生繊維；ジアセテート繊維、トリアセテート繊維、プロミックスなどの半合成繊維；ナイロン6、ナイロン66、ポリエステル（ポリエチレンテレフタレートなど）、芳香族ポリアミド、アクリル、およびポリオレフィンなどの合成繊維を例示することができ、これらは単独でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。

10

【0070】

繊維性基布の組織を形成する糸（繊維の集合体）としては、短纖維紡績糸（スパンヤーン）、長纖維糸条（フィラメントヤーン）、マルチフィラメント糸、スプリットヤーン、テープヤーン、マルチフィラメントにステープルファイバー（短纖維）を絡ませた複合糸（特開2002-30572号公報参照）、当該複合糸を更に撚り合わせた複合撚糸（同公報参照）などの何れであってもよい。

20

【0071】

繊維性基布の基布組織としては、織物、編物、不織布またはこれらの複合体の何れであってもよい。

また、繊維性基布の編織組織としては、（i）少なくともそれぞれ、糸間間隙をおいて平行に配置された経糸および緯糸を含む糸条により構成された粗目布状の編織物（メッシュ・網地・網目織り・ネットなどと称される基布）、および（ii）糸条間に実質上間隙が形成されていない非粗目布状の編織物の何れであってもよく、複合シートの用途に応じて、「粗目布状」および「非粗目布状」の何れにするか選択すればよい。

ここに、通気性が要求される複合シート（例えば、最近の建築工事用シート）を構成する繊維性基布には「粗目布状」の編織物が使用され、通気性が要求されない複合シート（例えばテントシートなどに代表されるターポリン）を構成する繊維性基布には「非粗目布状」の編織物が使用される。上記（i）の粗目布状の編織物の透孔面積率（空隙率）としては、10～95%程度であることが好ましく、網目の糸間間隔としては、0.5～5mmが好ましい。又、網目を構成する糸の太さは、0.05～1mmのものが好ましい。

30

繊維性基布の厚さとしては、複合シートの用途や要求性能によっても異なるが、例えば建築工事用シートを構成する繊維性基布の場合、0.05～2mmであることが好ましく、更に好ましくは0.1～2mmである。

ここに、網目の大きなものは、糸を太くする必要があり、それに伴って繊維性基布も厚くなる。

40

【0072】

<積層型の複合シートの製造方法>

本発明の積層型の複合シートの製造方法は、本発明のエラストマー形成性組成物を繊維性基布の少なくとも一面に塗布（コーティング）する工程と、当該エラストマー形成性組成物による塗膜を硬化させてエラストマー層を形成する工程とを含むことを特徴とする。

エラストマー形成性組成物の塗布方法としては、特に限定されるものではなく、ナイフコータ、ロールコータ、スプレーなどを使用する方法を挙げることができる。

本発明のエラストマー形成性組成物は、無溶剤タイプであるため、塗膜の乾燥（溶剤の除去）を実施することなく、直ちに塗膜の硬化処理を実施することができる。

本発明のエラストマー形成性組成物による塗膜の硬化処理（エラストマー層の形成）は、オープンや熱プレスにより当該塗膜を加熱することにより行われる。加熱条件としては、100～250で2～15分間とされる。塗膜の硬化処理により、繊維性基布の少なくとも一面にエラストマー層が積層されてなる積層型の複合シートが得られる。

積層型の複合シートを構成するエラストマー層の厚さは0.05～2mmであることが好

50

ましく、更に好ましくは 0.1 ~ 1 mm とされる。

積層型の複合シートの厚さは、0.2 ~ 3.0 mm であることが好ましく、更に好ましくは 0.4 ~ 2.0 mm とされる。

【 0 0 7 3 】

< 含浸型の複合シートの製造方法 >

本発明の含浸型の複合シートの製造方法は、本発明のエラストマー形成性組成物に纖維性基布を浸漬（ディッピング）する工程と、当該纖維性基布に含浸されたエラストマー形成性組成物を硬化させる工程とを含むことを特徴とする。

浸漬によってエラストマー形成性組成物を纖維性基布に十分に含浸させた後（すなわち、当該纖維性基布を構成する糸がエラストマー形成性組成物により完全に被覆された後）、当該纖維性基布をロールなどに通して過剰量のエラストマー形成性組成物を絞り出してよい。

纖維性基布に含浸されたエラストマー形成性組成物の硬化処理は、オーブンや熱プレスにより当該纖維性基布を加熱することにより行われる。加熱条件としては、100 ~ 250

で 2 ~ 15 分間とされる。硬化処理により、纖維性基布の内部にエラストマーの連続相が含有されてなる含浸型の複合シートが得られる。粗目布状の編織物からなる纖維性基布を使用して得られる複合シートは、当該纖維性基布の粗目組織に由来するネット状の成形品となり、通気性が要求される用途に使用することが可能となる。

含浸型の複合シートの厚さは、0.2 ~ 3.0 mm であることが好ましく、更に好ましくは 0.4 ~ 2.0 mm とされる。この厚さは、纖維性基布を構成する糸の太さと付着したエラストマーの厚さに依存する。

【 0 0 7 4 】

本発明の製造方法により得られた複合シートは、建築養生・塗装飛散防止・落下物対策などのために使用する建築工事用シート；軒出しテント、屋形テントなどのテントシート；自動車用幌シート；フレキシブルコンテナなどの用途に好適に使用することができる。

【 0 0 7 5 】

上記のような用途に使用するという観点から、複合シートを構成するエラストマー（積層型の複合シートにおけるエラストマー層 / 含浸型の複合シートの内部に含有されるエラストマーの連続相）の硬度（JIS-A 硬度）は 30 ~ 60 であることが必要とされる。この硬度が 30 未満であると、上記の用途に使用する複合シートを構成するエラストマーに要求される機械的強度を得ることができない。一方、この硬度が 60 を超えると、積層型の複合シートにおいて、纖維性基布に対する追従性が低下して層間剥離を生じたり、含浸型の複合シートにおいて、所期の柔軟性が得られなかったりする。

【 0 0 7 6 】

また、複合シートの製造に使用したエラストマー形成性組成物を、複合シートを製造したときと同一の硬化条件（加熱条件）で形成したエラストマーシートの引張強度は、3 MPa 以上であることが好ましく、更に好ましくは 5 MPa 以上とされる。

また、当該エラストマーシートの破断時伸びは 100 % 以上であることが好ましく、更に好ましくは 200 % 以上とされる。

【 0 0 7 7 】

【 実施例 】

以下に、実施例および比較例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらによって何ら限定して解釈されるものではない。

なお、以下において「部」および「%」は、特にことわらない限り、それぞれ、「質量部」および「質量 %」を意味する。

また、以下の実施例において、（B）活性水素基含有化合物としては、下記の水酸基含有化合物（B-1）～（B-2）を使用した。

【 0 0 7 8 】

（1）水酸基含有化合物（B-1）：

3-メチル-1,5-ペンタンジオールおよびトリメチロールプロパンと、アジピン酸と

10

20

30

40

50

の重縮合反応により得られたポリエステル系ポリオール「F-510」(株式会社クラレ製, 官能基数 = 3, 数平均分子量 = 500)

【0079】

(2) 水酸基含有化合物(B-2) :

3-メチル-1,5-ペンタンジオールおよびトリメチロールプロパンと、アジピン酸との重縮合反応により得られたポリエステル系ポリオール「F-1000」(株式会社クラレ製, 官能基数 = 3, 数平均分子量 = 1,000)

【0080】

[合成例1]

ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)と、1,3-ブタンジオール(1,3-BG)とを反応させて得られたアダクトイソシアネート「C-2612」(日本ポリウレタン工業(株)製, 平均官能基数 = 2, イソシアネート基含有量 = 17.5%) 100部と; -カプロラクタム47部とを反応容器に仕込み、100で6時間反応させることにより、透明な粘調液体からなる(A)ブロックイソシアネートを得た。以下、これを「ブロックイソシアネート(A-1)」という。このブロックイソシアネート(A-1)の潜在イソシアネート基含有量は11.9%であった。

【0081】

<実施例1>

合成例1により得られたブロックイソシアネート(A-1)100部と、水酸基含有化合物(B-1)47部とを混合用容器に仕込み、この系を混合攪拌して均一化することにより、本発明のエラストマー形成性組成物を調製した。

【0082】

このようにして得られたエラストマー形成性組成物を、200に加熱された金型に注入し、当該エラストマー形成性組成物を当該金型内で10分間にわたり加熱硬化させた後、10分間冷却し、金型を開放して厚さ2mmのエラストマーシート(150mm×200mmの成型品)を取り出した。このエラストマーシートの取り出し(脱型)は容易に行うことができた。

【0083】

<実施例2>

合成例1により得られたブロックイソシアネート(A-1)100部と、水酸基含有化合物(B-2)94部とを混合用容器に仕込み、この系を混合攪拌して均一化することにより、本発明のエラストマー形成性組成物を調製した。

【0084】

このようにして得られたエラストマー形成性組成物を、200に加熱された金型に注入し、当該エラストマー形成性組成物を当該金型内で10分間にわたり加熱硬化させた後、10分間冷却し、金型を開放して厚さ2mmのエラストマーシート(150mm×200mmの成型品)を取り出した。このエラストマーシートの取り出し(脱型)は容易に行うことができた。

【0085】

<比較例1>

ジメチルホルムアルデヒド(DMF)40部と、テトラヒドロフラン(THF)40部との混合溶剤に、熱可塑性のウレタン系樹脂「P-390」(日本ミラクトラン社製)20部を溶解して、ウレタン系樹脂の溶液(比較用のエラストマー形成性組成物)を調製した。

【0086】

このようにして得られたウレタン系樹脂の溶液(固体分濃度 = 20%)を片面開放の金型に注入し、100で20分間かけて混合溶剤の一部を蒸発させ、次いで、150に雰囲気温度を高め20分掛けて、さらに溶剤を蒸発させた後、10分間冷却し、金型から厚さ1mmのエラストマーシート(150mm×250mmの成型品)を取り出した。厚さ2mmのシートの作製を試みたが、液層の厚みが10mmになり、この液層の厚みでは1

10

20

30

40

50

時間以上掛けないとフラットなシートはできないので、2 mm厚のシートは作製しなかった。

【0087】

<比較例2>

温度計、攪拌機、窒素導入管を備えた2000 mLの四つ口フラスコに、分子量2,000のポリカプロラクトン86.5 gと、ネエオペンチルグリコール53.4 gと、トリメチロールプロパン4.3 gと、ジメチロールプロピオン酸17.9 gと、N-メチル-2-ピロリドン34.5 gとを仕込み、窒素を導入しながら、90まで昇温して内容物を溶解した。

次に、この系を40まで冷却した後、アセトン72 gを入れ、内温が30になったところで、トリレンジイソシアネート137.8 gを1時間掛けて滴下した。内温を30~40に保ち、8時間反応を行った後、100.5 gのアセトンで希釈した。得られたプレポリマーのNCO含量は0.90%であった。

次に、この系に、ジメチルエタノールアミン10.7 g、イソホロンジアミン9.2 gを含有する水504.4 gを滴下し、反応させることで水性ポリウレタン樹脂を得た。この水性ポリウレタン樹脂を更に40で減圧下、アセトン除去を行い、固体分37.1%の水性ポリウレタン樹脂エマルジョンを得た。

この水性エマルジョンを比較例1と同様にして片面開放の金型に注入してシートの作製を試みたが、表面皮張りのため、2時間掛けても水分が残り、1 mm厚のシートを得ることはできなかった。

【0088】

<比較例3>

アダクトイソシアネート「C-2612」(日本ポリウレタン工業(株)製)100部と、水酸基含有化合物(B-1)69.3部とを混合用容器に仕込み、この系を混合攪拌して均一化することにより、比較用のエラストマー形成性組成物を調製した。

このようにして得られたエラストマー形成性組成物を、室温下に2時間放置したところ、一部にゲル化が始まっており、金型に注入することはできなかった。

【0089】

<エラストマーシートの評価>

(1) 物性の測定:

実施例1~2で得られたエラストマーシートの各々について、JIS K 7312(1996)に準拠し、硬さ(JIS-A)、100%モジュラス(M₁₀₀)、引張強さ(T_B)および破断時伸び(E_B)を測定した。なお、引張試験用の試験片は2号ダンベルを使用した。結果を下記表1に示す。

【0090】

(2) 耐摩耗性:

実施例1~2で得られたエラストマーシートの各々について、JIS K 7312(1996)-24.5(テーバー摩耗試験)に準拠して、試験片の摩耗量を測定した。結果を併せて下記表1に示す。このときの摩耗輪はH-22を使用した。

【0091】

(3) 厚みの均一性:

大面積のシートを製造するための金型を用いたこと以外は実施例1~2と同様にして、厚さ2 mmの大面積のエラストマーシート(600 mm × 900 mmの成型品)を製造した。

得られたエラストマーシートの各々について、下記の基準に従って厚みの均一性を評価した。結果を併せて下記表1に示す。

【0092】

(厚みの均一性)

「」: 厚みの差が5%以下である。

「」: 厚みの差が5%を超え、10%以下である。

10

20

30

40

50

「×」：厚みの差が10%を超えている。

【0093】

【表1】

	実施例 1	実施例 2
硬度 (JIS-A)	50	40
100%モジュラス (M ₁₀₀) [MPa]	1.5	1.2
引張強さ (T _B) [MPa]	10	8
破断時伸び (E _B) [%]	300	350
耐摩耗性 (摩耗量) [mg]	25	20
厚みの均一性	○	○

10

20

30

40

50

【0094】

<実施例3>

実施例1で調製したエラストマー形成性組成物75部に、メラミンシアヌレート（難燃剤：日産化学製、MC-610、平均粒子径1~5μm）20部と、三酸化アンチモン（難燃剤）5部と、ジオクチルチエンジラウレート（DOTDL）0.1部とを添加し、この系を混合攪拌して均一化することにより、難燃性のエラストマー形成性組成物（本発明のエラストマー形成性組成物）を調製した。

このようにして得られたエラストマー形成性組成物に、ポリエステル系のフィラメントから形成された粗目布状の織物（目付=80g/m²，厚さ=0.2mm，透孔面積率=90面積%）からなる繊維性基布を浸漬し、当該繊維性基布にエラストマー形成性組成物を含浸させた。

次いで、エラストマー形成性組成物が含浸された繊維性基布を、210に設定されたオーブン内に3分間放置して、エラストマー形成性組成物を硬化させることにより、繊維性基布の内部にエラストマーの連続相が含有されてなる厚さ0.5mmの複合シートを製造した。得られた複合シートは、繊維性基布の粗目組織に由来するネット状の成形品（繊維性基布を形成するフィラメントがエラストマーによって完全に被覆された成形品）であり、建築工事用シートなどに要求される柔軟性を有するものであった。

【0095】

<実施例4>

実施例1で調製したエラストマー形成性組成物に代えて、実施例2で調製したエラストマー形成性組成物75部を使用して難燃性のエラストマー形成性組成物を調製し、当該エラストマー形成性組成物に繊維性基布を浸漬したこと以外は実施例3と同様にして、繊維性基布の内部にエラストマーの連続相が含有されてなる厚さ0.6mmの複合シートを製造した。得られた複合シートは、繊維性基布の粗目組織に由来するネット状の成形品であり、建築工事用シートなどに要求される柔軟性を有するものであった。

【0096】

<比較例3>

実施例1で調製したエラストマー形成性組成物に代えて、比較例1で調製したエラストマー形成性組成物（ウレタン系樹脂の溶液）75部を使用して難燃性のエラストマー形成性組成物を調製し、当該エラストマー形成性組成物に繊維性基布を浸漬し、オーブンによる加熱温度を180に変更したこと以外は実施例3と同様にして厚さ0.5mmの複合シートを製造した。

得られた複合シートは、繊維性基布を形成するフィラメントがエラストマーによって十分

に被覆されず、むき出し状態であり、また、当該複合シートは柔軟性を有するものではなかった。

【0097】

<比較例4>

実施例1で調製したエラストマー形成性組成物に代えて、比較例2で調製したエラストマー形成性組成物（ウレタン系樹脂の水性エマルジョン）75部を使用して難燃性のエラストマー形成性組成物を調製し、当該エラストマー形成性組成物に纖維性基布を浸漬し、120のオープンで10分、150のオープンで10分の加熱に変更したこと以外は実施例3と同様にして厚さ0.5mm複合シートを製造した。

得られた複合シートは、纖維性基布を形成するフィラメントがエラストマーによって十分に被覆されず、むき出し状態であり、また、当該複合シートは柔軟性を有するものではなかった。

【0098】

<実施例5>

実施例3と同様にして難燃性のエラストマー形成性組成物（本発明のエラストマー形成性組成物）を調製した。

このようにして得られたエラストマー形成性組成物を、ポリエステル系のフィラメントから形成された非粗目布状の織物（目付=200g/m²，厚さ=0.15mm）からなる纖維性基布の両面に、ロールコータを用いて塗布した（膜厚400μm）。

次いで、エラストマー形成性組成物が両面に塗布された纖維性基布を、210に設定されたオープン内に放置して、エラストマー形成性組成物の塗膜を硬化させることにより、纖維性基布の両面にエラストマー層が積層されてなる厚さ0.6mmの複合シートを製造した。得られた複合シートにおいて、エラストマー層は纖維性基布に対して強固に接着しており、また、当該複合シートは、柔軟性を有するものであった。

【0099】

<実施例6>

実施例4と同様にして難燃性のエラストマー形成性組成物（本発明のエラストマー形成性組成物）を調製した。

このようにして得られたエラストマー形成性組成物を、非粗目布状の織物からなる纖維性基布の両面に塗布したこと以外は実施例5と同様にして、纖維性基布の両面にエラストマー層が積層されてなる厚さ1.0mmの複合シートを製造した。得られた複合シートにおいて、エラストマー層は纖維性基布に対して強固に接着しており、また、当該複合シートは、柔軟性を有するものであった。

【0100】

【発明の効果】

本発明のエラストマー形成性組成物によれば以下の効果が奏される。

（1）シート状の成形品（エラストマーシート・複合シート）を構成する無黄変または難黄変性のポリウレタンエラストマーを好適に形成することができる。

（2）難燃剤を含有することにより、シート状の成形品を構成する無黄変または難黄変性の難燃性ポリウレタンエラストマーを好適に形成することができる。

（3）可塑剤による環境ホルモンの問題、焼却に伴うダイオキシンの問題などを発生させることはない。

（4）一液硬化型の組成物であるので、簡単な構成の製造装置を用いて、シート状の成形品を構成するポリウレタンエラストマーを容易に形成することができる。

（5）一液硬化型の組成物であるので、可使時間（ポットライフ）に制限がなく、保存安定性にも優れている。

（6）有機溶剤および水を含有しない無溶剤タイプの一液硬化型の組成物であるので、塗布または浸漬後、乾燥処理を実施することなく、直ちに硬化処理を実施することができる。

（7）有機溶剤および水を含有しない無溶剤タイプの一液硬化型の組成物であるので、溶

10

20

30

40

50

剤を回収する設備や工程が不要であり、ポリ塩化ビニルにより構成されるシート状成形品を製造する場合と同様の製造設備・方法で、シート状の成形品を構成するポリウレタンエラストマーを容易に形成することができる。

(8) 低硬度(J I S - A 硬度で 60 以下)でありながら、ある程度高い機械的強度(引張強度が 3 M P a 以上)を有するウレタンエラストマーシートを形成することができる。

(9) 低硬度(J I S - A 硬度で 60 以下)でありながら、金型からの取出しが容易なウレタンエラストマーシートを形成することができる。

(10) 厚みが均一で薄肉のウレタンエラストマーシートを形成することができる。

(11) 建築工事用シートなどの構成要素として望ましい諸特性(無黄変または難黄変性・低硬度・高強度・耐摩耗性・繊維性基布に対する接着性および追従性)を兼ね備えたエラストマーを形成することができる。10

(12) 耐摩耗性および柔軟性に優れた複合シートを製造することができる。

【0101】

本発明のエラストマーシートの製造方法によれば、無黄変または難黄変性・低硬度・高強度・耐摩耗性などの好ましい特性を兼ね備えたポリウレタンからなる、厚みが均一で薄肉のエラストマーシートを製造することができる。

【0102】

本発明の複合シートの製造方法によれば、無黄変または難黄変性・低硬度・高強度・耐摩耗性・繊維性基布に対する接着性および追従性などの好ましい特性を兼ね備えたエラストマーを構成要素とする複合シートを製造することができる。20

【0103】

本発明の建築工事用シートの製造方法によれば、無黄変または難黄変性・低硬度・高強度・耐摩耗性・繊維性基布に対する接着性および追従性などの好ましい特性を兼ね備えたエラストマーを構成要素とする建築工事用シートを製造することができる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷

C 0 8 L 75/04

F I

C 0 8 L 75/04

テーマコード(参考)

F ターム(参考) 4J002 CK021 CK031 CK041 CK051 FD136 GL00

4J034 BA08 CA01 CA15 CB03 CB04 CC03 CC26 CC45 CC52 CC61

CC67 DF20 DF22 DG02 DG14 DG23 HA07 HC03 HC17 HC22

HC46 HC52 HC61 HC64 HD04 HD12 HD15 QB15 QC08