

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4977941号  
(P4977941)

(45) 発行日 平成24年7月18日(2012.7.18)

(24) 登録日 平成24年4月27日(2012.4.27)

(51) Int. Cl.	F I
<b>CO8G 18/48</b> (2006.01)	CO8G 18/48 F
<b>A41C 3/14</b> (2006.01)	A41C 3/14 A
CO8G 101/00 (2006.01)	CO8G 101:00

請求項の数 4 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2002-555137 (P2002-555137)	(73) 特許権者	000005278
(86) (22) 出願日	平成13年8月10日 (2001.8.10)		株式会社ブリヂストン
(86) 国際出願番号	PCT/JP2001/006969		東京都中央区京橋1丁目10番1号
(87) 国際公開番号	W02002/053618	(74) 代理人	100086911
(87) 国際公開日	平成14年7月11日 (2002.7.11)		弁理士 重野 剛
審査請求日	平成20年1月24日 (2008.1.24)	(72) 発明者	木下 英也
(31) 優先権主張番号	特願2000-398229 (P2000-398229)		神奈川県横浜市戸塚区柏尾町1番地 株式
(32) 優先日	平成12年12月27日 (2000.12.27)		会社ブリヂストン 横浜工場内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	山口 憲幸
(31) 優先権主張番号	特願2001-214034 (P2001-214034)		神奈川県横浜市戸塚区柏尾町1番地 株式
(32) 優先日	平成13年7月13日 (2001.7.13)		会社ブリヂストン 横浜工場内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		審査官 小森 勇
		(56) 参考文献	特開平3-72525 (JP, A)
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難黄変軟質ポリウレタンフォームよりなるパッド

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリオール成分とイソシアネートとを含むポリウレタン原料を発泡させてなるポリウレタンフォームにおいて、ポリオール成分が、ポリオール骨格内にエステル結合を有し、かつポリオール構造内にベンゼン環を複数個有するポリエーテルポリオールを含み、該ポリエーテルポリオールがフタル酸系ポリエーテルポリオールである難黄変軟質ポリウレタンフォームよりなるパッド。

【請求項2】

請求項1において、ポリオール成分が分子量300以上の難揮散性の酸化防止剤を含むことを特徴とするパッド。

【請求項3】

請求項1又は2において、ポリウレタン原料が紫外線吸収剤及び/又は耐NO<sub>x</sub>化剤を含むことを特徴とするパッド。

【請求項4】

ブラジャーパッドである請求項1ないし3のいずれか1項に記載のパッド。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は難黄変軟質ポリウレタンフォームに係り、特に、ブラジャーパッド、肩パッド、ハンガーパッド等の衣料関係用パッド、紙おむつ、ナプキン等のサニタリー周辺材料、

医療関連用品、その他各種雑貨素材等として有用な難黄変軟質ポリウレタンフォームよりなるパット及びブラジャーパットに関する。

【背景技術】

【0002】

軟質ポリウレタンフォームは良好なクッション性を有し、綿のように長期ないし繰り返し使用時にへたることがなく、柔らかく良好な感触を有することから、ブラジャーパット材、肩パット材、ハンガーパット材等の衣料関係用パット材、紙おむつ、ナプキン等のサニタリー周辺材料、医療関連用品、その他各種雑貨素材等として広く使用されている。

【0003】

従来の軟質ポリウレタンフォームは、製造時のポリオール原料中に酸化防止剤としてのBHT（ジブチルクレゾール）が含まれており、このBHTによるフォーム自体の変色（黄変）及び移染変色（軟質ポリウレタンフォームと接触する布地などを染色汚染する。）の問題があった。即ち、ポリウレタン原料としてBHTを含む配合で発泡を行った場合、発泡後のフォーム中にもBHTが残存することとなり、このBHTが大気中に含有される窒素酸化物（ $\text{NO}_x$ ）と反応してウレタンフォーム自体を黄変させる。また、BHTは昇華性があるため、揮散して近傍の生地に着し同様に生地を変色させる。

10

【0004】

また、軟質ポリウレタンフォームは紫外線の影響によっても黄変する。

【0005】

このようなフォームの黄変及びこれに起因する移染変色は、衣料や医療、その他雑貨のような日用品用途の軟質ポリウレタンフォームとしては重大な欠陥となる。

20

【0006】

従来、このようなフォームの黄変を防止するために、ポリウレタン原料として、ポリプロピレングリコール（PPG）を主成分とするポリオール成分を用い、紫外線吸収剤、耐 $\text{NO}_x$ 化剤（ $\text{NO}_x$ との反応を抑制する薬剤）を添加することにより、紫外線による変色、 $\text{NO}_x$ 化による変色等を遅らせることが行われている。更に、BHTのような揮散性の高い酸化防止剤の使用量を低減したり、或いはこのような酸化防止剤を不使用としたりすることで変色を防止することが行われている。

【0007】

また、別の方法として、ポリウレタン原料のイソシアネート成分として、耐黄変性に有効な脂肪族イソシアネートを使用することも行われている。

30

【0008】

しかしながら、ポリウレタン原料に紫外線吸収剤や耐 $\text{NO}_x$ 化剤を添加したり、BHT等の揮散性の高い酸化防止剤の使用量を制限したりしても、黄変を十分に抑制することはできなかった。

【0009】

脂肪族イソシアネートを用いることにより黄変の抑制効果は得られるが、脂肪族イソシアネートは高価であるためフォームのコストアップを招く上に、湿熱耐久性に劣るフォームとなるという問題点があった。

【0010】

このように、現状では、経済的かつ有効な黄変防止技術が提供されておらず、一方で、 $\text{NO}_x$ は大気中に存在し、これを完全に遮断することは不可能であることから、 $\text{NO}_x$ に起因するフォームの黄変及びそれによる移染変色に対する対策が強く望まれている。

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、イソシアネート成分として高価な脂肪族イソシアネートを用いることなく、フォームの黄変及びこれに起因する移染変色が抑制された難黄変軟質ポリウレタンフォームよりなるパットを提供することを目的とする。

【0012】

50

本発明のパッドは、ポリオール成分とイソシアネートとを含むポリウレタン原料を発泡させてなるポリウレタンフォームにおいて、ポリオール成分が、ポリオール骨格内にエステル結合を有し、かつポリオール構造内にベンゼン環を複数個有するポリエーテルポリオールを含み、該ポリエーテルポリオールがフタル酸系ポリエーテルポリオールである難黄変軟質ポリウレタンフォームよりなることを特徴とする。

【0013】

上記のポリオール成分をイソシアネートと反応させてなるポリウレタンフォームは、イソシアネートが安価なトリレンジイソシアネートである場合であっても、フォームの黄変及びそれに起因する移染変色が防止される。

【0014】

本発明で用いるポリエーテルポリオールには、ポリオール成分中に分子量300以上の難揮発性の酸化防止剤を含んでいても良い。

【0015】

また、ポリウレタン原料中に紫外線吸収剤及び/又は耐NO<sub>x</sub>化剤を含んでいても良い。

【0016】

本発明のブラジャーパッドは、上記本発明のパッドよりなる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

本発明の難黄変軟質ポリウレタンフォームにおいては、ポリウレタン原料のポリオール成分として、(iii)ポリオール骨格内にエステル結合を有し、かつポリオール構造内にベンゼン環を複数個有するポリエーテルポリオールを用いる。

【0018】

このポリエーテルポリオールは、フタル酸系ポリエーテルポリオールである。このフタル酸系ポリエーテルポリオールとしては、例えば、グリセリンにプロピレンオキシドと無水フタル酸を交互に付加し、末端をプロピレンオキシドとしたポリエーテルポリオールが挙げられる。このフタル酸系ポリエーテルポリオールのフタル酸含有量は50～70重量%であることが好ましい。

【0019】

本発明においては、ポリオール成分は、本発明の効果を損なわない範囲で、上記(iii)以外のポリオールを含んでも良い。

【0020】

上記以外のポリオールとしては、例えばグリセリン、トリメチロールプロパン又はジエチレングリコールにプロピレンオキシド、エチレンオキシドを付加重合したポリエーテルポリオール、ジエチレングリコール、トリメチロールプロパン又はグリセリン等にアジピン酸を付加重合したポリエーテルポリオール等が挙げられる。

【0021】

本発明のポリウレタンフォームを製造する原料としてのポリオール成分は、上記(iii)のポリエーテルポリオールを、全ポリオール成分中10～100重量%、特に50～100重量%の割合で含有することが好ましい。この割合が10重量%未満では、ポリウレタンフォームの黄変が十分に防止されない。

【0022】

ポリオール成分は、難揮散性の高分子量酸化防止剤が添加されていても良い。この酸化防止剤としては、分子量300以上の高分子フェノール系酸化防止剤が好適である。このフェノール系酸化防止剤の分子量が300未満では、フェノール系酸化防止剤の揮散が生じ、移染変色が生じる。フェノール系酸化防止剤の分子量は特に400以上、とりわけ600以上であることが好ましい。このようなフェノール系酸化防止剤としては、ユニロイヤル社製「ナウガード445」や旭電化工業(株)製「AO80」等のフェノール系酸化防止剤を用いることができる。

【0023】

10

20

30

40

50

このフェノール系酸化防止剤の配合量は、少な過ぎると酸化防止性能が弱く、多過ぎるとフォームの外観の乱れが生じるおそれがある。従って、フェノール系酸化防止剤の配合量はポリオール成分100重量部に対して0.05~2.0重量部程度であることが好ましい。

【0024】

ポリオール成分は、BHTを実質的に含有しないことが好ましい。

【0025】

本発明の難黄変軟質ポリウレタンフォームは、ポリオール成分として上記ポリエーテルポリオールを用いること以外は、下記のような通常のポリウレタン原料配合とすることができ、このような原料を用いて常法に従って発泡を行えば良い。ポリウレタン原料のNCOインデックスは90~120が好適である。

10

【0026】

<ポリウレタン原料配合(重量部)>

ポリオール成分	: 100
イソシアネート成分	: 90~120 (NCOインデックス)
触媒	: 0.01~2.0
発泡剤	: 1.0~25.0
整泡剤	: 0.1~3.0

【0027】

イソシアネート成分としては、一分子中に2個以上のイソシアネート基を有する有機ポリイソシアネートであって、脂肪族系及び芳香族ポリイソシアネート化合物、これらの変性物を用いることができるが、これに限定されるものではない。脂肪族系ポリイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロ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、メチルシクロヘキサジイソシアネート等が例示される。芳香族ポリイソシアネートとしては、トルエ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、ポリメリックジフェニルメタンジイソシアネート等が例示される。これらの変性物としては、カルボジイミド変性物、プレポリマー変性物が例示される。本発明において好ましいポリイソシアネートは、芳香族系ポリイソシアネート又は芳香族系ポリイソシアネートの変性物であり、特に好ましくはトルエ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である。

20

30

【0028】

発泡剤としては、ポリウレタンフォームの製造に使用される全ての発泡剤が使用できる。例えば、低沸点不活性溶剤としてトリクロロフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン等のフロン系化合物等、メチレンクロライド、液化炭酸ガス反応によってガスを発生するものとして水、酸アミド、ニトロアルカン等、熱分解してガスを発生するものとして重炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム等がある。これらのうち、好ましい発泡剤としては、メチレンクロライド、水等が挙げられる。

【0029】

触媒としては、通常のウレタンフォームの製造に使用される全ての触媒が使用できる。例えば、ジブチルチンジラウレート、スタナスオクトエート等の錫系触媒、トリエチルアミン、テトラメチルヘキサメチレンジアミン等の3級アミン類等が挙げられる。

40

【0030】

本発明においては、ポリウレタン原料中に、更に必要に応じて界面活性剤や、難燃剤、その他の助剤が配合されても良い。界面活性剤としてはシリコーン系界面活性剤が例示される。難燃剤としては、トリス(2-クロロエチル)フォスフェート、トリス(2,3-ジプロモプロピル)フォスフェート等のような従来公知の難燃剤の他、尿素、チオ尿素のような有機質粉末あるいは金属水酸化物、三酸化アンチモン等の無機質粉末を用いることができる。

【0031】

また、その他の助剤としては、顔料、染料などの着色粉末、タルク、グラファイトなど

50

の粉末、ガラス短繊維、その他の無機増量剤や有機溶媒などが挙げられる。

【0032】

本発明においては、ポリウレタン原料か、紫外線吸収剤及び耐 $\text{NO}_x$ 化剤の少なくとも一方を含有することにより、製造されたポリウレタンフォームの黄変が一層確実に防止される。

【0033】

紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤が好適であり、これは紫外線によるポリウレタンフォーム黄変を防止する。このベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、チバガイギー社製「T-213」、旭電化工業(株)社製「LA-31」等を用いることができる。ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の配合量が多過ぎると得られるフォームの外観の乱れが生じるおそれがあるので、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の配合量はポリウレタン原料中のポリオール成分100重量部に対して0.1~3.0重量部とするのが好ましい。

10

【0034】

耐 $\text{NO}_x$ 化剤としては、リン系酸化防止剤が好適であり、これは、ポリウレタンフォームの $\text{NO}_x$ 変色、熱プレス時の変色を防止する。このリン系酸化防止剤としては、アデカ社製「3010」、「1178」等を用いることができる。リン系酸化防止剤の配合量が多過ぎると得られるフォームの外観の乱れが生じるおそれがあるので、リン系酸化防止剤の配合量はポリウレタン原料中のポリオール成分100重量部に対して0.5~6.0重量部とするのが好ましい。

20

【0035】

本発明の難黄変軟質ポリウレタンフォームは、密度12~80kg/m<sup>3</sup>程度に発泡成形されることが好ましい。

【0036】

本発明の難黄変軟質ポリウレタンフォームは、比較的低温でそして比較的短時間で熱プレスしても目的形状の成形体を成形することができる。この成形体としては、ブラジャーパット、肩パット、ハンガーパット等の衣料関係用パットが例示される。中でも、この難黄変軟質ポリウレタンフォームはブラジャーパットに適用するのに好適である。本発明の難黄変軟質ポリウレタンフォームを用いてパットを成形するには、所定の大きさの発泡成形体を熱プレス用の金型の上型と下型との間に挟んで熱プレスすればよい。

30

【0037】

このパットは、そのままブラジャーパット、肩パット、ハンガーパット等として用いられてもよく、布で被包されて用いられてもよい。布としては、織布、不織布のいずれでもよいが、織布が好適である。布の材質としては、綿などの天然繊維、ナイロン、ポリエステルなどの化学繊維のいずれでもよい。

【0038】

本発明の難黄変軟質ポリウレタンフォームは変色しにくいので、この布の厚さが薄く、布を通して内部の難黄変軟質ポリウレタンフォームが透視される場合でも、布で被包されたパット製品は長期にわたり変色が見られない。

【実施例】

40

【0039】

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

【0040】

実施例1、比較例1,2

表1に示す配合のポリウレタン原料を常法に従って25で発泡させて軟質ポリウレタンフォームを製造した。この難黄変軟質ポリウレタンフォームについて、JIS L 0855に準じて実施し、日本電飾社製「EZ2000」にて白色板基準のYI値を測定した。

【0041】

この軟質ポリウレタンフォームにつき、下記方法により変色試験を行い、結果を表1に

50

示した。なお、表1ではこの難黄変軟質ポリウレタンフォームを「フォーム素体」と表示してある。

【0042】

<NO<sub>x</sub>変色試験>

JIS L 0855に準じて実施し、日本電飾社製「ZE2000」にて白色板基準のYI値を測定した。

【0043】

なお、このNO<sub>x</sub>変色試験及び下記変色試験において、フォーム素体のYI値と試験後のYI値との差が大きいほど変色が大きいことを示し、いずれの試験でも、フォーム素体のYI値と試験後のYI値との差は60以下、特に50以下、とりわけ30以下、最も好ましくは20以下であることが望まれる。

10

【0044】

<フェード試験>

軟質ポリウレタンフォーム(フォーム素体)にカーボンアーク1灯を有したフェードメータにて紫外線を5時間照射した後、日本電飾社製「ZE2000」にて白色板基準のYI値を測定した。

【0045】

<熱変色試験>

難黄変軟質ポリウレタンフォーム(フォーム素体)を120℃に2時間保持した後、日本電飾社製「ZE2000」にて白色板基準のYI値を測定した。

20

【0046】

<湿熱変色試験>

難黄変軟質ポリウレタンフォーム(フォーム素体)を70℃、湿度95RH%に35日間保持した後、日本電飾社製「ZE2000」にて白色板基準のYI値を測定した。

【0047】

また、製造された100mm×100mm×15mmの難黄変軟質ポリウレタンフォーム(フォーム素体)を図1に示す形状及び寸法の上型1及び下型2よりなる金型にて225×70secの条件で熱プレスして熱プレス品(ブラジャーパット)とした。この熱プレス品について、上記と同じNO<sub>x</sub>試験、フェード試験、熱変色試験、湿熱変色試験を行った。結果を表1に示す。

30

【0048】

さらに、100mm×100mm×15mmの難黄変軟質ポリウレタンフォーム(上記と同じフォーム素体)を図1に示す金型によって成形する場合、より低い温度及びより短い時間でもブラジャーパット製品として十分な形状を保つ熱プレス成形品とすることができると否か検討したところ、表1の「参考成形条件」の欄に示す温度及び時間でも成型可能であることが認められた。

【0049】

【表 1】

		実施例 1	比較例 1	比較例 2
ポリウレタンフォーム原料配合(重量部)	ポリオールA (註1)	100		
	ポリオールB (註2)		100	
	ポリオールC (註3)			100
	イソシアネート (註4)	53	53	51
	水	4	4	4
	アミン触媒 (註5)	0.3	0.3	0.3
	整泡剤 (註6)	1.5	1.5	1.5
	スタナスオクトエート(註7)	0.15	0.15	0.15
	イソシアネートインデックス	108	108	109
フォーム素体	初期値	-5.67	-5.47	-5.55
	NO <sub>x</sub> 変色試験後	12.5	63.5	68.3
	フェード試験後	19	20	21
	熱変色試験後	-3.58	0.23	-3.01
	湿熱変色試験後	15.11	25.76	25.84
熱プレス品	プレス品素体	-0.89	0.27	1.06
	NO <sub>x</sub> 変色試験後	25.3	81.5	85.3
	フェード試験後	32.2	35.4	36.0
	熱変色試験後	1.58	5.87	1.74
	湿熱変色試験後	25.18	37.55	36.51
参考成形条件		205°C×60sec	215°C×70sec	225°C×75sec

【0050】

なお、表 1 中の註 1 ~ 7 は次の通りである。

【0051】

註 1 : 三洋化成工業(株)製「FK134」

グリセリンにプロピレンオキサイドと無水フタル酸を交互に付加し、末端をプロピレンオキサイドとしたポリエーテルポリオール

10

20

30

40

50

グリセリンとプロピレンオキシドのモル比は 5 0 / 5 0  
 フタル酸含有量は 6 0 重量 %  
 O H 価 = 5 6  
 分子量 = 3 0 0 0

註 2 : 三洋化成工業 (株) 製 「 3 0 3 0 」

グリセリンにプロピレンオキシドとエチレンオキシドを付加

O H 価 = 5 6

分子量 = 3 0 0 0

註 3 : 三洋化成工業 (株) 製 「 F A 3 1 1 」

グリセリン及びシュガーにプロピレンオキシドとエチレンオキシド  
 を付加

O H 価 = 4 2

註 4 : 武田薬品工業 (株) 製 「 T D I 8 0 」

トリレンジイソシアネート

註 5 : 三共エアプロダクツ (株) 製 「 3 3 L V 」

トリエチレンジアミン

註 6 : 信越化学工業 (株) 製 「 L 6 2 0 2 」

シリコーン界面活性剤

註 7 : 日本化学産業 (株) 製

【 0 0 5 2 】

表 1 の通り、本発明によれば、難黄変軟質ポリウレタンフォーム (フォーム素体) 及び熱プレス品のいずれも変色が防止される。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 5 3 】

以上詳述した通り、本発明によれば、フォームの黄変及びこれに起因する移染変色の問題のない難黄変軟質ポリウレタンフォームが安価に提供される。

【 0 0 5 4 】

このような本発明の難黄変軟質ポリウレタンフォームは、ブラジャーパットなどの各種衣料関係用パット、紙おむつ、ナプキン等のサニタリー周辺材料、医療関連用品、その他各種雑貨素材等として有用であり、黄変による劣化や外観の悪化の問題のない高品質で商品価値の高い製品を安価に提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 5 5 】

【図 1】図 1 は実施例において用いた金型の断面図である。

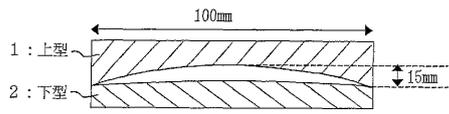
10

20

30

【 図 1 】

Fig.1



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

C08G 18/48

A41C 3/14

C08G 101:00