

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4408750号
(P4408750)

(45) 発行日 平成22年2月3日(2010.2.3)

(24) 登録日 平成21年11月20日(2009.11.20)

(51) Int.Cl.

DO6N 3/14 (2006.01)

F 1

DO6N 3/14 102

DO6N 3/14 DAA

請求項の数 5 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2004-162893 (P2004-162893)	(73) 特許権者	000000550
(22) 出願日	平成16年6月1日(2004.6.1)		オカモト株式会社
(65) 公開番号	特開2005-344224 (P2005-344224A)		東京都文京区本郷3丁目27番12号
(43) 公開日	平成17年12月15日(2005.12.15)	(74) 代理人	100089406
審査請求日	平成19年5月18日(2007.5.18)		弁理士 田中 宏
		(74) 代理人	100096563
			弁理士 樋口 榮四郎
		(74) 代理人	100110168
			弁理士 宮本 晴視
		(72) 発明者	羽鳥 尊成
			静岡県榛原郡吉田町神戸1番地 オカモト株式会社静岡工場内
		(72) 発明者	中屋 真
			静岡県榛原郡吉田町神戸1番地 オカモト株式会社静岡工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 合成皮革

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基布の少なくとも片面に熱可塑性ポリウレタン系エラストマー層を設けた合成皮革であって、該熱可塑性ポリウレタン系エラストマー層は、熱可塑性ポリウレタン系エラストマーにポリイソシアネートを配合し、加熱混練して動的架橋させた熱可塑性ポリウレタン系エラストマーをカレンダーでシート状に成形したものであることを特徴とする合成皮革。

【請求項2】

ポリイソシアネートとしてメチレンビス(4,1-フェニレン)ジイソシアネートを用い、熱可塑性ポリウレタン系エラストマー100質量部に対し、0.1~2質量部を配合した請求項1記載の合成皮革。

【請求項3】

熱可塑性ポリウレタン系エラストマー層が、リン系可塑剤を含有する請求項1又は2記載の合成皮革。

【請求項4】

基布が、窒素-リン系難燃剤で難燃加工されている請求項1~3のいずれかに記載の合成皮革。

【請求項5】

窒素-リン系難燃剤が、縮合リン酸アンモニウム、縮合リン酸メラミン、縮合リン酸アミドアンモニウム及びリン酸カルバメートから選ばれた難燃剤である請求項4記載の合成皮革。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、基布の表面に、動的架橋した熱可塑性ポリウレタン系エラストマー層を設けた合成皮革に関する。

【背景技術】

【0002】

自動車の車両内装材、袋物素材、家具の表皮材などに用いる合成皮革は、柔軟で強度を持つことが要求されるが、従来は、織物、編物又は不織布、或はポリオレフィンフォームなどのシート基材の表面に軟質ポリ塩化ビニル層を形成させたものが一般的である。近年リサイクル問題で、軟質ポリ塩化ビニルに替えて、ランダムポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル樹脂、水素添加スチレンブタジエンラバーなどを用いたポリオレフィン系樹脂レザーが提案されている。

10

【0003】

また、ポリウレタンを素材に用いた合成皮革合が知られている。ポリウレタンを素材に用いた合成皮革は、溶液重合したポリウレタン溶液を不織布に含浸させ、貧溶媒中で凝固させる方法が採用されている。また、熱可塑性ポリウレタン系エラストマーを、溶融製膜法やカレンダー加工法でシート状に成形し、基布に積層する方法が提案されている（特許文献1、特許文献2、特許文献3）。この後者の方法によると、コストが安い利点があるが、熱可塑性ポリウレタン系エラストマーは耐摩耗性が十分でないため、耐摩耗性が問題となる用途、例えば椅子、車両座席、二輪車サドルの座面には不向きであった。

20

【0004】

また、従来から、ポリウレタン樹脂に架橋剤のポリイソシアネートと発泡剤との混合物をシート状に成形し、シート状に成形した後に熱処理して架橋反応させ、その後基布と積層することにより耐熱性、強度のよい合成皮革を製造する方法が提案されている（特許文献4、特許文献5）が、この架橋方法で架橋したポリウレタン樹脂は熱可塑性が失われており、リサイクル性がなくなる。

【特許文献1】特開平9-158056号公報

【特許文献2】特開平2003-166181号公報

【特許文献3】特開平2003-211612号公報

【特許文献4】特開昭48-39602号公報

【特許文献5】特開昭50-037713号公報

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本願発明は、熱可塑性ポリウレタン系エラストマー層を設けた合成皮革について、熱可塑性ポリウレタン系エラストマー層の耐摩耗性を向上させた安価な合成皮革を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、熱可塑性ポリウレタン系エラストマー層を設けた合成皮革の該エラストマー層の耐摩耗性の向上について種々検討した過程において、熱可塑性ポリウレタン系エラストマーに、架橋剤であるポリイソシアネートを配合し加熱して架橋反応させた通常架橋反応物は、熱可塑性が失われてカレンダー加工によってはシート状に成形できないが、架橋反応を加熱混練下で行なって動的架橋させた架橋反応物は、熱可塑性が失われずにカレンダー加工にとってシート状に成形できること、しかもこの動的架橋した熱可塑性ポリウレタン系エラストマーは耐摩耗性が大幅に向上することを知見し、本発明を完成した。

40

【0007】

すなわち、本発明は、基布の少なくとも片面に熱可塑性ポリウレタン系エラストマー層

50

を設けた合成皮革であって、該熱可塑性ポリウレタン系エラストマー層は、熱可塑性ポリウレタン系エラストマーにポリイソシアネートを配合し、加熱混練して動的架橋させた熱可塑性ポリウレタン系エラストマーをカレンダーでシート状に成形したものであることを特徴とする合成皮革である。上記の熱可塑性ポリウレタン系エラストマーとポリイソシアネートとの配合割合は、ポリイソシアネートとしてメチレンビス(4,1-フェニレン)ジイソシアネートを用いた場合、熱可塑性ポリウレタン系エラストマー100質量部に対し、0.1~2質量部が好ましい。熱可塑性ポリウレタン系エラストマー層にはリン系可塑剤を含有させるのが好ましい。また、難燃性が要求される合成皮革の場合は、基布を窒素-リン系難燃剤で難燃加工しておくのが好ましい。この窒素-リン系難燃剤は縮合リン酸アンモニウム、縮合リン酸メラミン、縮合リン酸アミドアンモニウム及びリン酸カルバメートから選ばれた難燃剤が好ましい。

10

【発明の効果】**【0008】**

本発明の合成皮革は、従来の基布に熱可塑性ポリウレタン系エラストマー層を設けた合成皮革に比し、耐摩耗性が優れている。また、本発明の動的架橋した熱可塑性ポリウレタン系エラストマーは、架橋されているにもかかわらず熱可塑性を有しているため、カレンダー加工によってシート状に成形できるため、合成皮革を容易且つ安価に製造できる。また熱可塑性ポリウレタン系エラストマー層は熱可塑性であり、基布と分離してリサイクルできる利点がある。

【発明を実施するための最良の形態】

20

【0009】

本発明の合成皮革の動的架橋した熱可塑性ポリウレタン系エラストマー層について説明する。素材の熱可塑性ポリウレタン系エラストマーは、ジイソシアネート化合物と、ヒドロキシル基を2個以上有する化合物とを反応させて得たポリウレタン、中でも、末端活性水素を有する長鎖グリコールと短鎖グリコール(短鎖鎖伸長剤)とジイソシアネートを重付加反応させた、いわゆるソフトセグメントとハードセグメントからなるポリウレタン系熱可塑性エラストマー(TPU)が好ましく使用できる。これらはショアA硬度で65~90の樹脂硬度、特に70~80の樹脂硬度を有するものが好ましい。なお、本発明におけるショアA硬度は、ASTM D 2240で測定した値(測定温度23)である。

【0010】

30

熱可塑性ポリウレタンエラストマーを合成するためのジイソシアネート化合物としては、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、ナフタリレンジイソシアネート、トリ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、キシリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、水添ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロレンジイソシアネートなどが用いられる。

【0011】

また、長鎖グリコールとしては、アジピン酸、フタル酸等の二塩基酸とエチレングリコール、1,4-ブタンジオール等のグリコールとの縮合反応物であるポリエステル系ポリオール；エチレンカーボネート等のカーボネートとグリコールとの反応物であるポリカーボネート系ポリオール；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール等のポリエーテル系ポリオール等が用いられる。本発明の合成皮革においては、その物性からポリエーテル系ポリオールを用いるのが好ましい。また、ポリエーテル系ポリオールを原料とする熱可塑性ポリウレタンは、耐老化性、カレンダー加工性が良いので、この観点からも好ましい。

40

【0012】

鎖伸長剤としては、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、ブタン1,2ジオール、ブタン1,3ジオール、ブタン1,4ジオール、ブタン2,3ジオール、ヘキサジオールなどの低分子多価アルコール、或いはジアミン、水が用いられる。

50

【0013】

上記のポリウレタン系熱可塑性エラストマーを動的架橋させるには、まず、上記のポリウレタン系熱可塑性エラストマーにポリイソシアネートを配合し、ブレンダーで均一に混合する。ポリイソシアネートとしては前述のポリイソシアネートが用いられるが、加熱混練して動的架橋反応させる際に、剪断力が良く掛かって混練効率が良好である温度において架橋反応が進むため芳香族ポリイソシアネートが好適で、特にメチレンビス(4,1-フェニレン)ジイソシアネート(MDI)が好ましい。他にトリレンジイソシアネート(TDI)が挙げられるが、沸点が250と加工温度に近い蒸散毒性の問題がある。脂肪族ポリイソシアネートは架橋温度を高くする必要があるので、混練効率が低下するので適性が劣る。また、ポリイソシアネートは、マスターバッチにして、すなわち液状のポリイソシアネートをポリエステルなどの合成樹脂と配合し固型化、ペレット化して使用するのが好ましい。このようにすることによって、架橋開始前に素材のポリウレタン系熱可塑性エラストマーに均一に混合することができる。また、ポリイソシアネートはブロック化して反応を抑制してもよいが、本発明では早期架橋が問題となる工程がないので、特に必要としない。

10

【0014】

ポリウレタン系熱可塑性エラストマーに対するポリイソシアネートの配合量は、ポリイソシアネートとしてメチレンビス(4,1-フェニレン)ジイソシアネート(MDI)を用いた場合、熱可塑性ポリウレタン系エラストマー100質量部に対し0.1~2.0質量部が好ましく、特に耐摩耗性とリサイクル性の観点から0.2~0.6質量部が好ましい。0.1質量部未満であると架橋効果がなく、2.0質量部を超えるとカレンダー加工性が悪化する。なお、メチレンビス(4,1-フェニレン)ジイソシアネート(MDI)以外のポリイソシアネートを用いた場合は、その分子量とイソシアネート基の数とを考慮して上記に準じてその配合量を適宜に決める。

20

【0015】

ポリウレタン系熱可塑性エラストマーとポリイソシアネートマスターバッチの混合物を加熱混練する。加熱によって架橋反応が進むが、この架橋反応を混練しながら進めることによって、ポリウレタン系熱可塑性エラストマーはいわゆる動的架橋される。加熱混練を行なうには、バンパリーや二軸スクリュウ式押出機のような高剪断力を負荷できる装置を用いる。この高剪断力下での加熱例えばバンパリーで加熱混練する場合、130~200で3~10分間である。

30

【0016】

加熱混練して動的架橋した熱可塑性ポリウレタン系エラストマーをカレンダーに掛けてシート状に成形する。なお、動的架橋させた後、一旦冷却してから加熱してシートに成形する場合は加工性が低下するので、動的架橋反応後に冷却せずにそのままシート状に成形するのが好ましい。使用するカレンダー装置は特に制限がなく、逆L型、Z型、L型などが用いられる。逆L字4本カレンダーを用いた場合、ロール表面温度は140~160が好ましい。カレンダーで厚さ0.07~0.5mmのシートに圧延した後、冷却して巻き取る。ミキシングロール、ウォーミングロールの使用は任意である。

40

【0017】

また、本発明の合成皮革の動的架橋した熱可塑性ポリウレタン系エラストマー層には必要に応じて、アクリル系軟質樹脂を配合してもよい。アクリル系軟質樹脂は、多層構造重合体、すなわち2種以上のアクリル系重合体がコア-シェル型の多層構造を形成している粒子状の重合体が好ましく、硬度がショアAで50~80のもの、なかんずく65~75のものが好ましい。これらのアクリル系軟質樹脂は、常温で良好な柔軟性を示し、屈曲耐久性を有し、耐候性に優れている。アクリル系軟質樹脂を配合する場合の好ましい配合割合〔動的架橋した熱可塑性ポリウレタン系エラストマー：アクリル系軟質樹脂〕は質量比で80:20~70:30である。

【0018】

また、通常合成樹脂の配合に使用される可塑剤、滑剤、紫外線吸収剤、光安定剤、顔料

50

、抗菌剤などが配合されていてもよい。可塑剤を配合すると、製品の柔軟性、手触りを改善できる。また、可塑剤の配合は樹脂のカレンダー加工の加工温度を下げることができ、そのため動的架橋した熱可塑性ポリウレタン系エラストマーの加工時の分解を抑制できる。可塑剤はリン酸トリクレジルなどのリン酸エステル系が好ましい。リン酸エステル系の可塑剤は難燃剤の作用があるものもあり、その場合は可塑剤と難燃剤とを兼ねるので有利である。上記配合剤は、ポリウレタン系熱可塑性エラストマーとポリイソシアネートマスターバッチとを混合するとき、一緒に添加配合して混合するのが好ましい。

【0019】

上記の如くして成形したシートをウレタン系接着剤を用いて基布に積層して合成皮革を製造する。積層後に必要に応じて表面にマーブルプリント、艶調整剤コーティング処理、エンボス処理を施す。上記の基布としては、織物、編物又は不織布が用いられる。これらの編織物の素材はポリアミド繊維、ポリエステル繊維、アクリル繊維、ポリプロピレン繊維、綿、レーヨン、これらの混紡糸などである。編物としては、両面編物、天竺編物などであり、織物としては、平織物、綾織物、朱子織物などである。また基布として織物、編物又は不織布と軟質発泡体シートとの積層物を用いることもできる。軟質発泡体シートは、ポリプロピレンフォーム、電子線架橋したポリプロピレンフォーム、ポリエチレンフォーム、電子線架橋したポリエチレンフォーム、ポリウレタンフォームなどが用いられる。

【0020】

本発明の合成皮革において、用途によっては難燃性が要求される。その場合は基布に難燃加工を施すとよい。基布の難燃加工は、基布に窒素 - リン系難燃剤の分散液又は溶液を付着させた後、加熱乾燥して難燃剤を基布に固着させることにより行うのが好ましい。混合液の基布への付着は浸漬、塗布、噴霧などで行う。窒素 - リン系難燃剤としては縮合リン酸アンモニウム、縮合リン酸メラミン、縮合リン酸アミドアンモニウム及びリン酸カルバメートから選ばれた一種又は二種以上の難燃剤が好ましく用いられる。特に、リン酸カルバメートは基布への固着性がよく、後述する合成樹脂のエマルジョンや水溶液を併用しなくても耐久性ある堅牢な難燃加工が行える。分散液や溶液の調製はアセトン、イソプロピルアルコール、水などが用いられる。

【0021】

また、上記の難燃加工に当り、窒素 - リン系難燃剤と合成樹脂のエマルジョン又は水溶液との混合液を用いてもよい。合成樹脂のエマルジョン又は水溶液を併用することによって、難燃加工の耐久・堅牢性を助長できるが、難燃性そのものは低下する傾向がある。合成樹脂のエマルジョン又は水溶液としては、アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの重合体、これらの単量体とアクリル酸、酢酸ビニルなどの他のビニル系単量体との共重合体、これらの単量体とエチレンなどのオレフィン系単量体との共重合体、ポリウレタン、ポリ酢酸ビニル、エチレン - 酢酸ビニル共重合体、ポリエステル、スチレン - ブタジエン系ゴムなどのエマルジョン又は水溶液が用いられる。混合液中の合成樹脂（固形分）と難燃剤との割合は、合成樹脂 100 質量部に対し難燃剤 5 ~ 100 質量部である。

【0022】

実施例 1 ~ 8、比較例 1 ~ 3

表 1 に示す成分を常温で混合し、パンバリーを用いて 160 で 5 分間加熱混練して動的架橋反応させた。次いで混練物をウォーミングロール上に温度が下がらないようにストックし、ロール温度 150 でカレンダー加工して、厚さ 0.25 mm のシートに成形した。得られたシートと基布とをアクリル系接着剤を用いて積層し、表面にマーブルプリント、艶調整処理剤コーティング処理、エンボス処理を施して合成皮革を得た。上記基布は、レーヨン 65 % とポリエステル 35 % の 20 番手混紡糸で編成したスムーズメリヤスに、丸菱油化工業製のノンネン 109（リン酸カルバメートをイソプロピルアルコールと水の混合液に分散させた窒素 - リン系難燃剤）を固形分で 35 g / m² になるように塗布し、乾燥させたものを使用した。

【0023】

なお、表 1 において、熱可塑性ポリウレタンエラストマーは D I C バイエル T - 837

10

20

30

40

50

5 N (ショア硬度 A 7 5)、アクリル系軟質樹脂はクラレ S A 1 0 0 0 P (ショア硬度 A 7 0)、スチレン系ゴムはリケンテクノス 8 9 1 5 X、共重合ポリアミドは東レ C M - 6 5 4 1 X 3 (融点 1 3 3) を用いた。また、ジイソシアネートマスターバッチは、メチレンビス (4 , 1 - フェニレン) ジイソシアネート 3 0 質量% とテレフタル酸ブタンジオールポリテトラメチレングリコール共重合体 7 0 質量% からなるペレットである。また、ヒドラゾジカルボンアミドは大塚化学 K B H - 3 0、炭酸カルシウムは日東粉化工業 N S - A、高分子量アクリル系加工助剤は三菱レイヨンメタブレン P - 5 3 0 A を用いた。

得られた合成皮革について、カレンダー加工性、耐摩耗性、難燃性、柔軟性を調べた。その結果も併せて表 1 に示す。

【 0 0 2 4 】

【表 1】

	実施例										比較例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3		
(1)熱可塑性ポリウレタン系エラストマー	75	75	75	80	100	100	75	75	75	100	75		
(2)アクリル系軟質樹脂	25	25	25				25	25	25		25		
(3)スチレン系ゴム	5	5	5				5	5	5		5		
(4)共重合ポリアミド				20									
(5)ジイソシアネートマスターバッチ	1.0	0.5	1.5	1.0	0.5	1.5	5.0	1.0			6.0		
(6)可塑剤トリクレジルホスフェート	10	10	10	10	10	10	10		10	10	10		
(7)可塑剤ジイソデシルフタレート								10					
(8)ポリエチレンワックス加工助剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		
(9)炭酸カルシウム	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10		
(10)高分子量アクリル系加工助剤	5						5	5	5				
(11)フェノール系酸化防止剤	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3		
(12)過塩素酸ナトリウム加工助剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		
(13)ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7		
(14)ヒンダードアミン系光安定剤	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3		
(15)顔料	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2		
ジイソシアネート/(1)のエラストマー (質量部)	0.4	0.2	0.6	0.37	0.15	0.45	2.0	0.4	0.0	0.0	2.4		
カレンダー加工性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	加工可	良好	良好	良好	加工不可		
リサイクル性	可	可	可	可	可	可	不可	可	可	可	可		
耐摩耗性	140	100	190	228	92	116	225	142	61	63	—		
難燃性	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	不可	合格	合格	—		
柔軟性	良好	良好	良好	やや硬い	やや硬い	やや硬い	良好	良好	良好	やや硬い	—		

【 0 0 2 5 】

10

20

30

40

50

表1におけるカレンダー加工性、耐摩耗性、難燃性、柔軟性の試験方法、評価方法は次のとおりである。

カレンダー加工性：150℃ロール温度で良好に加工できたものを「良好」と評価した。バンパリーで混練加工時硬化して、カレンダー加工できないものを「加工不可」と評価した。

耐摩耗性：JIS K6404-16(1999)に規定する学振型摩擦試験機を用い、JIS L3102(1978)に定める6号帆布を横向きに取付けた。荷重1kgで破れるまでの回数で評価した。80未満では座面に使用した場合、耐用期間が不十分になる。

難燃性：JIS D1201(1998)に依った。合格は、燃焼速度が100mm/分未満を意味する。

柔軟性：発泡ウレタンの座面として使用した場合の硬さを官能評価した。

表1の実施例1～7は車両座席表皮材に適する。特に、実施例1～3は柔軟性も良く好適である。また、実施例8は二輪車のサドルの座面の表皮材に適する。

フロントページの続き

審査官 鴨野 研一

(56)参考文献 特公昭50-37713(JP, B2)
特開2002-201301(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
D06N 1/00 - 7/06