(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3680339号
(P3680339)
(45)発行日　平成17年8月10日(2005.8.10)　(24)登録日　平成17年5月27日(2005.5.27)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
C08G 18/48	C08G 18/48	F
C08G 65/10	C08G 65/10	
//(C08G 18/48	C08G 18/48	F
C08G 101:00)	C08G 101:00	

請求項の数 1　(全 14 頁)

(21)出願番号　特願平7-40990
(22)出願日　平成7年2月28日(1995.2.28)
(65)公開番号　特開平8-231676
(43)公開日　平成8年9月10日(1996.9.10)
審査請求日　平成14年1月15日(2002.1.15)

(73)特許権者　000000044
旭硝子株式会社
東京都千代田区有楽町一丁目１２番１号
(72)発明者　和田　浩志
神奈川県川崎市幸区塚越３丁目４７４番地
２　旭硝子株式会社　玉川分室内
(72)発明者　突田　宣昭
神奈川県川崎市幸区塚越３丁目４７４番地
２　旭硝子株式会社　玉川分室内
(72)発明者　堀江　彰雄
神奈川県川崎市幸区塚越３丁目４７４番地
２　旭硝子株式会社　玉川分室内
(72)発明者　長谷川　昇
神奈川県川崎市幸区塚越３丁目４７４番地
２　旭硝子株式会社　玉川分室内
最終頁に続く

(54)【発明の名称】高弾性ポリウレタンフォームの製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
イソシアネート基と反応しうる活性水素含有官能基を２以上有する高分子量活性水素化合物およびポリイソシアネート化合物を、触媒と発泡剤の存在下に反応させて高弾性ポリウレタンフォームを製造するにあたり、
高分子量活性水素化合物が、イニシエーターの存在下ナトリウムまたはカリウム系触媒を用いて環状エーテルを開環重合させて得られるポリオキシアルキレンポリオール（Ａ）およびイニシエーターの存在下セシウム系触媒を用いて環状エーテルを開環重合させて得られるポリオキシアルキレンポリオール（Ｂ）を（Ａ）／（Ｂ）（重量比）が５／９５～９０／１０で混合してなる混合ポリオールであり、
ポリオール（Ａ）が、水酸基数２～６、水酸基価２０～６０、末端部に３～２５重量％のオキシエチレン基を含有するポリオールであり、
ポリオール（Ｂ）が、水酸基数２～６、水酸基価５～３５、総不飽和度が０．０５ｍｅｑ／ｇ以下、末端部に３～２５重量％のオキシエチレン基を含有するポリオールであり、
混合ポリオールの総不飽和度が０．０６８ｍｅｑ／ｇ以下であり、かつ、
ポリオール（Ａ）、ポリオール（Ｂ）以外の高分子量活性水素化合物の使用量が高分子量活性水素化合物の合計に対して２０重量％以下である、
ことを特徴とする高弾性ポリウレタンフォームの製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】

【産業上の利用分野】
本発明は、高弾性ポリウレタンフォームの製造方法に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
近年、ポリウレタン弾性フォームの特性向上のために、新たに種々の検討がなされている。たとえば、自動車などの高級化にともなってシートクッションの乗り心地を向上させるために、反発弾性、耐久性、振動特性の向上が望まれている。振動特性に関して、車体振動と人間の関係は一様ではないが、特に人が敏感な周波数域（たとえば４～８Ｈｚ、または６～２０Ｈｚといわれている）の減衰を大きくとることが乗り心地向上に有効であると提唱されている。
【０００３】
これらの特性を向上させるには、従来から製造されてきたもの以上に高分子量を有するポリオキシアルキレンポリオールを用いて、シートクッションを製造することが有効であると考えられてきた。
【０００４】
一般に、ポリウレタンの原料として用いられるポリオキシアルキレンポリオールは、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のナトリウムまたはカリウム系触媒を用いて、多価アルコールなどのイニシエータにプロピレンオキシドなどのアルキレンオキシドを開環重合させて製造される。
【０００５】
この製法においては、副生物として不飽和基を有するモノオールが生成し、この不飽和モノオールの生成量はポリオキシアルキレンポリオールの分子量の増大（水酸基価の低下）とともに増大する。ポリウレタン弾性フォームの原料として広く用いられている水酸基価５６程度のポリオキシアルキレンポリオールにおいては、この不飽和モノオールの存在はあまり問題となる量ではなかった。しかし、分子量を上げた低水酸基価のポリオキシアルキレンポリオールにおいてはこの不飽和モノオールの存在が問題となることがある。
【０００６】
たとえば、水酸基価３４程度のポリオキシアルキレンポリオールでは、その総不飽和度は通常０．１ｍｅｑ／ｇ以上となる。総不飽和度の高いポリオキシアルキレンポリオールを用いて弾性フォームを製造したとしても、硬度の低下、反発弾性の低下、圧縮永久歪の悪化、フォーム成形時のキュア性の低下等の問題が生じる。さらに低水酸基価のポリオキシアルキレンポリオールをナトリウムまたはカリウム系触媒を用いて製造しようとしてもその総不飽和度が著しく高くなるため事実上不可能であった。
【０００７】
乗り心地性能を向上させる目的で、複合金属シアン化物錯体を触媒としてアルキレンオキシドを開環重合させて合成した総不飽和度の低い高分子量ポリオキシアルキレンポリオールを用いてポリウレタン弾性フォームを製造することは、特開平３－４５６１３号公報に記載されている。また、高分子量ポリオキシアルキレンポリオールの総不飽和度を下げる方法としては、重合触媒として水酸化セシウムを使用する方法が米国特許明細書第３３９３２４３号に記載されている。しかし、近年の、シートクッションの大型化、形状の複雑化によって、乗り心地性能以外にも、流動性、耐エアボイド性、連通性等の成形性と呼ばれる性能の向上が求められてきた。
【０００８】
【課題を解決するための手段】
本発明は、前述の問題点を解決した次の発明である。すなわち、イソシアネート基と反応しうる活性水素含有官能基を２以上有する高分子量活性水素化合物およびポリイソシアネート化合物を、触媒と発泡剤の存在下に反応させて高弾性ポリウレタンフォームを製造するにあたり、高分子量活性水素化合物が、イニシエーターの存在下ナトリウムまたはカリウム系触媒を用いて環状エーテルを開環重合させて得られるポリオキシアルキレンポリオール（Ａ）およびイニシエーターの存在下セシウム系触媒を用いて環状エーテルを開環

重合させて得られるポリオキシアルキレンポリオール（Ｂ）を（Ａ）／（Ｂ）（重量比）が５／９５～９０／１０で混合してなる混合ポリオールであり、ポリオール（Ａ）が、水酸基数２～６、水酸基価２０～６０、末端部に３～２５重量％のオキシエチレン基を含有するポリオールであり、ポリオール（Ｂ）が、水酸基数２～６、水酸基価５～３５、総不飽和度が０．０５ｍｅｑ／ｇ以下、末端部に３～２５重量％のオキシエチレン基を含有するポリオールであり、混合ポリオールの総不飽和度が０．０６８ｍｅｑ／ｇ以下であり、かつ、ポリオール（Ａ）、ポリオール（Ｂ）以外の高分子量活性水素化合物の使用量が高分子量活性水素化合物の合計に対して２０重量％以下である、ことを特徴とする高弾性ポリウレタンフォームの製造方法である。

【０００９】

近年、複合金属シアン化物錯体や水酸化セシウム系触媒を用いて合成した総不飽和度の低い従来にない高分子量ポリオキシアルキレンポリオールをシートクッション成形の原料として使用した場合、シートクッションの乗り心地性が改良されることが明らかになった。

【００１０】

さらに、本発明者は、このポリオールを、通常市販されている、ナトリウムまたはカリウム系触媒を用いて合成したポリオキシアルキレンポリオールと特定の割合でブレンドすることで、反応原液の低粘度化が可能となり、流動性が大幅に向上することを見出した。この高分子量ポリオキシアルキレンポリオールの使用によって大幅に改善されたシートクッションの、乗り心地性を保持しつつ、大きく複雑な形状をしたシートクッションの成形不良（エアボイド、シュリンク、等）が飛躍的に改良されることを見出した。

【００１１】

本発明におけるナトリウムまたはカリウム系触媒を用いて環状エーテルを開環重合させたポリオキシアルキレンポリオール、ならびにセシウム系触媒または複合金属シアン化物錯体触媒を用いて環状エーテルを開環重合させたポリオキシアルキレンポリオールはそれぞれ２種以上の混合物であってもよく、その場合の平均の水酸基数、および水酸基価の範囲は上記の通りである。

【００１２】

環状エーテルとしては炭素数２以上のアルキレンオキシドが好ましく、具体的にはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、１，２－ブチレンオキシド、２，３－ブチレンオキシド、スチレンオキシド、が挙げられる。特に、プロピレンオキシド、１，２－ブチレンオキシド、および２，３－ブチレンオキシドから選ばれる少なくとも１種とエチレンオキシドの併用が好ましい。

【００１３】

本発明のポリオキシアルキレンポリオールは、オキシエチレン基を含有する。末端にオキシエチレン基を含有するポリオキシアルキレンポリオールは多価イニシエータにプロピレンオキシドや１，２－ブチレンオキシド等炭素数３以上のアルキレンオキシドを付加した後にエチレンオキシドを付加することによって得られる。

【００１４】

また、多価イニシエータにエチレンオキシドと炭素数３以上のアルキレンオキシドとを順次または混合して付加し、最後の段階でエチレンオキシドを付加することにより、内部にオキシエチレン基を含有するポリオキシアルキレンポリオールが得られる。

【００１５】

オキシエチレン基の含有量は３重量％以上であり、特に５重量％以上であることが好ましい。末端部に存在するオキシエチレン基のポリオキシアルキレンポリオール中の含有量は２５重量％以下である。

【００１６】

上記ポリオキシアルキレンポリオールの製造時に使用される多価のイニシエータとしては、多価アルコール、多価フェノール、ポリアミン、アルカノールアミン、等がある。イニシエータの活性水素の数は２～６である。このようなイニシエータから製造されたポリオキシアルキレンポリオールの水酸基数は２～６である。

【００１７】
たとえば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、１，４－ブタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、デキストロース、ビスフェノールＡ、エチレンジアミン、およびこれらにアルキレンオキシドを付加して得られる目的物よりは低分子量のポリオキシアルキレンポリオール、等がある。
【００１８】
これらイニシエータは１種のみ使用しても２種以上を併用してもよい。特に好ましい多価イニシエータは多価アルコールである。
【００１９】
本発明におけるポリオール（Ａ）の製造に用いるナトリウムまたはカリウム系触媒としては、ナトリウム金属、カリウム金属、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムプロポキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、カリウムプロポキシド、等のナトリムまたはカリウムアルコキシド、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等がある。
【００２０】
ポリオール（Ａ）の水酸基価は２０～６０である。
【００２１】
本発明におけるポリオール（Ｂ）の製造に用いるセシウム系触媒としては、たとえばセシウム系金属、セシウムメトキシド、セシウムエトキシド、セシウムプロポキシド等のセシウムアルコキシド、水酸化セシウムおよび炭酸セシウムから選ばれるものを主成分とするものが好ましい。水酸化セシウムを主成分とするものが特に好ましい。
【００２２】
複合金属シアン化物錯体としては亜鉛ヘキサシアノコバルテートを主成分とする錯体が好ましく、そのエーテルおよび／またはアルコール錯体が好ましい。その組成は本質的に特公昭４６－２７２５０号公報に記載のものが使用できる。エーテルとしては、エチレングリコールジメチルエーテル（グライム）、ジエチレングルコールジメチルエーテル（ジグライム）等が好ましく、錯体の製造時の取り扱いからなかでもグライムが好ましい。アルコールとしては、特開平４－１４５１２３号公報に記載されているｔ－ブタノールが好ましい。
【００２３】
ポリオール（Ｂ）はセシウム系触媒を用いて環状エーテルを開環重合させて得られるポリオキシアルキレンポリオールである。
【００２４】
ポリオール（Ｂ）の水酸基価は５～３５である。ポリオール（Ｂ）の総不飽和度は０．０５ｍｅｑ／ｇ以下である。
【００２５】
ポリオール（Ａ）とポリオール（Ｂ）は、（Ａ）／（Ｂ）（重量比）５／９５～９０／１０で混合する。ポリオール（Ａ）とポリオール（Ｂ）を混合して得られる混合ポリオールの総不飽和度は０．０６８ｍｅｑ／ｇ以下である。
【００２６】
上記混合ポリオールは、ポリマー微粒子を含むポリマー分散ポリオールであってもよい。
【００２７】
ポリマー分散ポリオールは、ポリオキシアルキレンポリオールマトリックス中にポリマー微粒子が安定的に分散している分散体であり、ポリマーとしては付加重合体系ポリマーや縮重合体系ポリマーがある。
【００２８】
マトリックスが従来のポリオールであるポリマー分散ポリオールは公知であり、ポリウレタン弾性フォーム用ポリオールとして広く用いられている。本発明におけるポリマー分散

ポリオールは前記ポリオール（Ａ）、ポリオール（Ｂ）または混合ポリオールをマトリックスとして従来の方法で製造できる。

【００２９】

ポリマー分散ポリオール中のポリマー微粒子は、アクリロニトリル、スチレン、メタクリレート、アクリレート、その他のビニルモノマーのホモポリマーやコポリマー等の付加重合体系ポリマーやポリエステル、ポリウレア、ポリウレタン、メラミン樹脂、等の縮重合系ポリマーからなる。このポリマー微粒子の存在により、ポリマー分散ポリオール全体の水酸基価はマトリックスのポリオールの水酸基価よりも一般的にいって低下する。

【００３０】

混合ポリオール中のポリマー微粒子の含有量は、通常５０重量％以下であることが好ましい。ポリマー微粒子の量は特に多い必要はなく、また多すぎても、経済的な面以外では不都合ではない。多くの場合３～３５重量％が好ましい。また、ポリオール中のポリマー微粒子の存在は必須ではないが、それが存在するとフォームの硬度、通気性、その他の物性の向上に有効である。

【００３１】

上記混合ポリオール以外の高分子量活性水素化合物として、１級アミノ基または２級アミノ基を２以上有する高分子量ポリアミンや１級アミノ基または２級アミノ基を１以上かつ水酸基を１以上有する高分子量化合物の併用もできる。

【００３２】

これら高分子量活性水素化合物の官能基当たりの分子量は４００以上、特に８００以上で、１分子当たりの官能基の数は２～８が好ましい。官能基当たりの分子量は１００００以下が好ましい。

【００３３】

このような化合物としては、前記のようなポリオキシアルキレンポリオールの水酸基の一部ないし全部をアミノ基に変換させて得られる化合物や前記のようなポリオキシアルキレンポリオールと過剰当量のポリイソシアネート化合物とを反応させて得られる末端にイソシアネート基を有するプレポリマーのイソシアネート基を加水分解してアミノ基に変換して得られる化合物がある。

【００３４】

なお、前記混合ポリオールと併用しうる高分子量活性水素化合物（ポリオール（Ａ）、ポリオール（Ｂ）以外の高分子量活性水素化合物）を使用する場合、その使用量は両者の合計（高分子量活性水素化合物の合計）に対して２０重量％以下である。

【００３５】

本発明においては必要に応じて架橋剤を使用してもよい。架橋剤としては、水酸基、１級アミノ基および２級アミノ基から選ばれる官能基を２個以上有する化合物で、分子量が１８００以下、活性水素含有基数が２～８である、少なくとも１種の化合物を使用することが好ましい。架橋剤は２種以上併用してもよい。

【００３６】

水酸基を有する架橋剤は、２～８個の水酸基を有することが好ましい。多価アルコール、多価アルコールにアルキレンオキシドを付加して得られる低分子量ポリオキシアルキレンポリオールまたは３級アミノ基を有するポリオール等のポリオールがある。

【００３７】

具体的にはたとえば次の例示の化合物があるが、これらに限られない。エチレングリコール、１，４－ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、１，６－ヘキサンジオール、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、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－アルキルジエタノール、ビスフェノールＡ－アルキレンオキシド付加物、グリセリン－アルキレンオキシド付加物、トリメチロールプロパン－アルキレンオキシド付加物、ペンタエリスリトール－アルキレンオキシド付加物、ソルビトール－アルキレンオキシド付加物、シュークロース－アルキレンオキシド付加物、脂肪族アミン－アルキレンオキシド付加物、脂環式アミン－アルキ

レンオキシド付加物、複素環ポリアミン－アルキレンオキシド付加物、芳香族アミン－アルキレンオキシド付加物、などがある。

【００３８】

複素環ポリアミン－アルキレンオキシド付加物は、ピペラジン、２－メチルピペラジン、２－エチルピペラジン、２－ブチルピペラジン、２－ヘキシルピペラジン、２，５－、２，６－、２，３－または２，２－ジメチルピペラジン、２，３，５，６－または２，２，５，５－テトラメチルピペラジン等のＣ－低級アルキル置換ピペラジンや、１－（２－アミノエチル）ピペラジン等のアミノアルキル置換ピペラジン等にアルキレンオキシドを付加して得られる。

【００３９】

１級アミノ基または２級アミノ基を有する、アミン系架橋剤としては、芳香族ポリアミン、脂肪族ポリアミン、脂環式ポリアミン等がある。

【００４０】

芳香族ポリアミンとしては芳香族ジアミンが好ましい。芳香族ジアミンとしては、アミノ基が結合している芳香核にアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、電子吸引性基から選ばれた１個以上の置換基を有する芳香族ジアミンが好ましく、特にジアミノベンゼン誘導体が好ましい。電子吸引性基を除く上記置換基はアミノ基が結合した芳香核に２～４個結合していることが好ましく、特にアミノ基の結合部位に対してオルト位の１個以上、好ましくはすべてに結合していることが好ましい。

【００４１】

電子吸引性基はアミノ基が結合している芳香核に１または２個結合していることが好ましい。電子吸引性基と他の置換基が１つの芳香核に結合していてもよい。アルキル基、アルコキシ基、およびアルキルチオ基の炭素数は４以下が好ましく、シクロアルキル基はシクロヘキシル基が好ましい。電子吸引性基としては、ハロゲン原子、トリハロメチル基、ニトロ基、シアノ基、アルコキシカルボニル基等が好ましく、特に塩素原子、トリフルオロメチル基、およびニトロ基が好ましい。

【００４２】

脂肪族ポリアミンとしては炭素数６以下のジアミノアルカンやポリアルキレンポリアミン、低分子量ポリオキシアルキレンポリオールの水酸基の一部ないし全部をアミノ基に変換して得られるポリアミン等がある。さらに、アミノアルキル基を２個以上有する芳香族化合物、アミノアルキル基を合計２個以上有する芳香族化合物、および上記のような置換基を有するこれら芳香族化合物、等の芳香核を有するポリアミンも使用できる。脂環式ポリアミンとしては、アミノ基および／またはアミノアルキル基を２個以上有するシクロアルカンがある。

【００４３】

アミン系鎖伸長剤の具体例を下記に挙げるがこれらに限定されない。特に好ましくは、ジエチルトルエンジアミン［すなわち、１－メチル－３，５－ジエチル－２，４（または２，６）－ジアミノベンゼンの１種または混合物］、ジメチルチオトルエンジアミン、モノクロロジアミノベンゼン、トリフルオロメチルジアミノベンゼン、等のジアミノベンゼン誘導体である。

【００４４】

１－メチル－３，５－ジエチル－２，４（または２，６）－ジアミノベンゼン（ＤＥＴＤＡ）、２－クロロ－ｐ－フェニレンジアミン（ＣＰＡ）、１－メチル－３，５－ジメチルチオ－２，４（または２，６）－ジアミノベンゼン、１－トリフルオロメチル－３，５－ジアミノベンゼン、１－トリフルオロメチル－４－クロロ－３，５－ジアミノベンゼン、２，４－トルエンジアミン、２，６－トルエンジアミン、ビス（３，５－ジメチル－４－アミノフェニル）メタン、４，４－ジアミノジフェニルメタン、エチレンジアミン、ｍ－キシレンジアミン、１，４－ジアミノヘキサン、１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、イソホロンジアミン。

【００４５】

ポリイソシアネート化合物としては、イソシアネート基を２以上有する芳香族系、脂環族系、または脂肪族系のポリイソシアネート、それら２種類以上の混合物、およびそれらを変性して得られる変性ポリイソシアネートがある。具体的には、たとえば、トリレンジイソシアネート（ＴＤＩ）、ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート（通称：クルードＭＤＩ）、キシリレンジイソシアネート（ＸＤＩ）、イソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）、ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＭＤＩ）、等のポリイソシアネートやそれらのプレポリマー型変性体、ヌレート変性体、ウレア変性体、カルボジイミド変性体等がある。

【００４６】

本発明においては、発泡剤として水および不活性ガスから選ばれた１種以上の発泡剤を使用することが好ましい。不活性ガスとしては具体的には、空気、窒素等が例示される。これら発泡剤の使用量は特に限定されず、水のみを使用する場合、高分子量活性水素化合物１００重量部に対して１０重量部まで、特に０．１～８重量部が適当である。その他の発泡剤も発泡倍率等の要求に応じて適切な量使用できる。

【００４７】

ポリオールとポリイソシアネート化合物を反応させる際、通常、触媒の使用が必要とされる。近年、自動車ガラスの曇現象（フォギング）を防止するために、昇華性の低いアミン化合物、有機金属化合物もしくは、アミン化合物の構造の一部をイソシアネートと反応するように、水酸基化、または、アミノ化したものを必要最小限使用する場合がある。また、カルボン酸金属塩などのイソシアネート基どうしを反応させる多量化触媒が目的に応じて使用される。

【００４８】

反応型アミン触媒の例としては、ジメチルエタノールアミン、トリメチルアミノエチルエタノールアミン、ジメチルアミノエトキシエトキシエタノール等がある。

【００４９】

アミン化合物系触媒の使用量は高分子量活性水素化合物１００重量部に対して１．０重量部まで、特に０．０５～１．０重量部が好ましい。

【００５０】

有機金属化合物系触媒としては、有機スズ化合物や有機ビスマス化合物、有機鉛化合物、有機亜鉛化合物、等がある。

【００５１】

たとえば、ジ－ｎ－ブチルスズオキシド、ジ－ｎ－ブチルスズジラウレート、ジ－ｎ－ブチルスズ、ジ－ｎ－ブチルスズジアセテート、ジ－ｎ－オクチルスズオキシド、ジ－ｎ－オクチルスズジラウレート、モノブチルスズトリクロリド、ジ－ｎ－ブチルスズジアルキルメルカプタン、ジ－ｎ－オクチルスズジアルキルメルカプタン、等がある。有機金属化合物系触媒の使用量は高分子量活性水素化合物１００重量部に対して１．０重量部まで、特に０．００５～１．０重量部が好ましい。

【００５２】

さらに、良好な気泡を形成するための整泡剤も多くの場合使用される。整泡剤としては、たとえばシリコーン系整泡剤や含フッ素化合物系整泡剤等がある。その他、任意に使用しうる配合剤としては、たとえば充填剤、安定剤、着色剤、難燃剤、破泡剤等がある。

【００５３】

高弾性ポリウレタンフォームの成形は低圧発泡機または高圧発泡機を用いて反応性混合物を直接金型に注入する方法（すなわち、反応射出成形方法）または、開放状態の金型に反応性混合物を撒く方法で行われることが好ましい。高圧発泡機は通常の２液を混合するタイプが好ましく、そのうちの１液がポリイソシアネート化合物、他の液はポリイソシアネート化合物以外の全原料の混合物が用いられる。場合によっては、触媒または破泡剤（通常一部の高分子量ポリオールに分散ないし溶解して用いる）を別成分とする合計３成分で反応性混合物を形成し注入することもできる。

【００５４】

【実施例】
以下、本発明を実施例により具体的に説明するが本発明はこれらに限定されない（部は重量部を示す）。
【００５５】
実施例（例３～１１、２０～２８、３７～４０、４６～５２）および比較例（例１、２、１２～１９、２９～３６、４１～４５、５３）で使用したポリオキシアルキレンポリオール（ア）～（ク）の分子量、水酸基数、オキシエチレン（ＥＯ）基含有量（重量％）、重合触媒、水酸基価（ｍｇＫＯＨ／ｇ）、および不飽和度（ｍｅｑ／ｇ）を表１に示す。ア～クを表２に示す組成で混合したものをポリオールａ～ｓとした。ポリオール以外の処方成分を表３に示す。また各実施例、比較例において用いたポリオール（高分子量活性水素化合物）の総不飽和度を表４～１０に示す。
【００５６】
（例１～１７）
ポリオールａ～ｓのうち表４～５に示したもの７０部、ポリオールｙの３０部、整泡剤ｖの１．０部、発泡剤ｘの３．４部、アミン触媒ｔの０．３３部およびアミン触媒ｕの０．０６部を混合したものをポリオール液とした。ポリオール液を反応射出成形装置（高圧発泡機）の一方の原料タンクに入れ、その液温を２５～３０℃に調節した。また、ポリイソシアネート液として、ポリイソシアネートαを反応射出成形装置の他方の原料タンクに入れ、その液温を２５～３０℃に調節した。
【００５７】
両者を表に示すイソシアネートインデックス（インデックス）となる割合で混合して射出した。イソシアネートインデックスとは、全活性水素化合物１００当量に対するイソシアネート化合物の当量数をいう。射出条件は、射出圧力１４０ｋｇ／ｃｍ^2、射出量３００ｇ／秒とした。成形型には４００ｍｍ×４００ｍｍ×１００ｍｍ（ｔ）の内寸法をもつ金型を使用し、その型温は５８～６２℃に調整した。金型からの脱型は、原料注入の５分後に行った。
【００５８】
得られた高弾性ポリウレタンフォームのフォーム物性、振動特性および成形性を表４～５に示す。フォーム物性は全密度（単位：ｋｇ／ｍ^3）、２５％ＩＬＤ（単位：ｋｇ／３１４ｃｍ^2）、圧縮永久歪（％）、湿熱圧縮永久歪（％）、反発弾性率（％）および通気性（ｆｔ^3／分）を評価した。振動特性は、６Ｈｚの伝達率および共振周波数（単位：Ｈｚ）を評価した。成形性は流動性およびクラッシング性を評価した。なお流動性の評価は◎を良好、○をやや良好、△を不良とし、クラッシング性の評価は◎を良好、○をやや良好、△を不良とした。
【００５９】
（例１８～３４）
ポリオールａ～ｓのうち表６～７に示したもの６５部、ポリオールｙの３５部、整泡剤ｖの１．０部、発泡剤ｘの３．２５部、アミン触媒ｔの０．３５部およびアミン触媒ｕの０．０４部を混合したものをポリオール液とし、ポリイソシアネート液として、ポリイソシアネートβを使用する以外は例１～１６と同様に行った。イソシアネートインデックスは表６～７に示す。得られたフォームのフォーム物性、振動特性および成形性を表６～７に示す。
【００６０】
（例３５～５３）
ポリオールａ～ｓのうち表８～１０に示したもの７０部、ポリオールｙの３０部、架橋剤ｓｓの４．０部、整泡剤ｖの１．０部、発泡剤ｘの２．７部、アミン触媒ｔの０．６０部およびアミン触媒ｕの０．１０部を混合したものをポリオール液とし、ポリイソシアネート液として、ポリイソシアネートｚを使用する以外は例１～１６と同様に行った。イソシアネートインデックスは１００とした。得られたフォームのフォーム物性、振動特性および成形性を表８～１０に示す。

【００６１】
【表１】

名称	分子量	水酸基数	ＥＯ基含有量	重合触媒	水酸基価	不飽和度
ア	5000	3	15	KOH	33.7	0.083
イ	6000	3	12	NaOH	28	0.090
ウ	8000	4	10	KOH	28	0.095
エ	8000	3	12	DMC#	21	0.033
オ	10000	3	12	DMC#	16.8	0.048
カ	8000	4	10	CH_3OCs	28	0.036
キ	10000	4	13	CsOH	22.4	0.032
ク	16000	5.1	11	CsOH	17.9	0.042
ケ	6000	3	12	CsOH	28	0.036
＃：ＤＭＣは亜鉛ヘキサシアノコバルテート錯体を示す。						

【００６２】
【表２】

	A			B					粘　度
ポリオール	ア	イ	ウ	エ	オ	カ	キ	ク	(cP.25℃)
a	30			70					1520
b	30				70				1980
c	30					70			1300
d	30						70		1560
e	30							70	1600
f			30			70			1500
g				100					1910
h					100				2800
i						100			1580
j							100		1940
k								100	2080
l	80			20					1030
m	80				20				1120
n	80					20			980
o	80						20		1050
p	80							20	1040
q		30				70			1450
r		80				20			1280
s	50		50						1100

【００６３】
【表３】

架橋剤ｓｓ	ソルビトールのプロピレンオキシド・エチレンオキシド付加物、水酸基価：４５０ｍｇＫＯＨ／ｇ
アミン触媒ｔ	ＴＥＤＡ　Ｌ－３３（東ソー社製）
アミン触媒ｕ	ＴＯＹＯＣＡＴ－ＥＴ（東ソー社製）
整泡剤ｖ	ＳＲＸ－２７４Ｃ（東レシリコーン社製）
整泡剤ｗ	ＳＺ－１３１３（日本ユニカー社製）
発泡剤ｘ	水
ポリオールｙ	ポリオール（ケ）をベースポリオールとして用いたポリマー分散型ポリオール（ポリマー含有量：２０重量％）
ポリイソシアネートｚ	ＴＤＩ－８０（２，４－ＴＤＩと２，６－ＴＤＩの４／１（重量）混合物）／クルードＭＤＩ＝４／１（重量）混合物、イソシアネート基含量４４．６重量％
ポリイソシアネートα	２，４’－ＭＤＩ（１０重量％）とクルードＭＤＩ（３０重量％）含有の変性ＭＤＩ、イソシアネート基含量２５．０重量％
ポリイソシアネートβ	ポリイソシアネートα／ＴＤＩ－８０＝９／１（重量）混合物、イソシアネート基含量３０．０重量％

【００６４】

【表４】

例	1	2	3	4	5	6	7	8
ポリオール	a	b	c	d	e	f	l	m
総不飽和度	0.045	0.053	0.047	0.044	0.050	0.049	0.064	0.066
インデックス	90	90	90	90	87	90	90	90
全密度	50.1	50.2	50.0	50.0	50.2	49.9	49.8	50.0
２５％ＩＬＤ	20.3	20.1	20.5	20.6	20.3	20.7	19.1	19.3
圧縮永久歪	4.5	4.2	4.4	4.0	3.2	4.7	4.5	4.6
湿熱圧縮永久歪	7.5	7.6	7.0	6.8	6.5	7.1	8.1	8.3
反発弾性率	62	63	63	64	64	65	60	61
通気性	2.1	2.2	1.9	2.0	1.9	2.3	2.4	2.4
６Ｈｚの伝達率	0.61	0.60	0.59	0.57	0.57	0.55	0.63	0.63
共振周波数	3.37	3.35	3.37	3.35	3.32	3.31	3.40	3.40
流動性	○	○	○	○	○	○	◎	◎
クラッシング性	○	○	◎	◎	◎	○	○	○

【００６５】

【表５】

例	９	１０	１１	１２	１３	１４	１５	１６	１７
ポリオール	ｎ	ｏ	ｐ	ｇ	ｈ	ｉ	ｊ	ｋ	ｓ
総不飽和度	0.064	0.063	0.065	0.034	0.045	0.036	0.033	0.040	0.075
インデックス	90	90	90	90	90	90	90	87	90
全密度	50.1	50.0	50.0	50.0	49.9	50.1	50.0	50.1	50.1
２５％ＩＬＤ	20.0	19.7	20.1	20.0	20.1	21.3	20.0	20.4	20.3
圧縮永久歪	4.1	4.1	3.3	3.0	2.9	2.5	2.2	2.0	5.9
湿熱圧縮永久歪	7.9	8.4	8.2	6.1	6.1	6.0	5.9	5.7	10.5
反発弾性率	62	62	63	63	63	64	65	65	5.8
通気性	2.2	2.3	2.2	1.5	1.4	1.4	1.3	1.1	2.1
６Ｈｚの伝達率	0.60	0.59	0.59	0.59	0.58	0.55	0.54	0.55	0.78
共振周波数	3.37	3.37	3.36	3.35	3.35	3.32	3.32	3.31	3.56
流動性	◎	◎	◎	△	△	△	△	△	○
クラッシング性	◎	◎	◎	△	△	○	○	○	○

【００６６】

【表６】

例	１８	１９	２０	２１	２２	２３	２４	２５
ポリオール	ａ	ｂ	ｃ	ｄ	ｅ	ｆ	ｌ	ｍ
総不飽和度	0.044	0.052	0.046	0.044	0.049	0.048	0.062	0.064
インデックス	100	100	100	100	97	100	100	100
全密度	50.2	49.9	49.8	50.0	50.3	49.7	49.8	49.9
２５％ＩＬＤ	20.1	20.0	19.8	19.7	19.9	20.1	20.0	20.0
圧縮永久歪	4.5	4.2	4.4	4.0	3.2	4.7	4.5	4.6
湿熱圧縮永久歪	8.0	8.3	8.0	8.0	7.5	7.4	9.1	9.3
反発弾性率	64	64	64	65	65	66	62	63
通気性	2.3	2.4	2.1	2.5	2.3	2.6	2.6	2.7
６Ｈｚの伝達率	0.61	0.60	0.59	0.57	0.57	0.55	0.63	0.63
共振周波数	3.32	3.32	3.31	3.29	3.29	3.28	3.34	3.35
流動性	○	○	○	○	○	○	◎	◎
クラッシング性	○	○	◎	◎	◎	○	○	○

【００６７】

【表７】

例	２６	２７	２８	２９	３０	３１	３２	３３	３４
ポリオール	ｎ	ｏ	ｐ	ｇ	ｈ	ｉ	ｊ	ｋ	ｓ
総不飽和度	0.062	0.062	0.063	0.034	0.044	0.036	0.033	0.040	0.073
インデックス	100	100	100	100	100	100	100	97	100
全密度	50.2	49.7	50.0	50.1	50.2	50.1	49.9	49.8	49.6
２５％ＩＬＤ	20.1	20.2	19.9	19.8	19.9	20.1	20.2	20.1	20.3
圧縮永久歪	4.1	4.1	3.3	3.0	2.9	2.5	2.2	2.0	5.8
湿熱圧縮永久歪	9.0	8.7	8.5	7.5	7.4	7.0	6.8	6.6	11.6
反発弾性率	64	65	65	66	65	66	66	67	5.7
通気性	2.7	2.6	2.5	1.7	1.6	1.7	1.6	1.5	2.3
６Ｈｚの伝達率	0.60	0.59	0.59	0.59	0.58	0.55	0.54	0.55	0.72
共振周波数	3.35	3.35	3.36	3.30	3.31	3.28	3.25	3.29	3.52
流動性	◎	◎	◎	△	△	△	△	△	○
クラッシング性	◎	◎	◎	△	△	○	○	○	○

【００６８】

【表８】

例	３５	３６	３７	３８	３９	４０	４１	４２
ポリオール	a	b	c	d	e	f	g	h
総不飽和度	0.045	0.053	0.047	0.044	0.050	0.049	0.034	0.045
全密度	55.6	55.7	55.5	55.8	55.7	55.9	56.0	56.1
２５％ＩＬＤ	16.5	15.5	20.8	19.5	17.9	20.4	16.8	14.5
圧縮永久歪	2.5	3.2	2.4	2.5	2.3	2.2	2.0	2.2
湿熱圧縮永久歪	8.9	9.9	8.8	8.4	7.0	8.3	8.9	7.6
通気性	2.4	2.4	2.4	2.5	2.4	2.5	2.3	2.4
６Ｈｚの伝達率	0.70	0.75	0.55	0.55	0.50	0.50	0.65	0.75
流動性	○	○	○	○	○	○	○	○
クラッシング性	△	△	○	○	○	○	△	△

【００６９】

【表９】

例	４３	４４	４５	４６	４７	４８	４９	５０
ポリオール	i	j	k	l	m	n	o	p
総不飽和度	0.036	0.033	0.040	0.064	0.066	0.064	0.063	0.065
全密度	56.0	55.9	56.2	55.7	55.8	55.6	55.9	56.0
２５％ＩＬＤ	20.5	19.5	17.8	20.0	19.8	19.5	19.9	19.5
圧縮永久歪	2.2	2.1	2.3	3.3	3.4	3.5	3.7	2.8
湿熱圧縮永久歪	8.9	8.3	6.8	10.2	10.2	8.9	8.7	8.7
通気性	2.5	2.6	2.3	2.3	2.3	2.4	2.4	2.3
６Ｈｚの伝達率	0.55	0.50	0.50	0.70	0.75	0.75	0.70	0.70
流動性	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎
クラッシング性	○	○	○	○	○	◎	◎	◎

【００７０】

【表１０】

例	５１	５２	５３
ポリオール	q	r	s
総不飽和度	0.048	0.068	0.075
全密度	56.0	55.7	55.4
２５％ＩＬＤ	19.9	18.7	19.6
圧縮永久歪	2.7	3.8	4.8
湿熱圧縮永久歪	8.9	10.1	12.1
通気性	2.3	2.4	2.1
６Ｈｚの伝達率	0.50	0.55	0.84
流動性	○	○	○
クラッシング性	○	○	○

【００７１】

【発明の効果】

本発明の製造方法により製造される高弾性ポリウレタンフォームは乗り心地性能および成形性が大幅に向上する効果が認められる。

フロントページの続き

審査官　松浦　新司

(56)参考文献　特開平０４－１３６０１７（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－２４４６２０（ＪＰ，Ａ）
国際公開第９０／００４６１３（WO，Ａ１）
特開平０３－０１４８１２（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－１９９２２４（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－１７６２５８（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－２３１６７７（ＪＰ，Ａ）
米国特許第０３３９３２４３（ＵＳ，Ａ）
五藤芳和，プロポキシレーションにおける触媒と不飽和値の関係，高分子論文集，日本，１９９４年　8月，第５１巻第８号，５５８～５６０頁

(58)調査した分野(Int.Cl.^{7}，ＤＢ名)
C08G18/00～18/87