

(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2012-31237
(P2012-31237A)

(43) 公開日 平成24年2月16日(2012.2.16)

(51) Int.Cl.

C08G 18/48 (2006.01)
C08G 65/26 (2006.01)

F 1

C08G 18/48
C08G 65/26

F

テーマコード(参考)

4J005
4J034

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号

特願2010-169728 (P2010-169728)

(22) 出願日

平成22年7月28日 (2010.7.28)

(71) 出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の
1

(72) 発明者 中杉 久彦

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三
洋化成工業株式会社内F ターム(参考) 4J005 AA11 BB04 BC00
4J034 BA03 DA01 DG03 DG04 HA01
HA02 HA06 HA07 HA09 HB12
HC03 HC12 HC17 HC22 HC46
HC52 HC61 HC64 HC67 HC71
HC73 KA01 KC17 KC18 KD12
NA02 NA03 NA05 QC01 RA03
RA12

(54) 【発明の名称】ポリオール成分及びこれを用いたポリウレタンフォームの製造方法

(57) 【要約】

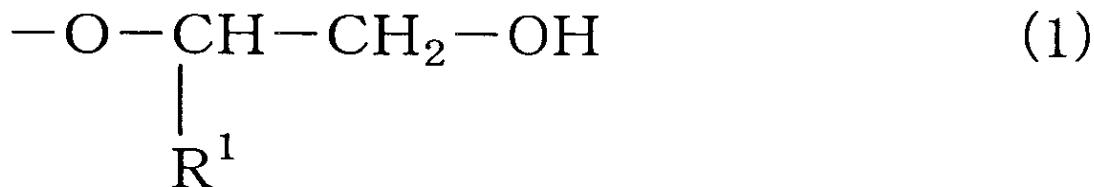
【課題】 伸び、引張り強さ、引裂き強さが良好なポリウレタンフォーム及び該ポリウレタンフォームの製造方法を提供する。

【解決手段】

下記ポリオール組成物(B)を含有するポリウレタンフォーム製造用ポリオール成分(A)。

ポリオール組成物(B)：ヒマシ油に炭素数3～14の1,2-アルキレンオキサイドを付加し、末端に位置する水酸基含有基の60%以上が一般式(1)で表される1級水酸基含有基であり、水酸基価が60～180mg KOH/gのポリオール組成物。

【化1】



[一般式(1)中、R¹は、ハロゲン原子又はアリール基で置換されていてもよい炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基又はフェニル基を表す。]

【選択図】なし

10

20

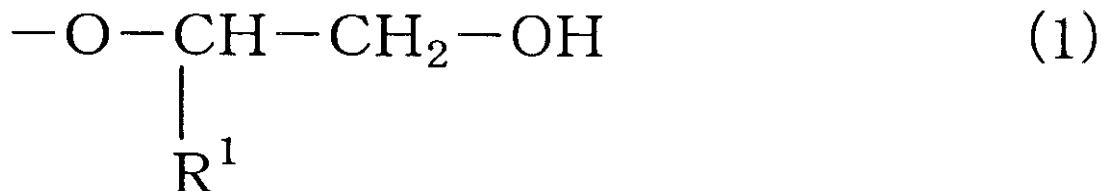
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記ポリオール組成物(B)を含有するポリウレタンフォーム製造用ポリオール成分(A)。

ポリオール組成物(B)：ヒマシ油に炭素数3～14の1,2-アルキレンオキサイドを付加し、末端に位置する水酸基含有基の60%以上が一般式(1)で表される1級水酸基含有基であり、水酸基価が60～180mgKOH/gのポリオール組成物。

【化1】



10

[一般式(1)中、R¹は、ハロゲン原子又はアリール基で置換されていてもよい炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基又はフェニル基を表す。]

【請求項 2】

ポリオール組成物(B)が、(置換)フェニル基及び3級アルキル基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基がホウ素原子又はアルミニウム原子に結合したホウ素化合物又はアルミニウム化合物を触媒(F)として、ヒマシ油に炭素数3～14の1,2-アルキレンオキサイドを付加させることで得られるポリオール組成物である請求項1に記載のポリウレタンフォーム製造用ポリオール成分。

20

【請求項 3】

ポリオール組成物(B)の含有量がポリウレタンフォーム製造用ポリオール成分(A)の重量を基準として、10～100重量%である請求項1又は2に記載のポリウレタンフォーム製造用ポリオール成分。

30

【請求項 4】

ポリウレタンフォーム製造用ポリオール成分(A)が、下記ポリオール(a1)を含有する請求項1～3のいずれかに記載のポリウレタンフォーム製造用ポリオール成分。

ポリオール(a1)：官能基数が2～8の活性水素化合物のアルキレンオキサイド付加物であって、(a1)の重量を基準とするエチレンオキサイドの含有量が5～30重量%であり、水酸基価が10～40mgKOH/gであるポリエーテルポリオール。

30

【請求項 5】

請求項1～4のいずれかに記載のポリオール成分(A)とポリイソシアネート成分(C)とを、発泡剤(D)及びウレタン化触媒(E)の存在下に反応させてなるポリウレタンフォームの製造方法。

40

【請求項 6】

請求項5に記載の製造方法により得られるポリウレタンフォームからなるクッション材用ポリウレタンフォーム。

【請求項 7】

請求項5に記載の製造方法により得られるポリウレタンフォームからなるインストルメントパネル用ポリウレタンフォーム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリオール成分、これを用いたポリウレタンフォームの製造方法及びこの製造方法により得られるポリウレタンフォームに関するものである。

【背景技術】

【0002】

50

ポリウレタンフォームは、ソファ及び自動車等の座席シート材や車両用インストルメントパネルのクラッシュパッドに一般的に使用されている。しかし、近年生産性の向上を目的に、樹脂物性（引裂き強さ、伸び）向上による不良率の低減が求められている。引裂き強さや伸びが低いと、成形した製品を成形型から取り出す際にウレタン樹脂が裂けたり、ちぎれることで不良となってしまう。

通常、引裂き強さを向上させると樹脂が硬くなってしまう。樹脂が硬くなった場合、シート材としての高反発な性能が損なわれたり、インストルメントパネルに用いた場合では、エアバック展開時に飛散するウレタンフォーム片で自動車の乗員が怪我をする可能性が高くなる。また引裂き強さを向上した場合、一般的に伸びが低下する。

このため、生産性に優れたポリウレタンフォームの製造方法が望まれているが、従来の方法（例えば特許文献1）では、硬度を上げずに引裂き強さと伸びを向上させることが困難である。

【0003】

また近年、地球温暖化の防止や循環型社会の構築をめざした技術開発の取り組みが世界規模で行われている。二酸化炭素は、前記地球温暖化を招く原因となる気体の1つであり、該二酸化炭素の排出量の削減が求められている。例えば、現在、用いられているポリウレタンフォームの多くは、石油由来物質を原料とするものである。そのため、当該ポリウレタンフォームの製造量が増大した場合、廃棄時の焼却処理の際に発生する二酸化炭素が増大し、それにより、水、植物などに貯蔵される二酸化炭素の量と、大気中の二酸化炭素の量とのバランスが崩され、大気全体に占める二酸化炭素の量を漸増させる原因となりうる。そこで、ポリウレタンフォームの原料成分であるポリオールとして、前記石油由来物質に代えて、植物由来原料である曝気大豆油（特許文献1）又はヒマシ油（特許文献2）を用いて、ポリウレタンフォームを製造する試みがなされている。しかしながら、かかる特許文献1又は2に記載のポリウレタンフォームは、例えば、高度な快適性、安全性などを求められる自動車シートなどの乗り物シートに用いた場合、そのフォーム物性が、熱老化の防止や経年耐久性を発揮させるには不十分であるという欠点がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2001-354746号公報

【特許文献2】特表2002-524627号公報

【特許文献3】特開2005-320437号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、伸び、引張り強さ、引裂き強さを同時に向上させることができるポリウレタンフォーム製造用ポリオール成分を提供することである。また、本発明の目的は、ソファ、自動車用シート、車両用インストルメントパネルに好適なポリウレタンフォームの製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者は、これらの問題点を解決するべく鋭意検討した結果、特定の構造を有するポリオール組成物を用いることにより、伸び、引張り強さ、引裂き強さを向上させたポリウレタンフォームを製造できることを見いだし、本発明を完成した。

すなわち本発明のポリウレタンフォーム製造用ポリオール成分（A）は、下記ポリオール組成物（B）を含有することを要旨とする。

ポリオール組成物（B）：ヒマシ油に炭素数3～14の1，2-アルキレンオキサイドを付加し、末端に位置する水酸基含有基の60%以上が一般式（1）で表される1級水酸基含有基であり、水酸基価が60～180mgKOH/gのポリオール組成物。

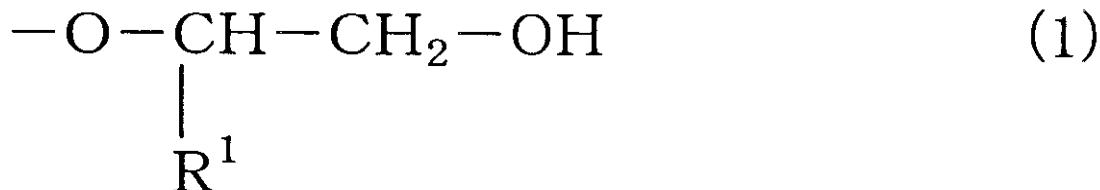
10

20

30

40

【化1】



[一般式(1)中、R¹は、ハロゲン原子又はアリール基で置換されていてもよい炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基又はフェニル基を表す。]

10

また、本発明のポリウレタンフォームの製造方法は、上記本発明のポリオール成分(A)とポリイソシアネート成分(C)とを、発泡剤(D)及びウレタン化触媒(E)の存在下に反応させてなることを要旨とする。

また、本発明のクッション材用ポリウレタンフォーム及びインストルメントパネル用ポリウレタンフォームは、上記本発明の製造方法により得られることを要旨とする。

【発明の効果】

【0007】

本発明のポリオール成分を用いることにより、伸び、引張り強さ、引裂き強さを向上させたポリウレタンフォームを製造できる。また本発明の製造方法により得られたポリウレタンフォームは、伸び、引張り強さ、引裂き強さが向上する。

20

【発明を実施するための形態】

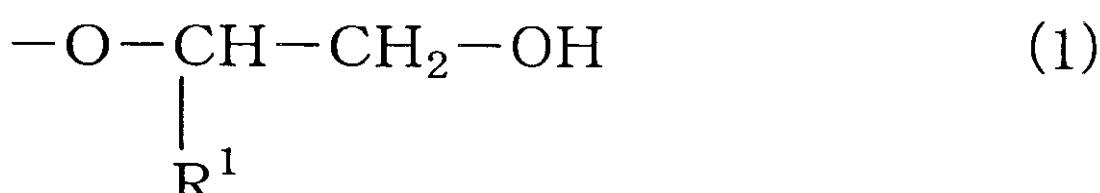
【0008】

本発明のポリウレタンフォーム製造用ポリオール成分(A)は、下記ポリオール組成物(B)を含有する。

ポリオール組成物(B)：ヒマシ油に炭素数3～14の1,2-アルキレンオキサイドを付加し、末端に位置する水酸基含有基の60%以上が一般式(1)で表される1級水酸基含有基であり、水酸基価が60～180mgKOH/gのポリオール組成物。

【0009】

【化2】



30

【0010】

[一般式(1)中、R¹は、ハロゲン原子又はアリール基で置換されていてもよい炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基又はフェニル基を表す。]

40

【0011】

炭素数3～14の1,2-アルキレンオキサイド(以下、1,2-AOと略す)としては、1,2-プロピレンオキサイド(以下、POと略す)及び1,2-ブチレンオキサイド等が挙げられる。これらのうち、性状や反応性の観点から、PO及び1,2-ブチレンオキサイドが好ましく、さらに好ましくはPOである。1,2-アルキレンオキサイドを2種以上使用する場合の付加方法としては、ブロック付加であってもランダム付加であってもよく、これらの併用であってもよい。

【0012】

1,2-AOの付加モル数は、得られるポリウレタンフォームの機械物性と製造時成形性の観点から、ヒマシ油の活性水素当たり、1～10モルが好ましく、さらに好ましくは2～6モルである。

50

【0013】

ポリオール組成物(B)は、その末端の全水酸基に対して、末端の水酸基含有基の60%以上が上記一般式(1)で表される1級水酸基含有基である。

(B)において、その末端の全水酸基に対して、上記一般式(1)で表される1級水酸基含有基が占める比率(これを本明細書中、1級水酸基率とする。以下において同様である)は、(B)の全末端水酸基の量を基準として60%以上であり、(B)の反応性の観点から、好ましくは62%以上、さらに好ましくは65%以上である。1級水酸基率が60%未満の場合には、ポリオール成分としての反応性が不十分である。

【0014】

上記の一般式(1)中のR¹は炭素数1~12のアルキル基、シクロアルキル基又はフェニル基を表す。R¹はハロゲン原子又はアリール基で置換されていてもよい

R¹として、具体的には、メチル基、エチル基及びプロピル基等の直鎖アルキル基；イソプロピル基等の分岐アルキル基；フェニル基及びp-メチルフェニル基等の置換フェニル基；クロロメチル基、ブロモメチル基、クロロエチル基及びブロモエチル基等の置換アルキル基；p-クロロフェニル基及びp-ブロモフェニル基等の置換フェニル基；シクロヘキシル基等の環状アルキル基等；並びにこれらの2種以上の併用が挙げられる。

【0015】

本発明において、1級水酸基率は、予め試料をエステル化の前処理した後に、¹H-NMR法により測定し、算出する。

【0016】

1級水酸基率の測定方法を以下に具体的に説明する。

<試料調製法>

測定試料約30mgを直径5mmのNMR用試料管に秤量し、約0.5mlの重水素化溶媒を加え溶解させる。その後、約0.1mlの無水トリフルオロ酢酸を添加し、分析用試料とする。上記重水素化溶媒としては、例えば、重水素化クロロホルム、重水素化トルエン、重水素化ジメチルスルホキシド及び重水素化ジメチルホルムアミド等であり、試料を溶解させることのできる溶媒を適宜選択する。

<NMR測定>

通常の条件で¹H-NMR測定を行う。

【0017】

<1級水酸基率の計算方法>

上に述べた前処理の方法により、ポリオキシアルキレンポリオールの末端の水酸基は、添加した無水トリフルオロ酢酸と反応してトリフルオロ酢酸エステルとなる。その結果、1級水酸基が結合したメチレン基由来の信号は4.3ppm付近に観測され、2級水酸基が結合したメチン基由来の信号は5.2ppm付近に観測される(重水素化クロロホルムを溶媒として使用)。1級水酸基率は次の計算式により算出する。

$$1\text{級水酸基率}(\%) = [a / (a + 2 \times b)] \times 100$$

但し、式中、aは4.3ppm付近の1級水酸基の結合したメチレン基由来の信号の積分値；bは5.2ppm付近の2級水酸基の結合したメチン基由来の信号の積分値である。

【0018】

ポリオール組成物(B)の水酸基価(mg KOH/g)は60~180であり、ポリウレタンフォームの機械物性の観点から、60~120が好ましく、さらに好ましくは60~100である。

(B)の水酸基価が60未満ではフォーム硬さが悪くなり、180を超えると反発弾性率が悪くなる。

【0019】

ポリオール組成物(B)は、ヒマシ油に炭素数3~14の1,2-AOを付加重合して得られるが、(B)を得られやすいことから、この付加重合で用いる触媒は下記触媒(F)であることが好ましい。

10

20

30

40

50

【0020】

触媒(F)は、(置換)フェニル基及び3級アルキル基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基がホウ素原子又はアルミニウム原子に結合したホウ素化合物又はアルミニウム化合物であり、これを用いて炭素数3~12の1,2-AOを開環付加重合することにより、収率良く開環重合体が得られ、末端水酸基の1級水酸基率がポリオール組成物が得られるものである。

【0021】

触媒(F)としては、反応性の観点から、ホウ素化合物であることが好ましい。

【0022】

(置換)フェニル基とは、フェニル基及び/又は置換フェニル基を意味する。 10

フェニル基又は置換フェニル基の具体例としては、フェニル基、ペンタフルオロフェニル基、p-メチルフェニル基、p-シアノフェニル基及びp-ニトロフェニル基等が挙げられ、好ましくは、フェニル基、ペンタフルオロフェニル基及びp-シアノフェニル基であり、さらに好ましくはフェニル基、ペンタフルオロフェニル基である。

【0023】

触媒(F)としては、具体的にはトリフェニルボラン、ジフェニル-t-ブチルボラン、トリ(t-ブチル)ボラン、トリフェニルアルミニウム、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン及びトリス(ペンタフルオロフェニル)アルミニウムが挙げられる。

【0024】

触媒(F)の使用量は特に限定されないが、製造するポリオール組成物に対して0.0001~1.0重量%が好ましく、さらに好ましくは0.0005~1重量%である。 20

【0025】

ポリオール成分(A)として、ポリオール組成物(B)を含有することには、(B)中でビニルモノマー(g)を重合させて得られる重合体ポリオールを使用することも含まれる。

重合体ポリオールは、(B)中にポリマー粒子(P)が分散された重合体ポリオールである。

重合体ポリオールは、(B)中でビニルモノマー(g)を公知の方法で重合して製造することができる。例えば、(B)中で、ラジカル重合開始剤の存在下、ビニルモノマー(g)が重合され、得られた(g)の重合体が安定分散されたものが挙げられる。重合方法の具体例としては、米国特許第3383351号明細書及び特公昭39-25737号公報等に記載の方法が挙げられる。 30

(g)としては、スチレン及び/又はアクリロニトリルが好ましい。

【0026】

本発明において、ポリオール成分(A)中には、ポリオール組成物(B)以外の活性水素成分(A1)を含有してもよく、(A1)としては、例えば(B)以外のポリオール、モノオール、アミン及びこれらの混合物等が挙げられる。

【0027】

(A1)のうち、(B)以外のポリオールとしては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール及びその他のポリオールが挙げられる。 40

【0028】

(A1)のうち、ポリエーテルポリオールとしては、活性水素含有化合物のAO付加物であって、(B)以外のものが挙げられる。

ポリエーテルポリオールの具体例としては、2以上の活性水素を有する活性水素含有化合物(例えば、多価アルコール、アミン、多価フェノール、ポリカルボン酸及びこれらの混合物)に、AOが付加された構造の化合物が挙げられ、2種以上を併用してもよい。

【0029】

多価アルコールとしては、炭素数2~20の2価アルコール、炭素数3~20の3価アルコール及び炭素数5~20の4~8価又はそれ以上の多価アルコールが含まれる。

【0030】

50

炭素数2～20の2価アルコールとしては、脂肪族ジオール及び脂環式ジオールが含まれる。脂肪族ジオールとしては、エチレンギリコール、プロピレンギリコール、1,3-及び1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール並びにネオペンチルグリコール等のアルキレンギリコールが挙げられる。脂環式ジオールとしては、シクロヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール等のシクロアルキレンギリコールが挙げられる。

【0031】

炭素数3～20の3価アルコールとしては、脂肪族トリオールが含まれる。脂肪族トリオールとしては、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及びヘキサントリオール等のアルカントリオールが挙げられる。

【0032】

炭素数5～20の4～8価又はそれ以上の多価アルコールとしては、脂肪族ポリオール並びに糖類及びその誘導体が含まれる。脂肪族ポリオールとしては、ペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニトール、ソルビタン、ジグリセリン及びジペンタエリスリトール等のアルカンポリオール並びにこれらのアルカンポリオール及び／又は前記アルカントリオールの分子内又は分子間脱水物が挙げられる。糖類及びその誘導体としては、ショ糖、グルコース、マンノース、フルクトース、メチルグルコシド等が挙げられる。

【0033】

アミンとしては、アルカノールアミン、ポリアミン及びモノアミンが挙げられる。

アルカノールアミンとしては、炭素数2～20のモノ-、ジ-及びトリ-アルカノールアミン（例えば、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及びイソプロパノールアミン）等が挙げられる。

【0034】

ポリアミン（1,2級アミノ基の数：2～8個又はそれ以上）としては、脂肪族アミンとして、炭素数2～6のアルキレンジアミン（例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン及びヘキサメチレンジアミン）、炭素数4～20のポリアルキレンポリアミン（アルキレン基の炭素数が2～6のジアルキレントリアミン～ヘキサアルキレンヘプタミン、例えば、ジエチレントリアミン及びトリエチレンテトラミン）等が挙げられる。

また、炭素数6～20の芳香族ポリアミン（例えば、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、キシリレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、メチレンジアニリン及びジフェニルエーテルジアミン）；炭素数4～20の脂環式ポリアミン（例えば、イソホロンジアミン、シクロヘキシレンジアミン及びジシクロヘキシルメタンジアミン）；炭素数4～20の複素環式ポリアミン（例えば、ピペラジン及びアミノエチルピペラジン）等が挙げられる。

【0035】

モノアミンとしては、アンモニア；脂肪族アミンとして、炭素数1～20のアルキルアミン（例えば、n-ブチルアミン及びオクチルアミン）；炭素数6～20の芳香族モノアミン（例えば、アニリン及びトルイジン）；炭素数4～20の脂環式モノアミン（例えば、シクロヘキシルアミン）；炭素数4～20の複素環式モノアミン（例えば、ピペリジン）等が挙げられる。

【0036】

多価（2～8価又はそれ以上）フェノールとしては、ピロガロール、ハイドロキノン及びフロログルシン等の单環多価フェノール；ビスフェノールA、ビスフェノールF及びビスフェノールスルホン等のビスフェノール；フェノールとホルムアルデヒドの縮合物（ノボラック）；たとえば米国特許第3265641号明細書に記載のポリフェノール等が挙げられる。

【0037】

ポリカルボン酸としては、炭素数4～18の脂肪族ポリカルボン酸（コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、グルタル酸及びアゼライン酸等）、炭素数8～18の芳香族ポリカルボン酸（フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸及びトリメリット酸等）及びこれらの2種以上の混合物があげられる。

10

20

30

40

50

【0038】

これらの活性水素含有化合物は2種以上を併用してもよい。これらの中で好ましくは多価アルコールである。

【0039】

上記活性水素含有化合物に付加させるAOとしては、PO及びエチレンオキシド（以下EOと略称する。）が挙げられる。AOは、これらのみを含有することが好ましいが、AO中10重量%以下（とくに5%以下）の範囲で他のAOが併用された付加物であってもよい。他のAOとしては、炭素数4～8のものが好ましく、1,2-、1,3-、1,4-、又は2,3-ブチレンオキシド及びスチレンオキシド等が挙げられ、2種以上用いてもよい。

10

【0040】

PO及びEOを含むAOの付加形式としては、PO、EOの順序でブロック付加したものが好ましい。なお、AO付加時に用いる触媒としては、水酸化カリウム等の塩基性触媒など、通常用いられる触媒でよい。

【0041】

活性水素成分（A1）のうち、ポリエーテルポリオールとしては、ポリウレタンフォームの機械物性と製造時の成形性の観点から下記ポリオール（a1）が好ましい。

ポリオール（a1）：官能基数が2～8の活性水素化合物のアルキレンオキサイド付加物であって、（a1）の重量を基準とするエチレンオキサイドの含有量が5～30重量%であり、水酸基価が10～40mgKOH/gであるポリエーテルポリオール。

20

【0042】

（a1）の1分子当たりの平均官能基数は、ポリウレタンフォームの機械物性と製造時の成形性の観点から、2～8であり、好ましくは2～6、さらに好ましくは2.9～4.2である。この範囲以外の官能基数のものが含まれていても、平均官能基数が2～8となればよい（他のポリオールの平均官能基数についても同様）。なお、本発明において、ポリオールの官能基数は、出発物質（例えば活性水素含有化合物）の官能基数と同一であるとみなす。

【0043】

（a1）の水酸基価は、ポリウレタンフォームの機械物性と製造時の成形性の観点から、10～40（mgKOH/g、以下の水酸基価も同じ）であり、好ましくは25～45であり、さらに好ましくは30～50である。

30

【0044】

また、（a1）の末端オキシエチレン単位（以下、オキシエチレン単位をEO単位と記載する。）の含有量は、ポリウレタンフォームの機械物性と製造時の成形性の観点から、5～30重量%であり、好ましくは10～20重量%である。

【0045】

（A1）のうち、ポリエステルポリオールとしては、下記の（1）～（5）のものが挙げられる。

（1）多価アルコールとポリカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体とのエステル化物
多価アルコールは、2価アルコール、ポリエーテルポリオール（好ましくはジオール）、3価以上の多価アルコール及びこれらの混合物であり、上述したものが挙げられる。ポリカルボン酸のエステル形成性誘導体は、酸無水物及び低級アルキル（アルキル基の炭素数：1～4）エステル等である。ポリカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体としては、アジピン酸、セバシン酸、無水マレイン酸、無水フタル酸及びテレフタル酸ジメチル等が挙げられる。

40

（2）カルボン酸無水物及びAOとの縮合反応物

（3）上記（1）及び（2）のAO（EO、PO等）付加物

（4）ポリラクトンポリオール：例えば多価アルコールを開始剤としてラクトン（-カプロラクトン等）を開環重合させることにより得られるもの。

（5）ポリカーボネートポリオール：例えば前記多価アルコールとアルキレンカーボネ-

50

トとの反応物。

【0046】

(A1)のうち、その他のポリオール及びモノオールとしては、ポリブタジエンポリオール等のポリジエンポリオール及びこれらの水添物；アクリル系ポリオール、特開昭58-57413号公報及び特開昭58-57414号公報等に記載された水酸基含有ビニル重合体；ヒマシ油等の天然油脂系ポリオール；ヒマシ油変性物（例えば多価アルコールエステル交換生成物、水添物）等の天然油脂系ポリオールの変性物；国際公開WO98/44016号公報に記載の末端ラジカル重合性官能基含有活性水素化合物（モノオールも含まれる。）；ポリエーテルポリオールをメチレンジハライド等のアルキレンジハライド等で結合し、高分子量化した変性ポリオール；ポリエーテルポリオールのOH末端プレポリマー；前述した多価アルコール；等が挙げられる。
10

(A1)のうち、アミンとしては前述のものが挙げられる。

【0047】

活性水素成分(A1)のうち、生産性の観点から、ポリエーテルポリオールが好ましく、さらに好ましくは(a1)である。

【0048】

ポリオール組成物(B)の含有量は、ポリウレタンフォーム製造用ポリオール成分(A)の重量を基準として、ポリウレタンフォームの機械物性と製造時の成形性の観点から、10～100重量%が好ましく、さらに好ましくは10～30重量%である。

ポリウレタンフォーム製造用ポリオール(A)全体の水酸基価は、得られるポリウレタンフォームの機械物性の観点から20～180mgKOH/gが好ましく、さらに好ましくは20～100mgKOH/gである。
20

【0049】

本発明のポリウレタンフォームの製造方法は、上述した本発明のポリオール成分(A)とポリイソシアネート成分(C)とを、発泡剤(D)及びウレタン化触媒(E)の存在下に反応させてなるポリウレタンフォームの製造方法である。

【0050】

ポリイソシアネート成分(C)は、通常ポリウレタンフォームに使用されるものはすべて使用でき、例えば、炭素数(NCO基中の炭素を除く；以下のイソシアネートも同様)6～20の芳香族ポリイソシアネート(1,3-及び/又は1,4-フェニレンジイソシアネート、2,4-及び/又は2,6-トリレンジイソシアネート(以下、TDIと略す。)並びに粗製TDI等)、炭素数6～10の脂肪族ポリイソシアネート(1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート及びリジンジイソシアネート等)、炭素数6～16の脂環式ポリイソシアネート(イソホロンジイソシアネート、4,4-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサンジイソシアネート及びノルボルナンジイソシアネート等)、炭素数8～12の芳香脂肪族ポリイソシアネート(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等)、これらの変性物(例えば、ウレタン変性物、カルボジイミド変性物、アロファネート変性物、ウレア変性物、ビューレット変性物、イソシアヌレート変性物、オキサゾリドン変性物など)並びにこれらの2種以上の混合物が挙げられる。汎用性があり安価の観点から、好ましくは、2,4-及び/又は2,6-トリレンジイソシアネートである。
30
40

なお、粗製TDIとは、TDIの製造過程又は製造から使用までの保存時に生成する不純物を含んだTDIであり、不純物としてはTDIの前駆体であるトルエンジアミン、イソシアネート基を1つしか持たないトルエンイソシアネート及びTDIが有する2つのイソシアネート基の片方又は両方がアミノ基であるもの並びにこれらとTDIとの反応物等である。

【0051】

発泡剤(D)としては、水が挙げられる。

本発明において、水の使用量は、ポリオール成分(A)100重量部に対して、ポリウ

10

20

30

40

50

レタンフォームの密度の観点から、1.5～5.0重量部が好ましく、さらに好ましくは1.8～3.0重量部である。

【0052】

発泡剤(D)としては水のみを用いるのが好ましいが。必要により水素原子含有ハロゲン化炭化水素、低沸点炭化水素及び液化炭酸ガス等を併用してもよい。

【0053】

水素原子含有ハロゲン化炭化水素の具体例としてH C F C(ハイドロクロロフルオロカーボン)タイプのもの(例えばH C F C - 1 2 3、H C F C - 1 4 1 b、H C F C - 2 2 及びH C F C - 1 4 2 b); H F C(ハイドロフルオロカーボン)タイプのもの(例えばH F C - 1 3 4 a、H F C - 1 5 2 a、H F C - 3 5 6 m f f、H F C - 2 3 6 e a、H F C - 2 4 5 c a、H F C - 2 4 5 f a 及びH F C - 3 6 5 m f c)等が挙げられる。10

【0054】

これらのうち好ましいものは、H C F C - 1 4 1 b、H F C - 1 3 4 a、H F C - 3 5 6 m f f、H F C - 2 3 6 e a、H F C - 2 4 5 c a、H F C - 2 4 5 f a 及びH F C - 3 6 5 m f c並びにこれらの2種以上の混合物である。

【0055】

水素原子含有ハロゲン化炭化水素を用いる場合の使用量は、ポリウレタンフォームの密度の観点から、(A)100重量部当たり、0重量部を超える50重量部以下が好ましく、さらに好ましくは1～30重量部である。20

【0056】

低沸点炭化水素は、沸点が-5～70の炭化水素であり、その具体例としては、ブタン、ペンタン、シクロヘキサン及びこれらの混合物が挙げられる。低沸点炭化水素を用いる場合の使用量は、ポリウレタンフォームの密度の観点から、(A)100重量部当たり、30部以下が好ましく、さらに好ましくは25重量部以下である。

また、液化炭酸ガスを用いる場合の使用量は、ポリウレタンフォームの密度の観点から、(A)100重量部当たり、30重量部以下が好ましく、さらに好ましくは25重量部以下である。

【0057】

ウレタン化触媒(E)としては、ウレタン化反応を促進する通常の触媒はすべて使用でき、例として、トリエチレンジアミン、ビス(N,N-ジメチルアミノ-2-エチル)エーテル及びN,N,N',N'-テトラメチルヘキサメチレンジアミン等の3級アミン及びこのカルボン酸塩、酢酸カリウム、オクチル酸カリウム及びスタナスオクトエート等のカルボン酸金属塩並びにジブチルチニジラウレート等の有機金属化合物が挙げられる。30

【0058】

(E)の使用量は、得られるポリウレタンフォーム製造時の成形性の観点から、ポリオール成分(A)100重量部に対して、0.1～3.0部が好ましい。

【0059】

本発明のポリウレタンフォームの製造方法において、必要により整泡剤(F)を使用することができ、この(F)としては、通常のポリウレタンフォームの製造に用いられるものはすべて使用でき、例として、ジメチルシリコン系整泡剤[例えば、トーレダウコーニングシリコーン(株)製の「SRX-253」、信越化学工業(株)製の「F-122」等]、ポリエーテル変性ジメチルシリコン系整泡剤[例えば、日本ユニカ(株)製の「L-5309」、「SZ-1311」等]等のシリコーン整泡剤が挙げられる。40

【0060】

整泡剤(F)の使用量は、ポリウレタンフォーム製造時の成形性の観点から、(A)100重量部に対して、0.1～2重量部が好ましく、さらに好ましくは0.1～1重量部である。

【0061】

本発明の製造方法においては、必要により以下に述べるような、他の補助成分を用い、その存在下で反応させてもよい。

10

20

30

40

50

【0062】

例えば、着色剤（染料及び顔料）、難燃剤（リン酸エステル及びハロゲン化リン酸エステル等）、老化防止剤（トリアゾール及びベンゾフェノン等）、抗酸化剤（ヒンダードフェノール及びヒンダードアミン等）、接着剤（ポリカプロラクトン等）等の公知の補助成分の存在下で反応させることができる。ポリオール成分（A）100重量部に対するこれらの補助成分の使用量に関しては、着色剤は、1重量部以下が好ましい。難燃剤は、5重量部以下が好ましく、さらに好ましくは2部以下である。老化防止剤は、1重量部以下が好ましく、さらに好ましくは0.5重量部以下である。抗酸化剤は、1重量部以下が好ましく、さらに好ましくは0又は0.01～0.5重量部である。接着剤は、5重量部以下が好ましく、さらに好ましくは4重量部以下である。

10

【0063】

本発明の製造方法において、ポリウレタンフォームの製造に際してのイソシアネート指数[（NCO基 / 活性水素原子含有基）の当量比×100]（NCOインデックス）は、ポリウレタンフォームの機械物性と製造時の成形性の観点から、70～130が好ましく、さらに好ましくは80～128、特に好ましくは85～125である。

20

【実施例】

【0064】

以下、本発明について実施例により説明するが、本発明はそれらにより何等制限されるものではない。

【0065】

30

実施例1〔ポリオール1：ポリオールの合成〕

減圧脱水したヒマシ油[URIC H-30（伊藤製油製）]100重量部を搅拌装置、温度制御装置及び原料供給ラインを備えたステンレス製オートクレーブに仕込み、70まで昇温した。パーフルオロトリスフェニルボラン（以下PTPBと略記する。）をヒマシ油100重量部に対し0.75重量部添加した。添加後、オートクレーブ中の気相を窒素で置換したのち0～0.01MPaまで減圧した。まで減圧した。これにプロピレンオキサイド49.5重量部をオートクレーブ内の圧力0.4MPa以下、反応温度70～80を維持しながら分割して投入した。投入完了後、徐々に圧力低下が起こるが、圧力降下が認められなくなるまで反応させた。これに11.2重量部の水を投入し圧力0.4MPa以下、温度130で2時間アセタール分解を行なった。この生成物に窒素を液中バブリングさせながら、減圧条件、温度100～140で内容量の6重量%の水を滴下投入しながら脱アルデヒドを3時間行なった。次いで、窒素を液中バブリングさせながら、減圧条件、温度130～140で3時間脱水を行い、水酸基価104mgKOH/g、1級水酸基率70%のポリオール、（ポリオール1）を得た。

30

【0066】

40

実施例2〔ポリオール2：ポリオールの合成〕

減圧脱水したヒマシ油[URIC H-30（伊藤製油製）]100重量部を搅拌装置、温度制御装置及び原料供給ラインを備えたステンレス製オートクレーブに仕込み、70まで昇温した。PTPBをヒマシ油100重量部に対し0.75重量部添加した。添加後、オートクレーブ系中の気相を窒素で置換したのち0～0.01MPaまで減圧した。これにプロピレンオキサイド92.3重量部をオートクレーブ内圧力0.4MPa以下、反応温度70～80を維持しながら分割して投入した。投入完了後、徐々に圧力低下が起こるが、圧力降下が認められなくなるまで反応させた。これに11.2重量部の水を投入し圧力0.4MPa以下、温度130で2時間アセタール分解を行なった。この生成物に窒素を液中バブリングさせながら、減圧条件、温度100～140で内容量の6重量%の水を滴下投入し脱アルデヒドを3時間行なった。次いで、窒素を液中バブリングさせながら、減圧条件、温度130～140で3時間脱水を行い、水酸基価83mgKOH/g、1級水酸基率70%のポリオール、（ポリオール2）を得た。

【0067】

50

〔実施例3～8及び比較例1～4：ウレタンフォームの作成〕

表1に示した部数にて、ポリオール、連通化剤、架橋剤、触媒、シリコーン系整泡剤及び水を25で攪拌混合した。さらに、イソシアネートを加え、ホモミキサーで攪拌混合した後300mm×300mm×100mmの金型に注入し、金型温度60で6分発泡硬化させ、軟質ポリウレタンフォームを得た。

なお、ポリオール、連通化剤、架橋剤、触媒、シリコーン系整泡剤、イソシアネートは上記で合成したポリオール1及びポリオール2の他に以下のものを使用した。

【0068】

ポリオール3：URIC H-30(100%ヒマシ油)(伊藤製油(株)製、水酸基価161mgKOH/g)

ポリオール4：ペンタエリスリトールにPOとEOを付加したポリエーテルポリオール(EO含有量8重量%、水酸基価28mgKOH/g) 10

ポリオール5：グリセリンにPOとEOを付加したポリエーテルポリオール(EO含有量15重量%、水酸基価34mgKOH/g)

ポリオール6：ペンタエリスリトールにPO、EOを付加したポリエーテルポリオール(EO含有量12%、水酸基価32mgKOH/g)及びグリセリンにPO、EOを付加したポリエーテルポリオール(EO含有量14%、水酸基価34mgKOH/g)中で、アクリルニトリルとステレンとを共重合して得られた重合体ポリオール(重合体含量35重量%、アクリルニトリル/ステレン比70重量%/30重量%、水酸基価22mgKOH/g)

連通化剤1：グリセリンにPOとEOを付加したポリエーテルポリオール(EO含有量70重量%、水酸基価24mgKOH/g) 20

架橋剤1：(EO含有量0重量%、水酸基価490mgKOH/g)

架橋剤2：ソルビトールにEOを付加したポリエーテルポリオール(EO含有量33重量%、水酸基価1055mgKOH/g、水分15%含有)

架橋剤3：グリセリン(水酸基価1829mgKOH/g)

触媒1：DABCO 33LV(エアープロダクツジャパン(株)製)

触媒2：TOYOCAT ET(東ソー(株)製)

整泡剤1：B-8737(デグサジャパン(株)製)

ポリイソシアネート：三井化学(株)製「コスマネート TM-20」(TDI-80(2,4-及び2,6-TDI、2,4-体の比率が80重量%) / 粗製MDI(平均官能基数:2.9)=80/20(重量比)(NCO%:44.6)) 30

【0069】

得られたウレタンフォームをJIS K6401により伸び、引張り強さ(引張強度)、引裂き強さ(引裂強度)、コア密度を測定した。得られた結果を表1に示す。

【0070】

【表1】

	実施例						比較例			
	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4
ポリオール1	10		20		30					
ポリオール2		10		20		30				
ポリオール3								10	20	30
ポリオール4	24	24	18	18	12	12	30	24	18	12
ポリオール5	16	16	12	12	8	8	20	16	12	8
ポリオール6	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
連通化剤1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
架橋剤1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
架橋剤2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
架橋剤3	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
触媒1	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
触媒2	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
整泡剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
発泡剤:水	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
イソシアネート	35.3	35.0	36.6	35.9	37.8	36.8	34.1	36.3	38.5	40.7
NCO INDEX	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
コア密度 (kg/m ³)	53.5	53.4	54.2	54.2	52.7	52.5	53.4	54.9	52.1	54.6
伸び(%)	96	92	99	96	101	95	86	83	91	89
引張強度 (kgf/cm ²)	1.6	1.6	2.0	1.6	1.8	1.7	1.3	1.4	1.6	1.6
引裂強度 (kgf/cm)	0.6	0.6	0.7	0.7	0.7	0.7	0.6	0.6	0.7	0.7

【0071】

表1より、実施例3～8で得られたポリウレタンフォームは、伸び、引張強度、引裂き強度のいずれにおいても比較例1～4に比べて同等以上か優れている。つまり、本発明のヒマシ油由来のポリオールを用いたポリウレタンフォームは、伸び、引張強度、引裂き強度が良好なポリウレタンフォームでありクッション材、インストルメントパネル用ポリウレタンフォームとして好適な物性を有することがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0072】

本発明のポリオール成分を使用して得られるポリウレタンフォームは、伸び及び反発弾性率に優れる。したがって、クッション材、インストルメントパネル用ポリウレタンフォームとして有用である。

10

20

30