(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年2月27日(27.02.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/040117 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 18/32 (2006.01) *C08G 18/50* (2006.01)
C08G 18/40 (2006.01) *C08G 101/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2019/032382

(22) 国際出願日： 2019年8月20日(20.08.2019)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2018-155436 2018年8月22日(22.08.2018) JP

(71) 出願人: 三洋化成工業株式会社 (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町１１番地の１ Kyoto (JP).

(72) 発明者: 河野 正一郎 (KONO Shoichiro); 〒6050995 京都府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 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 古谷 信也 (FURUTANI Shinya); 〒5300003 大阪府大阪市北区堂島二丁目１番２７号古谷内外特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2020/040117 A1

(54) **Title:** POLYOL COMPOSITION AND POLYURETHANE FOAM

(54) 発明の名称： ポリオール組成物及びポリウレタンフォーム

(57) **Abstract:** Provided is a polyol composition which has good dispersion stability of a polyurea resin contained therein and maintains a uniform appearance over time as well as during production, and which can be reacted with polyisocyanate to obtain a polyurethane foam having excellent flame retardancy. The present invention pertains to a polyol composition that is used as a raw material for a polyurethane foam containing a urea group-containing reaction product having a compound (A), which has two primary amino groups and at least one polyalkyleneoxy chain (a) in the molecule, and a polyisocyanate (B) as essential raw materials, and being obtained by reacting the primary amino groups of (A) with the isocyanate groups of (B), wherein the polyalkyleneoxy chain (a) is a chain to which 1-100 moles of a C2-4 alkylene oxide have been added.

(57) 要約：含有するポリウレア樹脂の分散安定性が良好で、製造時のみならず経時的にも外観が均一なままであり、しかも、ポリイソシアネートと反応させて得られるポリウレタンフォームが優れた難燃性を示す、ポリオール組成物を提供する。本発明は、分子内に２個の１級アミノ基と１個以上のポリアルキレンオキシ鎖（ａ）を有する化合物（Ａ）とポリイソシアネート（Ｂ）とを必須原料として（Ａ）が有する１級アミノ基と（Ｂ）が有するイソシアネート基とが反応して得られる、ウレア基を有する反応生成物を含有し、ポリアルキレンオキシ鎖（ａ）が炭素数２～４のアルキレンオキシド１～１００モル付加鎖である、ポリウレタンフォーム原料用ポリオール組成物である。

明　細　書

発明の名称 ： ポリオール組成物及びポリウレタンフォーム

技術分野

[0001] 本発明は、ポリオール組成物及びこれとポリイソシアネート成分とを反応させてなるポリウレタンフォームに関する。さらに詳しくは、分散安定性の高いポリウレア樹脂を含むポリオール組成物、及び難燃性に優れたポリウレタンフォームに関する。

背景技術

[0002] ポリウレタンフォームの樹脂強度を上げるポリオールとして、ポリオール中に各種樹脂を含有したポリマーポリオールが知られている。これらのポリマーポリオールに含有される樹脂としては、スチレン／アクリロニトリル樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、ウレア樹脂が知られている（非特許文献１）。これらのうち、ウレタン樹脂を含むものとしてはポリイソシアネート重付加ポリオール（ＰＩＰＡポリオール）が挙げられ、ウレア樹脂を含むものとしては尿素分散ポリオール（ＰＨＤポリオール）が挙げられる。

[0003] ポリウレタンフォームは建材、自動車のエンジンルーム、鉄道車両、飛行機等の用途では機械強度以外に厳しい難燃性も要求される。しかしながら、これらのポリマーポリオールのうち、スチレン／アクリロニトリル樹脂を含むものは、スチレン／アクリロニトリル樹脂のポリオール中での沈降安定性は良好であるものの、難燃性は期待できない。一方、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、ポリウレア樹脂を含むものは、ウレタンフォームの難燃性の向上が期待できるが、ポリオール中での各樹脂の沈降安定性に問題がある。

先行技術文献

非特許文献

[0004] 非特許文献1：CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF POLYOLS FOR POLYURETHANES、第１巻、第２版、（２０１６年出版）、１９７～２５３頁、著者Ｍｉｈａｉｌ　Ｉｏｎｅｓｃｕ、出版社Ｓｍｉｔｈｅｒｓ　Ｒａｐｒａ　Ｔｅｃｈ

ｎｏｌｏｇｙ

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、ポリイソシアネートと反応させて得られるポリウレタンフォームが優れた難燃性と強度物性を示すポリオール組成物を提供することを目的とする。さらに、含有するポリウレア樹脂の分散安定性が非常に良好で、製造時のみならず経時的にも外観が均一なままで、含有する樹脂が析出したり凝集したり沈降して分離する、ということがない、ポリオール組成物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] 本発明は、分子内に２個の１級アミノ基と１個以上のポリアルキレンオキシ鎖（ａ）を有する化合物（Ａ）とポリイソシアネート（Ｂ）とを必須原料として前記化合物（Ａ）が有する１級アミノ基と前記（Ｂ）が有するイソシアネート基とが反応して得られるウレア基を有する反応生成物（Ｃ）を含有し、ポリアルキレンオキシ鎖（ａ）が炭素数２～４のアルキレンオキシド１～１００モル付加鎖である、ポリウレタンフォーム原料用ポリオール組成物（Ｄ）；及び、このポリオール組成物（Ｄ）を含むポリオール成分（Ｇ）とポリイソシアネート成分（Ｈ）を反応させてなるポリウレタンフォーム（Ｆ）である。

発明の効果

[0007] 本発明のポリオール組成物は、含有するポリウレア樹脂の分散安定性が高く、これをポリオール成分として用いて高強度で、難燃性の高いポリウレタンフォームが得られる。

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原料用ポリオール組成物（Ｄ）（単にポリオール組成物（Ｄ）ともいう）は、分子内に２個の１級アミノ基と１個以上のポリアルキレンオキシ鎖（ａ）を有する化合物（Ａ）とポリイソシアネー

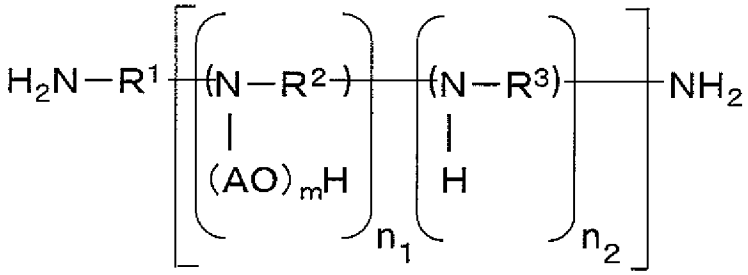
ト（Ｂ）とを必須原料として（Ａ）が有する１級アミノ基と（Ｂ）が有するイソシアネート基とが反応して得られる、ウレア基を有する反応生成物（Ｃ）、を含有する。上記ポリアルキレンオキシ鎖（ａ）は炭素数２～４のアルキレンオキシド１～１００モル付加鎖である。

[0009] 上記化合物（Ａ）は、分子内に２個の１級アミノ基と、１個以上のポリアルキレンオキシ鎖（ａ）を含有する。化合物（Ａ）が１級アミノ基を含まない場合はウレア基が生成せず、１個しか含まない場合はポリイソシアネート（Ｂ）との反応生成物の分子量が上がらないため機械物性の向上が少なくなる。一方、１級アミノ基を３個以上含む場合は三次元架橋して反応生成物の分子量が極めて大きくなり、粘度が高くなって、ポリオールとしての取り扱いが困難となる。

[0010] 化合物（Ａ）中に含まれるポリアルキレンオキシ鎖（ａ）は、炭素数が２～４のアルキレンオキシドの付加反応に由来するもの（すなわち付加鎖）である。炭素数２～４のアルキレンオキシドとしてはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドからなる群より選ばれる１種以上が挙げられ、好ましいのはエチレンオキシド、プロピレンオキシドである。これらは単独であっても２種以上の混合であってもよい。

[0011] 上記化合物（Ａ）としては、下記一般式（１）で示される１級アミノ基含有アルキレンオキシド付加物（Ａ１）が好ましい。

[0012] [化1]



（1）

[0013] 一般式（１）中、R^1とR^2とR^3はそれぞれ独立に炭素数１～４の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基であって、R^2が複数あるときは互いに同一でも異なってもよく、R^3が複数あるときは互いに同一でも異なってもよい。n_1は１～

５の整数であり、n_2は０～５の整数である。ＡＯは炭素数が２～４のアルキレンオキシ基を表し、ｍはn_1個ある各窒素原子に付加したアルキレンオキシドの付加モル数を表し、n_1個あるｍはそれぞれ独立に１～１００の数である。

[0014] R^1とR^2とR^3としては、それぞれ、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基等が挙げられ、好ましいのはエチレン基である。

[0015] n_1は１～５の整数であり、好ましくは１～３の整数であり、さらに好ましくは１又は２である。n_2は０～５の整数であり、好ましくは０～３の整数であり、さらに好ましくは０である。

[0016] １級アミノ基含有アルキレンオキシド付加物（Ａ１）は、ポリアミン化合物にアルキレンオキシドを付加して得られる。ポリアミン化合物としては、例えば、ジアルキレンテトラミン、トリアルキレンテトラミン、テトラアルキルペンタミンがあげられ、具体例としては、ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン（ノルスペルミジン）、ジブチレントリアミン（スペルミジン）、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、トリブチレンテトラミン（スペルミン）などが挙げられ、好ましくはジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンであり、特に好ましくはジエチレントリアミンである。

[0017] 一般式（１）中のＡＯにおける炭素数が２～４のアルキレンオキシ基としては、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基が挙げられ、好ましくはオキシエチレン基及びオキシプロピレン基である。これらは単独であっても２種以上の混合であってもよい。

[0018] n_1個あるｍは、それぞれ独立に１～１００の数であり、好ましくは１～５０、更に好ましくは１～４０である。

[0019] ポリアミンのアミノ基の活性水素とアルキレンオキシドとの反応は分子内のすべてのアミノ基に対しておこり得る。従って、１級アミノ基含有アルキレンオキシド付加物（Ａ１）は、末端の１級アミノ基ではなく分子鎖中の２

級アミノ基に対してだけ選択的にアルキレンオキシドを反応させるために、１級アミノ基部分をケチミン化してブロックしたケチミン化合物を経由して製造する必要がある。１級アミノ基含有アルキレンオキシド付加物（Ａ１）の具体的な製造方法については、例えば特開平１－２４９７４８号公報に記載された方法が挙げられる。

[0020] 本発明における上記反応生成物（Ｃ）は、前記の化合物（Ａ）とポリイソシアネート（Ｂ）とを必須原料とし、化合物（Ａ）が有する１級アミノ基とポリイソシアネート（Ｂ）が有するイソシアネート基とを反応させて得られるが、このポリイソシアネート（Ｂ）としては、イソシアネート基を分子内に２個以上有する化合物であればとくに限定されない。ポリイソシアネート（Ｂ）としては、芳香族ポリイソシアネート（Ｂ１）、脂肪族ポリイソシアネート（Ｂ２）、脂環式ポリイソシアネート（Ｂ３）、芳香脂肪族ポリイソシアネート（Ｂ４）およびこれらの変性物（Ｂ５）が挙げられる。（Ｂ）は１種でも、２種以上を併用してもよい。

[0021] 芳香族ポリイソシアネート（Ｂ１）としては、炭素数（ＮＣＯ基中の炭素原子を除く；以下のポリイソシアネートの炭素数も同様）６～１６の芳香族ジイソシアネート、炭素数６～２０の芳香族トリイソシアネートおよびこれらのイソシアネートの粗製物、及びこれらイソシアネートの混合物などが挙げられる。具体例としては、１，３－および／または１，４－フェニレンジイソシアネート、２，４－および／または２，６－トリレンジイソシアネート（ＴＤＩ）、粗製ＴＤＩ、２，４’－および／または４，４’－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レンポリイソシアネート（粗製ＭＤＩ、またはポリメリックＭＤＩ）、ＴＤＩとポリメリックＭＤＩの混合物などが挙げられる。

[0022] 脂肪族ポリイソシアネート（Ｂ２）としては、炭素数６～１０の脂肪族ジイソシアネートなどが挙げられる。具体例としては、１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネートなどが挙げられる。

[0023] 脂環式ポリイソシアネート（Ｂ３）としては、炭素数６～１６の脂環式ジ

イソシアネートなどが挙げられる。具体例としては、イソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）、４，４’－ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネートなどが挙げられる。

[0024] 芳香脂肪族ポリイソシアネート（Ｂ４）としては、炭素数８～１２の芳香脂肪族ジイソシアネートなどが挙げられる。具体例としては、キシリレンジイソシアネート、α，α，α’，α’－テトラメチルキシリレンジイソシアネートなどが挙げられる。

[0025] 変性ポリイソシアネート（Ｂ５）としては、ウレタン基、カルボジイミド基、アロファネート基、ウレア基、ビューレット基、イソシヌアレート基、またはオキサゾリドン基含有変性物などが挙げられる。具体例としては、ウレタン変性ＭＤＩ、カルボジイミド変性ＭＤＩなどが挙げられる。

[0026] これらのポリイソシアネート（Ｂ）のうち、難燃性の観点からは芳香族ポリイソシアネート（Ｂ１）およびその変性物を使用することが好ましい。また、ポリイソシアネート（Ｂ）中のイソシアネート基含有率は、１０～４０重量％が好ましい。

[0027] なお、上記反応生成物（Ｃ）自体は、水酸基を少なくとも２個有する。

[0028] 化合物（Ａ）とポリイソシアネート（Ｂ）とを必須原料とする反応生成物（Ｃ）は、化合物（Ａ）以外に、化合物（Ａ）とポリイソシアネート（Ｂ）との反応に悪影響を与えない範囲で、ポリイソシアネート（Ｂ）と反応しうる水酸基又はアミノ基を有する化合物を含有しても差し支えなく、このうち、アミノ基を有する化合物としては、例えば、分子内に２個の１級アミノ基を有するがポリアルキレンオキシ鎖（ａ）を有しない化合物が挙げられ、水酸基を有する化合物としては、例えば、後述するウレア基を有しないポリオール（Ｅ）などを挙げることができる。

[0029] 本発明のポリウレタンフォーム原料用ポリオール組成物（Ｄ）は、上記化合物（Ａ）とポリイソシアネート（Ｂ）とを反応して得られるウレア基を有する反応生成物（Ｃ）以外に、さらに、ウレア基を有しないポリオール（Ｅ）を含有させることができる。上記化合物（Ａ）とポリイソシアネート（Ｂ

）をウレア反応させる際にこのポリオール（Ｅ）を含有させると、一部のポリオール（Ｅ）とポリイソシアネート（Ｂ）が反応することでウレア樹脂の分散安定性が更に向上するので好ましい。

[0030] 本発明におけるウレア基を有しないポリオール（Ｅ）としては、ウレア基を有しないポリオキシアルキレンポリオール（Ｅ１）、ポリエステルポリオール（Ｅ２）などのポリオール及びウレア基を含有しないポリマーポリオール（Ｅ３）が挙げられる。

[0031] ポリオキシアルキレンポリオール（Ｅ１）としては、エチレングリコール、グリセリン、プロピレングリコール、ペンタエリスリトール、ソルビトール、トリメチロールプロパン、ショ糖などの多価アルコール；ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ等の多価フェノール；およびそれらの混合物に、アルキレンオキシド（以下、ＡＯと略記することがある。）を付加した化合物である。付加するＡＯとしては炭素数２～４のものが好ましく、プロピレンオキシド（以下、ＰＯと略記することがある）、エチレンオキシド（以下、ＥＯと略記することがある）、ブチレンオキシド等が挙げられ、２種以上用いてもよい。好ましいものはＰＯ単独、ＥＯ単独、およびＰＯとＥＯの混合である。２種以上併用の際の付加形式はブロック状でもランダム状でもよい。

[0032] ポリエステルポリオール（Ｅ２）としては、多価アルコール［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、１，３－または１，４－ブタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール等の２価アルコール；前記のポリオキシアルキレンポリオール（Ｅ１）（特に２価のポリエーテルポリオール）；またはこれらとグリセリン、トリメチロールプロパン等の３価又はそれ以上の多価アルコールとの混合物］と、アジピン酸、セバシン酸などのポリカルボン酸、もしくはそのエステル形成性誘導体〔無水マレイン酸、無水フタル酸など酸無水物、テレフタル酸ジメチルなどの低級アルキル（アルキル基の炭素数：１～４）エステル等〕とのポリエステルポリオール；前記カルボン酸無水物とＡＯとの縮合反応物；

これらの縮合反応物のＡＯ（ＥＯ、ＰＯ等）付加物；多価アルコールを開始剤としてラクトン（ε－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ポリラクトンポリオール；多価アルコールとアルキレンカーボネートとの反応で得られるポリカーボネートポリオール等が挙げられる。

[0033] また、天然由来のポリエステルポリオールとして、ひまし油、ひまし油誘導体、およびそれらの混合物を含むものもポリエステルポリオール（Ｅ２）として挙げられる。

[0034] ウレア基を含有しないポリマーポリオール（Ｅ３）としては、ポリオール中でスチレン／アクリロニトリルを重合したスチレン／アクリロニトリル系ポリマーポリオール、ポリオール中でウレタン反応を行ったＰＩＰＡポリオール、ポリオール中でメラミンとホルムアルデヒドを重縮合したメラミンポリオールがあげられる。

[0035] ウレア基を有しないポリオール（Ｅ）の水酸基価（単位：ｍｇＫＯＨ／ｇ。以下同じ。）は、２０～２，０００が好ましい。水酸基価が２０未満では、後述の成形品の強度が不十分であり、水酸基価が２，０００を超えるとウレタンフォームを発泡するのが困難となる。水酸基価は、好ましくは２０～１，５００、さらに好ましくは２０～１，０００である。なお、本発明における水酸基価は、ＪＩＳ　Ｋ　００７０（１９９５年版）に規定の方法で測定される。また、ポリオールが２種または３種以上の場合、水酸基価は各ポリオールの水酸基価の重量による相加平均値である。

[0036] ポリオール組成物（Ｄ）中のウレア基の含有量は、（Ｄ）の重量に基づいて、０．０１～２．０ｍｍｏｌ／ｇであり、好ましくは０．０２～１．５ｍｍｏｌ／ｇ、さらに好ましくは０．０５～１．２ｍｍｏｌ／ｇである。ウレア基含量が０．０１ｍｍｏｌ／ｇ未満だと、難燃性能や高強度化に対して効果がなく、２．０ｍｍｏｌ／ｇを超えると化合物の粘度が高過ぎたり、ポリオール中への安定的な分散が困難となる。

また、反応生成物（Ｃ）中のウレア基の含有量は０．０２～６．０ｍｍｏｌ／ｇであり、好ましくは０．０５～４．０ｍｍｏｌ／ｇ、さらに好ましく

は０．１～２．０ｍｍｏｌ／ｇである。

[0037] 本発明のウレア基を含有するポリウレタンフォーム原料用ポリオール組成物（Ｄ）は、前記の化合物（Ａ）とポリイソシアネート（Ｂ）とが反応して得られるウレア基を有する反応生成物（Ｃ）を含有するポリオール組成物である。本発明のポリオール組成物（Ｄ）の製造方法としては、分子内に２個の１級アミノ基と１個以上の炭素数２～４のアルキレンオキシド１～１００モル付加鎖であるポリアルキレンオキシ鎖（ａ）とを有する化合物（Ａ）、好ましくは上記１級アミノ基含有アルキレンオキシド付加物（Ａ１）、とポリイソシアネート（Ｂ）とを必須原料として上記化合物（Ａ）が有する１級アミノ基と上記（Ｂ）が有するイソシアネート基とを反応させ、ウレア基を有する反応生成物（Ｃ）を含有するポリオール組成物を得る工程、を含む製造方法を好ましく挙げることができる。

[0038] 本発明のポリオール組成物（Ｄ）を含むポリオール成分（Ｇ）とポリイソシアネート成分（Ｈ）を反応させてなるポリウレタンフォーム（Ｆ）は、例えば、上記のポリオール成分（Ｇ）、ポリイソシアネート成分（Ｈ）と、必要によりウレタン化触媒（Ｊ）、後述の整泡剤（Ｉ）、発泡剤（Ｋ）とを、容器に入れて、混合し、ウレタン反応により硬化させて得られる。

[0039] ポリウレタンフォーム（Ｆ）を得るためのポリイソシアネート成分（Ｈ）としては、前述のポリイソシアネート（Ｂ）と同じポリイソシアネートを用いることができる。

[0040] ポリウレタンフォーム（Ｆ）を得るためのポリオール成分（Ｇ）としては、ポリオール組成物（Ｄ）、および必要に応じて使用されるそれ以外のポリオールを含む。必要に応じて使用されるそれ以外のポリオールとしては、例えば、上述のウレア基を有しないポリオール（Ｅ）が挙げられる。

[0041] ポリオール成分（Ｇ）と、ポリイソシアネート成分（Ｈ）との割合をイソシアネート指数［（ＮＣＯ基／ＯＨ基の当量比）×１００］で表した場合、指数は種々変えることができるが、好ましくは８０～１４０、さらに好ましくは８５～１２０、とくに好ましくは９０～１１５である。

[0042] また、ポリオール成分（Ｇ）とポリイソシアネート成分（Ｈ）の反応方法としては、ワンショット法であっても、予め（Ｇ）の混合物の一部と（Ｈ）を反応させてＮＣＯ末端プレポリマーを形成させた後、残りの（Ｇ）と反応させるか、あるいは予めポリオール成分（Ｇ）と、（Ｈ）の一部を反応させてＯＨ末端プレポリマーを形成させた後、残りの（Ｈ）と反応させるプレポリマー法であってもよい。

[0043] ポリオール成分（Ｇ）とポリイソシアネート成分（Ｈ）とを硬化反応させる際に用いることのできるウレタン化触媒（Ｊ）としては、ウレタン化反応を促進する通常のウレタン化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、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルヘキサメチレンジアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピルアミンのＰＯ付加物などの３級アミンおよびそのカルボン酸塩；酢酸カリウム、オクチル酸カリウム、スタナスオクトエート等のカルボン酸金属塩；ジブチルチンジラウレート等の有機金属化合物が挙げられる。

[0044] ポリオール成分（Ｇ）とポリイソシアネート成分（Ｈ）とを硬化反応させる際に用いることのできる整泡剤（Ｉ）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る。具体例として、ジメチルシロキサン系整泡剤［東レ・ダウコーニング（株）製の「ＳＲＸ－２５３」、「ＰＲＸ－６０７」等］及びポリエーテル変性ジメチルシロキサン系整泡剤［東レ・ダウコーニング（株）製の「ＳＺ－１１４２」、「ＳＲＸ－２９４Ａ」、「ＳＨ－１９３」、「ＳＺ－１７２０」、「ＳＺ－１６７５ｔ」、「ＳＦ－２９３６Ｆ」、「ＳＺ－１３４６」、「ＳＦ－２９６２」、「ＳＺ－１３２７」及びデグサジャパン（株）製「Ｂ８７１５ＬＦ２」、「Ｂ８７３８ＬＦ２」、「Ｂ８７３７」、「Ｂ８７４２」、「Ｂ４９００」、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ合同会社製の「Ｌ－５４０」、「Ｌ－５９５」、「Ｌ－３６０１」、「Ｌ－３６４０」、「Ｌ－５３０９」等］が挙げられる。整泡剤の使用量は、機械物性、機械物性の経時変化及びフォームの変色の観点から、ポリオール成分（Ｇ）１００重量部に対して、０．１

～５．０重量部が好ましく、さらに好ましくは０．５～２．０重量部である。

[0045] ポリオール成分（Ｇ）とポリイソシアネート成分（Ｈ）とを硬化反応させる際に用いることのできる発泡剤（Ｋ）としては、水、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挙げることができる。これらの２種以上を併用してもよい。発泡剤（Ｋ）として水のみを単独で用いる場合の水の使用量は、ポリオール成分（Ｇ）１００重量部に対して、ポリウレタンフォームの成形性及び機械物性の観点から、１．０～７．０重量部が好ましく、さらに好ましくは２．０～５．５重量部である。他の発泡剤と併用する場合の水の使用量は、ポリオール成分（Ｇ）１００重量部に対して、フォームの成形性及び機械物性の観点から、１．０～５．５重量部が好ましく、さらに好ましくは２．０～４．０重量部である。

[0046] 水素原子含有ハロゲン化炭化水素としては、ＨＣＦＣ（ハイドロクロロフルオロカーボン）タイプのもの（例えばＨＣＦＣ－１２３、ＨＣＦＣ－１４１ｂ、ＨＣＦＣ－２２及びＨＣＦＣ－１４２ｂ）；ＨＦＣ（ハイドロフルオロカーボン）タイプのもの（例えばＨＦＣ－１３４ａ、ＨＦＣ－１５２ａ、ＨＦＣ－３５６ｍｆｆ、ＨＦＣ－２３６ｅａ、ＨＦＣ－２４５ｃａ、ＨＦＣ－２４５ｆａ及びＨＦＣ－３６５ｍｆｃ）；ＨＦＯ（ハイドロフルオロオレフィン）タイプのもの（例えばＨＦＯ－１２３３ｚｄ（Ｅ）、ＨＦＯ－１３３６ｍｚｚ（Ｚ））などが挙げられる。フォームの燃焼性の観点から、これらのうち好ましいものは、ＨＣＦＣ－１４１ｂ、ＨＦＣ－１３４ａ、ＨＦＣ－３５６ｍｆｆ、ＨＦＣ－２３６ｅａ、ＨＦＣ－２４５ｃａ、ＨＦＣ－２４５ｆａ、ＨＦＣ－３６５ｍｆｃ、ＨＦＯ－１２３３ｚｄ（Ｅ）、ＨＦＯ－１３３６ｍｚｚ（Ｚ）及びこれらの２種以上の混合物である。

[0047] 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、ポリオール成分（Ｇ）１００重量部に対して、フォームの成形性及び機械物性の観点から、５０重量部以下が好ましく、さらに好ましくは５～４５重量部である。

[0048] 低沸点炭化水素は、沸点が－５～５０℃の炭化水素であり、その具体例と

しては、ブタン、ペンタン、シクロペンタ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、ポリオール成分（Ｇ）１００重量部に対して、フォームの成形性及び機械物性の観点から、４０重量部以下が好ましく、さらに好ましくは５～３０重量部である。

[0049] 液化炭酸ガスを用いる場合の使用量は、ポリオール成分（Ｇ）１００重量部に対して、フォームの成形性及び機械物性の観点から、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。

[0050] 本発明のポリウレタンフォーム（Ｆ）には、本発明の効果を阻害しない範囲で、必要に応じて、各種の添加剤（Ｌ）を含有させることができる。添加剤としては、脱水剤、滑剤、可塑剤、チクソ性付与剤、充填剤、紫外線吸収剤、老化防止剤、抗酸化剤、着色剤、難燃剤、防黴剤、抗菌剤、分散剤（沈降防止剤）、消泡剤、無機フィラー、有機フィラー、マイクロバルーン等が挙げられる。各種添加剤の添加量はポリオール成分（Ｇ）とポリイソシアネート成分（Ｈ）の合計重量に基づいて、通常３０重量％以下、好ましくは２０重量％以下である。

実施例

[0051] 以下、実施例及び比較例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下、特に定めない限り、％は重量％、部は重量部を示す。

[0052] 実施例１

容量２Ｌの撹拌容器に１級アミノ基含有アルキレンオキシド付加物（Ａ－１）９３０．２部を入れ、液温２５℃、回転数１５０ｒｐｍで１５分間撹拌し、均一に混合した。撹拌容器を冷却して液温を２５℃に保ちつつ撹拌しながら、ＴＤＩ（Ｂ－１）［東ソー（株）製「コロネートＴ－８０」］６９．８部を３０分かけて滴下してウレア化反応を完結させることにより、本発明のポリオール組成物（Ｄ－１）１０００部を得た。

[0053] 実施例２～７及び比較例１

表１に記載の部数で、実施例１と同様の操作を行い、実施例２～７のポリ

オール組成物（Ｄ－２）～（Ｄ－７）および比較例１のポリオール組成物（Ｄ’－１）を得た。

[0054] 比較例２

容量２Ｌの撹拌容器にポリオール（Ｅ－３）８００部を入れ、液温２５℃、回転数１５０ｒｐｍで１５分間撹拌し、均一に混合した。さらに同条件下で、ヒドラジン１水和物４８．４部を添加して１５分間攪拌し、均一に混合した。次いで、液温４０～６０℃を保持できるように攪拌容器を冷却しながらコロネートＴ－８０（Ｂ－１）１６９部を３０分かけて投入した。次いで液温１２０℃、回転数１５０ｒｐｍ、減圧度３０ｍｍＨｇにて２時間減圧脱水し、比較例２のポリオール組成物（Ｄ’－２）１０００部を得た。

[0055] 比較例３

容量２Ｌの撹拌容器にポリオール（Ｅ－３）８００部を入れ、液温２５℃、回転数１５０ｒｐｍで１５分間撹拌し、均一に混合した。次いで同条件下で、トリエタノールアミン７２．７部と、ウレタン化触媒（Ｊ－６）［ジブチル錫、日東化成製「ネオスタンＵ－１００］０．１部を加えて１５分間攪拌し、均一に混合した。次いで、回転数を５００ｒｐｍに上げ、コロネートＴ－８０（Ｂ－１）１２３．７部を１０秒かけて投入し、さらに攪拌を１２０秒継続して、ポリオール組成物（Ｄ’－３）１０００部を得た。

[0056] 実施例１～７のポリオール組成物（Ｄ－１）～（Ｄ－７）および比較例１～３のポリオール組成物（Ｄ’－１）～（Ｄ’－３）のウレア基含量（ｍｍｏｌ／ｇ）、水酸基価、２５℃での粘度を表１に示した。また、製造直後の２５℃での目視による外観と、２５℃で３０日間保存した後の外観を表１に示した。

[0057] なお、表１に記載の化合物は以下の通りである。

１級アミノ基含有アルキレンオキシド付加物（Ａ－１）：化学式（１）のR^1とR^2がエチレン基であり、n_1が１でありn_2は０であり、ｍが３であるジエチレントリアミンのＰＯ３モル付加物

１級アミノ基含有アルキレンオキシド付加物（Ａ－２）：サンアミールＴ

ＡＰ－１０［三洋化成工業(株)製］、化学式（１）のＲ^{1}とＲ^{2}がエチレン基であり、ｎ$_{1}$が１でありｎ$_{2}$は０であり、ｍが１０であるジエチレントリアミンのＰＯ１０モル付加物

１級アミノ基含有アルキレンオキシド付加物（Ａ－３）：サンアミールＴＡＰ－４０［三洋化成工業(株)製］、化学式（１）のＲ^{1}とＲ^{2}がエチレン基であり、ｎ$_{1}$が１でありｎ$_{2}$は０であり、ｍが４０であるジエチレントリアミンのＰＯ４０モル付加物

１級アミノ基含有アルキレンオキシド付加物（Ａ－４）：化学式（１）のＲ^{1}とＲ^{2}がエチレン基であり、ｎ$_{1}$が２でありｎ$_{2}$は０であり、１つのｍが１であり、もう１つのｍが０であるトリエチレンテトラミンのＰＯ１モル付加物

１級アミノ基含有化合物（Ａ’－１）：ジエチレントリアミン

１級アミノ基含有化合物（Ａ’－２）：ヒドラジン１水和物（岸田化学製）

ウレタン化触媒（Ｊ－６）：ジブチル錫、日東化成製、「ネオスタンＵ－１００」

[0058] ポリオール（Ｅ－１）：サンニックスＧＰ－２５０［三洋化成工業（株）製、グリセリンのＰＯ付加物、水酸基価６７３］

ポリオール（Ｅ－２）：サンニックスＧＰ－４００［三洋化成工業（株）製、グリセリンのＰＯ付加物、水酸基価４００］

ポリオール（Ｅ－３）：サンニックスＦＡ－７２５［三洋化成工業（株）製、グリセリンのＰＯ・ＥＯ付加物、水酸基価３４］

[0059] ポリイソシアネート（Ｂ－１）：コロネートＴ－８０［２，４－トルエンジイソシアネート：２，６－トルエンジイソシアネート＝８：２混合物。東ソー（株）製、イソシアネート基含有率４８重量％］

ポリイソシアネート（Ｂ－２）：ミリオネートＭＴ[ジフェニルメタンジイソシアネート、東ソー社製、イソシアネート基含有率３３．６重量％］

[0060]

[表1]

ポリオール組成物(D)			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3
			(D−1)	(D−2)	(D−3)	(D−4)	(D−5)	(D−6)	(D−7)	(D'−1)	(D'−2)	(D'−3)
部数（重量部）	1級アミノ基含有アルキレンオキシド付加物(A)	(A−1)	—	—	—	—	124.3	—	—	—	—	—
		(A−2)	—	160.0	—	—	—	160.0	—	—	—	—
		(A−3)	930.2	—	180.5	—	—	—	186.0	—	—	—
		(A−4)	—	—	—	106.7	—	—	—	—	—	—
	1級アミノ基含有化合物	(A'−1)	—	—	—	—	—	—	—	75.8	—	—
		(A'−2)	—	—	—	—	—	—	—	—	48.4	—
	ポリイソシアネート(B)	(B−1)	69.8	40.0		93.3	75.7	40.0	14.0	124.2	169	127.3
		(B−2)	—	—	19.5	—	—	—	—	—	—	—
	ポリオール(E)	(E−1)	—	—	—	—	800	—	—	—	—	—
		(E−2)	—	—	—	—	—	800	800	—	—	—
		(E−3)	—	800	800	800	—	—	—	800	800	800
	アミノアルコール	トリエタノールアミン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	72.7
	ウレタン化触媒(J)	(J−6)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.1
(D)中のウレア基含量(mmol/g)			0.80	0.46	0.16	1.07	0.87	0.46	0.16	1.43	1.94	0
水酸基価(mgKOH／g)			54	52	37	30	560	330	310	ゲル状で測定できず	27	27
25℃での粘度(mPas)			70,900	10,510	1,620	23,500	19,590	1,430	1,200	ゲル状で測定できず	4,000	5,000
製造直後の外観			均一透明	均一不透明	均一透明	均一不透明	均一不透明	均一透明	均一透明	不均一でゲル状物が分離	均一不透明	均一不透明
25℃で製造30日保管後の外観			均一透明	均一不透明	均一透明	均一不透明	均一不透明	均一透明	均一透明	不均一でゲル状物が分離	ウレア樹脂微粒子が沈降	ウレタン樹脂微粒子が降

[0061] 表１に示すとおり、実施例１～７のポリオール組成物はいずれも製造直後も３０日後も均一であったが、比較例１の（Ｄ’－１）は製造直後でゲル状物が生成して粘度と水酸基が測定できず、ウレタンフォームとしての評価もできなかった。比較例２の（Ｄ’－２）は、生成直後は均一だが３０日保管後はウレア樹脂の微粒子が沈降して分離した。同様に、比較例３の（Ｄ’－３）も生成直後は均一だが３０日保管後はウレタン樹脂の微粒子が沈降して分離した。

[0062] 表１で明らかなように、本発明の実施例１～７のすべてのポリオール組成物（Ｄ－１）～（Ｄ－７）の外観は製造直後だけでなく２５℃で製造３０日保管後も均一で、ゲル状物の析出や微粒子が沈降することはなかった。一方、ポリアミンのアルキレンオキシド付加物ではなくジエチレントリアミンを用いた比較例１のポリオール組成物（Ｄ’－１）の製造直後の外観は不均一でゲル状物が分離していた。また比較例２のいわゆるＰＨＤポリオール（Ｄ’－２）は製造３０日保管後にはウレア樹脂粒子が沈降して不均一になり、比較例３のいわゆるＰＩＰＡポリオール（Ｄ’－３）は製造３０日保管後にはウレレタン樹脂粒子が沈降して不均一になった。

[0063] 軟質フォーム用の処方でのポリウレタンフォーム（Ｆ）の製造

実施例８

実施例１で作成したポリオール組成物（Ｄ－１）、実施例３で作成したポリオール組成物（Ｄ－３）と、ポリオール（Ｅ－３）、ポリオール（Ｅ－４）、ポリオール（Ｅ－５）、整泡剤（Ｉ－１）［ゴールドシュミット社製「ＴＥＧＯＳＴＡＢ Ｂ８７３８ＬＦ２」］、ウレタン化触媒（Ｊ－１）［エアプロダクツジャパン(株)社製「ＤＡＢＣＯ－３３ＬＶ」］、ウレタン化触媒（Ｊ－２）［東ソー(株)社製「ＴＯＹＯＣＡＴ ＥＴ」］、発泡剤としての（Ｋ－１）水を表２に記載した量で１Ｌカップに入れて、ミキサーで３０００ＲＰＭの回転数で６０秒間撹拌して均一に混合した。得られた混合液に、ポリイソシアネート（Ｈ－１）を入れ、直ちにミキサーで３０００ＲＰＭの回転数で１０秒間撹拌し、７０℃に温度調節した３０ｃｍ×３０ｃｍ×１０ｃ

ｍの金型の中に入れ、１０分間硬化させることで、実施例８のポリウレタンフォーム（Ｆ－１）を得た。

[0064] 実施例９～１２と比較例４～６

表２記載の部数で、実施例８と同様の操作で、実施例９～１２のポリウレタンフォーム（Ｆ－２）～（Ｆ－５）と比較例４～６のポリウレタンフォーム（Ｆ’－１）～（Ｆ’－３）を得た。

[0065] なお、表２に記載の化合物で表１に記載のないものは以下の通りである。

ポリイソシアネート（Ｈ－１）：コロネート１０２１[ＴＤＩ－８０（２，４－及び２，６－ＴＤＩ、２，４－体の比率が８０％／粗製ＭＤＩ＝８０／２０混合物（重量比）、東ソー（株）製イソシアネート基含有率＝４４．６重量％

ポリイソシアネート（Ｈ－２）：ミリオネートＭＲ－２００［ポリメリックＭＤＩ、東ソー製、イソシアネート基含有率３１．５％］

ポリオール（Ｅ－４）：サンニックスＳＰ－７５０［三洋化成工業（株）製、ソルビトールのＰＯ付加物、水酸基価４９０］

ポリオール（Ｅ－５）：サンニックスＦＡ－１７７［三洋化成工業（株）製、グリセリンのＰＯ・ＥＯ付加物、水酸基価２５］

ポリオール（Ｅ－６）：サンニックスＫＣ－９００［三洋化成工業（株）製、アクリロニトリル系ポリマーポリオール、ポリマー濃度３４重量％、水酸基価２２］

整泡剤（Ｉ－１）：ゴールドシュミット社製「ＴＥＧＯＳＴＡＢ Ｂ８７３８ＬＦ２」

ウレタン化触媒（Ｊ－１）：エアプロダクツジャパン(株)社製「ＤＡＢＣＯ－３３ＬＶ」（トリエチレンジアミンの３３重量％ジプロピレングリコール溶液）

ウレタン化触媒（Ｊ－２）：東ソー(株)社製「ＴＯＹＯＣＡＴ ＥＴ」、（ビス（ジメチルアミノエチル）エーテルの７０重量％ジプロピレングリコール溶液）

発泡剤（Ｋ－１）：水

難燃剤（Ｌ－１）：大八化学工業（株）社製［ダイガード８８０（非ハロゲン系縮合リン酸エステル）］

[0066] 実施例８～１２および比較例４～６で作成したポリウレタンフォーム（Ｆ－１）～（Ｆ－５）、および（Ｆ’－１）～（Ｆ’－３）について、フォーム密度、２５％圧縮硬さ、５０％圧縮硬さ、Ｃ硬度、難燃性について以下の方法で測定した。その結果を表２に示した。

[0067] ＜フォーム密度＞

ＪＩＳ　Ｋ６４００に準拠してフォーム密度（ｋｇ／ｍ^3）を測定した。

＜圧縮硬さ＞

低密度のポリウレタンフォームに対してはＪＩＳ　Ｋ６４００に準拠して２５％圧縮硬さと５０％圧縮硬さ（Ｎ／１００ｃｍ^2）、高密度のポリウレタンフォームに対してはＪＩＳ　Ｋ　７３１２に準拠してＣ硬度を測定した。

[0068] ＜難燃性（燃焼試験）＞

低密度のポリウレタンフォームに対しては下記のＦＭＶＳＳ３０２に準拠して難燃性を評価し、高密度のポリウレタンフォームに対しては下記のＵＬ９４Ｖ試験法に準拠して難燃性を評価した。

[0069] （１）ＦＭＶＳＳ３０２燃焼試験法

自動車内装材料の燃焼試験で、米国連邦自動車安全規格として知られている。概略すると、右端より３８ｍｍバーナー炎を１５秒間接炎させて、右端標線Ａから左端標線Ｂまでの２５４ｍｍ長の燃焼距離を測定した。下記の基準で判定した。

不燃性：試験片に着火しない、又はＡ標線の手前で自消する

自己消火性：燃焼距離が５１ｍｍ以下かつ燃焼時間が６０秒以内で自消する

合格：燃焼速度が１０２ｍｍ／分以下のもの

不合格：上記を満たさないもの

[0070] （２）ＵＬ９４Ｖ燃焼試験法

一般に樹脂材料の難燃性の評価に使われるＵＬ９４Ｖ燃焼試験法（２０ｍ

ｍ垂直燃焼試験）に準拠して、難燃性を評価した。下記の基準で判定した。

Ｖ０：試験片の燃焼距離が１２５ｍｍ未満、燃焼時間が１０秒以下、試験片５本の合計燃焼時間が５０秒以下、燃焼ドリップが脱脂綿を着火しない

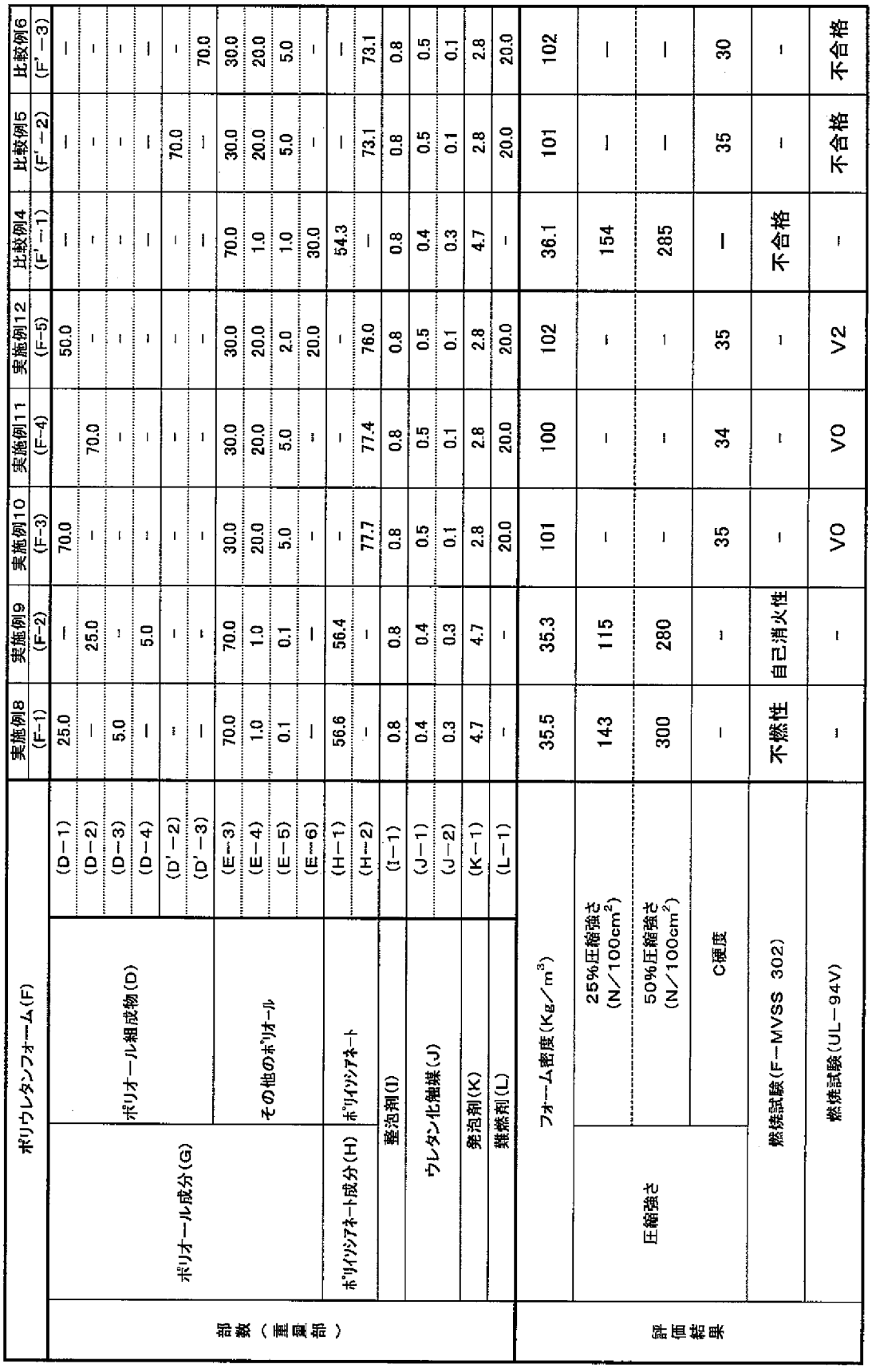
Ｖ１：試験片の燃焼距離が１２５ｍｍ未満、燃焼時間が３０秒以下、試験片５本の合計燃焼時間が２５０秒以下、燃焼ドリップが脱脂綿を着火しない

Ｖ２：試験片の燃焼距離が１２５ｍｍ未満、燃焼時間が３０秒以下、試験片５本の合計燃焼時間が２５０秒以下、燃焼ドリップが脱脂綿を着火させる

不合格：上記を満たさないもの

[0071]

[表2]



ポリウレタンフォーム(F)			実施例8 (F-1)	実施例9 (F-2)	実施例10 (F-3)	実施例11 (F-4)	実施例12 (F-5)	比較例4 (F'-1)	比較例5 (F'-2)	比較例6 (F'-3)
部数（重量部）	ポリオール成分(G)	ポリオール組成物(D)	(D-1)	25.0	—	70.0		50.0	—	—	—
			(D-2)	—	25.0	—	70.0	—	—	—	—
			(D-3)	5.0	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
			(D-4)	—	5.0	〃	〃	〃	—	—	—
			(D'-2)	〃	〃	〃	〃	〃	70.0	〃	〃
			(D'-3)	—	〃	〃	〃	—	—	70.0	〃
		その他のポリオール	(E-3)	70.0	70.0	30.0	30.0	70.0	30.0	30.0	30.0
			(E-4)	1.0	1.0	20.0	20.0	1.0	20.0	20.0	20.0
			(E-5)	0.1	0.1	5.0	2.0	1.0	5.0	5.0	5.0
			(E-6)	—	—	〃	20.0	30.0	—	—	—
	ポリイソシアネート成分(H)	ポリイソシアネート	(H-1)	56.6	56.4	〃	〃	54.3	—	—	—
			(H-2)	—	—	77.7	77.4	76.0	—	73.1	73.1
	整泡剤(I)		(I-1)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	ウレタン化触媒(J)		(J-1)	0.4	0.4	0.5	0.5	0.4	0.5	0.5	0.5
			(J-2)	0.3	0.3	0.1	0.1	0.3	0.1	0.1	0.1
	発泡剤(K)		(K-1)	4.7	4.7	2.8	2.8	4.7	2.8	2.8	2.8
	難燃剤(L)		(L-1)	—	—	20.0	20.0	—	20.0	20.0	20.0
評価結果	フォーム密度(Kg/m^3)			35.5	35.3	101	100	102	36.1	101	102
	圧縮強さ	25%圧縮強さ (N/100cm^2)		143	115	—	—	—	154	—	—
		50%圧縮強さ (N/100cm^2)		300	280	—	—	—	285	—	—
		C硬度		—	—	35	34	35	—	35	30
	燃焼試験(F-MVSS 302)			不燃性	自己消火性	—	—	—	不合格	—	—
	燃焼試験(UL-94V)			—	—	V0	V0	V2	—	不合格	不合格

[0072] 表２で明らかなように、本発明のポリオール組成物を使用して軟質フォーム製造処方で製造した実施例８と実施例９の低密度ポリウレタンフォームと実施例１０～１２の高密度ポリウレタンフォームは圧縮強度が高強度であり、ＦＭＶＳＳ３０２燃焼試験法又はＵＬ－９４Ｖ燃焼試験法で高い難燃性能を示した。一方、本発明のポリオール組成物（Ｄ）は使わずに一般的なアクリロニトリル系ポリマーポリオールを用いた比較例４のポリウレタンフォーム（Ｆ’－１）は、難燃性能が不合格であった。同じくいわゆるＰＨＤポリオール（Ｄ’－２）を用いた比較例５の（Ｆ’－２）といわゆるＰＩＰＡポリオール（Ｄ’－３）を用いた比較例６の（Ｆ’－３）も難燃性能が不合格であった。

[0073] 硬質フォーム用の処方でのポリウレタンフォーム（Ｆ）の製造

実施例１３

実施例５で作成したポリオール組成物（Ｄ－５）と、ポリオール（Ｅ－２）、整泡剤（Ｉ－２）、ウレタン化触媒（Ｊ－３）［エアプロダクツジャパン社製「ＰＯＬＹＣＡＴ２０１」］、ウレタン化触媒（Ｊ－４）［東ソー社製、「ＴＯＹＯＣＡＴ　ＤＭ－７０」］、ウレタン化触媒（Ｊ－５）［エアプロダクツジャパン社製、「ＤＡＢＣＯ　Ｋ－１５）］、発泡剤としての水（Ｋ－１）と（Ｋ－２）［ハネウェル社製、「ソルスティス　ＬＤＡ」］、難燃剤（Ｌ－２）（トリス（クロロプロピル）フォスフェート）を表３に記載した量で１Ｌカップに入れて、ミキサーで３０００ＲＰＭの回転数で６０秒間撹拌して均一に混合した。得られた混合液に、ポリイソシアネート（Ｈ－２）を入れ、直ちにミキサーで３０００ＲＰＭの回転数で１０秒間撹拌し、混合液を段ボールで作製した４０ｃｍ×４０ｃｍ×２０ｃｍの型の中に入れ、発泡させることで実施例１３のポリウレタンフォーム（Ｆ－６）を得た。

[0074] 実施例１４～１５

表３記載の部数で、実施例１３と同様の操作で、実施例１４～１５のポリウレタンフォーム（Ｆ－７）～（Ｆ－８）を得た。

[0075] なお、表３に記載の化合物でこれまでに記載のないものは以下の通りである。

ウレタン化触媒（Ｊ－３）：エアプロダクツジャパン社製［ＰＯＬＹＣＡＴ２０１］

ウレタン化触媒（Ｊ－４）：東ソー製［ＴＯＹＯＣＡＴ　ＤＭ－７０］

ウレタン化触媒（Ｊ－５）：エアプロダクツジャパン社製［ＤＡＢＣＯＫ－１５］

発泡剤（Ｋ－２）：ハネウェルl社製［ソルスティスＬＤＡ（ＨＦＯ－１２３３ｚｄ（Ｅ））］

難燃剤（Ｌ－２）：大八化学工業（株）社製［ＴＭＣＰＰ（トリス（クロロプロピル）フォスフェート）］

[0076] 実施例１３～１５で作成したポリウレタンフォーム（Ｆ－６）～（Ｆ－８）について、フォーム密度、硬さ、難燃性について以下の方法で測定した。その結果を表３に示した。

[0077] ＜フォーム密度＞

ＪＩＳ　Ｋ－７２２２に準拠してフォーム密度（ｋｇ／ｍ^3）を測定した。

＜硬さ＞

ＪＩＳ　Ｋ－７２２０に準拠して圧縮強さ（Ｎ／ｍｍ^2）を測定した。

[0078] ＜難燃性（燃焼試験）＞

一般に建築材料用の硬質ポリウレタンフォームの難燃性の評価に使われるＪＩＳ　Ａ　９５１１　Ｂ法に準拠して燃焼距離と燃焼時間を評価した。建築材料用の硬質ポリウレタンフォームとしては、一般に燃焼距離は５０ｍｍ以下が、また燃焼時間は６０秒以下が、必要とされる。

[0079]

[表3]

ポリウレタンフォーム(F)				実施例13 (F−6)	実施例14 (F−7)	実施例15 (F−8)
部数（重量部）	ポリオール成分(G)	ポリオール組成物(D)	(D−5)	50.0	−	−
			(D−6)	−	50.0	−
			(D−7)	−	−	50.0
		その他のポリオール	(E−2)	50.0	50.0	50.0
	ポリイソシアネート成分(H)		(H−2)	215.6	174.6	171.0
	整泡剤(I)		(I−2)	3.0	3.0	3.0
	ウレタン化触媒(J)		(J−3)	0.5	0.5	0.5
			(J−4)	1.0	1.0	1.0
			(J−5)	1.0	1.0	1.0
	発泡剤(K)		(K−1)	2.0	2.0	2.0
			(K−2)	25.0	25.0	25.0
	難燃剤(L)		(L−2)	20.0	20.0	20.0
評価結果	フォーム密度(Kg／m^3)			33	33	33
	硬さ	圧縮強さ(N／mm^2)		10.3	9.5	9.0
	燃焼試験 (JIS A 9511B法)	燃焼距離(mm)		35	40	45
		燃焼時間(秒)		45	50	55

[0080] 表３で明らかなように、本発明のポリオール組成物を使用して硬質フォーム製造処方で製造した実施例１３～１５ポリウレタンフォームは圧縮強さが高く、ＪＩＳ　Ａ９５１１Ｂ法の燃焼試験法で優れた難燃性能を示した。

産業上の利用可能性

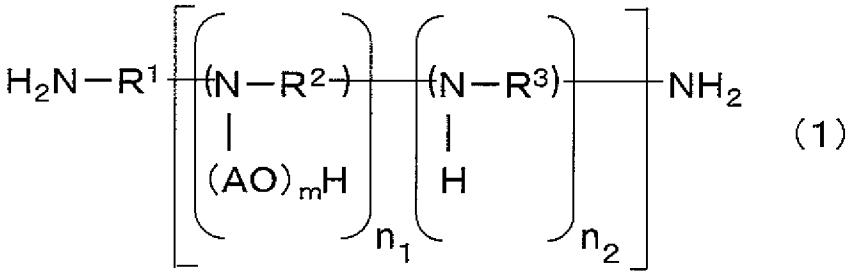
[0081] 本発明のポリオール組成物は、ウレア基を有する反応生成物（Ｃ）の分散安定性が優れているため、汎用的なウレタンフォームの原料として好適に使用できる。さらに、本発明のポリオール組成物を用いたウレタンフォームは、高強度であり、かつ、難燃性に優れたウレア基を有する反応生成物（Ｃ）を高濃度で含有するため、高い難燃性と物性の求められるウレタン樹脂製エンジンカバー、鉄道車両用ウレタンシートクッション、交通車両用ウレタンシートクッション、建材用断熱ウレタンボード、などの用途として特に好適である。

請求の範囲

[請求項1] 分子内に２個の１級アミノ基と１個以上のポリアルキレンオキシ鎖（ａ）を有する化合物（Ａ）とポリイソシアネート（Ｂ）とを必須原料として前記化合物（Ａ）が有する１級アミノ基と前記（Ｂ）が有するイソシアネート基とが反応して得られるウレア基を有する反応生成物（Ｃ）を含有し、ポリアルキレンオキシ鎖（ａ）が炭素数２～４のアルキレンオキシド１～１００モル付加鎖である、ポリウレタンフォーム原料用ポリオール組成物。

[請求項2] 前記化合物（Ａ）が下記一般式（１）で示される１級アミノ基含有アルキレンオキシド付加物（Ａ１）である請求項１記載のポリオール組成物。

[化1]



（1）

[一般式（１）中、Ｒ^{1}とＲ^{2}とＲ^{3}はそれぞれ独立に炭素数１～４の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基であって、Ｒ^{2}とＲ^{3}は、それぞれ、複数あるときは互いに同一でも異なってもよい。ｎ$_{1}$は１～５の整数であり、ｎ$_{2}$は０～５の整数である。ＡＯは炭素数が２～４のアルキレンオキシ基を表し、ｍはｎ$_{1}$個ある各窒素原子にそれぞれ付加したアルキレンオキシドの付加モル数を表し、ｎ$_{1}$個あるｍはそれぞれ独立に１～１００の数である。]

[請求項3] ウレア基の含有量が０．０１～２．０ｍｍｏｌ／ｇである請求項１又は２に記載のポリオール組成物。

[請求項4] 一般式（１）中のｎ$_{1}$個あるｍはそれぞれ独立に１～５０である請

求項２又は３に記載のポリオール組成物。

[請求項5] 一般式（１）中のＲ^{1}とＲ^{2}がエチレン基である請求項２～４いずれかに記載のポリオール組成物。

[請求項6] 一般式（１）中のｎ$_{1}$が１～３の整数である請求項２～５いずれかに記載のポリオール組成物。

[請求項7] さらにウレア基を有しないポリオール（Ｅ）を含有する請求項１～６いずれかに記載のポリオール組成物。

[請求項8] ウレア基を有しないポリオール（Ｅ）の水酸基価が２０～２，０００ｍｇＫＯＨ／ｇである請求項７に記載のポリオール組成物。

[請求項9] 請求項１～８いずれかに記載のポリオール組成物を含むポリオール成分（Ｇ）とポリイソシアネート成分（Ｈ）を反応させてなるポリウレタンフォーム（Ｆ）。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/032382

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C08G18/32(2006.01)i, C08G18/40(2006.01)i, C08G18/50(2006.01)i, C08G101/00(2006.01)n
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl. C08G18/32, C08G18/40, C08G18/50, C08G101/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2-500109 A (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 18 January 1990, claims, examples & US 4845133 A, entire text & WO 1988/008009 A1 & EP 286005 A2	1-9
A	JP 2015-110739 A (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 18 June 2015, entire text (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 15 November 2019 (15.11.2019)	Date of mailing of the international search report 26 November 2019 (26.11.2019)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/032382

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 3-160016 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS, INC.) 10 July 1991, entire text (Family: none)	1-9
A	JP 1-249748 A (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 05 October 1989, entire text (Family: none)	1-9
A	JP 11-035791 A (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 09 February 1999, entire text (Family: none)	1-9
A	JP 57-212235 A (MITUI NISSO urethane KK) 27 December 1982, entire text (Family: none)	1-9
A	JP 53-027693 A (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INCORPORATED) 15 March 1978, entire text (Family: none)	1-9
A	JP 3-285906 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS, INC.) 17 December 1991, entire text & US 5397810 A, entire text & EP 409599 A2 & KR 10-1991-0002931 A & CN 1050726 A	1-9

Regarding determining the range of prior art search based on description requirement

・Determining the range of prior art search on the basis of clarity requirement

Claim 1 discloses a "polyol composition" for polyurethane foam raw material.
Here, it is construed that a "polyol" generally means a multivalent alcohol having a plurality of hydroxyl groups.

However, claim 1 does not clearly disclose a compound which becomes a polyol, and thus it cannot be apprehended whether a compound (A) in claim 1 is a "polyol" compound or it intends to include other polyol compounds in a composition other than the compound (A), and it cannot clearly apprehended what a "polyol composition for polyurethane foam" is.

Further, referring to the description (in particular example 1) in the present specification, it is recognized that a "polyol" compound in claim 1 is intended to be the compound (A).

Here, if the compound (A) is described as a "polyol," claim 1 indicates that a polyoxyalkylene chain may be one, and in particular, claim 2 indicates that n_1 in a general formula (1) can take 1.

However, when a polyoxyalkylene chain in the compound (A) is one, and in particular, n_1 in a general formula (1) is 1, said compound is a monool compound, and cannot be considered a "polyol" compound.

Therefore, the description of claim 1 and claim 2 can be considered an unclear description in which the intention cannot be clearly apprehended.

In addition, the international search for prior art was carried out assuming that the "polyol" in claim 1 is intended to be the compound (A), the compound (A) is a compound represented by a general formula (1) in claim 2, and n_1 can take 1 from the description of examples of the present application.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１９／０３２３８２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G18/32(2006.01)i, C08G18/40(2006.01)i, C08G18/50(2006.01)i, C08G101/00(2006.01)n

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G18/32, C08G18/40, C08G18/50, C08G101/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１９年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2-500109 A (ザ　ダウ　ケミカル　カンパニー) 1990.01.18, 特許請求の範囲,実施例 & US 4845133 A,全文 & WO 1988/008009 A1 & EP 286005 A2	1-9
A	JP 2015-110739 A (三洋化成工業株式会社) 2015.06.18, 全文 (ファミリーなし)	1-9

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１５．１１．２０１９	２６．１１．２０１９

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　１１５３
工藤　友紀
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 3-160016 A（三井東圧化学株式会社） 1991.07.10, 全文 （ファミリーなし）	1-9
A	JP 1-249748 A（三洋化成工業株式会社） 1989.10.05, 全文 （ファミリーなし）	1-9
A	JP 11-035791 A（三洋化成工業株式会社） 1999.02.09, 全文 （ファミリーなし）	1-9
A	JP 57-212235 A（三井日曹ウレタン株式会社） 1982.12.27, 全文 （ファミリーなし）	1-9
A	JP 53-027693 A（大日本インキ化学工業株式会社） 1978.03.15, 全文 （ファミリーなし）	1-9
A	JP 3-285906 A（三井東圧化学株式会社） 1991.12.17, 全文 & US 5397810 A,全文 & EP 409599 A2 & KR 10-1991-0002931 A & CN 1050726 A	1-9

記載要件に起因する先行技術調査の範囲の決定について

・明確性要件に起因する先行技術調査の範囲の決定
　請求項１には、ポリウレタンフォーム原料用「ポリオール組成物」なる記載がある。ここで、一般に「ポリオール」とは、ヒドロキシル基を複数有する多価アルコールのことを記載しているものと解される。
　しかしながら、請求項１には、ポリオールとなる化合物について明確な記載がなく、請求項１に係る化合物（Ａ）が「ポリオール」化合物であるのか、化合物（Ａ）以外に、他のポリオール化合物を組成物中に含むことを意図しているのかを把握することができず、請求項１に係る「ポリウレタンフォーム用ポリオール組成物」がいかなるものであるのかを明確に把握することができない。

　また、本願明細書中の記載（特に、実施例１）を参酌するに、請求項１に係る「ポリオール」化合物としては、化合物（Ａ）を意図しているものと認められる。
　ここで、仮に、化合物（Ａ）を「ポリオール」として記載しているものとすると、請求項１には、ポリオキシアルキレン鎖は１個でも良いこと、特に請求項２には、一般式（１）に係るn_1は、１を取り得ることが記載されている。
　しかしながら、化合物（Ａ）中のポリオキシアルキレン鎖が１個であるとき、特に、一般式（１）に係るn_1が１である場合には、当該化合物はモノオールの化合物であり、「ポリオール」の化合物とはいえない。
　したがって、請求項１及び請求項２の記載は、その意図するところを明確に把握することができない不明確な記載であるといえる。

　なお、本願実施例の記載より、請求項１に係る「ポリオール」とは、化合物（Ａ）を意図したものであり、化合物（Ａ）は、請求項２にかかる一般式（１）で示される化合物であり、かつn_1としては１を取り得るものとして先行技術調査を行った。