(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5224715号
(P5224715)

(45)発行日　平成25年7月3日(2013.7.3)　(24)登録日　平成25年3月22日(2013.3.22)

| (51)Int.Cl. | | F I | |
|---|---|---|---|
| C08G 18/42 | (2006.01) | C08G 18/42 | F |
| C08G 18/48 | (2006.01) | C08G 18/48 | F |
| C08G 18/63 | (2006.01) | C08G 18/63 | F |
| F16F 15/02 | (2006.01) | F16F 15/02 | Q |
| C08G 101/00 | (2006.01) | C08G 101:00 | |

請求項の数 12　(全 20 頁)

(21)出願番号　特願2007-118889 (P2007-118889)
(22)出願日　平成19年4月27日 (2007.4.27)
(65)公開番号　特開2008-274092 (P2008-274092A)
(43)公開日　平成20年11月13日 (2008.11.13)
審査請求日　平成21年10月5日 (2009.10.5)

(73)特許権者　000005887
三井化学株式会社
東京都港区東新橋一丁目５番２号
(74)代理人　110001070
特許業務法人ＳＳＩＮＰＡＴ
(74)代理人　100103218
弁理士　牧村　浩次
(74)代理人　100107043
弁理士　高畑　ちより
(72)発明者　鵜坂　和人
千葉県袖ヶ浦市長浦５８０－３２　三井化学ポリウレタン株式会社内
(72)発明者　佐野　幸一
千葉県袖ヶ浦市長浦５８０－３２　三井化学ポリウレタン株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】制振吸音材、およびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

ポリオール、水、触媒、およびポリイソシアネートを原料として製造されるポリウレタンフォームからなる制振吸音材であって、かつ

該ポリオールが、少なくとも、

植物から得られた原料を用いて製造され、水酸基価が６５～１７０ｍｇＫＯＨ／ｇである植物由来ポリオール（Ａ）、

水酸基価が１５～６０ｍｇＫＯＨ／ｇであるポリオキシアルキレンポリオール、および

水酸基価が１５～６０ｍｇＫＯＨ／ｇであるポリオキシアルキレンポリオール中に不飽和結合を有する化合物を重合させてなるポリマー微粒子が分散したポリマー分散ポリオール

を含有することを特徴とする制振吸音材。

【請求項２】

前記植物由来ポリオール（Ａ）が、

（Ａ１）１分子当り２～６個の水酸基を有する多価アルコールに、植物油から得られる炭素数１５以上のヒドロキシカルボン酸を縮合した構造を少なくとも有する植物由来ポリエステルポリオール、

（Ａ２）該植物由来ポリエステルポリオール（Ａ１）にさらにラクトンを付加したポリオール、および

（Ａ３）該植物由来ポリエステルポリオール（Ａ１）にさらに一級ヒドロキシル基を有

するヒドロキシカルボン酸を付加したポリオール、
からなる群から選ばれた１種以上の植物由来ポリオールであることを特徴とする請求項１に記載の制振吸音材。
【請求項３】
前記植物由来ポリオール（Ａ）が、
（Ａ４）１分子当り２～６個の水酸基を有する多価アルコールに、ひまし油から得られるリシノレイン酸を主成分として含有するひまし油脂肪酸および／または該ひまし油脂肪酸中の炭素－炭素２重結合を飽和させてなる１２－ヒドロキシステアリン酸を主成分として含有する水添ひまし油脂肪酸を含むヒドロキシカルボン酸を、縮合した構造を少なくとも有する植物由来ポリエステルポリオール、
（Ａ５）該植物由来ポリエステルポリオール（Ａ４）にさらにラクトンを付加したポリオール、および
（Ａ６）該植物由来ポリエステルポリオール（Ａ４）にさらに一級ヒドロキシル基を有するヒドロキシカルボン酸を付加したポリオール、
からなる群から選ばれた１種以上の植物由来ポリオールであることを特徴とする請求項１に記載の制振吸音材。
【請求項４】
厚さ２０ｍｍの制振吸音材の試験片を用いて、ＩＳＯ１０５３４－２による２マイクロホン法に準拠して測定した、最大吸音率が、０．８０以上であることを特徴とする、請求項１～３のいずれか１項に記載の制振吸音材。
【請求項５】
前記制振吸音材が、車両用として用いられることを特徴とする、請求項１～４のいずれか１項に記載の制振吸音材。
【請求項６】
ポリウレタンフォームからなる制振吸音材の製造方法であって、
ポリオール、水、触媒及びポリイソシアネートとの混合液を、金型に注入して反応及び発泡、硬化させてから離型する工程を有し、かつ、
該ポリオールが、少なくとも、
植物から得られた原料を用いて製造され、水酸基価が６５～１７０ｍｇＫＯＨ／ｇである植物由来ポリオール（Ａ）、
水酸基価が１５～６０ｍｇＫＯＨ／ｇであるポリオキシアルキレンポリオール、および
水酸基価が１５～６０ｍｇＫＯＨ／ｇであるポリオキシアルキレンポリオール中に不飽和結合を有する化合物を重合させてなるポリマー微粒子が分散したポリマー分散ポリオール
を含有することを特徴とする制振吸音材の製造方法。
【請求項７】
前記混合液が、
［１］前記ポリオール、水、触媒を混合してレジンプレミックスを製造する工程と、
［２］工程［１］で得られたレジンプレミックスとポリイソシアネートとを、混合する工程と
から製造されることを特徴とする請求項６に記載の制振吸音材の製造方法。
【請求項８】
前記植物由来ポリオール（Ａ）が、
（Ａ１）１分子当り２～６個の水酸基を有する多価アルコールに、植物油から得られる炭素数１５以上のヒドロキシカルボン酸を縮合した構造を少なくとも有する植物由来ポリエステルポリオール、
（Ａ２）該植物由来ポリエステルポリオール（Ａ１）にさらにラクトンを付加したポリオール、および
（Ａ３）該植物由来ポリエステルポリオール（Ａ１）にさらに一級ヒドロキシル基を有するヒドロキシカルボン酸を付加したポリオール、

からなる群から選ばれる１種以上の植物由来ポリオールであることを特徴とする請求項６または７に記載の制振吸音材の製造方法。
【請求項９】
前記植物由来ポリオール（Ａ）が、
（Ａ４）１分子当り２～６個の水酸基を有する多価アルコールに、ひまし油から得られるリシノレイン酸を主成分として含有するひまし油脂肪酸および／または該ひまし油脂肪酸中の炭素－炭素２重結合を飽和させてなる１２－ヒドロキシステアリン酸を主成分として含有する水添ひまし油脂肪酸を含むヒドロキシカルボン酸を、縮合した構造を少なくとも有する植物由来ポリエステルポリオール、
（Ａ５）該植物由来ポリエステルポリオール（Ａ４）にさらにラクトンを付加したポリオール、および
（Ａ６）該植物由来ポリエステルポリオール（Ａ４）にさらに一級ヒドロキシル基を有するヒドロキシカルボン酸を付加したポリオール、
からなる群から選ばれる１種以上の植物由来ポリオールであることを特徴とする請求項６または７に記載の制振吸音材の製造方法。
【請求項１０】
厚さ２０ｍｍの制振吸音材の試験片を用いて、ＩＳＯ１０５３４－２による２マイクロホン法に準拠して測定した、試験片の吸音率が０．８０以上であることを特徴とする、請求項６～９のいずれか１項に記載の制振吸音材の製造方法。
【請求項１１】
前記ポリオールが、
前記植物由来ポリオール（Ａ）を２２～４６質量部、
前記ポリオキシアルキレンポリオールを１６～５７質量部および
前記ポリマー分散ポリオールを２０～４０質量部（ただし、植物由来ポリオール（Ａ）、ポリオキシアルキレンポリオールおよびポリマー分散ポリオールの合計を１００質量部とする）を
含むことを特徴とする請求項１に記載の制振吸音材。
【請求項１２】
前記ポリオールが、
前記植物由来ポリオール（Ａ）を２２～４６質量部、
前記ポリオキシアルキレンポリオールを１６～５７質量部および
前記ポリマー分散ポリオールを２０～４０質量部（ただし、植物由来ポリオール（Ａ）、ポリオキシアルキレンポリオールおよびポリマー分散ポリオールの合計を１００質量部とする）を
含むことを特徴とする請求項６に記載の制振吸音材の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、植物由来のポリオールを含有する制振吸音材、及びその製造方法に関する。特に、植物成分を含有し環境負荷低減可能な車両用、壁材用の制振吸音材として好適である制振吸音材、およびその製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
近年の環境負荷低減の観点から、石油資源を原料とする石油由来樹脂の代替として、植物資源から得られる植物由来樹脂が注目されている。植物由来樹脂は、空気中の$CO_2$を取込みながら光合成により生長する植物から得られた原料からなるため、使用後の燃焼処理により$CO_2$が大気中に排出されても結果的に大気中の$CO_2$量は増加しない、いわゆるカーボンニュートラルに対応する、環境負荷低減に寄与する材料である。
【０００３】
軟質ポリウレタンフォームは、クッション材料として広く使用されているが、近年、自

動車分野等に用いられる吸音材料としても使用されている。しかし、従来のポリウレタンフォームは全て石油由来の成分で構成されているため、化石資源の枯渇抑制や排出される$CO_2$低減等、環境に配慮した開発が求められている。

【０００４】

ポリウレタンフォームの原料として使用されるポリオール成分としては、石油由来のポリエーテルポリオール、あるいはポリエステルポリオールなどが代表的なものとして知られている。また、植物由来のひまし油やひまし油誘導体であるひまし油系ポリオール、あるいは大豆油誘導体である大豆油系ポリオールを用いることも知られている。たとえば、芳香族ジイソシアネートとひまし油とを反応させてプレポリマーを形成し、このプレポリマーと水とを反応させてポリウレタンフォームを形成すること（特許文献１）、水添ひまし油等のひまし油誘導体を添加剤として用いてポリウレタンフォームを製造する方法（特許文献２）が開示されている。一方、特許文献３には、微細多孔質の軟質ポリウレタン成形体を製造する際の内部離型剤として、ひまし油脂肪酸の主成分であるリシノレイン酸と一価または多価アルコールとから製造されるエステル基含有縮合生成物（平均分子量：９００～４５００）を用いること、また特許文献４には、ひまし油脂肪酸等中のカルボン酸同士が縮合した２量体以上のオキシカルボン酸オリゴマー単位（ａ）を少なくとも一部含むカルボン酸単位（Ａ）と、多価アルコール単位（Ｂ）とで構成されたポリエステルポリオールをウレタン系塗料組成物の成分として用いることが開示されている。さらに、特許文献５には、ひまし油またはその誘導体等の植物性油脂にアルキレンオキサイドを少なくとも１分子付加し、かつ分子鎖末端がヒドロキシエチル基であるポリオールと、イソシアネート化合物とを反応させて、自動車座席用ポリウレタンフォームとすること、また特許文献６には、アルコールで開環したエポキシ化大豆油に、エチレンオキサイド／プロピレンオキサイドを付加して得られるポリオールとポリイソシアネート化合物から得られる、軟質ポリウレタンフォームを自動車シート用クッションとして用いることが開示されている。また、本願出願人による特許文献７には、クッション材として適度な硬度及び反発弾性を有するポリウレタンフォームを得るための組成物として、ポリオール成分として特定の構造を有するポリエステルポリオールを用い、ＮＣＯインデックスを特定の値としてポリウレタンフォームを製造することが示され、ポリエステルポリオールの原料としてひまし油脂肪酸等の植物性油脂が好ましく使用されることが開示されている。さらに、本願出願人による特許文献８には、車両用シートクッション等のクッション材として、適度な硬度及び反発弾性、ならびに耐久性をバランスよく付与したポリウレタンフォームの提供には、植物由来のポリウレタンフォーム用組成物が好ましく使用できることが開示されている。また、本願出願人による特許文献９では、優れた低反発性を有し、衝撃吸収材、吸音材、振動吸収材として好適である、ポリウレタンフォーム組成物から得られる植物由来のポリウレタンフォームについて開示している。

【０００５】

しかしながら、特許文献１に記載のポリウレタンフォームは硬質ポリウレタンフォームであり、制振吸音材として好適な性能を有する軟質ポリウレタンフォームは得られない。また、特許文献２に記載の方法では、ひまし油系ポリオールは添加剤として用いられており、その添加量はポリヒドロキシ化合物に対して０．１～１５重量％である。特に、実施例においては、ひまし油系ポリオールはポリオール成分全体の僅か５％であり、その効果もキュア性、低圧縮永久歪について示しているに過ぎない。さらに、特許文献３、４では、特許文献１、２で用いられているひまし油系ポリオールに比較して、分子量の高いものを使用しているが、特許文献３では、これを内部離型剤として用いているに過ぎず、また、特許文献４では、塗料組成物を開示しているに過ぎない。一方、特許文献５、６、７および８では、その用途は自動車座席用ポリウレタンフォームとの一般的表現に過ぎず、吸音性能に関する記載はない。さらに、特許文献９では、その用途が優れた低反発性を有するクッション材やマットレス用であるため、制振吸音性に特化したポリウレタンフォームからなる制振吸音材を得ることはできない。

【０００６】

すなわち、これらの特許文献に記載の方法では、植物由来ポリオールを含有する制振吸音性に優れる制振吸音材を得ることはできなかった。

【特許文献１】米国特許第２７８７６０１号明細書
【特許文献２】特開平５－５９１４４号公報
【特許文献３】特開昭６１－９１２１６号公報
【特許文献４】特開平１１－１６６１５５号公報
【特許文献５】特開２００５－３２０４３７号公報
【特許文献６】特開２００５－３２０４３１号公報
【特許文献７】特開２００６－２１４５号公報
【特許文献８】ＷＯ２００７／０２０９０４　Ａ１
【特許文献９】ＷＯ２００７／０２０９０５　Ａ１

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

本発明の目的は、環境負荷低減に大きく寄与し、かつ、制振吸音性に優れる植物由来ポリオールを含有する制振吸音材、およびその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【０００８】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、植物由来ポリオールを有効に活用した軟質ポリウレタンフォームからなる制振吸音材を製造することにより、環境負荷低減に寄与し、かつ、制振吸音性に優れる植物由来のポリオールを含有する制振吸音材が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【０００９】

すなわち、本発明に係る制振吸音材は、ポリオールおよび／またはポリオール中に不飽和結合を有する化合物を重合させてなるポリマー微粒子が分散したポリマー分散ポリオール、水、触媒、およびポリイソシアネートを原料として製造されるポリウレタンフォームからなる制振吸音材であり、かつ、

前記ポリオールが、少なくとも、（Ａ）植物から得られた原料を用いて製造される植物由来ポリオールを含有することを特徴とする。

【００１０】

前記植物由来ポリオール（Ａ）は、特に制限があるわけではないが、ひまし油および／またはその誘導体、あるいは大豆油誘導体であることが好ましい。

前記植物由来ポリオール（Ａ）は、１分子当り２～６個の水酸基を有する多価アルコールに、植物油から得られる炭素数１５以上のヒドロキシカルボン酸を縮合した構造を少なくとも有する植物由来ポリエステルポリオール（Ａ１）、該植物由来ポリエステルポリオール（Ａ１）にさらにラクトンを付加したポリオール（Ａ２）、および該植物由来ポリエステルポリオール（Ａ１）にさらに一級ヒドロキシル基を有するヒドロキシカルボン酸を付加したポリオール（Ａ３）からなる群から選ばれた１種以上の植物由来ポリオールであることが好ましい。

【００１１】

炭素数１５以上のヒドロキシカルボン酸の縮合モル数は、１分子あたり２～６個の水酸基を有する多価アルコール１モルに対し、１～１５モルであることが好ましく、さらに好ましくは１～１０モルである。

【００１２】

また、前記植物由来ポリオール（Ａ）は、１分子当り２～６個の水酸基を有する多価アルコールに、ひまし油から得られるリシノレイン酸を主成分として含有するひまし油脂肪酸および／または該ひまし油脂肪酸中の炭素－炭素２重結合を飽和させてなる１２－ヒドロキシステアリン酸を主成分として含有する水添ひまし油脂肪酸を含むヒドロキシカルボン酸を縮合した構造を少なくとも有する植物由来ポリエステルポリオール（Ａ４）、該植物由来ポリエステルポリオール（Ａ４）にさらにラクトンを付加したポリオール（Ａ５）

、および該植物由来ポリエステルポリオール（Ａ４）にさらに一級ヒドロキシル基を有するヒドロキシカルボン酸を付加したポリオール（Ａ６）からなる群から選ばれた１種以上の植物由来ポリオールであることが好ましい。

【００１３】

また、前記植物由来ポリオールを含有する制振吸音材の通気性は、５～６０ｃｃ／ｃｍ$^2$・ｓｅｃであることが好ましく、さらに好ましくは１０～４０ｃｃ／ｃｍ$^2$・ｓｅｃである。

【００１４】

また、厚さ２０ｍｍの制振吸音材の試験片を用いて、ＩＳＯ１０５３４－２による２マイクロホン法に準拠して測定した、最大吸音率が０．７０以上であることが好ましく、さらに好ましくは、０．８０以上であり、最も好ましくは０．９０以上である。

【００１５】

前記制振吸音材は、車両用、壁材用として用いられることが好ましく、車両用、特にダッシュサイレンサー、フロアーマット、及び天井材等の内装材として用いられることが最も好ましい。

【００１６】

本発明に係るポリウレタンフォームからなる制振吸音材の製造方法は、

ポリオールおよび／またはポリオール中に不飽和結合を有する化合物を重合させてなるポリマー微粒子が分散したポリマー分散ポリオール、水、触媒及びポリイソシアネートとの混合液を、金型に注入して反応及び発泡、硬化させてから離型する工程を有し、かつ、

該ポリオールが、少なくとも、（Ａ）植物から得られた原料を用いて製造される植物由来ポリオールを含有することを特徴とする。

【００１７】

前記混合液は、

［１］ポリオールおよび／またはポリオール中に不飽和結合を有する化合物を重合させてなるポリマー微粒子が分散したポリマー分散ポリオール、水、触媒を混合してレジンプレミックスを製造する工程と、

［２］工程［１］で得られたレジンプレミックスとポリイソシアネートとを、混合する工程とから製造されてもよい。

【００１８】

前記植物由来ポリオール（Ａ）が、

（Ａ１）１分子当り２～６個の水酸基を有する多価アルコールに、植物油から得られる炭素数１５以上のヒドロキシカルボン酸を縮合した構造を少なくとも有する植物由来ポリエステルポリオール、

（Ａ２）該植物由来ポリエステルポリオール（Ａ１）にさらにラクトンを付加したポリオール、および

（Ａ３）該植物由来ポリエステルポリオール（Ａ１）にさらに一級ヒドロキシル基を有するヒドロキシカルボン酸を付加したポリオール、

からなる群から選ばれる１種以上の植物由来ポリオールであることも好ましい。

【００１９】

前記植物由来ポリオール（Ａ）が、

（Ａ４）１分子当り２～６個の水酸基を有する多価アルコールに、ひまし油から得られるリシノレイン酸を主成分として含有するひまし油脂肪酸および／または該ひまし油脂肪酸中の炭素－炭素２重結合を飽和させてなる１２－ヒドロキシステアリン酸を主成分として含有する水添ひまし油脂肪酸を含むヒドロキシカルボン酸を、縮合した構造を少なくとも有する植物由来ポリエステルポリオール、

（Ａ５）該植物由来ポリエステルポリオール（Ａ４）にさらにラクトンを付加したポリオール（Ａ５）、および

（Ａ６）該植物由来ポリエステルポリオール（Ａ４）にさらに一級ヒドロキシル基を有するヒドロキシカルボン酸を付加したポリオール、

からなる群から選ばれる１種以上の植物由来ポリオールであることも好ましい。
【発明の効果】
【００２０】
本発明の植物由来ポリオールを含有する制振吸音材は、優れた制振吸音性を有するため、車両用や壁材用など、特に自動車のダッシュサイレンサー、フロアーマット、及び天井材等の内装材として好適に提供することができる。また、植物由来のポリオールを用いているため、昨今の地球環境保全に向け、社会的動向に対応した環境負荷低減に大きく寄与することができる。
【発明を実施するための最良の形態】
【００２１】
[制振吸音材]
本発明に係る制振吸音材は、ポリオールおよび／またはポリオール中に不飽和結合を有する化合物を重合させてなるポリマー微粒子が分散したポリマー分散ポリオール、水、触媒、およびポリイソシアネートを原料として製造されるポリウレタンフォームからなり、かつ該ポリオールは、植物から得られた原料を用いて製造される植物由来ポリオール（Ａ）を含有する。
【００２２】
本発明に係る制振吸音材は、車両用や壁材用など、特に車両用として優れた性能を有することができ、かつ、植物由来の材料を用いるため、昨今の地球環境保全に向け社会的動向に対応した環境負荷低減に大きく寄与することができる。車両用としては、たとえば、自動車のダッシュサイレンサー、フロアーマット、天井材等などの自動車内装材が挙げられる。
【００２３】
また、本発明に係る制振吸音材は、高比重の表皮材（塩化ビニル樹脂やオレフィン樹脂など）と組み合わせることにより、２層構造もしくは多層構造の形態にて使用することも可能である。なお、２層構造としては、制振吸音材／表皮材、あるいは表皮材／制振吸音材が挙げられ、多層構造としては、たとえば、表皮材／制振吸音材／表皮材などが挙げられる。
【００２４】
（ポリオール）
本発明の制振吸音材を製造するための原料として、ポリオールおよび／またはポリオール中に不飽和結合を有する化合物を重合させてなるポリマー微粒子が分散したポリマー分散ポリオールを含み、かつ該ポリオールは、少なくとも、植物から得られた原料を用いて製造される植物由来ポリオール（Ａ）を含有する。
【００２５】
＜（Ａ）植物由来ポリオール＞
本発明に用いられる植物由来ポリオール（Ａ）は、植物から得られた原料を用いて製造されるポリオールであり、たとえば、ひまし油およびその誘導体や大豆油誘導体が挙げられる。これらの植物由来ポリオールは１種単独でまたは２種以上を組み合わせて用いてもよい。
【００２６】
ひまし油およびその誘導体の具体例としては、ひまし油、水添ひまし油、ひまし油脂肪酸縮合物からなるポリエステルポリオール、水添ひまし油脂肪酸縮合物からなるポリエステルポリオール、およびそれらの混合物等が挙げられる。
【００２７】
大豆油誘導体の具体例としては、ヒドロキシル化大豆油、ヒドロキシル化大豆油脂肪酸縮合物からなるポリエステルポリオール等が挙げられる。
また、好ましい植物由来ポリオール（Ａ）として、下記の植物由来ポリエステルポリオール（Ａ１）～（Ａ６）が挙げられる。
【００２８】

（植物由来ポリエステルポリオール（Ａ１））
植物由来ポリエステルポリオール（Ａ１）は、１分子当り２～６個の水酸基を有する多価アルコール１モルに対し、ひまし油、大豆油等の植物油から得られる炭素数１５以上のヒドロキシカルボン酸は、好ましくは１～１５モルであり、より好ましくは１～１０モル縮合した構造を少なくとも有するポリエステルポリオールである。

【００２９】
（植物由来ポリエステルポリオール（Ａ２））
植物由来ポリエステルポリオール（Ａ２）は、上記植物由来ポリエステルポリオール（Ａ１）にさらにラクトンを付加したポリオールである。

【００３０】
（植物由来ポリエステルポリオール（Ａ３））
植物由来ポリエステルポリオール（Ａ３）は、上記植物由来ポリエステルポリオール（Ａ１）にさらに一級ヒドロキシル基を有するヒドロキシカルボン酸を付加したポリオールである。

【００３１】
（植物由来ポリエステルポリオール（Ａ４））
植物由来ポリエステルポリオール（Ａ４）は、１分子当り２～６個の水酸基を有する多価アルコール１モルに対し、ひまし油から得られるリシノレイン酸を主成分として含有するひまし油脂肪酸および／または該ひまし油脂肪酸中の炭素－炭素２重結合を飽和させてなる１２－ヒドロキシステアリン酸を主成分として含有する水添ひまし油脂肪酸を含むヒドロキシカルボン酸が、好ましくは１～１５モルであり、より好ましくは１～１０モル縮合した構造を少なくとも有するポリエステルポリオールである。該ひまし油脂肪酸および／またはヒドロキシカルボン酸が、１５モルを超える場合、ウレタンフォームの発泡挙動が不安定となりやすくなるため好ましくない。

【００３２】
（植物由来ポリエステルポリオール（Ａ５））
植物由来ポリエステルポリオール（Ａ５）は、上記植物由来ポリエステルポリオール（Ａ４）にさらにラクトンを付加したポリオールである。

【００３３】
（植物由来ポリエステルポリオール（Ａ６））
植物由来ポリエステルポリオール（Ａ６）は、上記植物由来ポリエステルポリオール（Ａ４）にさらに一級ヒドロキシル基を有するヒドロキシカルボン酸を付加したポリオールである。

【００３４】
これらの植物由来ポリエステルポリオールは、１種単独でまたは２種以上を組み合わせて用いてもよい。
多価アルコールに対する炭素数１５以上のヒドロキシカルボン酸の縮合割合が上記範囲の植物由来ポリエステルポリオールを用いることによって、吸音性能に優れるポリウレタンフォームからなる制振吸音材を形成することができる。

【００３５】
また、ひまし油等のヒドロキシル基を有する油脂に炭素数１５以上のヒドロキシカルボン酸を縮合させた構造を有するポリオールも用いることができる。
上記多価アルコールの中で、１分子当り２～６個の水酸基を有する多価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、１，３－プロパンジオール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジオール等の炭素数２～１０の２価アルコール；　トリメチロールプロパン、グリセリン等の炭素数２～１０の３価アルコール；　ジグリセリン、ペンタエリスリトール、α－メチルグルコシド等の４価アルコール；　ジペンタエリスリトール等の６価アルコール；　グルコース、ソルビトール、フラクトース等の糖類およびその誘導体；ビスフェノールＡ等、２～６個の水酸基を有

するフェノール類が挙げられる。また１分子当り７個以上の水酸基を有する多価アルコールとしては、シュークロース等の糖類およびその誘導体；　７個以上の水酸基を有するフェノール類などが挙げられる。また、これらの多価アルコールにエチレンオキシド、プロピレンオキシド等を付加した多価アルコールのアルキレンオキシド付加物も使用することができる。これらの多価アルコールは１種単独でも、２種以上の混合物でも使用することができる。

【００３６】

１分子当り２～１０個の水酸基を有する多価アルコールを用いたとき、緻密なセル構造を有する制振吸音材を得ることができるため、後述する吸音率測定により得られた最大吸音率は高い値となり、優れた吸音特性を有する制振吸音材を得ることができる。そのため、車両用、壁材用の制振吸音材として、特に自動車のダッシュサイレンサー、フロアーマット、天井材等の内装材として好適に使用することができる。

【００３７】

上記植物油から得られる炭素数１５以上のヒドロキシカルボン酸としては、ヒドロキシル基を有する飽和もしくは不飽和脂肪酸、またはこの不飽和脂肪酸の水素添加物が好ましく使用でき、中でも炭素数１５～２０の脂肪酸が好ましい。さらに、これらのうち、ひまし油、Ｄｉｍｏｒｐｈｏｔｈｅｃａ油、Ｌｅｓｑｕｅｒｅｌｌａ油、Ｌｅｓｑｕｅｒｅｌｌａ　ｄｅｎｓｉｐｉｌａ種子油等の天然油脂から取り出されるヒドロキシル基を有する飽和もしくは不飽和脂肪酸、およびこの不飽和脂肪酸の水素添加物がより好ましく、リシノレイン酸、１２－ヒドロキシステアリン酸を主成分として含有する脂肪酸が特に好ましい。また、大豆油、オリーブ油、コメヌカ油、パーム油等から取り出される、オレイン酸、リノール酸等のヒドロキシル基を有さない不飽和脂肪酸をヒドロキシル化した脂肪酸、および大豆油をヒドロキシル化した後に取り出されるヒドロキシル化大豆油脂肪酸等のヒドロキシル化植物油脂肪酸を使用することもできる。

【００３８】

これらのヒドロキシカルボン酸を上記多価アルコールと縮合させる場合、ヒドロキシカルボン酸を縮合させた後、得られた重縮合物を多価アルコールと縮合させてもよいし、あるいは多価アルコールとヒドロキシカルボン酸とを縮合させた後、さらにヒドロキシカルボン酸を縮合させてもよい。

【００３９】

上記ラクトンとしては、β－プロピオラクトン等のβ－ラクトン、γ－ブチロラクトン等のγ－ラクトン、δ－バレロラクトン等のδ－ラクトン、ε－カプロラクトン等のε－ラクトン等が挙げられ、β－プロピオラクトンおよびε－カプロラクトンが好ましい。

【００４０】

上記一級ヒドロキシル基を有するヒドロキシカルボン酸としては、３－ヒドロキシプロピオン酸等の上記ラクトンの開環体等が挙げられる。

上記植物由来ポリオール（Ａ）は、上述した原料以外にも植物から得られる原料を広く使用することができる。たとえば、主にデンプンから得られるグルコースおよびその誘導体である乳酸、３－ヒドロキシプロピオン酸、コハク酸、１，４－ブタンジオールおよびそれらの混合物または誘導体等が挙げられる。また、木材から得られるセルロース、ヘミセルロース、リグニンおよびその誘導体、またはひまし油脂肪酸の誘導体であるセバシン酸およびその誘導体等も挙げられる。

【００４１】

また上記植物由来ポリオール（Ａ）として、上述した植物由来ポリエステルポリオール（Ａ１）～（Ａ６）にさらにプロピレンオキシドおよび／またはエチレンオキシドを付加したポリオールを使用することもできる。

【００４２】

また上記植物由来ポリオール（Ａ）として、上述した植物由来ポリエステルポリオール（Ａ１）～（Ａ６）とポリイソシアネートとの反応により得られる、水酸基末端を有する植物由来プレポリマーを用いることもできる。本プレポリマーで用いるポリイソシアネー

トは特に限定されず、従来公知のトリレンジイソシアネート（２，４－体あるいは２，６－体等の異性体比率は特に限定されず、２，４－体／２，６－体が８０／２０の比率のものが好ましく使用される）、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、トリレンジイソシアネートとポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートの混合物等を好ましく用いることができる。またはそれらポリイソシアネートのウレタン変性体、カルボジイミド変性体、ないし、それらとトリレンジイソシアネートの混合物も好ましく使用できる。

【００４３】

本発明において、上記植物由来ポリオール（Ａ）の酸価は、１０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下が好ましく、８ｍｇＫＯＨ／ｇ以下がより好ましく、５ｍｇＫＯＨ／ｇ以下が特に好ましい。酸価が高すぎるとウレタン発泡時の反応速度が著しく低下するため生産性が低下するため好ましくない。

【００４４】

また、上記植物由来ポリオール（Ａ）の水酸基価は、３０～２００ｍｇＫＯＨ／ｇが好ましく、６５～１７０ｍｇＫＯＨ／ｇがより好ましい。水酸基価が６５～１７０ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲であるとき、発泡挙動がより安定化するためウレタンフォームを構成するセルを緻密化することが出来る。そのため、通気性が十分に低い特性を有する制振吸音材を得ることができるため、後述する吸音率測定により得られた最大吸音率は高い値となり、優れた吸音特性を有する制振吸音材を得ることができる。そのため、車両用、壁材用の制振吸音材として、特に自動車のダッシュサイレンサー、フロアーマット、及び天井材等の内装材として好適に使用することができる。

【００４５】

なお、植物由来ポリオール（Ａ）は１種単独で、または複数を併用して用いることができる。

＜ポリオール＞

ポリオールは、ポリウレタンフォームの製造用に一般的に使用されるポリオールであればよい。ポリオールとしては、たとえば、２価～６価等の多価アルコール、ポリオキシアルキレンポリオール、このポリオキシアルキレンポリオールから得られるポリマーポリオール、ポリエステルポリオールなどが挙げられる。これらのポリオールは１種単独で、または複数を併用して用いることができる。

【００４６】

２価～６価等の多価アルコールとして、たとえば、２価アルコールとしてエチレングリコール、プロピレングリコール等、３価アルコールとしてグリセリン、トリメチロールプロパン等、４価アルコールとしてペンタエリスリトール、ジグリセリン、α－メチルグルコシド等、６価アルコールとしてソルビトール等が挙げられる。

【００４７】

ポリオキシアルキレンポリオールは、アルキレンオキサイドを開環重合させて得られたオリゴマーあるいは重合物であり、通常、触媒存在下に活性水素化合物を開始剤としてアルキレンオキサイドを開環重合させて得られる。なお、ポリオキシアルキレンポリオールは、ポリオキシアルキレンポリエーテルポリオールと呼称されることもある。ポリオキシアルキレンポリオールは、好ましくは水酸基価が１６～１２０ｍｇＫＯＨ／ｇであり、さらに好ましくは１５～６０ｍｇＫＯＨ／ｇであることが望ましい。ポリオキシアルキレンポリオールは１種単独で、または複数を併用して用いることができる。

【００４８】

以下にポリオキシアルキレンポリオールの製造に用いられる活性水素化合物、アルキレンオキサイドについて説明する。

（活性水素化合物）

ポリオキシアルキレンポリオールの製造に際して、開始剤として用いられる活性水素化合物としては酸素原子上に活性水素原子を有する活性水素化合物、窒素原子上に活性水素原子を有する活性水素化合物等が挙げられる。

【００４９】
前記酸素原子上に活性水素原子を有する活性水素化合物としては、たとえば、水、炭素原子数１～２０のカルボン酸、２～６個のカルボキシル基を有する炭素原子数２～２０の多価カルボン酸類、カルバミン酸類、炭素原子数１～２０のアルコール類、２～８個の水酸基を有する多価アルコール類、糖類またはその誘導体、１～３個の水酸基を有する炭素原子数６～２０の芳香族化合物類、２～８個の末端を有しその末端に１～８個の水酸基を有するポリアルキレンオキサイド類等が挙げられる。
【００５０】
炭素原子数１～２０のカルボン酸としては、たとえば、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、イソ酪酸、ラウリン酸、ステアリン酸、オレイン酸、フェニル酢酸、ジヒドロ桂皮酸またはシクロヘキサンカルボン酸、安息香酸、パラメチル安息香酸または２－カルボキシヒドロナフタレン酸等が挙げられる。２～６個のカルボキシル基を有する炭素原子数２～２０の多価カルボン酸類としては、たとえば、蓚酸、マロン酸、コハク酸、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、イタコン酸、ブタンテトラカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸またはピロメリット酸等が挙げられる。
【００５１】
カルバミン酸類としては、たとえば、Ｎ，Ｎ－ジエチルカルバミン酸、Ｎ－カルボキシピロリドン、Ｎ－カルボキシアニリンまたはＮ，Ｎ’－ジカルボキシ－２，４－トルエンジアミン等が挙げられる。炭素原子数１～２０のアルコール類としては、たとえば、メタノール、エタノール、ノルマルプロパノール、イソプロパノール、ノルマルブチルアルコール、ｓｅｃ－ブチルアルコール、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール、イソペンチルアルコール、ｔｅｒｔ－ペンチルアルコール、ノルマルオクチルアルコール、ラウリルアルコール、セチルアルコール、シクロペンタノール、アリルアルコール、クロチルアルコール、メチルビニルカルビノール、ベンジルアルコール、１－フェニルエチルアルコール、トリフェニルカルビノール、またはシンナミルアルコール等が挙げられる。
【００５２】
２～８個の水酸基を有する炭素原子数２～２０の多価アルコール類としては、たとえば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ジグリセリン、ペンタエリスリトール、またはジペンタエリスリトール等が挙げられる。
【００５３】
糖類またその誘導体としては、たとえば、α－メチルグルコシド、グルコース、ソルビトール、デキストロース、フラクトースまたはシュークロース等が挙げられる。１～３個の水酸基を有する炭素原子数６～２０の芳香族化合物類としては、たとえば、フェノール、２－ナフトール、２，６－ジヒドロキシナフタレン、ビスフェノールＡ等が挙げられる。
【００５４】
末端に１～８個の水酸基を有するポリアルキレンオキサイド類としては、たとえば、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイドまたはそれらのコポリマー等が挙げられる。
【００５５】
活性水素化合物のうち、窒素原子上に活性水素原子を有する活性水素化合物としては、炭素原子数１～２０の脂肪族または芳香族一級アミン類、炭素原子数２～２０の脂肪族または芳香族二級アミン類、炭素原子数２～２０の２～３個の一級または二級アミン基を有する多価アミン類、炭素原子数４～２０の飽和環状二級アミン類、炭素原子数４～２０の不飽和環状二級アミン類、炭素原子数４～２０の無置換またはN-一置換の酸アミド類、５～７員環の環状アミド類、炭素原子数４～１０のジカルボン酸のイミド類等が挙げられる。
【００５６】

炭素原子数１～２０の脂肪族または芳香族一級アミン類としては、たとえば、メチルアミン、エチルアミン、ノルマルプロピルアミン、イソプロピルアミン、ノルマルブチルアミン、イソブチルアミン、ｓｅｃ－ブチルアミン、ｔｅｒｔ－ブチルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、β-フェニルエチルアミン、アニリン、ｏ－トルイジン、ｍ－トルイジン、ｐ－トルイジン等が挙げられる。

【００５７】

炭素原子数２～２０の脂肪族または芳香族二級アミン類としては、たとえば、ジメチルアミン、メチルエチルアミン、ジエチルアミン、ジノルマルプロピルアミン、エチルノルマルブチルアミン、メチル－ｓｅｃ－ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロヘキシルアミン、Ｎ－メチルアニリン、ジフェニルアミン等が挙げられる。

【００５８】

炭素原子数２～２０の２～３個の一級または二級アミン基を有する多価アミン類としては、たとえば、エチレンジアミン、ジ（２－アミノエチル）アミン、ヘキサメチレンジアミン、４，４－ジアミノジフェニルアミン、トリ（２－アミノエチル）アミン、Ｎ，Ｎ’－ジメチルエチレンジアミン、Ｎ，Ｎ’－ジエチルエチレンジアミン、ジ（２－メチルアミノエチル）アミン等が挙げられる。

【００５９】

炭素原子数４～２０の飽和環状二級アミン類としては、たとえば、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、１，２，３，４－テトラヒドロキノリン等が挙げられる。炭素原子数４～２０の不飽和環状二級アミン類としては、たとえば、３－ピロリン、ピロール、インドール、カルバゾール、イミダゾール、ピラゾール、プリン等が挙げられる。

【００６０】

炭素原子数４～２０の２～３個の二級アミノ基を含む環状の多価アミン類としては、たとえば、ピペラジン、ピラジン、１，４，７－トリアザシクロノナン等が挙げられる。炭素原子数２～２０の無置換または窒素置換の酸アミド類としては、たとえば、アセトアミド、プロピオンアミド、Ｎ－メチルプロピオンアミド、Ｎ－メチル安息香酸アミド、Ｎ－エチルステアリン酸アミド等が挙げられる。

【００６１】

５～７員環の環状アミド類としては、たとえば、２－ピロリドン、ε-カプロラクタム等が挙げられる。炭素原子数４～１０のジカルボン酸のイミド類としては、たとえば、コハク酸イミド、マレイン酸イミド、フタルイミド等が挙げられる。

【００６２】

これらの活性水素化合物のうち、本発明では、好ましくは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、グリセリン、ジグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、α－メチルグルコシド、ソルビトール、さらに好ましくはプロピレングリコール、ジプロピレングリコール、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、α－メチルグルコシド、ソルビトール、特に好ましくはジプロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトールである。このような開始剤は、１種単独でまたは２種以上を併用して用いることができる。

【００６３】

（アルキレンオキサイド化合物）

ポリオキシアルキレンポリオールを製造するに用いられるアルキレンオキサイド化合物としては、たとえば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、１，２－ブチレンオキサイド、２，３－ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、シクロヘキセンオキサイド、エピクロロヒドリン、エピブロモヒドリン、メチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテルまたはフェニルグリシジルエーテル等が挙げられる。

【００６４】

これらのアルキレンオキサイド化合物のうち、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、１，２－ブチレンオキサイドまたはスチレンオキサイドが好ましく、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドが更に好ましい。これらは１種単独で、または２種以上を

併用して用いることができる。２種以上を併用する場合には、エチレンオキサイドが含まれることが好ましく、アルキレンオキサイド中のエチレンオキサイドの比率は５～３０質量％とすることが好ましい。

【００６５】

＜ポリマー分散ポリオール＞

本発明において、ポリマー分散ポリオール（ポリマーポリオールともいう）とは、アクリロニトリルやスチレン等の不飽和結合を有する化合物をアゾビスイソブチロニトリル等のラジカル開始剤を用いて、ポリオール中で分散重合させて得られた一部グラフト体を含むビニルポリマー（以下、単にポリマー微粒子ということがある）の分散体をいう。

【００６６】

ここで用いられるポリオールは前述のポリオールを用いることができるが、ポリオキシアルキレンポリオールを用いることがより好ましい。この分散重合して得られた重合体は、一般的にその平均粒子径は０．１～１０マイクロメートルであることが好ましい。本発明で用いるポリマーポリオールでは、ポリオキシアルキレンポリオール中に占めるビニルポリマー（ポリマー微粒子）の割合は、通常、好ましくは２～５０質量％であり、さらに好ましくは５～４０質量％であることが望ましい。

【００６７】

なお、前記不飽和結合を有する化合物とは、分子中に不飽和結合を有する化合物であり、たとえば、アクリロニトリル、スチレン等が挙げられる。これらは１種単独で、または複数を混合して用いることができる。またこの他、分散安定剤や連鎖移動剤等を併用することができる。

【００６８】

＜発泡剤＞

本発明に係る発泡剤としては、液化炭酸ガス等の物理発泡剤も使用可能であるが、水を使用することが最も望ましい。

【００６９】

発泡剤として水を使用する場合には、前記ポリオキシアルキレンポリオールおよび／またはポリマーポリオール１００質量部に対して、０．１～８．０質量部、好ましくは０．５～６．０質量部の量を用いることが望ましい。

【００７０】

＜触　媒＞

本発明に係る触媒としては、従来公知の触媒が使用でき、特に制限はない。

具体的には、たとえば活性水素原子を有しないアミン類、活性水素原子を有するアミン類、有機錫化合物などが挙げられる。

【００７１】

＜ポリイソシアネート＞

前記ポリオールと反応させるポリイソシアネートに、特に制限はない。一般的には、トルイレンジイソシアネート（２，４－体や２，６－体等の異性体比率は特に限定されないが、２，４－体／２，６－体が８０／２０の比率のものが好ましい）、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートもしくはそのウレタン変性体、またはこれらの混合物が好ましく使用でき、必要に応じ最適なイソシアネートを選択することが出来る。

【００７２】

ポリイソシアネート中のイソシアネート基の総数を、ポリオキシアルキレンポリオールの水酸基や架橋剤等のアミノ基、水等のイソシアネート基と反応する活性水素の総数で除して１００を乗じた値をＮＣＯインデックスとする。即ち、イソシアネート基と反応する活性水素数とポリイソシアネート中のイソシアネート基が化学量論的に等しい場合に、そのＮＣＯインデックスは１００となる。本発明におけるＮＣＯインデックスは、好ましくは５０～１５０、さらに好ましくは６０～１３０の範囲にあることが望ましい。

【００７３】

（その他の添加剤）

本発明においては、架橋剤、整泡剤などのその他添加剤を、本発明の目的を損なわない範囲で用いることができる。

【００７４】

＜架橋剤＞

本発明に係る制振吸音材には、架橋剤を使用するも可能である。架橋剤を使用する場合には、好ましくは水酸基価が２００～１８００ｍｇＫＯＨ／ｇである化合物が架橋剤として用いられる。

【００７５】

このような架橋剤としては、たとえばグリセリン等の脂肪族多価アルコール類；ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン類などが挙げられる。

また、水酸基価が２００～１８００ｍｇＫＯＨ／ｇであるポリオキシアルキレンポリオールも架橋剤として用いることができ、さらに、従来公知の架橋剤も用いることができる。このような架橋剤を使用する場合は、前記ポリオキシアルキレンポリオールおよび／または前記ポリマーポリオールの総量１００質量部に対して、０．５～１０質量部の量を用いることが好ましい。

＜整泡剤＞

本発明において、必要により整泡剤を用いることができる。整泡剤としては特に制限はなく、従来公知の整泡剤が使用できるが、通常は有機ケイ素系界面活性剤を使用することが好ましい。

【００７６】

たとえば、東レ・ダウコーニング・シリコーン（株）製のＳＲＸ－２７４Ｃ、ＳＦ－２９６９、ＳＦ－２９６１、ＳＦ－２９６２、ＳＺ-３６０１、ＳＺ－１３２５、ＳＺ－１３２８や、GE東芝シリコーン（株）製のＬ－５３０９、Y-１０３６６などを好ましく用いることができる。整泡剤の使用量は、ポリオール成分の総量１００質量部に対して、好ましくは０．１～１０質量部、さらに好ましくは０．５～５質量部の量である。

［制振吸音材の製造方法］

ポリウレタンフォームからなる制振吸音材の製造方法は、

ポリオールおよび／またはポリオール中に不飽和結合を有する化合物を重合させてなるポリマー微粒子が分散したポリマー分散ポリオール、水、触媒及びポリイソシアネートとを、高圧発泡機または低圧発泡機を用いて混合した混合液を、金型に注入して反応及び発泡、硬化させてから離型する（モールド発泡法）工程を有する。

【００７７】

モールド発泡法としては、たとえば、コールドキュアモールドフォーム法やホットキュアモールドフォーム法などを用いることができる。

一例としてレジンプレミックス作製工程を経由するコールドキュアモールドフォーム法による、制振吸音材の製造方法とは、レジンプレミックスとポリイソシアネートとを所定の比率で高圧発泡機または低圧発泡機を用いて混合した混合液を、３０～８０℃にあらかじめ温調された金型に注入して反応及び発泡、硬化させてから離型することで一定形状の目的物（制振吸音材）を得ることができる方法である。レジンプレミックスとは、前記ポリオール及び/または前記ポリマー分散ポリオール、該ポリオールが、少なくとも、植物から得られた原料を用いて製造される植物由来ポリオール、水、触媒、必要に応じて発泡剤、架橋剤、整泡剤を、あらかじめ混合したものである。さらに、レジンプレミックスにはその他助剤として難燃剤、顔料、紫外線吸収剤、酸化防止剤等も添加することができる。

【００７８】

なお、有機スズ触媒のように加水分解性を示す化合物を触媒として使用する場合、水との接触を避けるため水成分と有機スズ触媒成分とを別系とし、発泡機の混合ヘッドで混合することが好ましい。

［制振吸音材の測定方法および試験方法］

本発明の制振吸音材の測定方法及び試験方法について以下に説明する。

【００７９】
＜全密度＞
全密度（ｋｇ／ｍ$^3$）は、ＪＩＳ　Ｋ－６４００記載の方法に準拠して測定を実施した。
【００８０】
＜酸価＞
酸価（ｍｇＫＯＨ／ｇ）は、ＪＩＳ　Ｋ－１５５７記載の方法に準拠して測定を実施した。
【００８１】
＜水酸基価（ＯＨＶ）＞
水酸基価（ｍｇＫＯＨ／ｇ）は、ＪＩＳ　Ｋ－１５５７記載の方法に準拠して測定を実施した。
【００８２】
＜硬度＞
硬度は、アスカータイプＦ硬度計（アスカー社製）を用いて測定を実施した。
＜通気性＞
通気性（ｃｃ／ｃｍ$^2$・ｓｅｃ）は、ＪＩＳ　Ｋ－６４００記載の方法に準拠して測定を実施した。なお、４００×４００×２０ｍｍのモールドを使用し作製した試料より切り出した厚みが２０ｍｍの上下面にスキン層を有する試験片を通気性測定用サンプルとして用いた。また通気性は、５～６０ｃｃ／ｃｍ$^2$・ｓｅｃであることが好ましく、さらに好ましくは１０～４０ｃｃ／ｃｍ$^2$・ｓｅｃである。
【００８３】
＜吸音率測定＞
吸音率測定は、ＩＳＯ１０５３４－２による２マイクロホン法により測定した。５００～１０００Ｈｚの吸音率は大型管（内径１００ｍｍ）にて測定し、２０００～６０００Ｈｚの吸音率は小型管（内径２９ｍｍ）にて測定した。これらの測定により得られた吸音率は、値が高いほど吸音特性として優れることを意味し、完全に吸音させる場合には１．０の値となる。本発明に係る制振吸音材の最大吸音率は０．７０以上であり、好ましくは０．８０以上、更に好ましくは０．９０以上が望ましい。本吸音材料は車両用、壁材用の制振吸音材として好適に使用することができる。特に自動車のダッシュサイレンサー、フロアーマット、天井材等の内装材として最も好ましく使用できる。なお、吸音率測定は、通気性測定用サンプルと同様の試験片を用いて行った。
［実施例］
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。
［レジンプレミックス］
＜植物由来ポリオール（Ａ）＞
（Ａ－１）植物由来ポリオール
植物由来ポリオールとして、ヒマから搾油されたひまし油を精製した植物由来ポリオール（Ａ－１）を用いた。水酸基価１６０ｍｇＫＯＨ／ｇ、酸価０．３ｍｇＫＯＨ／ｇであった。
【００８４】
（Ａ－２）植物由来ポリオール
ペンタエリスリトール１モルにエチレンオキサイドを４モル付加した誘導体１モルに対し、ＯＨ基を有する炭素数１５以上のヒドロキシカルボン酸としてひまし油から得られるリシノレイン酸を主成分として含有するひまし油脂肪酸（酸価１８８ｍｇＫＯＨ／ｇ）を６モルの比率で仕込み、それらの総量に対し１００ｐｐｍのチタンラクテート〔（ＨＯ）$_2$Ｔｉ（Ｃ$_3$Ｈ$_5$Ｏ$_3$）$_2$〕を触媒として添加した。ついで、２００～２３０℃の範囲で３０時間縮合反応を行った。縮合反応にて発生する水は、連続的に系外に除去させながら反応させた。

【００８５】
縮合させ得られた植物由来ポリオール（Ａ－２）の水酸基価は、８０ｍｇＫＯＨ／ｇであり、酸価は１．６ｍｇＫＯＨ／ｇであった。
（Ａ－３）植物由来ポリオール
ソルビトール１モルにプロピレンオキサイドを６モル付加した誘導体１モルに対し、ＯＨ基を有する炭素数１５以上のヒドロキシカルボン酸としてひまし油から得られるリシノレイン酸を主成分として含有するひまし油脂肪酸（酸価１８８ｍｇＫＯＨ／ｇ）を９モルの比率で仕込み、それらの総量に対し１００ｐｐｍのチタンラクテート〔$(HO)_2Ti(C_3H_5O_3)_2$〕を触媒として添加した。ついで、２００～２３０℃の範囲で３０時間縮合反応を行った。縮合反応にて発生する水は、連続的に系外に除去させながら反応させた。
【００８６】
縮合させ得られた植物由来ポリオール（Ａ－３）の水酸基価は、８０ｍｇＫＯＨ／ｇであり、酸価は１．８ｍｇＫＯＨ／ｇであった。
（Ａ－４）植物由来ポリオール
ソルビトール１モルにプロピレンオキサイドを６モル付加した誘導体１モルに対し、ＯＨ基を有する炭素数１５以上のヒドロキシカルボン酸としてひまし油から得られるリシノレイン酸を主成分として含有するひまし油脂肪酸（酸価１８８ｍｇＫＯＨ／ｇ）を１４モルの比率で仕込み、それらの総量に対し１００ｐｐｍのチタンラクテート〔$(HO)_2Ti(C_3H_5O_3)_2$〕を触媒として添加した。ついで、２００～２３０℃の範囲で３０時間縮合反応を行った。縮合反応にて発生する水は、連続的に系外に除去させながら反応させた。
【００８７】
縮合させ得られた植物由来ポリオール（Ａ－４）の水酸基価は、４８ｍｇＫＯＨ／ｇであり、酸価は２．０ｍｇＫＯＨ／ｇであった。
＜植物由来ポリオール以外のポリオール（Ｂ）＞
（Ｂ－１）ポリオキシアルキレンポリオール
ペンタエリスリトール１モルに対して水酸化カリウムを０．３７モル加え、１００℃にて６時間減圧脱水した後、プロピレンオキサイドを反応温度１１５℃、最大反応圧力０．５ＭＰａで付加重合させた。ついで、エチレンオキサイドを反応温度１１５℃、最大反応圧力０．４ＭＰａで付加重合させ、水酸基価２８ｍｇＫＯＨ／ｇのポリオキシアルキレンポリオール（Ｂ－１）を得た。このとき、エチレンオキサイドの重量比は、１４．５ｗｔ％であった。
（Ｂ－２）ポリオキシアルキレンポリオール
ペンタエリスリトール１モルに対して水酸化カリウムを０．３７モル加え、１００℃にて６時間減圧脱水した後、プロピレンオキサイドを反応温度１１５℃、最大反応圧力０．５ＭＰａで付加重合させた。ついで、エチレンオキサイドを反応温度１１５℃、最大反応圧力０．４ＭＰａで付加重合させ、水酸基価４３ｍｇＫＯＨ／ｇのポリオキシアルキレンポリオール（Ｂ－２）を得た。このとき、エチレンオキサイドの重量比は、１４．５ｗｔ％であった。
（Ｂ－３）ポリマー分散ポリオール
Ｂ－１と同様の合成方法により、グリセリンにプロピレンオキサイド及びエチレンオキサイドを付加し、末端エチレンオキサイド１４．５ｗｔ％、水酸基価３３ｍｇＫＯＨ／ｇのポリオキシアルキレンポリオールを得た。ついで、本ポリオール中で、ラジカル開始剤存在のもとアクリロニトリルを１２０℃にてグラフト重合させ、水酸基価２８ｍｇＫＯＨ／ｇ、ビニルポリマー含有量２０ｗｔ％のポリマー分散ポリオール（Ｂ－３）を得た。
（Ｂ－４）ポリマー分散ポリオール
Ｂ－１と同様の合成方法により、グリセリンにプロピレンオキサイド及びエチレンオキサイドを付加し、末端エチレンオキサイド１４．５ｗｔ％、水酸基価３３ｍｇＫＯＨ／ｇのポリオキシアルキレンポリオールを得た。ついで、本ポリオール中で、ラジカル開始剤

存在のもとアクリロニトリルおよびスチレンを１２０℃にてグラフト重合させ、水酸基価２８ｍｇＫＯＨ／ｇ、ビニルポリマー含有量２０ｗｔ％のポリマーポリオールを得た（Ｂ－４）。このとき、アクリロニトリルとスチレンの重量比は、８０対２０とした。

＜イソシアネート化合物（Ｃ）＞

（Ｃ－１）イソシアネート化合物

イソシアネート化合物（Ｃ-１）として、コスモネートＴＭ－２０（三井化学ポリウレタン（株）製）（２，４－トルイレンジイソシアネートと２，６－トルイレンジイソシアネートの質量比８０：２０の混合物８０部と、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート２０部との混合物）を用いた。

＜触媒＞

触媒（触媒１）として、Ｍｉｎｉｃｏ Ｌ－１０２０ アミン触媒（トリエチレンジアミンの３３％ジエチレングリコール溶液）（活材ケミカル（株）社製）を用いた。

＜その他添加剤＞

・架橋剤：精製グリセリン

・整泡剤１：ＳＦ－２９７１（東レダウコーニングシリコーン（株）社製）

・整泡剤２：Ｙ－１０３６６（ＧＥ東芝シリコーン（株）社製）

［実施例１～５、７～１１、参考例６および１２］

上記成分を混合して得られるレジンプレミックスの配合、及びＮＣＯインデックスを表１に示す。なお、表１中の配合に関する数字は、部数を意味する。

【００８８】

レジンプレミックスに所定量のイソシアネート化合物を予め６５℃に温調した内寸４００ｍｍ×４００ｍｍ×２０ｍｍの金型へ注入し、蓋を閉めて４分間硬化させ制振吸音材を得た。

【００８９】

得られた制振吸音材（実施例１～５、７～１１、参考例６および１２）の各種評価を表１に示す。

【００９０】

【表１】

表1

| | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 参考例6 | 実施例7 | 実施例8 | 実施例9 | 実施例10 | 実施例11 | 参考例12 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | | | | | |
| A－1 | 23 | 30 | 46 | | | | 22 | 29 | 44 | | | |
| A－2 | | | | 45 | | | | | | 42 | | |
| A－3 | | | | | 30 | | | | | | 42 | |
| A－4 | | | | | | 22 | | | | | | 21 |
| B－1 | 57 | 50 | 34 | 35 | 50 | 58 | | | | | | |
| B－2 | | | | | | | 38 | 31 | 16 | 18 | 18 | 39 |
| B－3 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | | | | | | |
| B－4 | | | | | | | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| 水 | 4.6 | 4.6 | 4.6 | 4.6 | 4.6 | 4.6 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.8 |
| 架橋剤 | | | | | | | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.3 |
| 触媒1 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.9 | 1.9 | 1.9 | 1.9 | 1.9 | 1.9 |
| 整泡剤1 | | | | | | | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 整泡剤2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | | | | | | |
| NCO インデックス | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 105 | 105 | 105 | 105 | 105 | 105 |
| C-1 | 40.6 | 41.7 | 44.3 | 39.7 | 38.8 | 37.6 | 34.7 | 36.2 | 39.3 | 32.8 | 32.8 | 30.3 |
| 植物由来成分の含有率(％) | 15.6 | 20.2 | 30.4 | 30.7 | 20.6 | 15.2 | 15.6 | 20.4 | 30.3 | 30.3 | 30.3 | 15.4 |
| 全密度(kg/$m^3$) | 44.7 | 44.7 | 45.0 | 44.4 | 44.7 | 45.0 | 100.6 | 101.3 | 100.9 | 100.3 | 100.0 | 101.3 |
| 硬度(タイプF) | 26 | 29 | 37 | 35 | 36 | 42 | 82 | 85 | 87 | 82 | 83 | 83 |
| 通気性(cc/$cm^2$・sec.) | 28 | 20 | 30 | 28 | 25 | 5 | 14 | 18 | 23 | 18 | 8 | 6 |
| 最大吸音率 | 0.97 | 0.97 | 0.91 | 0.94 | 0.97 | 0.74 | 0.96 | 0.98 | 0.97 | 0.96 | 0.81 | 0.75 |

【産業上の利用可能性】

【００９１】
本発明の植物由来のポリオールを含有する制振吸音材は、環境負荷低減に大きく寄与でき、また優れた吸音性能を有する。本発明の植物由来のポリオールを含有する制振吸音材は、車両用や壁材用など、特に車両用制振吸音材に好適に使用することができる。また、制振吸音材を高比重の表皮材（塩化ビニル樹脂やオレフィン樹脂など）と組み合わせることにより、２層構造もしくは多層構造の形態にて使用することも可能である。

フロントページの続き

(72)発明者　宇津見　浩之
千葉県袖ヶ浦市長浦５８０－３２　三井化学ポリウレタン株式会社内

審査官　久保田　英樹

(56)参考文献　国際公開第２００７／０２０９０５（WO，Ａ１）
国際公開第２００５／０７８０００（WO，Ａ１）
国際公開第２００７／０２０９０４（WO，Ａ１）
特開２００６－１０４４０４（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－３２０４３７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｇ　１８／００－１８／８７
Ｆ１６Ｆ　１５／０２
ＣＡｐｌｕｓ（ＳＴＮ）
ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）