(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
2009 年 12 月 23 日(23.12.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/153933 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 71/02 (2006.01) *C08G 18/63* (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01) *C08G 65/26* (2006.01)
C08F 283/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/002592

(22) 国際出願日: 2009 年 6 月 9 日(09.06.2009)

(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 2008-157063 2008 年 6 月 16 日(16.06.2008) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中田繁邦 (NAKADA, Shigekuni) [JP/JP]; 〒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). 賀久基直 (KAKU, Motonao) [JP/JP]; 〒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: 林博史 (HAYASHI, Hiroshi); 〒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知的所有権部 Kyoto (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: POLYMER POLYOL AND METHOD FOR PRODUCING POLYURETHANE

(54) 発明の名称: ポリマーポリオール及びポリウレタンの製造方法

(57) **Abstract**: Provided is a polymer polyol whereby the problem of blowing-head blockage which arises when producing polyurethane foam by mechanical blowing using conventional polymer polyol as the raw material and the problem of inadequate hardness of the polyurethane foam obtained are resolved. The polymer polyol (A) has fine polymer particles (JR) having ethylenic unsaturated compound (E) structural units included in a polyol (PL), and said polyol (PL) includes a polyol (a) of which the average number of mol of ethylene oxide added per active hydrogen (x) and the primary hydroxylation rate of the terminal hydroxyl groups (y) satisfies a specified relationship, and the volume average particle diameter (R) of (JR) is from 0.1 to 1.5 μm.

(57) 要約: 従来のポリマーポリオールを原料としてポリウレタンフォームを機械発泡にて生産する場合における、吐出ヘッド内の詰まりの問題や得られたポリウレタンフォームはその硬さが不十分であるという問題を解決したポリマーポリオールを提供する。本発明は、エチレン性不飽和化合物（Ｅ）を構成単位とする重合体微粒子（ＪＲ）がポリオール（ＰＬ）中に含有されてなるポリマーポリオールにおいて、（ＰＬ）が活性水素１個あたりのエチレンオキサイドの平均付加モル数ｘと末端水酸基の１級ＯＨ化率ｙが特定の関係を満たすポリオール（ａ）を含有してなり、（ＪＲ）の体積平均粒子径（Ｒ）が０．１～１．５μｍであるポリマーポリオール（Ａ）である。

WO 2009/153933 A1

明　細　書

発明の名称 ： ポリマーポリオール及びポリウレタンの製造方法

技術分野

[0001] 本発明はポリマーポリオール、及びこのポリマーポリオールを用いたポリウレタンの製造方法に関する。さらに詳しくは、ポリウレタンフォーム及びポリウレタンエラストマー等のポリウレタン原料として好適であり、優れた機械物性をポリウレタンに付与するポリマーポリオールに関する。

背景技術

[0002] 従来、アクリロニトリルを含むエチレン性不飽和化合物をポリオール中で重合させてなるポリマーポリオールとしては、このポリマーポリオールを原料とするポリウレタンフォームの耐スコーチ性を向上させる目的で、エチレン性不飽和化合物中のアクリロニトリル比率を低く（６７モル%以下）することが求められている。重合体中のアクリロニトリル比率を下げてスチレン比率を高めたポリマーポリオールとしては、粒度分布を規定したポリマーポリオール（例えば特許文献１参照）が知られている。また、溶存酸素濃度を５～１２０ｐｐｍに管理した連続重合の製造方法により得られる、直径１００μｍ以上の粗大粒子濃度が５～１２０ｐｐｍであるポリマーポリオール（例えば特許文献２参照）が知られている。

一方、活性水素あたりのエチレンオキサイドの平均付加モル数と末端水酸基の１級ＯＨ化率が特定の関係を満たす特定ポリオールをウレタンフォームを製造する際に、ポリオール成分中に含有させることで、振動特性の良好な軟質ポリウレタンフォームを製造できることが知られている（特許文献３）。特許文献３には、この特定ポリオール中でビニル系モノマーを通常の方法で重合して製造することができると記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平１１－２３６４９９号公報

特許文献2：特開２００５－１６２７９１号公報

特許文献3：特開２００５－２９０２０２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかし、上記特定ポリオール中で、ビニル系モノマーを通常の方法（例えば、特許文献１及び２に記載の方法）で重合して製造したポリマーポリオールは、重合体微粒子の体積平均粒子径が大きいポリマーポリオールとなる。この体積平均粒子径の大きなポリマーポリオールを使用してポリウレタンフォームを機械発泡にて生産する場合には、発泡機中の吐出ヘッド内が詰まるという問題がある。また、該ポリマーポリオールを原料としたポリウレタンフォームはその硬さが不十分という問題がある。

本発明は、これらの問題点を解決したポリマーポリオールの提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0005] すなわち、本発明のポリマーポリオール（Ａ）は、エチレン性不飽和化合物（Ｅ）を構成単位とする重合体微粒子（ＪＲ）がポリオール（ＰＬ）中に含有されてなるポリマーポリオールにおいて、（ＰＬ）が下記ポリオール（ａ）を含有してなり、重合体微粒子（ＪＲ）の体積平均粒子径〔Ｒ〕が０．１～１．５μｍであることを要旨とする。

ポリオール（ａ）：１，２－アルキレンオキサイドを主体とするアルキレンオキサイドが活性水素含有化合物にランダム及び／又はブロック付加されてなり、活性水素１個あたりのエチレンオキサイドの平均付加モル数ｘが２０以下で、末端水酸基の１級ＯＨ化率ｙが４０％以上で、かつｘとｙ（％）はｘが１０～２０のとき下記式（１）、ｘが１０未満のとき下記式（２）の関係を満たすポリエーテルポリオール

$$y \geqq 0.328x + 90.44 \qquad (1)$$

$$y \geqq 42x^{0.47}(1 - x/41) \qquad (2)$$

また、本発明のポリウレタンの製造方法は、ポリオール成分とイソシアネ

ート成分とを反応させてポリウレタンを製造する方法において、ポリオール成分としてこのポリマーポリオール（Ａ）をポリオール成分の重量を基準として１０～１００重量%含有するポリオール成分を用いることを要旨とする。

発明の効果

[0006] 本発明のポリマーポリオール（Ａ）、及び（Ａ）を用いて得られたポリウレタンは以下の効果を奏する。

（１）ポリマーポリオール（Ａ）を原料として用いてポリウレタンフォームを機械発泡にて生産する場合のろ過性が良好となり、また、ポリウレタンフォームの吐出ヘッド内での詰まりがなく生産性良好となりポリウレタン製造装置のメンテナンスを容易にして生産性を向上させる。

（２）ポリマーポリオール（Ａ）を用いて製造されたポリウレタンフォームは硬さが良好となる等、ポリウレタンの機械物性を向上させる。

発明を実施するための形態

[0007] 本発明におけるポリマーポリオールとは、エチレン性不飽和化合物（Ｅ）を構成単位として重合させて得られる重合体微粒子（ＪＲ）がポリオール（ＰＬ）中に含有されてなるものである。

ポリオール（ＰＬ）は、前記ポリオール（ａ）を必須成分として含有する。（ａ）に用いられる活性水素含有化合物としては２～８価又はそれ以上の多価アルコール、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が挙げられる。

活性水素含有化合物の活性水素当量は、得られるポリウレタンの機械物性の観点から、２０～３００が好ましい。

[0008] 上記多価アルコールとしては、炭素数（以下Ｃと略記）２～２０の２価アルコール、Ｃ３～２０の３価アルコール及びＣ５～２０の４～８価アルコール等が挙げられる。

Ｃ２～２０の２価アルコールとしては、脂肪族ジオール（エチレングリコール、プロピレングリコール、１，３－及び１，４－ブタンジオール、１，

６－ヘキサンジオール及びネオペンチルグリコール等）及び脂環式ジオール（シクロヘキサンジオール及びシクロヘキサンジメタノール等）が挙げられる。

Ｃ３～２０の３価アルコールとしては、脂肪族トリオール（グリセリン及びトリメチロールプロパン等）が挙げられる。

Ｃ５～２０の４～８価アルコールとしては、脂肪族ポリオール（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）並びに糖類（ショ糖、グルコース、マンノース、フルクトース、メチルグルコシド及びその誘導体等）が挙げられる。

[0009] アミンとしては、１価アミン、多価アミン及びアルカノールアミン等が挙げられる。

１価アミンとしては、アンモニア、Ｃ１～２０の脂肪族アミン（ｎ－ブチルアミン及びオクチルアミン等）、Ｃ６～２０の芳香族アミン（アニリン及びトルイジン等）、Ｃ４～２０の脂環式アミン（シクロヘキシルアミン等）及びＣ４～２０の複素環式アミン（ピペリジン等）等が挙げられる。

多価アミンとしては、Ｃ２～６の脂肪族アミン（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等）、Ｃ４～２０のポリアルキレンポリアミン（Ｃ２～６のジアルキレントリアミン、トリアルキレンテトラミン、テトラアルキレンペンタミン、ペンタアルキレンヘキサミン及びヘキサアルキレンヘプタミン）等が挙げられる。

アルカノールアミンとしては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。

[0010] 多価（２～８価又はそれ以上）フェノールとしては、単環多価フェノール（ピロガロール、ハイドロキノン及びフロログルシン等）、ビスフェノール（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）、フェノールとホルムアルデヒドの縮合物（ノボラック）及び米国特許第３２６５６４１号明細書に記載のポリフェノール等が挙げられる。

ポリカルボン酸としては、Ｃ４～１８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）及びＣ８～１８の芳香族ポリカルボン酸（テレフタル酸及びイソフタル酸等）が挙げられる。

これらの活性水素含有化合物の中で、得られるポリウレタンの機械物性の観点から、好ましいのは多価アルコールである。

[0011] （ａ）において、活性水素含有化合物に付加させるアルキレンオキサイド（以下ＡＯと略記）は１，２－ＡＯを主体とするものであり、得られるポリウレタンの機械物性の観点から、エチレンオキサイド（以下ＥＯと略記）を含むものが好ましい。

Ｃ３以上の１，２－ＡＯとしては、Ｃ３～８のものが好ましく、例えば、１，２－プロピレンオキサイド（以下ＰＯと略記）、１，２－、２，３－及び１，３－ブチレンオキサイド（以下ＢＯと略記）、１，２－ペンテンオキサイド、スチレンオキサイド、α－オレフィンオキサイド及びこれらの２種以上の併用（ブロック及び／又はランダム付加）が挙げられる。得られるポリウレタンの機械物性の観点から、これらの中でＰＯが好ましい。

ＡＯとしては、Ｃ３以上の１，２－ＡＯとＥＯのみからなるものが好ましいが、これらに加えてこれら以外のＡＯを少割合（例えば全ＡＯの重量を基準として５重量%以下）で含んでいてもよい。用いるＡＯ中の、Ｃ３以上の１，２－ＡＯの含量は、得られるポリウレタンの耐湿性能の観点から、全ＡＯの重量を基準として５０重量%以上が好ましく、さらに好ましくは７０重量%以上である。

[0012] ＡＯの付加形式としては、活性水素含有化合物に、ＡＯがランダム及び／又はブロック付加したものである。ＡＯ中の、末端ＥＯを含む全ＥＯ含量は、得られるポリウレタンの機械物性の観点から、５０重量%以下が好ましく、さらに好ましくは３０重量%以下である。具体例としては、上記活性水素含有化合物にＣ３以上の１，２－ＡＯ（例としてＰＯの場合）とＥＯを下記の様式で付加したものが挙げられる。

（１）ＰＯ－ＥＯの順序でブロック付加したもの

（２）ＰＯ－ＥＯ－ＰＯ－ＥＯの順序でブロック付加したもの

（３）ＥＯ－ＰＯ－ＥＯの順序でブロック付加したもの

（４）ＰＯ－ＥＯ－ＰＯの順序でブロック付加したもの

（５）ＰＯ及びＥＯをランダム付加したもの

（６）米国特許第４２２６７５６号明細書記載の順序でランダムおよびブロック付加したもの

これらの中では、末端ＥＯ付加物が好ましく、（１）がさらに好ましい。

[0013] ポリオール（ａ）を得る方法としては、特定の触媒（α）の存在下で、前記活性水素含有化合物に、上記（１）～（６）に記載の順序でＡＯを付加させる方法等が挙げられる。以下、（１）について説明する。

（α）はＰＯ（Ｃ３以上の１，２－ＡＯの例示）付加時に用いるが、必ずしもＰＯ付加の全段階に用いる必要はなく、通常使用される他の触媒の存在下で一部のＰＯを付加後、付加反応後期のみに（α）を用いて、残りのＰＯを付加してもよい。

触媒（α）を用いると、ＰＯ付加物の１級ＯＨ化率が大きなものが得られる。触媒（α）としては、特開２０００－３４４８８１号公報（対応米国特許第６５３１５６６号）に記載のものが挙げられ、具体的には、フッ素原子、（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種が結合したホウ素化合物又はアルミニウム化合物であり、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）アルミニウム等が挙げられる。

これらの中で得られるポリウレタンの物性の観点から、トリフェニルボラン、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）アルミニウムが好ましく、さらに好ましいのはトリス（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）アルミニウムである。

ＰＯの付加条件についても上記公報に記載の方法と同様でよく、生成する

開環重合体に対して、好ましくは０．０００１～１０重量%、さらに好ましくは０．００１～１重量%の上記触媒を用い、好ましくは０～２５０℃、さらに好ましくは２０～１８０℃で反応させる。

[0014] 上記のＰＯ付加物に、さらにＥＯを付加させることでさらに１級ＯＨ化率の大きなポリオールが得られる。上記のＰＯ付加物は、ＥＯ付加させる前のポリオールの末端水酸基の１級ＯＨ化率が４０%以上、好ましくは６０%以上、さらに好ましくは７０%以上と極めて大きいため、少ないＥＯ使用量で末端水酸基の１級ＯＨ化率を大きくでき、ｘとｙが前述の関係を満足するものが得られる。なお、上記ＥＯ付加に用いる触媒は、前記の触媒（α）をそのまま用いても、それに代えて通常使用される他の触媒などを用いてもよい。

他の触媒としては、塩基性触媒（水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、炭酸カリウム及びトリエチレンジアミン等）、酸触媒（三フッ化ホウ素、塩化スズ、トリエチルアルミニウム及びヘテロポリ酸等）、亜鉛ヘキサシアノコバルテート及びフォスファゼン化合物等が挙げられる。これらの中では塩基性触媒が好ましい。触媒の使用量は特に限定されないが、生成する重合体に対して、０．０００１～１０重量%が好ましく、さらに好ましくは０．００１～１重量%である。

[0015] 本発明に用いるポリオール（ａ）は、２種以上を併用してもよい。（ａ）の１分子当たりの平均官能基数は、ポリウレタンの物性（圧縮永久歪率及び伸び等）の観点から、２～６が好ましく、さらに好ましくは２．５～４．５である。また、（ａ）の水酸基価は、１５～６５が好ましく、さらに好ましくは１８～４０である。

ポリオール（ａ）の水酸基当量は、ポリマーポリオールの粘度及びポリウレタンの機械物性の観点から２００～４，０００が好ましく、さらに好ましくは４００～３，０００である。

なお、水酸基価は、ＪＩＳ　Ｋ１５５７－１：２００７に準拠して測定される。また、水酸基当量は、この水酸基価[試料１ｇ中の水酸基と当量の水酸

化カリウムの重量（ｍｇ）]で５６１００を除することにより算出される。以降に記載する水酸基価及び水酸基当量も同様である。

[0016] ポリオール（ａ）のＭｎは、ポリウレタンの機械物性並びにポリマーポリオールが低粘度となること及びポリマーポリオールの取り扱い性の観点から、５００～２０，０００が好ましく、さらに好ましくは１，２００～１５，０００、特に好ましくは２，０００～９，０００である。

[0017] ポリオール（ａ）の活性水素１個あたりのＥＯの平均付加モル数ｘは、ウレタン物性の観点から２０以下であり、好ましくは１５以下、さらに好ましくは１２以下、最も好ましくは１０以下である。

ポリオール（ａ）の末端水酸基の１級ＯＨ化率ｙ（％）は、４０％以上で、かつｘとｙ（％）はｘが１０～２０のとき下記式（１）、ｘが１０未満のとき下記式（２）の関係を満たす。

$$y \geqq 0.328x + 90.44 \quad (1)$$

$$y \geqq 42x^{0.47}(1 - x/41) \quad (2)$$

ｘ、ｙ、及びｘとｙの関係が上記の範囲内であると、疎水性と反応性が共に良好となる。

[0018] 本発明において、末端水酸基の１級ＯＨ化率は、予め試料をエステル化の前処理をした後に^{1}Ｈ－ＮＭＲ法により求める。^{1}Ｈ－ＮＭＲ法の詳細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^{1}Ｈ－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２５℃で約５分間放置して、ポリオールをトリフルオロ酢酸エステルとし、分析用試料とする。ここで重水素化溶媒とは、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、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。

[0019] ＜ＮＭＲ測定＞

通常の条件で^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定を行う。

＜末端水酸基の１級ＯＨ化率の計算方法＞

１級水酸基の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級水酸基の結合したメチン基由来の信号は５．２ｐｐｍ付近に観測される。したがって、末端水酸基の１級ＯＨ化率は下記の式により算出する。

１級ＯＨ化率（％）＝［ｒ／（ｒ＋２ｓ）］×１００

ただし、

ｒ：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

ｓ：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

[0020] ポリオール（ＰＬ）は、前記ポリオール（ａ）を必須成分として含有するが、その他のポリオール（ａ２）を含有してもよい。（ａ２）としては、ポリオール（ａ）に該当しないポリオールであり、ポリマーポリオールの製造に用いられる公知のポリオール｛特開２００５－１６２７９１号公報、特開２００４－０１８５４３号公報、特開２００４－００２８００号公報（対応米国特許出願：ＵＳ２００５／２４５７２４　Ａ１）等に記載のもの｝等が使用できる。

ポリオール（ａ２）の具体例としては、前述の活性水素含有化合物にＡＯを付加した構造の化合物及びこれらの混合物が挙げられる。これらのうちポリウレタンの機械物性の観点から好ましいのは、多価アルコールのＡＯ付加物である。

[0021] 上記ＡＯには前記のものが挙げられる。得られるポリウレタンの機械物性の観点から、これらのＡＯのうちＣ２～８のものが好ましく、さらに好ましくはＥＯ、ＰＯ、１，２－、２，３－及び１，３－ブチレンオキサイド、テトラヒドロフラン、スチレンオキサイド及びこれらの２種以上の併用（ブロック付加及び／又はランダム付加）、特に好ましくは、ＰＯ又はＰＯとＥＯとの併用［ＥＯ含量が（ＰＬ）の重量に基づいて２５重量％以下、好ましく

は１～２０重量%］である。

[0022] 上記ＡＯ付加物の具体例としては、公知の活性水素含有化合物［特開２００５－１６２７９１号公報、特開２００４－００２８００号公報（対応米国特許出願：ＵＳ２００５／２４５７２４ Ａ１）］のＰＯ付加物及びＰＯと他のＡＯ（ＥＯが好ましい）を前述のポリオール（ａ）で述べた（１）～（６）の様式で付加したものが挙げられる。

[0023] 本発明に用いるポリオール（ａ２）は、２種以上を併用してもよい。（ａ２）の１分子当たりの平均官能基数、水酸基当量、水酸基価、Ｍｎは、前述したポリオール（ａ）と同様であり、好ましい範囲も同様である。

[0024] ポリオール（ＰＬ）中のポリオール（ａ）の含有量（重量%）は、得られるポリウレタンの機械物性の観点から、（ＰＬ）の重量を基準として、２０～１００が好ましく、さらに好ましくは３０～１００、次にさらに好ましくは４０～１００である。

[0025] ポリオール（ＰＬ）の１分子当たりの平均官能基数、水酸基当量、水酸基価、Ｍｎは、前述したポリオール（ａ）と同様であり、好ましい範囲も同様である。

[0026] ポリオール（ＰＬ）の総不飽和度ｔと水酸基当量ｓとについて、ポリウレタンの機械的強度及び機械物性の観点から、ｓが５００～１，８００であり、かつ、下記式（３）の関係を満たすことが好ましい。

$t \leqq 3 \times 10^{-5} s - 0.0006$ （３）

[0027] ここにおいて、総不飽和度ｔは、ポリオール（ＰＬ）を製造するときに起こる副反応により生成する不飽和基含有副生成物に由来するものである。

総不飽和度ｔは、無水トリフルオロ酢酸（ＴＦＡ）でアセチル化処理したポリオール及びアセチル化処理をしないポリオールをそれぞれ^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定し、ＪＩＳ Ｋ１５５７－３：２００７記載の方法で求められ、その単位はｍｅｑ／ｇである。

[0028] （ＰＬ）の製造時に生成する不飽和基含有副生成物は、ＰＯ付加の反応に伴い生成するものである。よって、（ＰＬ）において総不飽和度が大きいこ

とは、（ＰＬ）が製造途中で副反応により一部の分子の水酸基数が低下し、それ故に１分子当たりの水酸基数が分布を持つことを意味する。すなわち、１分子当たりのＡＯ付加モル数が分布を持ち、（ＰＬ）の分子量分布を広げてしまうことを意味する。総不飽和度が低いほどポリウレタンの機械強度が優れる傾向にある。

[0029] したがって、上記式（３）の意味することは、水酸基当量に対して不飽和度が特定の値以下であることを意味し、すなわち（ＰＬ）の水酸基当量に対して（ＰＬ）の分子量分布が広くないことを意味する。

[0030] ポリオール（ＰＬ）が上記式（３）を満たすには、ポリオール（ａ）の使用量を大きくすることが好ましく、前記触媒（α）の存在下で活性水素含有化合物にＰＯを付加することが好ましい。

[0031] 本発明のポリマーポリオール（Ａ）は、ポリオール（ＰＬ）中でエチレン性不飽和化合物（Ｅ）を重合させ重合体微粒子（ＪＲ）を生成させることにより得られる。

[0032] エチレン性不飽和化合物（Ｅ）としては、スチレン（以下Ｓｔと略記）、アクリロニトリル（以下、ＡＣＮと略記）、その他のエチレン性不飽和モノマー（ｅ）等が使用できる。（Ｅ）としては、Ｓｔ及び／又はＡＣＮを必須成分とすることが好ましい。

[0033] Ｓｔの含有量（重量%）は、ポリウレタンの変色及び粗大粒子の含有量の観点から、（Ｅ）の合計重量を基準に４９～１００が好ましく、さらに好ましくは５１～９１、次にさらに好ましくは５７～８２、最も好ましくは６６～７８である。

[0034] ＡＣＮの含有量（重量%）は、上記と同様の観点から、（Ｅ）の合計重量を基準に０～５１が好ましく、さらに好ましくは９～４９、次にさらに好ましくは１８～４３、最も好ましくは２２～３４である。

[0035] ＳｔとＡＣＮとの重量比（Ｓｔ：ＡＣＮ）は、上記と同様の観点から、１００：０～４９：５１が好ましく、さらに好ましくは５７：４３～８２：１８、最も好ましくは７８：２２～６６：３４である。

[0036] その他のエチレン性不飽和モノマー（ｅ）としては、Ｃ２以上かつ数平均分子量（以下Ｍｎと略記）｛Ｍｎの測定はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）法による。｝１，０００未満のもので、Ｓｔ及び／又はＡＣＮと共重合可能なものであれば特に制限はなく、下記に示す１官能のもの｛不飽和ニトリル（ｅ１）、芳香環含有モノマー（ｅ２）、（メタ）アクリル酸エステル（ｅ３）、α－アルケニル基含有化合物のポリオキシアルキレンエーテル及び水酸基を有する不飽和エステルのＡＯ付加物（ｅ４）並びにその他のエチレン性不飽和モノマー（ｅ５）｝及び多官能モノマー（ｅ６）等が使用できる。これらは単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0037] （ｅ１）としてはメタクリロニトリル等が挙げられる。

（ｅ２）としてはα－メチルスチレン、ヒドロキシスチレン及びクロルスチレン等が挙げられる。

（ｅ３）としては、メチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート及びドコシル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸アルキルエステル（アルキル基がＣ１～２４）；ヒドロキシポリオキシアルキレン（アルキレン基がＣ２～８）モノ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

なお、（メタ）アクリル酸エステルとは、アクリル酸エステル及び／又はメタアクリル酸エステルを意味する。以下における（メタ）アクリル酸及び（メタ）アリル等についても同様の表記法を用いる。

[0038] （ｅ４）のα－アルケニル基含有化合物の（ポリ）オキシアルキレンエーテルとしては、Ｃ３～２４の不飽和アルコールのＡＯ付加物が挙げられ、不飽和アルコールとしては、末端不飽和アルコールが好ましく用いられる。末端不飽和アルコールとしては、アリルアルコール、２－ブテン－１－オール、３－ブテン－２－オール、３－ブテン－１－オール及び１－ヘキセン－３－オール等が挙げられる。

水酸基を有する不飽和エステルのＡＯ付加物としては、Ｃ３～２４の水酸基を有する不飽和エステルのＡＯ付加物が挙げられ、水酸基を有する不飽和

化合物エステルとしては、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

[0039] 上記ＡＯとしては、Ｃ２～１２のものが挙げられ、例えばＥＯ、ＰＯ、ＢＯ、テトラヒドロフラン（以下ＴＨＦと略記）並びにこれらの２種以上の併用（ランダム付加及び／又はブロック付加）が挙げられる。ＡＯとしては、分散安定性及び粘度の観点から、好ましくはＰＯ及び／又はＥＯである。

ＡＯの付加モル数は、分散安定性及び粘度の観点から、１～９が好ましく、さらに好ましくは１～６、次にさらに好ましくは１～３である。

[0040] その他のエチレン性不飽和モノマー（ｅ５） としては、Ｃ２～２４のエチレン性不飽和モノマーが好ましく、（メタ）アクリル酸等のビニル基含有カルボン酸；エチレン及びプロピレン等の脂肪族炭化水素モノマー；パーフルオロオクチルエチルメタクリレート及びパーフルオロオクチルエチルアクリレート等のフッ素含有ビニルモノマー；ジアミノエチルメタクリレート及びモルホリノエチルメタクリレート等の窒素含有ビニルモノマー；ビニル変性シリコーン；ノルボルネン、シクロペンタジエン及びノルボルナジエン等の環状オレフィン及び環状ジエン；等が挙げられる。

[0041] 多官能モノマー（ｅ６）としては、Ｃ８～４０の多官能モノマーが好ましく、ジビニルベンゼン、エチレンジ（メタ）アクリレート、ポリアルキレンオキサイドグリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル及びトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0042] （ｅ１）～（ｅ６）のうち、ポリマーポリオールの粘度及びポリウレタンの物性の観点から、（ｅ３）、（ｅ４）及び（ｅ６）が好ましく、さらに好ましくは（ｅ４）及び（ｅ６）、特に好ましくは末端不飽和アルコールのＰＯ及び／又はＥＯ付加物並びに２官能モノマー、最も好ましくはアリルアルコールのＰＯ付加物及びジビニルベンゼンである。

[0043] 本発明のポリマーポリオール（Ａ）は、エチレン性不飽和化合物（Ｅ）を構成単位とする重合体微粒子（ＪＲ）がポリオール（ＰＬ）中に含有されて

なるポリマーポリオールであり、重合体微粒子（ＪＲ）の体積平均粒子径（Ｒ）が０．１～１．５μｍであることを特徴とする。

ポリマーポリオールの粘度及びポリウレタン物性の観点から、０．２５～１．２μｍが好ましく、さらに好ましくは０．３～１．１μｍ、特に好ましくは０．４～０．９μｍである。０．１μｍ未満では、ポリマーポリオールの粘度が大きくなり、１．５μｍを超えるとポリウレタンフォームの吐出ヘッド内での詰まりが発生しやすくなり、また、ポリウレタンの物性（特に、硬さ）が低下する。

なお、体積平均粒子径は、後述する方法により測定される。

[0044] 重合体微粒子（ＪＲ）の形状は特に限定なく、球状、回転楕円体状及び平板状等いずれの形状でもよいが、ポリウレタンの機械物性の観点から、球状が好ましい。

[0045] ポリマーポリオール（Ａ）中の重合体微粒子（ＪＲ）含有量（重量%）は、ポリウレタンの機械物性及びポリマーポリオール中の（ＪＲ）の凝集防止の観点から、３０～７５が好ましく、さらに好ましくは３２～６０、特に好ましくは３５～５７、最も好ましくは３８～５５である。（ＪＲ）含有量は、下記の方法で測定される。

[0046] ＜重合体粒子（ＪＲ）の含有量＞

ＳＵＳ製遠心分離用５０ｍｌ遠沈管に、ポリマーポリオール約５ｇを精秤し、ポリマーポリオール重量（Ｗ１）とする。メタノール１５ｇを加えて希釈する。冷却遠心分離機［型番：ＧＲＸ－２２０、トミー精工（株）製］を用いて、１８，０００ｒｐｍ×６０分間、２０℃にて遠心分離する。上澄み液をガラス製ピペットを用いて除去する。残留沈降物にメタノール１５ｇを加えて希釈し、上記と同様に遠心分離して上澄み液を除去する操作を、さらに３回繰り返す。遠沈管内の残留沈降物を、２，６６６～３，９９９Ｐａ（２０～３０ｔｏｒｒ）で６０℃×６０分間減圧乾燥し、乾燥した沈降物を重量測定し、該重量を（Ｗ２）とする。次式で算出した値を、重合体粒子含有量（重量%）とする。

重合体粒子含有量（重量%）＝（Ｗ２）×１００／（Ｗ１）

[0047] ポリマーポリオール（Ａ）中のポリオール（ＰＬ）の含有量（重量%）は、重合体微粒子（ＪＲ）の凝集防止及び得られるポリウレタンの機械物性の観点から、２５～７０が好ましく、さらに好ましくは４０～６８、特に好ましくは４３～６５、最も好ましくは４５～６２である。

[0048] 本発明において、重合体微粒子（ＪＲ）の粒子径の算術標準偏差は、ポリマーポリオールの製造のし易さ並びにポリウレタンの機械物性及びポリウレタン製造装置の目詰まり低減の観点から、０．６以下が好ましく、さらに好ましくは０．１～０．６、特に好ましくは０．１５～０．６、最も好ましくは０．２０～０．５８である。

[0049] 上記体積基準による算術標準偏差とは、Ｍｉｅ散乱理論（Ｌｉｇｈｔ Ｓｃａｔｔｅｒｉｎｇ ｂｙ Ｓｍａｌｌ Ｐａｒｔｉｃｌｅｓ，Ｄｏｖｅｒ Ｐｕｂｌ．，１９８１）により体積基準の粒度分布から、下記の式で算出された算術標準偏差を指す。なお、測定及び算出における体積基準の粒度分布は、０．０４０～２６２μｍの範囲を６５分割（０．０４０～０．０４４μｍ、０．０４４～０．０５０μｍ、０．０５１～０．０５７μｍ、０．０５８～０．０６６μｍ、０．０６７～０．０７５μｍ、０．０７６～０．０８６μｍ、０．０８７～０．０９９μｍ、０．１００～０．１１４μｍ、０．１１５～０．１３０μｍ、０．１３１～０．１４９μｍ、０．１５０～０．１７１μｍ、０．１７２～０．１９６μｍ、０．１９７～０．２２５μｍ、０．２２６～０．２５８μｍ、０．２５９～０．２９５μｍ、０．２９６～０．３３８μｍ、０．３３９～０．３８８μｍ、０．３８９～０．４４９μｍ、０．４５０～０．５０９μｍ、０．５１０～０．５８３μｍ、０．５８４～０．６６８μｍ、０．６６９～０．７６５μｍ、０．７６６～０．８７６μｍ、０．８７７～１．００４μｍ、１．００５～１．１５０μｍ、１．１５１～１．３１７μｍ、１．３１８～１．５０９μｍ、１，５１０～１．７２８μｍ、１．７２９～１．９８０μｍ、１．９８１～２．２６８μｍ、２．２６９～２．５９８μｍ、２．５９９～２．９７５μｍ、２．９７

６～３．４０８μｍ、３．４０９～３．９０４μｍ、３．９０５～４．４７１μｍ、４．４７２～５．１２１μｍ、５．１２２～５．８６６μｍ、５．８６７～６．７１９μｍ、６．７２０～７．６９６μｍ、７．６９７～８．８１５μｍ、８．８１６～１０．０９６μｍ、１０．０９７～１１．５６４μｍ、１１．５６５～１３．２４５μｍ、１３．２４６～１５．１７１μｍ、１５．１７２～１７．３７６μｍ、１７．３７７～１９．９０３μｍ、１９．９０４～２２．７９６μｍ、２２．７９７～２６．１１０μｍ、２６．１１１～２９．９０６μｍ、２９．９０７～３４．２５４μｍ、３４．２５５～３９．２３３μｍ、３９．２３４～４４．９３７μｍ、４４．９３８～５１．４７０μｍ、５１．４７１～５８．９５２μｍ、５８．９５３～６７．５２２μｍ、６７．５２３～７７．３３８μｍ、７７．３３９～８８．５８２μｍ、８８．５８３～１０１．４５９μｍ、１０１．４６０～１１６．２０９μｍ、１１６．２１０～１３３．１０２μｍ、１３３．１０３～１５２．４５２μｍ、１５２．４５３～１７４．６１５μｍ、１７４．６１６～１９９．９９９μｍ、２００．０００～２２９．０７４μｍ、２２９．０７５～２６２．３７５μｍの６５分割。なお、例えば「０．０４０～０．０４４μｍ」の記載は、「０．０４０μｍより大きく、０．０４４μｍ以下」であることを示す。）して求める。

[0050] 算術標準偏差

＝［Σ｛（Ｘ（Ｊ）－体積平均粒子径（μｍ）｝^{2}×ｑ（Ｊ）／１００］$^{1/2}$

体積平均粒子径（μｍ）＝Σ｛ｑ（Ｊ）×Ｘ（Ｊ）｝／Σ｛ｑ（Ｊ）｝

式中、Ｊは粒子径範囲の分割番号（１～６５）、すなわち、上記６５分割した粒子径範囲の値の小さいものから順に連番を付した粒子径範囲の番号であり、Ｘ（Ｊ）は、該分割番号Ｊ番目の粒子径範囲の中心値であり、ｑ（Ｊ）は、該分割番号Ｊ番目の粒子径範囲の粒子の頻度（体積%）である。

[0051] ポリマーポリオール（Ａ）中の粗大粒子含有量（重量%）は、ポリウレタンの製造装置での目詰まり低減の観点から、ポリマーポリオール（Ａ）の重

量を基準として、０～３０×１０$^{-4}$、好ましくは０～２０×１０$^{-4}$、さらに好ましくは０～１０×１０$^{-4}$、特に好ましくは０～３×１０$^{-4}$である。

ここで、粗大粒子とは０．１０ｍｍ以上の粒子径を有する重合体微粒子をいう。

[0052] ポリマーポリオール（Ａ）中の、可溶性ポリマー含有量（重量%）と重合体微粒子含有量（重量%）との比（可溶性ポリマー含有量／重合体微粒子含有量）は、重合体微粒子（ＪＲ）の体積平均粒子径を小さくすること、得られるポリウレタンの機械物性及びポリマーポリオールの粘度の観点から、１／１０以下が好ましく、さらに好ましくは１／１２以下、とくに好ましくは１／１５以下、最も好ましくは１／２０以下である。なお、可溶性ポリマーとはエチレン性不飽和化合物（Ｅ）を重合させたポリマーでポリオール（ＰＬ）中に溶解するポリマーであり、その含有量は、下記の方法で測定される。

[0053] ＜可溶性ポリマー含有量（重量%）測定方法＞

（メタノール沈殿粒子含有量の測定）

遠心分離用５０ｍｌ遠沈管に、ポリマーポリオール約５ｇを精秤し、ポリマーポリオール重量（Ｗ３）とする。メタノール５０ｇを加えて混合する。冷却遠心分離機［型番：Ｈ－９Ｒ、コクサン（株）製］を用いて、１８，０００ｒｐｍ×６０分間、２０℃にて遠心分離する。上澄み液をガラス製ピペットを用いて除去する。残留沈降物にメタノール５０ｇを加えて混合し、上記と同様に遠心分離して上澄み液を除去する操作を、さらに３回繰り返す。遠沈管内の残留沈降物を、２，６６６～３，９９９Ｐａ（２０～３０ｔｏｒｒ）で６０℃×６０分間減圧乾燥し、乾燥した沈降物を重量測定し、該重量を（Ｗ４）とする。次式で算出した値を、メタノール沈殿粒子含有量（重量%）とする。

メタノール沈殿粒子含有量（重量%）＝（Ｗ４）×１００／（Ｗ３）

[0054] （キシレン沈殿粒子含有量の測定）

上記沈殿粒子含有量の測定において、メタノールの代わりにキシレンを用

い、その他は同様にしてキシレン沈殿粒子含有量（重量%）を算出する。

[0055] （可溶性ポリマー含有量の算出）

次式で算出した値を、可溶性ポリマー含有量（重量%）とする。

可溶性ポリマー含有量（重量%）＝メタノール沈殿粒子含有量（重量%）—キシレン沈殿粒子含有量（重量%）

[0056] 可溶性ポリマー含有量（重量%）と重合体含有量（重量%）との比を前記範囲に調整するには、後述のポリマーポリオール製造方法として好ましいものを採用することで達成できる。

[0057] ポリマーポリオール（Ａ）の粘度（ｍＰａ・ｓ）は、成形性の観点から、１，２５０～１２，０００が好ましく、さらに好ましくは１，５００～１０，０００、最も好ましくは２，５００～８，０００である。

[0058] ポリマーポリオール（Ａ）は、ポリウレタンの成形性の観点から、ポリマーポリオール中の重合体粒子（ＪＲ）含有量ｖ（重量%）とポリマーポリオールの粘度ｗ（ｍＰａ・ｓ）が下記式（４）及び（５）を満たすことが好ましく、さらに好ましくは式（４）及び（６）を満たすことである。

$$w \geqq 250v - 5000 \quad (4)$$

$$w \leqq 450v - 8400 \quad (5)$$

$$w \leqq 450v - 8600 \quad (6)$$

なお、ポリマーポリオールの粘度は、ブルックフィールド型粘度計を用いて、２５℃でＪＩＳ　Ｋ１５５７－５：２００７記載の方法により測定される。

[0059] 上記の、粘度と含有量の関係を満たすようするためには使用する（ＰＬ）の水酸基当量が、５００～１，８００であることが好ましく、さらに好ましくは８００～１，６００、特に好ましくは１，０００～１，５００である。

[0060] 本発明のポリマーポリオール（Ａ）は、ポリオール（ＰＬ）中でエチレン性不飽和化合物（Ｅ）を重合させ重合体微粒子（ＪＲ）を生成させる方法により得られる。

[0061] 重合方法としては、ラジカル重合、配位アニオン重合、メタセシス重合及

びディールス・アルダー重合等が挙げられるが、工業的な観点からラジカル重合が好ましい。

[0062] ラジカル重合は、例えば分散剤（Ｂ）を含むポリオール（ＰＬ）中で、エチレン性不飽和化合物（Ｅ）をラジカル重合開始剤（Ｋ）の存在下に重合させる方法（米国特許第３３８３３５１号に記載の方法）等が使用できる。

[0063] ラジカル重合開始剤（Ｋ）としては、アゾ化合物及び過酸化物等｛特開２００５－１６２７９１号公報、特開２００４－００２８００号公報（対応米国特許出願：ＵＳ２００５／２４５７２４ Ａ１）に記載のもの｝が使用できる。また、（Ｋ）の１０時間半減期温度は、（Ｅ）の重合率及び重合時間とポリマーポリオールの生産性の観点から、３０～150℃が好ましく、さらに好ましくは４０～１４０℃、特に好ましくは５０～１３０℃である。

[0064] （Ｋ）の使用量（重量%）は、（Ｅ）の重合度及び得られるポリウレタンの機械物性の観点から（Ｅ）の合計重量に基づいて、０．０５～２０が好ましく、さらに好ましくは０．１～５、特に好ましくは０．２～２である。

[0065] 分散剤（Ｂ）としては、Ｍｎが１，０００以上（好ましくは１，０００～１０，０００）のもの、例えばポリマーポリオールの製造で使用されている公知の分散剤｛特開２００５－１６２７９１号公報、特開２００４－００２８００号公報（対応米国特許出願：ＵＳ２００５／２４５７２４ Ａ１）に記載のもの｝等を使用することができ、（Ｂ）には、Ｓｔ又はＡＣＮと共重合し得るエチレン性不飽和基を有する反応性分散剤及びＳｔ又はＡＣＮとは共重合しない非反応性分散剤が挙げられる。

なお本発明において、エチレン性不飽和基を含有する反応性分散剤はＭｎ１，０００以上であり、Ｍｎが１，０００未満のエチレン性不飽和化合物（Ｅ）とは区別される。

[0066] 分散剤（Ｂ）の具体例としては以下のものが挙げられる。

〔１〕ポリオール（ＰＬ）の水酸基の少なくとも一部をメチレンジハライド等のアルキレンジハライドと反応させて高分子量化した変性ポリオール（特開平０７－１９６７４９号公報に記載のもの）；

〔２〕〔１〕の変性ポリオールに、さらにエチレン性不飽和基含有化合物を反応させてなるエチレン性不飽和基含有変性ポリオール｛特開平０８－３３３５０８号公報、特開２００４－００２８００号公報（対応米国特許出願：ＵＳ２００５／２４５７２４　Ａ１）に記載のもの｝；

〔３〕ポリオール（ＰＬ）との溶解度パラメーターの差が１以下の（ＰＬ）親和性セグメント２個以上を側鎖とし、エチレン性不飽和化合物の重合体との溶解度パラメーターの差が２以下の重合体微粒子（ＪＲ）親和性セグメントを主鎖とするグラフト型重合体（特開平０５－０５９１３４号公報に記載のもの；

〔４〕その少なくとも一部がポリオール（ＰＬ）に可溶性である重量平均分子量（以下Ｍｗと略記）［測定はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）法による。］が１，０００～３０，０００のビニル系オリゴマー及びこのオリゴマーと〔１〕の変性ポリオールを反応させてなるエチレン性不飽和基含有変性ポリオールを併用する分散剤（特開平０９－７７９６８号公報に記載のもの）；

〔５〕ポリオール（ＰＬ）と、少なくとも１個のエチレン性不飽和基を有する単官能活性水素含有化合物がポリイソシアネートを介して結合されてなる含窒素結合含有不飽和ポリオールからなる分散剤（特開２００２－３０８９２０号公報（対応米国特許第６７５６４１４号）に記載のもの）；

これらの中で重合体微粒子（ＪＲ）の粒子径の観点から、〔２〕、〔４〕及び〔５〕が好ましく、特に好ましくは、〔５〕である。

[0067] 分散剤（Ｂ）の使用量（重量%）は、重合体微粒子（ＪＲ）の粒子径及びポリマーポリオールの粘度の観点から、ポリオール（ＰＬ）の重量に基づいて、２～２０が好ましく、さらに好ましくは５～１５である。

[0068] ラジカル重合において、必要により希釈溶媒（ｃ）を使用してもよい。（ｃ）としては、Ｃ６～１０の芳香族炭化水素（トルエン及びキシレン等）；Ｃ５～１５の飽和脂肪族炭化水素（ヘキサン、ヘプタン及びノルマルデカン等）；Ｃ５～３０の不飽和脂肪族炭化水素（オクテン、ノネン及びデセン等

）；及びその他公知の溶剤（例えば特開２００５－１６２７９１号公報に記載のもの）が挙げられる。（ｃ）のうちポリマーポリオールの粘度の観点から、芳香族炭化水素が好ましい。

（ｃ）の使用量（重量%）は、ポリマーポリオールの粘度及びポリウレタンの機械物性の観点から、エチレン性不飽和化合物（Ｅ）の合計重量に基づいて、０．１～５０が好ましく、さらに好ましくは１～４０である。（ｃ）は重合反応終了後にポリマーポリオール中に残存してもよいが、ポリウレタンの機械物性の観点から重合反応後に減圧ストリッピング等により除去するのが望ましい。

[0069] ラジカル重合において、必要により連鎖移動剤（ｇ）を使用してもよい。（ｇ）としてはＣ１～２０の脂肪族チオール（ｎ－ドデカンチオール及びメルカプトエタノール等）等の連鎖移動剤｛特開２００５－１６２７９１号公報、特開２００４－００２８００号公報（対応米国特許出願：ＵＳ２００５／２４５７２４　Ａ１）に記載のもの｝が挙げられる。

（ｇ）の使用量（重量%）は、ポリマーポリオールの粘度及び得られるポリウレタンの機械物性の観点から、エチレン性不飽和化合物（Ｅ）の合計重量に基づいて、好ましくは０．０１～２、さらに好ましくは０．１～１である。

[0070] 重合温度は、生産性及びポリオールの分解防止の観点から、１００～２００℃、さらに好ましくは１１０～１８０℃、特に好ましくは１２０～１６０℃である。

[0071] 本発明のポリマーポリオールを得る製造方法として、バッチ式重合法及び連続式重合法が好ましく、さらに好ましくは下記に述べる多段連続式重合法が挙げられる。

バッチ式重合法及び連続式重合法は、ポリマーポリオールを製造するための公知｛特開２００５－１６２７９１号公報、特開平８－３３３５０８号公報、特開２００４－００２８００号公報（対応米国特許出願：ＵＳ２００５／２４５７２４　Ａ１）に記載のもの｝の方法が使用できる。

[0072] 多段連続式重合法とは、ポリオール（ＰＬ）、エチレン性不飽和化合物（Ｅ）、ラジカル重合開始剤（Ｋ）、及び分散剤（Ｂ）を含むモノマー含有混合液（Ｍ１）を連続式重合方法にて重合させてポリマーポリオールを得る第１工程と、次いでポリオール（ＰＬ）、エチレン性不飽和化合物（Ｅ）、ラジカル重合開始剤（Ｋ）、分散剤（Ｂ）及び第１工程で得られたポリマーポリオールを含むモノマー含有混合液（Ｍ２）を連続式重合方法にて重合させる第２工程を含んでなるポリマーポリオールを製造する方法である。

[0073] 多段連続式重合法において、連続式重合方法とは、連続的にモノマー含有混合液を反応槽へ供給し、連続的にポリマーポリオールを得る方法であり、重合は半回分式重合方法で行っても、連続流通式の配管中で行っても良い。

[0074] 多段連続式重合法において、第１工程で、ポリオール（ＰＬ）、エチレン性不飽和化合物（Ｅ）、ラジカル重合開始剤（Ｋ）及び分散剤（Ｂ）からなるモノマー含有混合液（Ｍ１）を重合させてポリマーポリオールを得る。次いで第２工程で、ポリオール（ＰＬ）、エチレン性不飽和化合物（Ｅ）、ラジカル重合開始剤（Ｋ）、分散剤（Ｂ）及び第１工程で得られたポリマーポリオールを含むモノマー含有混合液（Ｍ２）を重合させ、ポリマーポリオールを得、それを必要により脱モノマー・脱溶剤処理してポリマーポリオールを得る。

[0075] 第２工程において、第１工程で得られたポリマーポリオールに、ポリオール（ＰＬ）、エチレン性不飽和化合物（Ｅ）、ラジカル重合開始剤（Ｋ）、及び分散剤（Ｂ）を添加したモノマー含有混合液（Ｍ２）を得て、それを重合させることにより、粒子径が小さくかつ粒度分布の狭いポリマーポリオールを得ることができる。ただし、第１工程で得られたポリマーポリオール中には（ＰＬ）及び一部の（Ｂ）が含まれているため、（ＰＬ）や（Ｂ）は必ずしも添加する必要はない。

また、第１及び第２工程に用いる（ＰＬ）、（Ｅ）、（Ｋ）、及び（Ｂ）の組成は、同一であっても異なっていてもよいが、同一又は実質的に同一の組成であることが好ましい。

[0076] 第１工程の重合開始前のモノマー含有混合液（Ｍ１）中のエチレン性不飽和化合物（Ｅ）の含有量は、生産性及びポリマーポリオール中の重合体微粒子の体積平均粒子径を小さくする観点から、（Ｍ１）の重量を基準として、１０～２５重量%が好ましく、さらに好ましくは１２～２４重量%である。

[0077] 第２工程の重合開始前のモノマー含有混合液（Ｍ２）中のエチレン性不飽和化合物（Ｅ）の含有量は、生産性及びポリマーポリオール中の重合体微粒子の体積平均粒子径を小さくする観点から、２６～４２重量%が好ましく、さらに好ましくは２８～４１重量%である。

[0078] 多段連続式重合法において、ポリマーポリオール中の重合体微粒子の体積平均粒子径（Ｒ）を小さくする観点から、第１工程を微粒子（Ｐ１）の存在下で行うことが好ましい。（Ｐ１）としては、無機あるいは有機の粒子状物質であれば特に限定されず、目的に応じて単独で用いても２種以上を使用してもよい。

微粒子（Ｐ１）は、ポリマーポリオールの粘度及びポリウレタンの物性（切断伸度等）の観点から、エチレン性不飽和化合物（Ｅ）を重合させてなる重合体からなる微粒子であることが好ましい。

[0079] 微粒子（Ｐ１）の体積平均粒子径は、ポリマーポリオールの粘度及びポリウレタンの物性（切断伸度等）の観点から、０．０１μｍ～１．０μｍが好ましく、さらに好ましくは０．０５～０．７μｍ、次にさらに好ましくは０．１～０．５μｍである。

なお、（Ｐ１）の体積平均粒子径は、レーザー回折／散乱光式粒度分布測定装置（例えば　ＬＡ－７５０：堀場製作所製）で測定できる。

[0080] 微粒子（Ｐ１）は、あらかじめポリオール（ＰＬ）に分散されていることが好ましい。

微粒子（Ｐ１）をポリオール（ＰＬ）に分散させる場合には、バッチ式乳化機、連続式乳化機、膜乳化機、振動式乳化機、超音波乳化機等の公知の分散装置を用いることができる。

微粒子（Ｐ１）をポリオール（ＰＬ）に分散させる場合には、公知（特開

２００３－１２７０６号公報等）の乳化剤や前述の分散剤（Ｂ）を使用することもできる。

[0081] 微粒子（Ｐ１）をあらかじめポリオール（ＰＬ）に分散する場合、ポリウレタンの物性及びポリマーの粒子径の観点から、（Ｐ１）及び（ＰＬ）の重量を基準として、微粒子含有量（重量%）が７～３０が好ましく、さらに好ましくは１０～２５、特に好ましくは１２～２０である。

分散時の温度としては、通常、０～１５０℃(加圧下)、好ましくは５～９８℃である。

[0082] また、（Ｐ１）があらかじめ（ＰＬ）に分散されているものは、ポリオール（ＰＬ）中で、ラジカル重合開始剤（Ｋ）及び必要により分散剤（Ｂ）の存在下で、エチレン性不飽和化合物（Ｅ）を重合させることによっても得ることができ、ポリマーポリオールの貯蔵安定性の観点から、このものが好ましい。さらに、製造したポリウレタンのスコーチ防止の観点から、エチレン性不飽和化合物（Ｅ）はアクリロニトリル及び／又はスチレンを用いることが好ましい。

[0083] 重合により得られたポリマーポリオールを必要により、脱モノマー・脱溶剤処理を行ってもよい。脱モノマー・脱溶剤処理としては、公知（特開２００４－００２８００号公報等）の方法が適用でき、ポリウレタンの白色度の観点から、減圧下で残存エチレン性不飽和化合物及び／又は希釈溶媒（ｃ）を除去する方法、又は水を連続的に添加しながら減圧下で蒸留する方法（特公昭６２－３６０５２号公報等）が好ましい。

[0084] 本発明のポリマーポリオール（Ａ）には、必要により溶剤及び難燃剤を添加してもよい。溶剤としては、前述した希釈溶媒（ｃ）と同様の溶剤が使用でき、ポリマーポリオールの粘度等の観点から、不飽和脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素が好ましい。

難燃剤としては、種々の難燃剤（特開２００５－１６２７９１号公報に記載のものや、リン酸エステル、ハロゲン化リン酸エステル、メラミン、ホスファゼン等）が使用できる。ポリマーポリオールの粘度の観点から、低粘度

（１００ｍＰａ・ｓ以下／２５℃）の難燃剤が好ましく、さらに好ましいのはハロゲン化リン酸エステルの内、トリス（クロロエチル）ホスフェート及びトリス（クロロプロピル）ホスフェートである。

ポリマーポリオール（Ａ）中の溶剤及び難燃剤の含有量（重量%）は、ポリマーポリオールの粘度、ポリウレタンの難燃性、及び得られるポリウレタンの機械物性の観点から、重合体微粒子（ＪＲ）及びポリオール（ＰＬ）の合計重量に基づいて、各々１０以下が好ましく、さらに好ましくは０．０１～５、特に好ましくは０．０５～３である。

[0085] 本発明のポリマーポリオール（Ａ）は、ポリウレタンエラストマー、ポリウレタンフォーム等のポリウレタンの製造に使用するポリオールとして使用できる。すなわち、（Ａ）又は（Ａ）を含むポリオール成分（Ｐｏ）及びポリイソシアネートを含むイソシアネート成分（Ｉｓ）［以下において（Ｐｏ）と（Ｉｓ）からなる組成物をポリウレタン形成性組成物と称することがある。］を、公知の方法｛特開２００４－２６３１９２号公報（対応米国特許出願：ＵＳ２００３／４２１７　Ａ１）等に記載の方法｝等で反応させてポリウレタンを得ることができる。

[0086] ポリウレタンを製造するのに用いられるポリオール成分（Ｐｏ）としては、本発明のポリマーポリオール（Ａ）以外に、ポリウレタンを製造する際の原料として、本発明の効果を阻害しない範囲で必要によりポリオール及び（Ａ）以外の公知のポリマーポリオールを使用してもよい。

ポリオールとしては、前述したポリオール（ＰＬ）等が使用でき、公知のポリマーポリオールとしては、特開２００５－１６２７９１号公報、特開２００４－２６３１９２号公報（対応米国特許出願：ＵＳ２００３／４２１７Ａ１）等記載のポリマーポリオールが使用できる。

[0087] ポリオール成分（Ｐｏ）中のポリマーポリオール（Ａ）の使用量（重量%）は、得られるポリウレタンの機械物性及びポリオール成分の粘度の観点から、１０～１００が好ましく、さらに好ましくは１５～９０、特に好ましくは２０～８０、最も好ましくは２５～７０である。

[0088] イソシアネート成分（Ｉｓ）としては、従来からポリウレタンの製造に使用されている公知のポリイソシアネート｛特開２００５－１６２７９１号公報、特開２００４－２６３１９２号公報（対応米国特許出願：ＵＳ２００３／４２１７　Ａ１）に記載のもの｝が使用できる。

これらのうちでポリウレタンの機械物性の観点から、２，４－及び２，６－トリレンジイソシアネート（ＴＤＩ）、粗製ＴＤＩ（ＴＤＩを精製した際の残留物）；４，４’－及び２，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）、粗製ＭＤＩ（ＭＤＩを精製した際の残留物）が好ましい。

[0089] ポリウレタンの製造におけるＮＣＯ指数［ＮＣＯ基と活性水素原子との当量比（ＮＣＯ基／活性水素原子）×１００］は、ポリウレタンの機械物性の観点から適宜調整することができるが、８０～１４０が好ましく、さらに好ましくは８５～１２０、特に好ましくは９５～１１５である。

[0090] ポリウレタンの製造に際しては反応を促進させるため、ウレタン化反応に使用される種々の触媒｛特開２００５－１６２７９１号公報、特開２００４－２６３１９２号公報（対応米国特許出願：ＵＳ２００３／４２１７　Ａ１）に記載のもの｝を使用することができる。触媒の使用量（重量%）は、ポリウレタン形成性組成物の全重量に基づいて１０以下が好ましく、さらに好ましくは０．００１～５である。

[0091] ポリウレタンフォームの製造に際し、発泡剤を使用できる。例えば、水、ＨＦＣ（ハイドロフルオロカーボン）、ＨＣＦＣ（ハイドロクロロフルオロカーボン）、メチレンクロライド及び特開２００６－１５２１８８号公報、特開２００４－２６３１９２号公報（対応米国特許出願：ＵＳ２００３／４２１７　Ａ１）に記載のものが挙げられる。

発泡剤の使用量（重量%）はポリウレタンフォームの所望の密度により変えることができ、特に限定はされないが、ポリウレタン形成性組成物の全重量に基づいて、２０以下が好ましい。

ポリウレタンフォームを製造に際し、整泡剤を使用できる。整泡剤としては特開２００５－１６２７９１号公報、特開２００４－２６３１９２号公報

（対応米国特許出願：ＵＳ２００３／４２１７　Ａ１）等に記載のものが挙げられ、ポリウレタンフォーム中のセル径の均一性の観点から、シリコーン界面活性剤（例えばポリシロキサンーポリオキシアルキレン共重合体）が好ましい。

整泡剤の使用量（重量%）は、ポリウレタン形成性組成物の全重量に基づいて、５以下が好ましく、さらに好ましくは０．０１～２である。

[0092] ポリウレタンの製造において、必要により難燃剤を使用できる。例えば、メラミン、リン酸エステル、ハロゲン化リン酸エステル、ホスファゼン及び特開２００５－１６２７９１号公報、特開２００４－２６３１９２号公報（対応米国特許出願：ＵＳ２００３／４２１７　Ａ１）等に記載のものが挙げられる。

難燃剤の使用量（重量%）は、ポリウレタン形成性組成物の全重量に基づいて、３０以下が好ましく、さらに好ましくは０．０１～１０である。

[0093] ポリウレタンの製造において、必要により反応遅延剤、着色剤、内部離型剤、老化防止剤、抗酸化剤、可塑剤、殺菌剤及び充填剤（カーボンブラックを含む）からなる群から選ばれる少なくとも１種の添加剤を使用できる。

[0094] ポリウレタンの製造は、例えば、特開２００５－１６２７９１号公報、特開２００４－２６３１９２号公報（対応米国特許出願：ＵＳ２００３／４２１７　Ａ１）に記載の方法で行うことができ、ワンショット法、セミプレポリマー法及びプレポリマー法等が挙げられる。

ポリウレタンの製造には従来から用いられている製造装置（低圧あるいは高圧の機械装置等）を使用できる。無溶媒の場合は、ニーダーやエクストルーダー等の装置を使用でき、また、非発泡又は発泡ポリウレタンを製造する際には、閉鎖モールド又は開放モールドを使用できる。

本発明のポリマーポリオール（Ａ）を使用した場合、ポリウレタンの製造に用いる製造装置の小さい開口部の目詰まりが低減し、メンテナンスが容易になり生産性が向上できる。特に、ポリウレタンフォームの発泡機では、吐出ヘッドの目詰まりが極めて低減し生産性の向上が顕著である。

実施例

[0095] 以下に本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、以下において、%、部及び比は、特に断りのない限り、それぞれ、重量%、重量部及び重量比を示す。

[0096] 実施例及び比較例に使用した原料の組成、記号等は次のとおりである。

（１）ポリオール

ポリオール（ＰＬ１－１）：グリセリンにＰＯ－ＥＯ－ＰＯの順にブロック付加させた、水酸基価＝５６、内部ＥＯ単位含量＝９%のポリオール。末端１級化率＝２モル%。〔商品名「サンニックス（登録商標）ＧＰ－３０３０」、三洋化成工業（株）製〕

ポリオール（ＰＬ１－２）：ペンタエリスリトールにＰＯ－ＥＯの順にブロック付加させた、水酸基価＝３２、末端ＥＯ単位含量＝１４%のポリオール。末端１級化率＝７４モル%。〔商品名「ポリオール５０」、三洋化成工業（株）製〕

ポリオール（ＰＬ１－３）：ペンタエリスリトールにＰＯ－ＥＯの順にブロック付加させた、水酸基価＝３７、末端ＥＯ単位含量＝１７．５%のポリオール。末端１級化率＝８０モル%。

ポリオール（ＰＬ１－４）：ビスフェノールＡにＰＯを付加させた、水酸基価＝２１６、末端ＰＯ単位含量＝５６%のポリオール。末端１級化率＝１モル%。

ポリオール（ＰＬ１－５）：グリセリンにＰＯ－ＥＯの順にブロック付加させた、水酸基価＝５６、末端ＥＯ単位含量＝２０%のポリオール。末端１級化率＝７４モル%。〔商品名「サンニックス（登録商標）ＧＬ－３０００」、三洋化成工業（株）製〕

（２）ラジカル重合開始剤

Ｋ－１：１，１’－アゾビス（２－メチルブチロニトリル）〔商品名「Ｖ－５９」、和光純薬工業（株）製〕

（３）分散剤

Ｂ－１　：ポリオール（ＰＬ１－２）０．１４モルと２－ヒドロキシメタクリレート０．０７モルをＴＤＩ０．１６モルでジョイントして得られる水酸基価＝２０、不飽和基数／含窒素基数＝０．２２の反応性分散剤〔特開２００２－３０８９２０号公報参照〕

Ｂ－２　：ＡＣＮとＳｔとの重量比がＡＣＮ：Ｓｔ＝７０：３０であるＭｗが６００，０００のＡＣＮ－Ｓｔ共重合オリゴマー型非反応性分散剤｛このオリゴマー型分散剤を含有量が１０％となるようにポリオール（ＰＬ１－２）に混合して使用した。この混合物の水酸基価＝２９．０｝

（４）ポリイソシアネート

ＴＤＩ－８０：商品名「コロネートＴ－８０」〔日本ポリウレタン工業（株）製〕

ＣＥ－７２９：商品名「ＣＥ－７２９」〔日本ポリウレタン工業（株）製〕

（５）触媒

触媒Ａ：商品名「ＤＡＢＣＯ」（トリエチレンジアミン）〔日本乳化剤（株）製〕

触媒Ｂ：商品名「ネオスタンＵ－２８」（オクチル酸第１スズ）〔日東化成（株）製〕

触媒Ｃ：商品名「ＴＥＤＡＬ－３３」（トリエチレンジアミン／ジプロピレングリコール＝３３／６７重量%溶液）〔東ソー（株）製〕

触媒Ｄ：商品名「ＴＯＹＯＣＡＴ　ＥＴ」（ビス－２－ジメチルアミノエチルエーテル
／ジプロピレングリコール＝３３／６７重量%溶液）〔東ソー（株）製〕

（６）整泡剤

商品名「ＳＲＸ－２８０Ａ」（ポリエーテルシロキサン重合体）〔東レダウコーニングシリコーン（株）製〕

商品名「ＳＺ－１３１１」（ポリエーテルシロキサン重合体）〔日本ユニカー(株)製〕

商品名「Ｌ－５３０９」（ポリエーテルシロキサン重合体）〔日本ユニカー(株)製〕

[0097] 実施例における測定、評価方法は次のとおりである。

＜体積平均粒子径＞

５０ｍｌのガラス製ビーカーにメタノール３０ｍｌを入れ、ポリマーポリオールを２ｍｇ投入し、長径２ｃｍ、短径０．５ｃｍのスターラーピースを用いてマグネチックスターラーで４００ｒｐｍ×３分間撹拌、混合して均一液とする。混合後、５分間以内に測定セルに投入し、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置［型番：ＬＡ－７５０、（株）堀場製作所製］を用いて体積基準による体積平均粒子径を測定する。

[0098] ＜粗大粒子含有量＞

ポリマーポリオール約３００ｇを１Ｌのビーカーに精秤しポリマーポリオール重量（Ｗ５）とする。これに、あらかじめ目開き０．１０ｍｍの工業用織金網（ＪＩＳ Ｇ３５５６、以下同じ。）で濾過し異物を除去しておいたメタノール３００ｇを加え均一液とする。均一液を目開き０．１０ｍｍの工業用織金網にて濾過し、金網上に残留した粗大粒子を、予め異物を除去しておいたメタノール３００ｇで洗浄する。洗浄した粗大粒子を循風乾燥機内で７０℃×３０分間乾燥した後、乾燥した粗大粒子の重量を測定し、これを粗大粒子重量（Ｗ６）とする（小数点以下４桁までの精度で秤量。単位ｇ）。次式で算出した値を、ポリマーポリオール中の粗大粒子含有量（０．１０ｍｍ以上の粒子径を有する重合体微粒子の含有量）とする。

粗大粒子含有量（重量%）＝（Ｗ６）×１００／（Ｗ５）

[0099] ＜ろ過性＞

ポリマーポリオール３００ｇを７０℃に加温する。ろ過面の大きさに裁断した目開き０．０４５ｍｍの工業用織金網（ＪＩＳ Ｇ３５５６）をろ過面の直径が９６ｍｍのブフナー漏斗にアルミニウム接着テープで固定する。ブフナー漏斗をろ過鐘の上部口に固定し、真空ポンプと直結する。温調したポリマーポリオールを３０秒以内にブフナー漏斗の金網面上にあけ、ポリマー

ポリオールを金網上にあけてから、６０秒以内に真空ポンプ〔型番ＴＳＷ－３００、佐藤真空（株）製〕を作動させる。真空ポンプを作動させた時点から計時を開始し、一部金網面が見えるまでの時間をろ過時間とする。ろ過した後のポリマーポリオールの重量を測定し、これを（Ｗ９）とする。次式で算出した値を、ろ過性とする。

ろ過性（ｇ／ｓ・ｃｍ^2）

＝（Ｗ９）（ｇ）÷[ろ過時間(秒)×ろ過面積〔７２．４ｃｍ^2〕]

[0100] 製造例１　[ポリオール（ａ－１）の製造]

〔第１工程〕撹拌装置、温度制御装置付きのステンレス製オートクレーブに、グリセリン３１部及び水酸化カリウム２．１部を投入し、ＰＯ６８７部を反応温度９０～１１０℃で１２時間かけて滴下した後、１００℃で６時間熟成した。６０℃に冷却した後、合成珪酸塩（キョーワード６００、協和化学製）２９部及び水１４部を投入し６０℃で３時間処理した。２５℃に冷却し、オートクレーブより取り出した後、１μｍのフィルターでろ過した後、減圧脱水し、ポリオール中間体（Ｓ－１）を得た。

〔第２工程〕撹拌装置、温度制御装置付きのステンレス製オートクレーブに（Ｓ－１）７１８部、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン０．１０部及びＰＯ２３２部を仕込み反応温度が６５～７５℃を保つように制御しながら、１０時間かけて滴下した後、７０℃で５時間熟成した。水を加えて１０５～１１０℃で４時間常圧で水とともに副生成物のプロピオンアルデヒドを留去した。その後、温度を９０～１００℃、圧力を３０～５０ｔｏｒｒに保って、連続的に水蒸気を通入しながら５時間減圧で水とともに副生成物のプロピオンアルデヒド留去した。水蒸気の通入を停止した後、水酸化カリウム０．６７部を加えてさらに３時間、温度を１３０℃まで上げ、圧力を５０ｔｏｒｒ以下に保って脱水した。引き続き、ＥＯ５０部を反応温度が１２５～１３５℃を保つように制御しながら、３時間かけて滴下した後、１３０℃で２時間熟成した。６０℃に冷却した後、合成珪酸塩（キョーワード６００、協和化学製）４０部及び水２０部を加えて、６０℃で３時間処理した。２５

℃に冷却し、オートクレーブより取り出した後、１μｍのフィルターでろ過した後、減圧脱水し、液状のポリオール（ａ－１）を得た。（ａ－１）の収率、Ｍｎ、末端１級化率、水酸基価を測定し、表１に示した。また、活性水素１個あたりのエチレンオキサイドの平均付加モル数を、仕込量から計算し表１に示した。

[0101] 製造例２～１１　[ポリオール（ａ－２）～（ａ－１１）の製造]

製造例１において、第１工程及び第２工程で、表１及び表２に示す部数を使用する以外は製造例１と同様にして、ポリオール（ａ－２）～（ａ－１１）を得た。

なお、製造例３では、製造例１の第１工程においてＰＯを滴下するかわりに、ＰＯ３３９部及びＥＯ５０部を同時に滴下した。また、製造例６及び８～１１では、製造例１の第１工程においてグリセリンの代わりにペンタエリスリトールを使用した。また、製造例７においては、第１工程を行わず第２工程のみを行い、ポリオール中間体としてペンタエリスリトールをそのまま用いた。

（ａ－２）～（ａ－１１）について、製造例１と同様に測定し、結果を表１及び表２に示した。

[0102]

[表1]

		製造例					
		1	2	3	4	5	6
ポリオール		a－1	a－2	a－3	a－4	a－5	a－6
第1工程（部数）	グリセリン	31	31	31	31	20	－
	ペンタエリスリトール	－	－	－	－	－	23
	水酸化カリウム	2.1	2.1	2.1	2.1	1.4	1.1
	PO	687	737	339	139	675	493
	EO	－	－	50	－	－	－
	合成珪酸塩	29	31	15	7	28	21
	水	14	15	7	3	14	10
第2工程（部数）	ポリオール中間体	（S－1）	（S－2）	（S－3）	（S－4）	（S－5）	（S－6）
		718	768	370	170	695	516
	トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン	0.10	0.10	0.10	0.08	0.09	0.08
	PO	232	232	580	580	155	309
	水酸化カリウム	0.67	0.67	0.67	0.67	0.44	0.33
	EO	50	0	0	250	150	175
	合成珪酸塩	40	40	40	40	40	40
	水	20	20	20	20	20	20
収率〔%〕		95	94	95	96	97	98
Mn		3,000	3,000	3,000	3,000	4,500	6,000
末端1級化率〔mol%〕		82	88	88	89	88	90
活性水素1個あたりのエチレンオキサイドの平均付加モル数〔mol〕		1.1	0	1.1	5.7	5.1	6.0
水酸基価		56	56	56	56	37	37

[0103]

[表2]

		製造例				
		7	8	9	10	11
ポリオール		a－7	a－8	a－9	a－10	a－11
第1工程（部数）	グリセリン	－	－	－	－	－
	ペンタエリスリトール	17	25	28	20	23
	水酸化カリウム	－	1.7	1.3	1.4	1.1
	PO	－	666	493	705	568
	EO	－	－	－	－	－
	合成珪酸塩	－	28	21	29	24
	水	－	14	10	15	12
第2工程（部数）	ポリオール中間体	（S－7）	（S－8）	（S－9）	（S－10）	（S－11）
		17	25	28	20	23
	トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン	0.002	0.088	0.090	0.088	0.090
	PO	733	189	379	155	309
	水酸化カリウム	0.25	0.54	0.41	0.44	0.33
	EO	250	120	100	120	100
	合成珪酸塩	40	13	20	12	17
	水	20	7	10	6	9
収率〔%〕		96	97	98	97	96
Mn		8,000	3,675	4,900	4,500	6,000
末端1級化率〔mol%〕		89	88	86	89	88
活性水素1個あたりのエチレンオキサイドの平均付加モル数〔mol〕		11.4	3.3	2.8	4.1	3.4
水酸基価		28	46	46	37	37

[0104] 実施例１　［ポリマーポリオール（Ａ－１）の製造］

温度調節器、バキューム攪拌翼、滴下ポンプ、減圧装置、ジムロート冷却管、窒素流入口及び流出口を備えた４口フラスコに、ポリオール（ａ－１）５９．０部、（ＰＬ１－１）２３６部、分散剤（Ｂ－１）５７．４部及びキシレン１２４部を投入し、窒素置換後、窒素雰囲気下（重合終了まで）で撹拌下１３０℃に昇温した。ついで、ポリオール（ａ－１）２８．４部、（ＰＬ１－１）１１４部、分散剤（Ｂ－１）１７．５部、ＡＣＮ１０５部、スチレン２４５部、ジビニルベンゼン０．３５部、ラジカル重合開始剤（Ｋ－１

）３．５部及びキシレン１０．５を混合したモノマー含有混合液（Ｚ１）を滴下ポンプを用いて２５部／分の速度で連続的に滴下し、滴下終了後さらに１３０℃で３０分重合させた。さらに、２５℃に冷却し、ポリマーポリオール（Ａ－１）を得た。（Ａ－１）の体積平均粒子径及び重合体微粒子含有量（重量%）を測定し、表３に示した。

[0105] 実施例２～４　［ポリマーポリオール（Ａ－２）～（Ａ－４）の製造］

実施例１において、表３に示す部数の初期仕込、モノマー含有混合液液を使用する以外は実施例１と同様にして、ポリマーポリオール（Ａ－２）～（Ａ－４）を得た。（Ａ－２）～（Ａ－４）の体積平均粒子径及び重合体微粒子含有量（重量%）を測定し、表３に示した。

[0106] [表3]

		実施例			
		1	2	3	4
ポリマーポリオール		A－1	A－2	A－3	A－4
初期仕込（部数）	a－1	59.0	59.0	295	0
	a－2	0	0	0	236
	PL1－1	236	196	0	0
	PL1－4	0	40.3	40.3	40.3
	PL1－5	0	0	0	59.0
	B－1	57.4	57.4	57.4	57.4
	キシレン	124	124	124	124
モノマー含有混合液（部数）	a－1	28.4	28.4	102	0
	a－2	0	0	0	81.5
	PL1－1	114	114	0	0
	PL1－5	0	0	0	20.4
	B－1	17.5	17.5	17.5	17.5
	ACN	105	105	105	105
	スチレン	245	245	245	245
	ジビニルベンゼン	0.35	0.35	0.35	0.35
	K－1	3.5	3.5	3.5	3.5
	キシレン	10.5	10.5	10.5	10.5
体積平均粒子径（μm）		0.28	0.20	0.16	1.16
重合体微粒子含有量（重量%）		35%	35%	35%	35%

[0107] 実施例５　［ポリマーポリオール（Ａ－５）の製造］

〔第１工程〕　連続重合装置（送液ライン、オーバーフローラインを接続した２ＬのＳＵＳ製耐圧反応容器）を２槽用意し、１槽目のオーバーフローラインを２槽目の重合槽の入口と接続し直列に配置する。１槽目及び２槽目の重合槽にそれぞれ、あらかじめポリオール（ａ－１）１８６部、（ＰＬ１－１）７４４部及びキシレン７０．０部の比率で混合した初期仕込液２０００部を充液し、１３０℃に昇温した。（ａ－１）７０．８部、（ＰＬ１－１）２８３部、（Ｂ－１）３５．８部、ＡＣＮ４０．３部、スチレン９３．９部、ジビニルベンゼン１．３４部、ラジカル重合開始剤（Ｋ－１）１．３４部及びキシレン５６．８部を混合した原料混合液をスタティックミキサーを用いてラインブレンドした後、１２９．６部／分の送液速度で１槽目の重合槽へ連続的に送液し、重合槽からオーバーフローさせ第１工程で得られたポリマーポリオールを得た。１槽目の重合槽からオーバーフローさせた第１工程で得られたポリマーポリオールは１２９．６部／分の送液速度で２槽目の重合槽へ連続的に送液した。

〔第２工程〕　１槽目から１２９．６部／分の送液速度の速度でオーバーフローさせた第１工程で得られたポリマーポリオールと（ａ－１）７．２９部、（ＰＬ１－１）２９．２部、ＡＣＮ９３．９部、スチレン２１９部、（Ｋ－１）３．１３部及びキシレン９．３９部を混合した原料混合液をスタティックミキサーを用いてラインブレンドした後、２１０．０部／分の送液速度で２槽目の重合槽へ連続的に送液し、重合槽からオーバーフローさせた反応液をＳＵＳ製の受け槽にストックして、未反応モノマー及びキシレンを含むポリマーポリオールを得た。未反応モノマー及びキシレンを含むポリマーポリオールから過水蒸気（蒸気中に含まれる水分量として、ポリマーポリオールに対し４重量%となる量を２時間かけて投入）を別の口から添加しながら未反応モノマーとキシレンを２，６６６～３，９９９Ｐａ（２０～３０ｔｏｒｒ）で２時間、１３０～１４０℃減圧下で留去して、ポリマーポリオール（Ａ－５）を得た。前記の測定、評価方法で（Ａ－５）を評価した。結果を

表６に示す。

[0108] 実施例６～１７　［ポリマーポリオール（Ａ－６）～（Ａ－１７）の製造］

実施例５において、第１工程及び第２工程で、表４及び５に示す部数の初期仕込み及び原料混合液を使用する以外は実施例５と同様にして、ポリマーポリオール（Ａ－６）～（Ａ－１７）を得た。（Ａ－６）～（Ａ－１７）について、実施例５と同様に測定、評価した。結果を表６～８に示す。

[0109] 比較例１　［ポリマーポリオール（Ｒ－１）の製造］

連続重合装置（送液ライン、オーバーフローラインを接続した２ＬのＳＵＳ製耐圧反応容器）を用意し、あらかじめポリオール（ａ－１）１８６部、（ＰＬ１－１）７４４部及びキシレン７０部の比率で混合した初期仕込液２０００部を充液し、１３０℃に昇温した。（ａ－１）７８．１部、（ＰＬ１－１）３１２部、（Ｂ－１）３５．８部、ＡＣＮ１３４部、スチレン３１３部、ジビニルベンゼン１．３４部、ラジカル重合開始剤（Ｋ－１）４．４７部及びキシレン６６．２部を混合した原料混合液をスタティックミキサーを用いてラインブレンドした後、２１０．０部／分の送液速度で重合槽へ連続的に送液し、重合槽からオーバーフローさせ未反応モノマー及びキシレンを含むポリマーポリオールを得た。未反応モノマー及びキシレンを含むポリマーポリオールから過水蒸気（蒸気中に含まれる水分量として、ポリマーポリオールに対し４重量%となる量を２時間かけて投入）を別の口から添加しながら未反応モノマーとキシレンを２，６６６～３，９９９Ｐａ（２０～３０ｔｏｒｒ）で２時間、１３０～１４０℃減圧下で留去して、ポリマーポリオール（Ｒ－１）を得た。（Ｒ－１）について、実施例５と同様に測定、評価した。結果を表８に示す。

[0110] 比較例２～３　［ポリマーポリオール（Ｒ－２）～（Ｒ－３）の製造］

比較例１において、表５に示す部数の初期仕込み及び原料混合液を使用する以外は比較例１と同様にして、ポリマーポリオール（Ｒ－２）～（Ｒ－３）を得た。（Ｒ－２）～（Ｒ－３）について、実施例５と同様に測定、評価した。結果を表８に示す。

[0111] 比較例４　［ポリマーポリオール（Ｒ－５）の製造］

実施例１２において、ポリオール（ａ－５）の代わりにポリオール（ＰＬ１－２）を使用した以外は実施例１２と同様にして、ポリマーポリオール（Ｒ－４）を得た。（Ｒ－４）について、実施例５と同様に測定、評価した。結果を表８に示す。

[0112] [表4]

		実施例							
		5	6	7	8	9	10	11	12
初期仕込液（部数）	a－1	186	186	186	0	0	0	930	0
	a－2	0	0	0	930	0	0	0	0
	a－3	0	0	0	0	186	0	0	0
	a－4	0	0	0	0	0	186	0	0
	a－5	0	0	0	0	0	0	0	1000
	PL1－1	744	744	744	0	744	744	0	0
	ｷｼﾚﾝ	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	0
第1工程の原料混合液（部数）	ﾎﾟﾘﾏｰﾎﾟﾘｵｰﾙ	使用無し	A－1 128	A－2 128	使用無し	使用無し	使用無し	A－3 128	使用無し
	a－1	70.8	37.1	35.4	0	0	0	177	0
	a－2	0	0	0	354	0	0	0	0
	a－3	0	0	0	0	70.8	0	0	0
	a－4	0	0	0	0	0	65.9	0	0
	a－5	0	0	0	0	0	0	0	334
	PL1－1	283	148	142	0	283	264	0	0
	PL1－4	0	0	8.46	0	0	0	8	0
	B－1	35.8	26.2	26.2	35.8	35.8	35.8	26.2	0
	B－2	0	0	0	0	0	0	0	44.7
	ACN	40.3	36.2	36.2	40.3	40.3	40.3	36.2	125
	ｽﾁﾚﾝ	93.9	84.6	84.6	93.9	93.9	93.9	84.6	53.7
	ｼﾞﾋﾞﾆﾙﾍﾞﾝｾﾞﾝ	1.34	1.30	1.30	1.34	1.34	1.34	1.30	0
	K-1	1.34	1.21	1.21	1.34	1.34	1.34	1.21	1.79
	ｷｼﾚﾝ	56.8	40.6	40.6	56.8	56.8	56.8	40.6	0
第2工程の原料混合液（部数）	a－1	7.29	29.9	28.8	0.0	0	0	149	0
	a－2	0	0	0	36.4	0	0	0	0
	a－3	0	0	0	0	7.29	0	0	0
	a－4	0	0	0	0	0	12.2	0	0
	a－5	0	0	0	0	0	0	0	192
	PL1－1	29.2	119	120	0	29.2	48.6	0	0
	B－2	0	0	0	0	0	0	0	67
	ACN	93.9	84.6	84.6	93.9	93.9	93.9	84.6	188
	ｽﾁﾚﾝ	219	197	197	219	219	219	197	80.5
	K-1	3.13	2.82	2.82	3.13	3.13	3.13	2.82	2.68
	ｷｼﾚﾝ	9.39	8.46	8.46	9.39	9.39	9.39	8.46	0
送液速度	1槽目（部数／分）	129.6	111.8	111.8	129.6	129.6	124.2	111.8	107.8
	2槽目（部数／分）	210.0	210.0	210.0	210.0	210.0	210.0	210.0	210.0

[0113]

[表5]

		実施例					比較例		
		13	14	15	16	17	1	2	3
初期仕込液(部数)	a－1	0	0	0	0	0	186	0	0
	a－2	0	0	744	0	0	0	186	0
	a－3	0	0	0	0	0	0	0	186
	a－6	200	0	0	0	0	0	0	0
	a－7	0	1000	0	0	0	0	0	0
	a－8	0	0	0	500	0	0	0	0
	a－9	0	0	0	500	0	0	0	0
	a－10	0	0	0	0	500	0	0	0
	a－11	0	0	0	0	500	0	0	0
	PL1－1	0	0	0	0	0	744	744	744
	PL1－3	800	0	0	0	0	0	0	0
	PL1－5	0	0	186	0	0	0	0	0
	キシレン	0	0	70	0	0	70	70	70
第1工程の原料混合液(部数)	ポリマーポリオール	使用無し	使用無し	A－4 128	使用無し	使用無し	使用無し	使用無し	使用無し
	a－1	0	0	0	0	0	78.1	0	0
	a－2	0	0	142	0	0	0	78.1	0
	a－3	0	0	0	0	0	0	0	78.1
	a－6	66.7	0	0	0	0	0	0	0
	a－7	0	334	0	0	0	0	0	0
	a－8	0	0	0	167	0	0	0	0
	a－9	0	0	0	167	0	0	0	0
	a－10	0	0	0	0	167	0	0	0
	a－11	0	0	0	0	167	0	0	0
	PL1－1	0	0	0	0	0	312	312	312
	PL1－3	267	0	0	0	0	0	0	0
	PL1－5	0	0	35.4	0	0	0	0	0
	B－1	0	0	26.2	0	0	35.8	35.8	35.8
	B－2	44.7	44.7	0	44.7	44.7	0	0	0
	ACN	125	125	36.2	125	125	134	134	134
	スチレン	53.7	53.7	84.6	53.7	53.7	313	313	313
	ジビニルベンゼン	0	0	1.30	0	0	1.34	1.34	1.34
	K-1	1.79	1.79	1.21	1.79	1.79	4.47	4.47	4.47
	キシレン	0	0	40.6	0	0	66.2	66.2	66.2
第2工程の原料混合液(部数)	a－2	0	0	119	0	0			
	a－6	38.4	0	0	0	0			
	a－7	0	192	0	0	0			
	a－8	0	0	0	96.0	0			
	a－9	0	0	0	96.0	0			
	a－10	0	0	0	0	96.0			
	a－11	0	0	0	0	96.0			
	PL1－3	154	0	0	0	0			
	PL1－5	0	0	29.9	0	0			
	B－2	67.1	67.1	0	67.1	67.1			
	ACN	188	188	84.6	188	188			
	スチレン	80.5	80.5	197	80.5	80.5			
	K-1	2.68	2.68	2.82	2.68	2.68			
	キシレン	0	0	8	0	0			
送液速度	1槽目(部数／分)	107.8	107.8	111.8	107.8	107.8	210.0	210.0	210.0
	2槽目(部数／分)	210.0	210.0	210.0	210.0	210.0	–	–	–

[0114]

[表6]

	実施例					
	5	6	7	8	9	10
ポリマーポリオール	A−5	A−6	A−7	A−8	A−9	A−10
ポリマーポリオールの体積平均粒子径(R)	1.2	0.9	0.6	1.1	1.0	1.2
ポリオール(PL)中の(a−1)〜(a−11)の合計含有量	20	20	19	100	20	20
(a−1)〜(a−11)のｴﾁﾚﾝｵｷｻｲﾄﾞ平均付加ﾓﾙ数(x)	1.1	1.1	1.1	0	1.1	1.1
(a−1)〜(a−11)の末端水酸基の1級OH化率(y)(%))	82	82	82	88	88	89
式(1)						
式(2)	満たす	満たす	満たす	満たす	満たす	満たす
St(重量%)(対(E)合計重量)	30	30	30	30	30	30
ACN(重量%)(対(E)合計重量)	70	70	70	70	70	70
重合体微粒子含有量(重量%)(対ﾎﾟﾘﾏｰﾎﾟﾘｵｰﾙ)	50	50	50	50	50	50
粘度 (mPa・s)	7,800	7,750	7,900	7,800	7,750	7,600
重合体粒子の体積基準による算術標準偏差	0.60	0.58	0.55	0.58	0.59	0.60
粗大粒子含有量(重量%)	0.0008	0.0005	0.0003	0.0009	0.0002	0.0004
ポリオール(PL)の総不飽和度t	0.04	0.04	0.04	0.02	0.04	0.04
ポリオール(PL)の水酸基当量s	1000	1000	980	1000	810	1000
式(3)	満たさない	満たさない	満たさない	満たす	満たさない	満たさない
可溶性ﾎﾟﾘﾏｰ含量(重量% 対ﾎﾟﾘﾏｰﾎﾟﾘｵｰﾙ)	2.4	3.4	1.4	1.8	1.5	2.4
可溶性ポリマー含有量／重合体含有量	0.05	0.07	0.03	0.04	0.03	0.05
式(4)	満たす	満たす	満たす	満たす	満たす	満たす
式(5)	満たす	満たす	満たす	満たす	満たす	満たす
ろ過性 (g/s・cm^2)	0.12	0.14	0.16	0.12	0.11	0.11
ﾎﾟﾘｳﾚﾀﾝﾌｫｰﾑ評価	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21,25	実施例22	実施例23

[0115]

[表7]

	実施例					
	11	12	13	14	15	16
ポリマーポリオール	A－11	A－12	A－13	A-14	A-15	A-16
ポリマーポリオールの体積平均粒子径(R)	0.5	0.4	0.4	0.4	0.5	0.4
ポリオール(PL)中の(a－1)～(a－11)の合計含有量	97	100	20	100	96	100
(a－1)～(a－11)のｴﾁﾚﾝｵｷｻｲﾄﾞ平均付加ﾓﾙ数(x)	1.1	5.1	6.0	11.4	0	3.0
(a－1)～(a－11)の末端水酸基の1級OH化率(y)(%))	82	88	90	89	88	87
式(1)				満たす		
式(2)	満たす	満たす	満たす		満たす	満たす
St(重量%)(対(E)合計重量)	30	70	70	70	30	70
ACN(重量%)(対(E)合計重量)	70	30	30	30	70	30
重合体微粒子含有量(重量%)(対ﾎﾟﾘﾏｰﾎﾟﾘｵｰﾙ)	50	40	40	40	50	40
粘度 (mPa･s)	7,600	7,600	8,200	9,200	7,600	9,300
重合体粒子の体積基準による算術標準偏差	0.55	0.45	0.42	0.45	0.55	0.45
粗大粒子含有量(重量%)	0.0003	0.0003	0.0002	0.0005	0.0002	0.0002
ポリオール(PL)の総不飽和度t	0.02	0.02	0.04	0.02	0.02	0.02
ポリオール(PL)の水酸基当量s	970	1500	1000	2000	980	1200
式(3)	満たす	満たす	満たさない	満たす	満たす	満たす
可溶性ﾎﾟﾘﾏｰ含量(重量% 対ﾎﾟﾘﾏｰﾎﾟﾘｵｰﾙ)	1.2	2.0	2.8	4.0	1.2	3.5
可溶性ポリマー含有量／重合体含有量	0.02	0.05	0.07	0.10	0.02	0.09
式(4)	満たす	満たす	満たす	満たす	満たす	満たす
式(5)	満たす	満たす	満たす	満たす	満たす	満たす
ろ過性 (g/s･cm^2)	0.18	0.18	0.16	0.16	0.17	0.16
ﾎﾟﾘｳﾚﾀﾝﾌｫｰﾑ評価	実施例24,26	実施例28	実施例29	実施例30	実施例27	実施例31

[0116]

[表8]

	実施例	比較例			
	17	1	2	3	4
ポリマーポリオール	A-17	R－1	R－2	R－3	R－4
ポリマーポリオールの体積平均粒子径(R)	0.4	2.2	2.4	2.3	0.4
ポリオール(PL)中の(a－1)～(a－11)の合計含有量	100	20	20	20	
(a－1)～(a－11)のｴﾁﾚﾝｵｷｻｲﾄﾞ平均付加ﾓﾙ数(x)	3.8	1.1	0	1.1	
(a－1)～(a－11)の末端水酸基の1級OH化率(y)(%))	89	82	88	88	
式(1)					
式(2)	満たす	満たす	満たす	満たす	
St(重量%)(対(E)合計重量)	70	30	30	30	70
ACN(重量%)(対(E)合計重量)	30	70	70	70	30
重合体微粒子含有量(重量%)(対ﾎﾟﾘﾏｰﾎﾟﾘｵｰﾙ)	40	50	50	50	40
粘度 (mPa･s)	9,100	9,200	9,100	9,800	10,500
重合体粒子の体積基準による算術標準偏差	0.45	1.20	1.80	2.00	1.60
粗大粒子含有量(重量%)	0.0002	0.0150	0.0120	0.0085	0.0032
ポリオール(PL)の総不飽和度t	0.02	0.04	0.04	0.04	0.07
ポリオール(PL)の水酸基当量s	1500	1000	1000	1000	1800
式(3)	満たす	満たさない	満たさない	満たさない	満たさない
可溶性ﾎﾟﾘﾏｰ含量(重量% 対ﾎﾟﾘﾏｰﾎﾟﾘｵｰﾙ)	3.8	5.3	7.0	6.2	6.4
可溶性ポリマー含有量／重合体含有量	0.10	0.11	0.14	0.12	0.16
式(4)	満たす	満たす	満たす	満たす	満たす
式(5)	満たす	満たす	満たす	満たす	満たさない
ろ過性 (g/s･cm^2)	0.16	ろ過不能	ろ過不能	ろ過不能	0.08
ﾎﾟﾘｳﾚﾀﾝﾌｫｰﾑ評価	実施例32	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8

[0117] 実施例１８～２７及び比較例５～７　［ポリウレタンフォームの製造］

実施例５～１１及び１５で得られたポリマーポリオール（Ａ－５）～（Ａ－１１）及び（Ａ－１５）並びに比較例１～３で得られた比較のポリマーポリオール（Ｒ－１）～（Ｒ－３）を使用し、表９記載の配合比で、以下に示す発泡処方によりポリウレタンフォームを製造した。これらのフォームの物性を下記の方法により評価した。結果を表９に示す。

＜発泡処方＞

〔１〕　ポリマーポリオール、ポリオール及びポリイソシアネートをそれぞれ２５±２℃に温度調整した。

〔２〕　ポリマーポリオール、ポリオール、整泡剤、水、触媒の順で容量１Ｌのステンレス製ビーカーに仕込み、２５℃±２℃で撹拌混合し、直ちにポリイソシアネートを加え、撹拌機〔ホモディスパー、特殊機化（株）製〕を用いて撹拌した（撹拌条件：２，０００ｒｐｍ×８秒間）。

〔３〕　撹拌停止後、２５×２５×１０ｃｍの木箱（２５℃±２℃）に混合したビーカー内容物を投入して発泡させ、ポリウレタンフォームを得た。

[0118]

[表9]

		実施例										比較例		
		18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	5	6	7
配合比（部数）	ポリマーポリオール	A-5 55	A-6 55	A-7 55	A-8 55	A-9 55	A-10 55	A-11 55	A-8 55	A-11 55	A-15 55	R-1 55	R-2 55	R-3 55
	ポリオール (a-1)	45	45	45	45			45	45	45		45		
	ポリオール (a-2)					45					36		45	
	ポリオール (a-3)						45							45
	ポリオール (a-4)													
	ポリオール (a-5)													
	ポリオール (a-6)													
	ポリオール (a-7)													
	PL1-5										9			
	水	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
	触媒A	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
	触媒B	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.01	0.01	0.18	0.18	0.18	0.18
	SRX-280A	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	TDI-80	34.9	34.9	35.1	34.9	34.9	34.9	35.1	34.9	34.9	35.1	34.9	34.9	34.9
<フォーム物性> 密度 [kg/m^3]		34.8	34.9	34.6	35.0	34.8	35.1	34.8	35.8	35.5	34.6	34.8	34.9	34.6
25%ILD [kgf/314cm^2]		33.5	34.3	35.4	36.3	31.5	31.0	38.5	33.5	34.3	38.6	28.5	26.5	26.4
引張強度 [kgf/cm^2]		1.68	1.65	1.63	1.61	1.72	1.75	1.60	1.68	1.65	1.65	1.62	1.60	1.62
引裂強度 [kgf/cm]		0.83	0.82	0.81	0.80	0.85	0.86	0.79	0.83	0.82	0.79	0.80	0.79	0.80
切断伸度 [%]		105	98	100	98	102	117	96	105	102	95	85	92	88
圧縮永久歪 [%]		2.8	2.9	3.1	3.2	3.0	3.0	3.2	2.2	2.1	2.9	4.2	4.1	4.2
通気性 [ml/cm^2/s]		95.0	98.6	114.2	102.3	98.7	96.2	120.4	98.5	108.5	109.9	50.0	48.0	62.0

[0119] ＜表９のフォーム物性の評価方法＞

（１）密度（ｋｇ／ｍ^3）：ＪＩＳ　Ｋ６４００－１９９７〔項目５〕に準拠

（２）２５％ＩＬＤ（硬度）（ｋｇｆ／３１４ｃｍ^2）：ＪＩＳ　Ｋ６３８２－１９９５〔項目５．３〕に準拠

（３）引張強度（ｋｇｆ／ｃｍ^2）：ＪＩＳ　Ｋ６３０１－１９９５〔項目３〕に準拠

（４）引裂強度（ｋｇｆ／ｃｍ）：ＪＩＳ　Ｋ６３０１－１９９５〔項目９〕に準拠

（５）切断伸度（％）：ＪＩＳ　Ｋ６３０１－１９９５〔項目３〕に準拠

（６）圧縮永久歪（％）：ＪＩＳ　Ｋ６３８２－１９９５〔項目５．５〕に

準拠

（７）通気性（ｍｌ／ｃｍ²／ｓ）：ＪＩＳ　Ｋ６４００－７－２００４〔項目４〕に準拠

[0120] 実施例２８～３２及び比較例８　［ポリウレタンフォームの製造］

実施例１２～１４及び１６～１７で得られたポリマーポリオール（Ａ－１２）～（Ａ－１４）、（Ａ－１６）及び（Ａ－１７）並びに比較例４で得られたポリマーポリオール（Ｒ－４）を使用し、表１０に記載の発泡処方により、各原料を２５±２℃で撹拌混合し、金型温度は６０±５℃、金型サイズ：４０×４０×１０（Ｈ）ｃｍ、キュアー時間は６分にてポリウレタンフォームを製造した。これらのフォーム物性及び難燃性（燃焼速度）試験結果を表１０に示す。

[0121]

[表10]

		実施例					比較例
		28	29	30	31	32	8
配合比（部数）	ポリマーポリオール	A-12 80	A-13 80	A-14 80	A-16 80	A-17 80	R－4 80
	ポリオール(a－1)						
	ポリオール(a－2)						
	ポリオール(a－3)						
	ポリオール(a－4)						
	ポリオール(a－5)	20					20
	ポリオール(a－6)		20				
	ポリオール(a－7)			20			
	ポリオール(a－8)				10		
	ポリオール(a－9)				10		
	ポリオール(a－10)					10	
	ポリオール(a－11)					10	
	水	4	4	4	4	4	4
	触媒C	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	触媒D	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	SZ-1311	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	L-5309	1	1	1	1	1	1
	CE-729	45.9	45.9	45.2	46.4	45.9	44.1
＜フォーム物性＞ 密度〔kg/m^3〕		40	41	40	39	39	40
25%ILD [kgf/314cm^2]		25.2	24.8	23.4	25.3	25.4	21
燃焼速度(cm/min)		SE	SE	SE	SE	SE	44

[0122] ＜表１０のフォーム物性の評価方法＞

（１）密度（ｋｇ／m^3）：ＪＩＳ　Ｋ６４００－１９９７〔項目５〕に準拠

（２）２５％ＩＬＤ（ｋｇ／３１４ｃm^2）：ＪＩＳ Ｋ６３８２－１９９５〔項目５．３〕に準拠

（３）燃焼速度（ｃｍ／ｍｉｎ）：米国自動車安全基準（ＭＶＳＳ－３０２）に準拠し評価した。なお、結果において、ＳＥとは、自己消化性である（試験片に点火した炎が伝播せずに消える）ことを示す。

[0123] 表６～８の結果から、実施例５～１７のポリマーポリオールは、比較例のポリマーポリオールに比べて、粗大粒子が極めて低減しており、ろか性に極

めて優れることが分かる。

一方、比較例１～３のポリマーポリオールは、ポリオール（ａ）に相当するポリオールを含有しているが、本発明の体積平均粒子径を満たさず体積平均粒子径が大きい。その結果、粗大粒子含有量が極めて多く、ろか性が極めて悪くなっている。

また、比較例４のポリマーポリオールは、本発明の体積平均粒子径を満たしているが、ポリオール（ａ）に相当するポリオールを含有していない。その結果、粗大粒子含有量が多く、ろか性も実施例に比較して悪くなっている。

[0124] また、表９の結果から、本発明のポリマーポリオールを用いて製造したポリウレタンフォームは、比較例に比べて、密度が同等であるにもかかわらず、２５％ＩＬＤ、引張強度、引裂強度、切断伸度、圧縮永久歪及び通気性の全ての項目において、優れた結果となっている。特に、２５％ＩＬＤにおいて、極めて良好な結果となっている。

[0125] さらに、表１０の結果から、金型を用いて製造したポリウレタンフォームにおいても、本発明のポリマーポリオールを用いて製造したポリウレタンフォームは、比較例に比べて、密度が同等であるにもかかわらず、２５％ＩＬＤ、燃焼速度の全ての項目において、優れた結果となっている。特に、２５％ＩＬＤにおいて、極めて良好な結果となっている。

[0126] なお、通常ポリウレタンフォームの物性としては、２５％ＩＬＤ、引張強度、引裂強度、切断伸度及び通気性は数値が大きいほど、また、圧縮永久歪及び燃焼速度は数値が小さいほど良好であることを表す。

産業上の利用可能性

[0127] 本発明のポリマーポリオール（Ａ）は、ポリウレタンの製造に用いる製造装置の小さい開口部の目詰まりが低減することからポリウレタン製造装置のメンテナンスを容易にしてポリウレタンの生産性を大幅に向上させ、また（Ａ）を用いたポリウレタンの機械物性を向上させることから、フォーム（軟質、硬質、半硬質フォーム等）、エラストマー、ＲＩＭ成形品等ポリウレタ

ン全般に幅広く好適に使用できる。特に、ポリウレタンフォームの製造に用いる場合には、ポリウレタンフォームの各物性をバランス良く調整でき、好適である。

本発明のポリウレタン形成性組成物から形成されるポリウレタンは、各種の幅広い用途に使用されるが、特にポリウレタンフォームとして自動車内装部品や家具の室内調度品等に好適に用いられる。

請求の範囲

[請求項1] エチレン性不飽和化合物（Ｅ）を構成単位とする重合体微粒子（ＪＲ）がポリオール（ＰＬ）中に含有されてなるポリマーポリオールにおいて、（ＰＬ）が下記ポリオール（ａ）を含有してなり、（ＪＲ）の体積平均粒子径（Ｒ）が０．１～１．５μｍであるポリマーポリオール（Ａ）。

ポリオール（ａ）：１，２－アルキレンオキサイドを主体とするアルキレンオキサイドが活性水素含有化合物にランダム及び／又はブロック付加されてなり、活性水素１個あたりのエチレンオキサイドの平均付加モル数ｘが２０以下で、末端水酸基の１級ＯＨ化率ｙが４０％以上で、かつｘとｙ（％）はｘが１０～２０のとき下記式（１）、ｘが１０未満のとき下記式（２）の関係を満たすポリエーテルポリオール

$$y \geqq 0.328x + 90.44 \qquad (1)$$

$$y \geqq 42x^{0.47}(1 - x/41) \qquad (2)$$

[請求項2] ポリオール（ａ）の含有量が、ポリオール（ＰＬ）の重量を基準として、２０～１００重量%である請求項１に記載のポリマーポリオール。

[請求項3] ポリオール（ＰＬ）の総不飽和度ｔと水酸基当量ｓとについて、ｓが５００～１，８００であり、下記式（３）の関係を満たす請求項１又は２に記載のポリマーポリオール。

$$t \leqq 3 \times 10^{-5} \times s - 0.0006 \qquad (3)$$

[請求項4] 重合体微粒子（ＪＲ）の、０．０４０～２６２μｍの範囲を６５分割した際の粒度分布の体積基準による算術標準偏差が０．６以下である請求項１～３のいずれかに記載のポリマーポリオール。

[請求項5] 重合体微粒子（ＪＲ）の含有量が、ポリマーポリオール（Ａ）の重量を基準として、３０～７５重量%である請求項１～４のいずれかに記載のポリマーポリオール。

[請求項6] 粗大粒子の含有量が、ポリマーポリオール（Ａ）の重量を基準として、０～３０×１０$^{-4}$重量%である請求項１～５のいずれかに記載のポリマーポリオール。

[請求項7] 可溶性ポリマー含有量（重量%）と重合体微粒子含有量（重量%）との比（可溶性ポリマー含有量／重合体微粒子含有量）が、１／１０以下である請求項１～６のいずれかに記載のポリマーポリオール。

[請求項8] ポリマーポリオールの重量を基準とする重合体粒子（ＪＲ）含有量ｖ（重量%）とポリマーポリオールの粘度ｗ（ｍＰａ・ｓ）が下記式（４）及び（５）を満たす請求項１～７のいずれかに記載のポリマーポリオール。

$$w \geqq 250v - 5000 \quad (4)$$

$$w \leqq 450v - 8400 \quad (5)$$

[請求項9] ポリオール成分とイソシアネート成分とを反応させてポリウレタンを製造する方法において、請求項１～８のいずれかに記載のポリマーポリオール（Ａ）を１０～１００重量%含有するポリオール成分を用いるポリウレタンの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/002592

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L71/02(2006.01)i, *C08F2/44*(2006.01)i, *C08F283/06*(2006.01)i, *C08G18/63*(2006.01)i, *C08G65/26*(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)
C08L71/02, C08F2/44, C08F283/06, C08G18/63, C08G65/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-63344 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 09 March, 2006 (09.03.06), Par. Nos. [0016], [0017], [0043] to [0046], [0109] to [0117], [0343] to [0375], [0437], [0466], [0468], [0566] to [0581] & US 2003/0100623 A1 & WO 2002/026864 A1	1-9
Y	JP 2007-191682 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 02 August, 2007 (02.08.07), Claims 4, 5; Par. Nos. [0002], [0003], [0005], [0054], [0055]; tables 1 to 4 & US 2009/0018227 A1 & EP 1921113 A1 & WO 2007/007592 A1	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	Date of mailing of the international search report
03 August, 2009 (03.08.09)	11 August, 2009 (11.08.09)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/002592

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-39677 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 15 February, 2007 (15.02.07), Claims 1, 3, 4; Par. Nos. [0002], [0003], [0006], [0008], [0010], [0011], [0052]; tables 1 to 4 & US 2009/0018227 A1 & EP 1921113 A1 & WO 2007/007592 A1 & CN 101218299 A	1-9
Y	JP 2005-162791 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 23 June, 2005 (23.06.05), Claim 3; Par. Nos. [0002], [0003], [0006], [0046], [0047] (Family: none)	1-9
Y	JP 3-128914 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 31 May, 1991 (31.05.91), Claims; page 2, upper left column, line 13 to upper right column, line 14; page 3, upper right column, line 15 to lower left column, line 3; page 4, upper left column, lines 10 to 17; page 7, table 1; page 8, table 2 & JP 3-14812 A & JP 3-128915 A & US 5093380 A & US 5300535 A & EP 394487 A1 & WO 1990/004613 A1	3
Y	JP 2003-301041 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 21 October, 2003 (21.10.03), Claims 1, 6 to 10; Par. Nos. [0036], [0039]; tables 1 to 3, polyol P; example 9 & US 2003/0100801 A1 & EP 1277775 A1 & EP 1632513 A1 & CA 2393891 A & KR 2003-0009171 A & CN 1400231 A & CA 2393891 A1	1-9
A	JP 7-206961 A (Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd., Sanyo Chemical Industries, Ltd., Toyota Motor Corp.), 08 August, 1995 (08.08.95), Claims; examples (Family: none)	1-9
A	JP 2-294319 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 05 December, 1990 (05.12.90), Claims; examples (Family: none)	1-9
P,A	JP 2008-189903 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 21 August, 2008 (21.08.08), Claims; Par. No. [0003] & WO 2008/084625 A1	1-9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００９／００２５９２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L71/02(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08F283/06(2006.01)i, C08G18/63(2006.01)i, C08G65/26(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.　C08L71/02, C08F2/44, C08F283/06, C08G18/63, C08G65/26

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	１９７１－２００９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００９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）

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
Y	JP 2006-63344 A (三洋化成工業株式会社) 2006.03.09, 【００１６】、【００１７】、【００４３】－【００４６】、【０１０９】－【０１１７】、【０３４３】－【０３７５】、【０４３７】、【０４６６】、【０４６８】、【０５６６】－【０５８１】 & US 2003/0100623 A1 & WO 2002/026864 A1	1-9
Y	JP 2007-191682 A (三洋化成工業株式会社) 2007.08.02, 【請求項４】、【請求項５】、【０００２】、【０００３】、【０００５】、【００５４】、【００５５】、【表１】－【表４】 & US 2009/0018227 A1 & EP 1921113	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 ０３．０８．２００９	国際調査報告の発送日 １１．０８．２００９
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　３６３９ 中島　玲奈 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
	A1 & WO 2007/007592 A1	
Y	JP 2007-39677 A (三洋化成工業株式会社) 2007.02.15, 【請求項１】、【請求項３】、【請求項４】、【０００２】、【０００３】、【０００６】、【０００８】、【００１０】、【００１１】、【００５２】、【表１】－【表４】 & US 2009/0018227 A1 & EP 1921113 A1 & WO 2007/007592 A1 & CN 101218299 A	1-9
Y	JP 2005-162791 A (三洋化成工業株式会社) 2005.06.23, 【請求項３】、【０００２】、【０００３】、【０００６】、【００４６】、【００４７】 (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 3-128914 A (旭硝子株式会社) 1991.05.31, 特許請求の範囲、第２頁左上欄第１３行－右上欄第１４行、第３頁右上欄第１５行－左下欄第３行、第４頁左上欄第１０行－第１７行、第７頁表－１、第８頁表－２ & JP 3-14812 A & JP 3-128915 A & US 5093380 A & US 5300535 A & EP 394487 A1 & WO 1990/004613 A1	3
Y	JP 2003-301041 A (旭硝子株式会社) 2003.10.21, 【請求項１】、【請求項６】－【請求項１０】、【００３６】、【００３９】、【表１】－【表３】のポリオールＰ、例９ & US 2003/0100801 A1 & EP 1277775 A1 & EP 1632513 A1 & CA 2393891 A & KR 2003-0009171 A & CN 1400231 A & CA 2393891 A1	1-9
A	JP 7-206961 A (日本ポリウレタン工業株式会社、三洋化成工業株式会社、トヨタ自動車株式会社) 1995.08.08, 【特許請求の範囲】、実施例 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2-294319 A (旭硝子株式会社) 1990.12.05, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-9
P,A	JP 2008-189903 A (三洋化成工業株式会社) 2008.08.21, 【特許請求の範囲】、【０００３】 & WO 2008/084625 A1	1-9