

(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
2012 年 8 月 9 日(09.08.2012)



(10) 国際公開番号

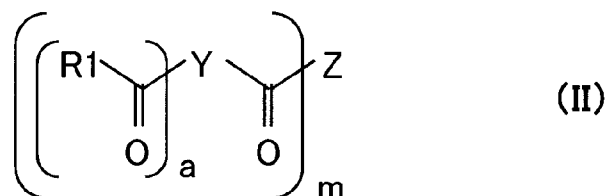
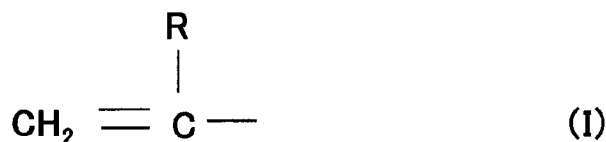
WO 2012/104935 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 18/65 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/004654
- (22) 国際出願日: 2011 年 8 月 22 日(22.08.2011)
- (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 2011-018700 2011 年 1 月 31 日(31.01.2011) JP
特願 2011-019994 2011 年 2 月 1 日(01.02.2011) 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 1 1 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): 内田 勝也(UCHIDA, Katsuya) [JP/JP]; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP). 加峰 興滋(KABU, Koji) [JP/JP]; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 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); 〒6048175 京都府京都市中京区室町御池下ル円福寺町 3 4 2-1 VOICE 21ビル 402号室林特許事務所 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, QA, RO, RS, RU, 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.

[続葉有]

(54) Title: POLYOL COMPOSITION FOR PRODUCTION OF POLYURETHANE RESINS, AND POLYURETHANE RESIN PRODUCING PROCESS USING SAME

(54) 発明の名称: ポリウレタン樹脂製造用ポリオール組成物、及びこれを用いたポリウレタン樹脂の製造方法



(57) Abstract: Provided is a polyol composition for the production of polyurethane resins that enables the production of a polyurethane foam which, even when the foam has a reduced density, exhibits excellent mechanical properties such as hardness and excellent flame resistance (flame retardance). The present invention is a polyol composition (A) for the production of polyurethane resins which comprises a compound (a1) having a vinyl-polymerizable functional group represented by general formula (I) and a strength improver (a2) represented by general formula (II). In general formula (I), R is hydrogen, C₁₋₁₅ alkyl, or C₆₋₂₁ aryl. In general formula (II), R1 is a residue derived from an active-hydrogen-containing compound by removing one active hydrogen atom; Y is a residue derived from an at least divalent aromatic polycarboxylic acid (f) by removing the carboxyl groups; a is an integer satisfying the relationship: 1 ≤ a ≤ (the number of substituents on the aromatic ring - 1); Z is a residue derived from an at least m-valent active-hydrogen-containing compound by removing the m active hydrogen atoms; and m is an integer of 1 to 10.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/104935 A1



(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, 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 (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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

ポリウレタンフォームの成形密度を低減しても、硬度等の機械物性や耐燃焼性（難燃性）に優れたフォームを得ることができるポリウレタン樹脂製造用ポリオール組成物を提供する。本発明は、下記一般式（I）で示されるビニル重合性官能基を有する化合物（a 1）と下記一般式（I I）で表される強度向上剤（a 2）とを含有するポリウレタン樹脂製造用ポリオール組成物（A）である。〔一般式（I）中、Rは、水素、炭素数1～15のアルキル基又は炭素数6～21のアリール基を表す。〕〔一般式（I I）中、R 1は活性水素含有化合物から1個の活性水素を除いた残基を表す。；Yは2価以上の芳香族ポリカルボン酸（f）からカルボキシル基を除いた残基を表す。；aは $1 \leq a \leq$ （芳香環置換基数-1）を満たす整数である。；Zはm価以上の活性水素含有化合物からm個の活性水素を除いた残基を表す。；mは1～10の整数を表す。〕

明 細 書

発明の名称：

ポリウレタン樹脂製造用ポリオール組成物、及びこれを用いたポリウレタン樹脂の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリウレタン樹脂の製造用ポリオール組成物、及びこれを用いたポリウレタン樹脂の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 硬質ポリウレタンフォームを製造する際に使用する発泡剤として、従来クロロフルオロカーボン類が使用されてきたが、「京都議定書」等により示される通り従来のクロロフルオロカーボン類は規制対象となり、それに対応すべくハイドロフルオロカーボンや低沸点炭化水素などが発泡剤として使用されつつある。しかし、ハイドロフルオロカーボンも自主規制の方向が示されており、低沸点炭化水素を発泡剤として使用するケースが増えてきた。

また、難燃剤を付与し、ポリウレタン樹脂成形品の難燃化がはかられている。（例えば、非特許文献 1 参照）

[0003] 一方、近年コストダウン等を目的として、発泡剤の量を増やしてポリウレタンフォームの低密度化が図られている。しかしながら、低密度化はポリウレタンフォームの硬度等の機械強度や耐燃焼性（難燃性）が悪化するという問題がある。

機械強度に優れたポリウレタンフォームとして、特許文献 1 が知られている。しかしながら、低沸点炭化水素を用いた低密度化の際には、作業性改善のため原料ポリオールの水酸基価を低くして反応混合物の粘度を低下させる場合など製造処方によっては、極端にポリウレタンフォームの硬度の低下や耐燃焼性の低下（とくにフリー発泡フォームの場合）が見られる場合がある。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2004-209719号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献1：岩田敬治編、ポリウレタン樹脂ハンドブック、日刊工業新聞社刊、昭和62年9月25日発行、P167, 174～177

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明の目的は、ポリウレタンフォームの成形密度を低減しても、硬度等の機械物性や耐燃焼性（難燃性）に優れたフォームを得ることができるポリウレタン樹脂製造用ポリオール組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

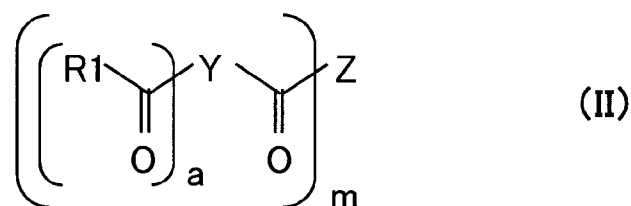
[0007] すなわち、本発明のポリウレタン樹脂製造用ポリオール組成物（A）は、下記一般式（I）で示されるビニル重合性官能基を有する化合物（a1）と下記一般式（II）で表される強度向上剤（a2）とを含有することを要旨とする。

[化1]



[一般式（I）中、Rは、水素、炭素数1～15のアルキル基又は炭素数6～21のアリール基を表す。]

[化2]



[一般式 (I) 中、R1は活性水素含有化合物から1個の活性水素を除いた残基を表す。複数のR1は、それぞれ同一でも異なってもよい。；Yは2価以上の芳香族ポリカルボン酸(f)からカルボキシル基を除いた残基を表す。Yの芳香環は炭素原子から構成される。芳香環の置換基は水素原子でも他の置換基でもよいが、少なくとも一つの置換基が水素原子である。；aは $1 \leq a \leq (\text{芳香環置換基数} - 1)$ を満たす整数である。；Zはm価以上の活性水素含有化合物からm個の活性水素を除いた残基を表す。；mは1～10の整数を表す。]

また、本発明のポリウレタン樹脂の製造方法は、上記のポリウレタン樹脂製造用ポリオール組成物(A)と有機ポリイソシアネート(B)とを反応させてなることを要旨とする。

発明の効果

[0008] 本発明のポリウレタン樹脂製造用ポリオール組成物(A)を用いて得られたポリウレタン樹脂は、従来の、ポリウレタン樹脂と比較して硬度等の樹脂強度及び耐燃焼性(難燃性)に優れている。

発明を実施するための形態

[0009] ビニル重合性官能基を有する化合物(a1)の前記一般式(I)で示されるビニル重合性官能基の例としては、(メタ)アクリロイル基、アリル基、プロペニル基及び1-ブテニル基からなる群より選ばれる少なくとも1種が挙げられる。これらの中で、(メタ)アクリロイル基、アリル基及びプロペニル基が好ましく、更に好ましくは、(メタ)アクリロイル基及びアリル基である。ここで(メタ)アクリロイル基とは、アクリロイル基及び／又はメ

タアクリロイル基を意味し、以下同様の記載法を用いる。

[0010] ビニル重合性官能基を有する化合物 (a 1) は分子内に前記ビニル重合性官能基を少なくとも1個有する。ビニル重合性官能基の数は、圧縮硬さ等の機械物性や耐燃焼性（難燃性）の観点から、1～20個が好ましく、さらに好ましくは1～10個、より好ましくは1～7個、特に好ましくは1～5個、最も好ましくは2～4個である。

[0011] 化合物 (a 1) のビニル重合性官能基濃度 (mmol/g) は、圧縮硬さ等の機械物性や耐燃焼性（難燃性）の観点から、1.0～10.4が好ましく、さらに好ましくは2.0～10.4、次にさらに好ましくは3.0～10.1である。

[0012] 化合物 (a 1) としては、機械物性の観点から、活性水素含有基とビニル重合性官能基とを有し、下記 (a 1 1) ～ (a 1 6) からなる群より選ばれる少なくとも1種の活性水素化合物であり、活性水素価が10～1200、ビニル重合性官能基濃度 (mmol/g) が1.0～10.1である活性水素化合物を含んでなることが好ましい。

[0013] (a 1 1) ～ (a 1 6) が有する活性水素含有基としては、例えば、ヒドロキシル基、メルカプト基、1級アミノ基及び2級アミノ基からなる群より選ばれる少なくとも1種が挙げられる。耐燃焼性（難燃性）、機械物性の観点から、ヒドロキシル基及びメルカプト基が好ましく、さらに好ましくはヒドロキシル基である。

[0014] (a 1 1) ポリオールの不飽和カルボン酸部分エステル

ポリオールとしては、多価アルコール、多価フェノール、多価アルコール又は多価フェノールのアルキレンオキサイド（以下AOと略記）付加物、アミンのAO付加物、多価アルコールとポリカルボン酸又はラクトンとから誘導されるポリエステルポリオール等が挙げられる。

不飽和カルボン酸エステルとしては、（メタ）アクリル酸エステルが挙げられる。

なお、部分エステルとは、ポリオールの有する水酸基の一部が不飽和カル

ボン酸でエステル化されていることを意味する。

[0015] (a 1 1) の製造に用いる多価アルコールとしては、例えば、炭素数（以下、Cと略記する）2～18（好ましくは2～12）の2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、ジプロピレングリコール、1，4－及び1，3－ブタンジオール、1，6－ヘキサンジオール並びにネオペンチルグリコール等〕、C3～18（好ましくは3～12）の3～5価の多価アルコール〔アルカンポリオール及びその分子内又は分子間脱水物、例えば、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、ソルビタン、ジグリセリン；糖類及びその誘導体、例えば、 α －メチルグルコシド、キシリトール、グルコース、フルクトース；等〕、及びC5～18（好ましくは5～12）の6～10価又はそれ以上の多価アルコール〔6～10価のアルカンポリオール、及び多価アルカンポリオールの分子内又は分子間脱水物、例えば、ジペンタエリスリトール；糖類及びその誘導体、例えば、ソルビトール、マンニトール、ショ糖；等〕及びこれらの2種以上の併用が挙げられる。

[0016] (a 1 1) の製造に用いる多価フェノールとしては、2価の多価フェノール〔単環多価フェノール（ハイドロキノン等）、ビスフェノール（ビスフェノールA及びビスフェノールF等）等〕、3～5価の多価フェノール〔単環多価フェノール（ピロガロール、フロログルシン等）、フェノール化合物のホルマリン低縮合物（3～5価）（数平均分子量1000以下）（ノボラック樹脂、レゾールの中間体）等〕、6～10価又はそれ以上の多価フェノール〔フェノール化合物のホルマリン低縮合物（6価以上）（数平均分子量1000以下）（ノボラック樹脂、レゾールの中間体）等〕、フェノールとアルカノールアミンとの縮合物（マンニヒポリオール）、及びこれらの2種以上の併用が挙げられる。

[0017] (a 1 1) の製造に用いるアミンのAO付加物におけるアミンとしては、例えば、アンモニア；C2～20のアルカノールアミン〔モノー、ジ－又はトリエタノールアミン、イソプロパノールアミン、アミノエチルエタノール

アミン等] ; C 1 ~ 2 0 のアルキルアミン [メチルアミン、エチルアミン、
n-ブチルアミン、オクチルアミン等] ; C 2 ~ 6 のアルキレンジアミン [エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等] ; アルキレン基のCが2 ~ 6 のポリアルキレンポリアミン (重合度 2 ~ 8) [ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン等] ; C 6 ~ 2 0 の芳香族アミン [アニリン、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、キシリレンジアミン、メチレンジアニリン、ジフェニルエーテルジアミン、ナフタレンジアミン、アントラセンジアミン等] ; C 4 ~ 1 5 の脂環式アミン [イソホロンジアミン、シクロヘキシレンジアミン等] ; C 4 ~ 1 5 の複素環式アミン [ピペラジン、N-アミノエチルピペラジン、1, 4-ジアミノエチルピペラジン等] 及びこれらの2種以上の併用などが挙げられる。

[0018] 多価アルコール、多価フェノール又はアミンに付加させるAOとしては、エチレンオキサイド (以下、EOと略記)、1, 2-プロピレンオキサイド (以下、POと略記)、1, 3-プロピレンオキサイド、1, 2-, 1, 3-, 1, 4-又は2, 3-ブチレンオキサイド、 α -オレフィンオキサイド (C 5 ~ 3 0 又はそれ以上)、スチレンオキサイド等及びこれらの2種以上の併用 (併用する場合には、ランダム付加、ブロック付加、及びこれらの組合せのいずれでもよい。) が挙げられる。これらのAOのうち、C 2 ~ 8 のものが好ましく、PO及び/又はEOを主成分とし、必要により20重量%以下の他のAOを含むものがさらに好ましく、次にさらに好ましくはPO及び/又はEOである。1分子当たりのAOの付加モル数は、成形時のハンドリング (ポリオール成分の粘度) 及びポリウレタン樹脂の強度の観点から、1 ~ 7 0 が好ましく、更に好ましくは1 ~ 5 0 である。

AO付加反応は、従来公知の通常の方法により行うことができ、付加時に用いる触媒としては、通常用いられるアルカリ触媒 (KOH、CsOH等) の他、特開2000-344881号公報に記載の触媒 [トリス (ペンタフルオロフェニル) ボラン等]、特開2002-308811号公報に記載の触媒 (過塩素酸マグネシウム等) を用いてもよい (以下のAO付加物も同様

）。

[0019] (a 1 1) の製造に用いるポリオールのうちポリエステルポリオールに用いる多価アルコールは、前記と同様のものが挙げられる。ポリカルボン酸としては、例えば、C 4 ～ 1 8 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、マレイン酸、フマル酸等〕、C 8 ～ 1 8 の芳香族ポリカルボン酸〔フタル酸又はその異性体、トリメリット酸等〕、これらのポリカルボン酸のエステル形成性誘導体〔酸無水物、アルキル基のCが1～4の低級アルキルエステルなど〕及びこれらの2種以上の併用が挙げられる。ラクトンとしては、 ϵ -カプロラクトン、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン及びこれらの2種以上の併用が挙げられる。

[0020] (a 1 1) 又は下記に述べる(a 1 2)の製造に用いるポリオールとしては、ポリウレタン樹脂の物性の観点から、ヒドロキシル基を3～10個有するものが好ましく、更に好ましくは3～6個有するものである。

[0021] (a 1 1) 又は下記に述べる(a 1 2)は、部分(メタ)アクリル酸エステル及び部分アリルエーテルの場合を例にとると、例えば、以上例示したポリオールを、1分子中に少なくとも1個のヒドロキシル基が未反応で残るような当量比で、ハロゲン化(メタ)アクリル又はハロゲン化アリルを用いて部分(メタ)アクリロイルエステル化又は部分アリルエーテル化することにより得られる。ハロゲン化(メタ)アクリルとしては、塩化(メタ)アクリロイル、臭化(メタ)アクリロイル、及びヨウ化(メタ)アクリロイルが挙げられる。ハロゲン化アリルとしては、塩化アリル、臭化アリル、及びヨウ化アリルが挙げられる。また、上記ポリオールと(メタ)アクリル酸とを用い、1分子中に少なくとも1個のヒドロキシル基が未反応で残るような当量比で、通常の方法でエステル化反応してもよい。

また(a 1 1)は、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、不飽和カルボン酸及びその誘導体(エステル、無水物等)、又は不飽和アルコールに前記のAOを付加しても得ることができる。この場合、AOの中では、ポリウレタン樹脂の物性の観点から、PO及び／又はEOを主成分とし、必要に

より20重量%以下の他のAOを含むものが好ましく、さらに好ましくはPO及び／又はEOである。付加反応は、従来公知の通常の方法により行うことができる。AOの付加モル数は、成形時のハンドリング（ポリオール成分の粘度）及びポリウレタン樹脂の強度の観点から、1～70が好ましく、更に好ましくは1～50である。

[0022] (a 1 2) ポリオールの不飽和アルキル部分エーテル

ポリオールとしては、(a 1 1) のところで上述したものが挙げられる。

不飽和アルキルエーテルとしては、アリルエーテルが挙げられる。

なお、部分エーテルとは、ポリオールの有する水酸基の一部が不飽和アルキルエーテル化されていることを意味する。

[0023] (a 1 3) アミンの不飽和カルボン酸部分アミド化物

不飽和カルボン酸アミドとしては、(メタ) アクリルアミドが挙げられる。
。

部分アミドとは、アミンの有する活性水素の一部が不飽和カルボン酸でアミド化されていることを意味する。

[0024] (a 1 4) アミンの不飽和アルキル部分アルキル化物

不飽和アルキルとしては、アリルが挙げられる。

部分アルキル化とは、アミンの有する活性水素の一部が不飽和アルキル基で置換されていることを意味する。

[0025] (a 1 3) 及び (a 1 4) の製造に用いるアミンとしては、(a 1 1) のところで上述したものが挙げられる。

(a 1 3) 及び (a 1 4) は、例えば、ポリアミン又はアルカノールアミンと、前記のハロゲン化(メタ) アクリル又はハロゲン化アリルを、1分子中に少なくとも1個のアミノ基又は水酸基(アルカノールアミンの場合)が未反応で残るような当量比で、反応させることにより得られる。

[0026] (a 1 5) ポリチオールの不飽和カルボン酸部分チオエステル

不飽和カルボン酸チオエステルとしては、(メタ) アクリルチオエステルが挙げられる。

なお、部分チオエステルとは、ポリチオールの有するメルカプト基の一部が不飽和カルボン酸でチオエステル化されていることを意味する。

[0027] (a 1 6) ポリチオールの不飽和アルキル部分チオエーテル

不飽和アルキルチオエーテルとしては、アリルチオエーテルが挙げられる。

なお、部分チオエーテルとは、ポリチオールの有する水酸基の一部が不飽和アルキルチオエーテル化されていることを意味する。

[0028] (a 1 5) 及び (a 1 6) の製造に用いるポリチオールとしては、ポリウレタン樹脂の物性の観点から、チオール基を 2～4 個有し、C 2～18 のものが好ましく、例えば、エタンジチオール、1, 2-プロパンジチオール、1, 3-プロパンジチオール、1, 4-プロパンジチオール、1, 4-ベンゼンジチオール、1, 2-ベンゼンジチオール、ビス(4-メルカプトフェニル)スルフィド、4-*t*-ブチル-1, 2-ベンゼンジチオール、エチレングリコールジチオグリコレート、トリメチロールプロパントリス(チオグリコレート)チオシアヌル酸、ジ(2-メルカプトエチル)スルフィド、及びジ(2-メルカプトエチル)エーテルが挙げられる。

(a 1 5) 及び (a 1 6) は、これらポリチオールに、前記のハロゲン化(メタ)アクリル又はハロゲン化アリルを、1 分子中に少なくとも 1 個のチオール基が未反応で残るような当量比で、反応させることにより得られる。

[0029] (a 1 1) ～ (a 1 6) は活性水素含有基を少なくとも 1 個有し、好ましくは 1～8 個、さらに好ましくは 1～5 個、特に好ましくは 1～3 個、最も好ましくは 1～2 個である。活性水素含有基が 1～8 個であるとポリウレタン樹脂の成形時の硬化性が良好である。

なお、(a 1) のビニル重合性官能基数及び活性水素含有基数は、(a 1) が反応混合物等組成が単一でない場合は、数平均の個数を用いる。

[0030] 活性水素化合物(a 1 1) ～ (a 1 6) の活性水素価は、10～1200 であり、圧縮硬さ等の機械物性の観点から、20～1000 が好ましく、さらに好ましくは 30～600、特に好ましくは 40～500、最も好ましく

は50～400である。

ここで、活性水素価は、「56100／活性水素1個当たりの分子量」を意味し、活性水素を有する基が水酸基の場合、水酸基価に相当する。活性水素価の測定方法は、上記定義の値を測定できる方法であれば公知の方法でよく、特に限定されないが、水酸基価の場合、例えばJIS K1557-1に記載の方法が挙げられる。

[0031] 化合物(a11)～(a16)のビニル重合性官能基濃度(mmole/g)は、耐燃焼性(難燃性)の観点から、1.0～10.1であり、好ましくは3.0～10.1である。

[0032] 化合物(a1)としては、耐燃焼性(難燃性)の観点から、ビニル重合性官能基を有し、活性水素含有基を持たない化合物(a17)を含んでなることが好ましい。

(a17)のビニル重合性官能基としては、化合物(a11)～(a16)におけるビニル重合性官能基と同様のものが挙げられ、好ましいものも同様である。

(a17)中のビニル重合性官能基数は、耐燃焼性(難燃性)の観点から、1～20個が好ましく、さらに好ましくは1～10個である。

[0033] (a17)としては、芳香族炭化水素単量体[スチレン、 α -メチルスチレン等]、不飽和ニトリル[(メタ)アクリロニトリル等]等を用いることができる。(a17)の好適な具体例としては、下記(a171)～(a176)が挙げられる。

[0034] (a171) ポリオールの不飽和カルボン酸エステル[特に(メタ)アクリル酸エステル]

(a172) ポリオールの不飽和アルキルエーテル[特にアリルエーテル]

(a173) アミンの不飽和カルボン酸アミド化物[特に(メタ)アクリルアミド化物]

(a174) アミンの不飽和アルキル化物[特にアリル化物]

(a175) ポリチオールの不飽和カルボン酸チオエステル[特に(メタ)

アクリルチオエステル]

(a 1 7 6) ポリチオールの不飽和アルキルチオエーテル〔特にアリル化物〕

[0035] (a 1 7 1) ~ (a 1 7 6) はそれぞれ、例えば、前記 (a 1 1) ~ (a 1 6) の製造時において、用いる原料の反応モル比を変えて、未反応の活性水素含有基が残らないように反応させることにより得られる。

[0036] これら (a 1) の中では、耐燃焼性（難燃性）、機械物性の観点から、(a 1 1) 及び (a 1 2) が好ましく、さらに好ましくは (a 1 1)、最も好ましくは多価アルコールの部分（メタ）アクリル酸エステル及び多価アルコールのAO付加物の部分（メタ）アクリル酸エステルである。

[0037] ポリオール組成物（A）の重量を基準とする化合物（a 1）の含有量は、圧縮硬さ等の機械物性や耐燃焼性（難燃性）の観点から、5 ~ 99.9 重量%が好ましく、さらに好ましくは5 ~ 70 重量%、特に好ましくは5 ~ 60 重量%である。

[0038] 本発明において、強度向上剤（a 2）は、上記一般式（I I）で表される。

[0039] 一般式（I I）中、R 1 は活性水素含有化合物から1個の活性水素を除いた残基を表す。活性水素含有化合物としては、水酸基含有化合物、アミノ基含有化合物、カルボキシル基含有化合物、チオール基含有化合物及びリン酸化合物；分子内に2種以上の活性水素含有官能基を有する化合物が含まれる。これら活性水素含有化合物は、1種類でも複数種類でも使用することができる。すなわち、複数のR 1 は、それぞれ同一でも異なってもよい。

[0040] 水酸基含有化合物としては、1価のアルコール、2 ~ 8価の多価アルコール、フェノール及び多価フェノール等が含まれる。具体的にはメタノール、エタノール、ブタノール、オクタノール、ベンジルアルコール、ナフチルエタノール等の1価のアルコール；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、1, 10 -デカンジオール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、

シクロヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール、1, 4-ビス（ヒドロキシメチル）シクロヘキサン及び1, 4-ビス（ヒドロキシエチル）ベンゼン等の2価アルコール；グリセリン及びトリメチロールプロパン等の3価アルコール；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、ジペンタエリスリトール等、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の4～8価のアルコール；フェノール、フロログルシン、クレゾール、ピロガロール、カテコール、ヒドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、1-ヒドロキシナフタレン、1, 3, 6, 8-テトラヒドロキシナフタレン、アントロール、1, 4, 5, 8-テトラヒドロキシアントラセン及び1-ヒドロキシピレン等のフェノール；ポリブタジエンポリオール；ひまし油系ポリオール；ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの（共）重合体及びポリビニルアルコール等の多官能（例えば官能基数2～100）ポリオール、フェノールとホルムアルデヒドとの縮合物（ノボラック）並びに米国特許3265641号明細書に記載のポリフェノール等が挙げられる。

[0041] アミノ基含有化合物としては、アミン、ポリアミン及びアミノアルコール等が含まれる。具体的には、アンモニア；炭素数1～20のアルキルアミン（ブチルアミン等）及びアニリン等のモノアミン；エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン及びジエチレントリアミン等の脂肪族ポリアミン；ピペラジン及びN-アミノエチルピペラジン等の複素環式ポリアミン；ジシクロヘキシルメタンジアミン及びイソホロンジアミン等の脂環式ポリアミン；フェニレンジアミン、トリレンジアミン及びジフェニルメタンジアミン等の芳香族ポリアミン；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン及びトリエタノールアミン等のアルカノールアミン；ジカルボン酸と過剰のポリアミンとの縮合により得られるポリアミドポリアミン；ポリエーテルポリアミン；ヒドラジン（ヒドラジン及びモノアルキルヒドラジン等）、ジヒドラジッド（コハク酸ジヒドラジッド及びテレフタル酸ジヒドラジッド等）、グアニジン

(ブチルグアニジン及び1-シアノグアニジン等) ; ジシアンジアミド等 ; が挙げられる。

[0042] カルボキシル基含有化合物としては、酢酸及びプロピオン酸等の脂肪族モノカルボン酸 ; 安息香酸等の芳香族モノカルボン酸 ; コハク酸、フマル酸、セバシン酸及びアジピン酸等の脂肪族ポリカルボン酸 ; フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ナフタレン-1, 4ジカルボン酸、ナフタレン-2, 3, 6トリカルボン酸、ピロメリット酸、ジフェン酸、2, 3-アントラセンジカルボン酸、2, 3, 6-アントラセントリカルボン酸、及びピレンジカルボン酸等の芳香族ポリカルボン酸 ; アクリル酸の(共)重合体等のポリカルボン酸重合体(官能基数2~100)等が挙げられる。

[0043] チオール基含有化合物としては、1官能のフェニルチオール、アルキルチオール及びポリチオール化合物が含まれる。ポリチオールとしては、2~8価の多価チオールが挙げられる。具体的にはエチレンジチオール及び1, 6-ヘキサレンジチオール等が挙げられる。

[0044] リン酸化合物としては燐酸、亜燐酸及びホスホン酸等が挙げられる。

[0045] 活性水素含有化合物としては、分子内に2種以上の活性水素含有官能基(水酸基、アミノ基、カルボキシル基、チオール基及びリン酸基等)を有する化合物も使用できる。

[0046] また、活性水素含有化合物としては、上記活性水素含有化合物のアルキレンオキサイド付加物を使用することもできる。

[0047] 活性水素含有化合物に付加させるAOとしては、炭素数2~6のAO、例えば、EO、PO、1, 3-プロピレオキサイド、1, 2-ブチレンオキサイド及び1, 4-ブチレンオキサイド等が挙げられる。これらのうち、性状や反応性の観点から、PO、EO及び1, 2-ブチレンオキサイドが好ましい。AOを2種以上使用する場合(例えば、PO及びEO)の付加方法としては、ブロック付加であってもランダム付加であってもよく、これらの併用であってもよい。

[0048] さらに、活性水素含有化合物としては、上記活性水素含有化合物とポリカルボン酸（脂肪族ポリカルボン酸や芳香族ポリカルボン酸）との縮合反応で得られる活性水素含有化合物（ポリエステル化合物）を使用することができる。縮合反応においては活性水素含有化合物、ポリカルボン酸共に１種類を使用してもよく、２種以上を併用してもよい。

[0049] 脂肪族ポリカルボン酸とは、以下（１）、（２）を満たす化合物を意味する。

（１）１分子が有するカルボキシル基が２個以上である。

（２）カルボキシル基が芳香環に直接結合していない。

[0050] 脂肪族ポリカルボン酸には、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸及びフマル酸等が挙げられる。

[0051] 芳香族ポリカルボン酸とは以下（１）～（３）を満たす化合物を意味する。

（１）１分子が有する芳香環の数が１個以上である。

（２）１分子が有するカルボキシル基の数が２個以上である。

（３）カルボキシル基が芳香環に直接結合している。

[0052] 芳香族ポリカルボン酸としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、２，２'-ビベンジルジカルボン酸、トリメリット酸、ヘミリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸及びナフタレンー１，４ジカルボン酸、ナフタレンー２，３，６トリカルボン酸、ジフェン酸、２，３-アントラセンジカルボン酸、２，３，６-アントラセントリカルボン酸及びピレンジカルボン酸等の炭素数８～１８の芳香族ポリカルボン酸が挙げられる。

[0053] また、ポリカルボン酸と活性水素含有化合物との縮合反応を実施する際に、ポリカルボン酸の無水物や低級アルキルエステルを使用することもできる。

[0054] 強度向上剤（a 2）のハンドリング及びポリウレタン樹脂の機械物性（伸び、引っ張り強度、ポリウレタンフォームにおいては圧縮硬さ）向上の観点から、R 1とする活性水素含有化合物としては、水酸基含有化合物、アミノ

基含有化合物、これらのA O付加物及び活性水素含有化合物とポリカルボン酸との縮合反応で得られるポリエステル化合物が好ましく、さらに好ましくはメタノール、エタノール、ブタノール、エチレングリコール、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、ソルビトール、ショ糖、ベンジルアルコール、フェノール、メチルアミン、ジメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン、フェニルアミン、ジフェニルアミン、これらのE O及び／又はP O付加物並びにこれら活性水素化合物とフタル酸及び／又はイソフタル酸との縮合物が好ましい。

[0055] 一般式(11)中、Yは2価以上の芳香族ポリカルボン酸(f)からカルボキシル基を除いた残基を表す。Yの芳香環は炭素原子から構成される。芳香環の置換基は水素原子でも他の置換基でもよいが、少なくとも1つの置換基が水素原子である。すなわち、Yの芳香環は、その芳香環を構成する炭素原子に結合した少なくとも一つの水素原子を有する。

[0056] 他の置換基とは、アルキル基、ビニル基、アリル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、アミノ基、カルボニル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、ヒドロキシアミノ基、ニトロ基、ホスフィノ基、チオ基、チオール基、アルデヒド基、エーテル基、アリール基、アミド基、シアノ基、ウレア基、ウレタン基、スルホン基、エステル基及びアゾ基等が挙げられる。機械物性向上(伸び、引っ張り強度、圧縮硬さ)及びコストの観点から、他の置換基としては、アルキル基、ビニル基、アリル基、アミノ基、アミド基、ウレタン基及びウレア基が好ましい。

[0057] 芳香族ポリカルボン酸(f)が3価以上の芳香族ポリカルボン酸である場合には、Y上の置換基の配置は、機械物性向上の観点から、2個のカルボニル基が隣接し、3個目のカルボニル基と1又は2個目のカルボニル基の間に置換基として水素が配置された構造が好ましい。

[0058] Yを構成する2価以上の芳香族ポリカルボン酸(f)としては、上述した芳香族ポリカルボン酸が含まれ、機械物性向上の観点から、炭素数8~18の3価以上の芳香族ポリカルボン酸が好ましく、さらに好ましくはトリメリ

ット酸、ヘミリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、ナフタレン-2, 3, 6-トリカルボン酸及び2, 3, 6-アントラセントリカルボン酸である。

[0059] 強度向上剤 (a 2) のハンドリング及びポリウレタン樹脂の機械物性（伸び、引っ張り強度、ポリウレタンフォームにおいては圧縮硬さ）向上の観点から、Yに使用する (f) は単環式化合物が好ましく、さらに好ましくはトリメリット酸及びピロメリット酸である。

[0060] 一般式 (I I) 中の a は $1 \leq a \leq \text{芳香環置換基数} - 1$ を満たす整数である。芳香環置換基数とは、芳香環を構成する炭素原子に結合する置換基の数である。例えば、炭素6個から構成される単環の芳香環では、芳香環置換基数が6であり、aとして1～5を取りうる。芳香環が単環の芳香環の場合、機械物性（伸び、引っ張り強度、圧縮硬さ）向上の観点から、aは2又は3が好ましい。

[0061] 一般式 (I I) 中の Z は m 価以上の活性水素含有化合物から m 個の活性水素を除いた残基を表す。ここで言う活性水素含有化合物としては、上述の R 1 で示した活性水素含有化合物が含まれる。Z で表される活性水素含有化合物は R 1 の一部と同一であっても構わず、ポリウレタン樹脂の機械物性向上の観点から、少なくとも1つの R 1 と Z は異なる基であることが好ましい。

一般式 (I I) において、m は 1 ～ 10 の整数を表す。

強度向上剤 (a 2) のハンドリング及びポリウレタン樹脂の機械物性（伸び、引っ張り強度、圧縮硬さ）向上の観点から、Z には、水酸基含有化合物、アミノ基含有化合物、これらの A O 付加物及びこれらとポリカルボン酸との縮合物を用いることが好ましく、m は 1 ～ 8 が好ましい。

[0062] 強度向上剤 (a 2) の水酸基価 (mg KOH/g) は、成形時のハンドリング（粘度）及び引っ張り強度の観点から、0 ～ 700 が好ましく、さらに好ましくは 0 ～ 650、次にさらに好ましくは 0 ～ 600 である。

なお本発明において、水酸基価は J I S K - 1 5 5 7 に準拠して測定される。

また、(a 2)の水酸基価が0であることは、一般式(11)中、いずれのR1もYもZも水酸基を有しないことを意味する。

[0063] 強度向上剤(a 2)の芳香環濃度(mm ol/g)は、機械物性(伸び、引っ張り強度)向上の観点から、0.1~10が好ましく、さらに好ましくは0.2~9.5、次にさらに好ましくは0.3~9である。

なお、(a 2)の芳香環濃度は、強度向上剤(a 2)1g中の芳香環のモル数を意味する。

[0064] (f)由来のYの式量は、強度向上剤(a 2)の数平均分子量を基準として、機械物性(伸び、引っ張り強度)向上の観点から、0.5~50%であることが好ましく、さらに好ましくは4~47%、次にさらに好ましくは6~45%である。

[0065] ポリオール組成物(A)の重量を基準とする強度向上剤(a 2)の含有量は、圧縮硬さ等の機械物性や耐燃焼性(難燃性)の観点から、0.1~95重量%が好ましく、さらに好ましくは1~90重量%、次にさらに好ましくは5~80重量%、特に好ましくは10~75重量%、最も好ましくは10~65重量%である。

[0066] 本発明のポリウレタン樹脂製造用ポリオール組成物(A)は、(a 1)と強度向上剤(a 2)とを含有していればよく、その製造方法としては(a 1)と(a 2)とを混合する方法等が挙げられる。

[0067] ポリオール組成物(A)中に、ビニル重合性官能基を有する化合物(a 1)と強度向上剤(a 2)以外に、必要により、ポリオール(a 3)を含有してもよい。

(a 3)はビニル重合性官能基を実質的に有しないポリオールであり、脂肪族アミンのAO付加物(a 31)、芳香族アミンのAO付加物(a 32)、多価アルコール又は多価フェノールのAO付加物(a 33)、(a 2)以外のポリエステルポリオール(a 34)、ポリマーポリオール(a 35)、並びに前記(a 1)の製造に用いるポリオールとして例示したもののうち上記以外のもの(多価アルコール等)が挙げられ、2種以上を併用してもよい。

。

ここで「ビニル重合性官能基を実質的に有しない」とは、J I S K - 1 5 5 7 - 3 記載の方法で測定された総不飽和度が 0. 2 m e q / g 以下であることを意味する。

[0068] (a 3 1) の脂肪族アミンとしては、1 級及び／又は 2 級アミンが挙げられ、1 級及び／又は 2 級アミノ基の数は、1 ～ 4 個が好ましく、更に好ましくは 1 ～ 3 個であり、アミノ基に由来する活性水素の数は、2 ～ 8 個が好ましく、更に好ましくは 2 ～ 4 個である。

(a 3 1) として具体的には、前記 (a 1) の項で述べた、アルカノールアミン、C 1 ～ 2 0 のアルキルアミン、C 2 ～ 6 のアルキレンジアミン及びアルキレン基の C が 2 ～ 6 のポリアルキレンポリアミン（重合度 2 ～ 8）等が挙げられる。(a 3 1) としては、アルカノールアミン及びアルキレンジアミンが好ましい。

(a 3 1) において付加する A O として、ポリウレタン樹脂の物性の観点から、P O 及び／又は E O を主成分とし、必要により 2 0 重量%以下の他の A O を含むものが好ましく、特に好ましくは P O 及び P O と E O との併用である。

[0069] (a 3 2) の芳香族アミンとしては、前記 (a 1) の項で述べた、C 6 ～ 2 0 の芳香族アミン等が挙げられ、アニリン、フェニレンジアミン及びトリレンジアミンが好ましい。

(a 3 2) において付加する A O として、ポリウレタン樹脂の物性の観点から、P O 及び／又は E O を主成分とし、必要により 2 0 重量%以下の他の A O を含むものが好ましく、特に好ましくは P O 及び P O と E O との併用である。

[0070] (a 3 3) の多価アルコールとしては、(a 1) の製造に用いる多価アルコールとして例示したものが挙げられる。

(a 3 3) の多価フェノールとしては、(a 1) の製造に用いる多価フェノールとして例示したものが挙げられる。

(a 3 3) において付加する A O として、ポリウレタン樹脂の物性の観点から、P O 及び／又は E O を主成分とし、必要により 2 0 重量%以下の他の A O を含むものが好ましく、特に好ましくは P O 及び P O と E O との併用である。

[0071] (a 3 4) のポリエステルポリオールとしては、前記 (a 1) の製造に用いるポリエステルポリオールとして例示したもののうち (a 2) 以外のもの、及び前記多価アルコール又は多価フェノールの A O 付加物 (a 3 3) と前記ポリカルボン酸との重縮合物が挙げられる。

[0072] (a 3 5) のポリマーポリオールとしては、通常ポリウレタン樹脂に使用されるもの、例えば、ポリオール中で、ビニルモノマー（アクリロニトリル、スチレンなど）を重合して得られるポリマーポリオール、並びにこれらの混合物が挙げられる。このポリオールとしては、前記のポリカルボン酸に前記の A O を付加したポリエーテルポリオール、前記ポリエステルポリオール及びその A O 付加物、低分子量ポリオール（例えば前記多価アルコール）、前記アルカノールアミン、及び前記多価アルコール又は多価フェノールの A O 付加物 (a 3 3) から選ばれる少なくとも 1 種が挙げられる。

(a 3 5) において、上記 A O として好ましいものは、P O 及び／又は E O である。これらの中で、ポリウレタン樹脂の物性の観点から、(a 3 3) から得られるポリマーポリオールが好ましい。

(a 3 5) の製造方法は、従来のポリマーポリオールにおける重合法と同様に行うことができる。例えば、必要により分散剤を含むポリオール中で、ビニルモノマーを重合開始剤の存在下に重合させる方法（米国特許第 3 3 8 3 3 5 1 号明細書、特公昭 3 9 - 2 4 7 3 7 号公報、特公昭 4 7 - 4 7 9 9 9 号公報又は特開昭 5 0 - 1 5 8 9 4 号公報に記載の方法）が挙げられる。また、重合は、バッチ式でも連続式でも行うことができ、常圧下、加圧下又は減圧下において重合することができる。必要に応じて、溶剤、連鎖移動剤を使用することができる。(a 3 5) 中の重合体の体積平均粒子径は 0. 3 ~ 1 5 μ m が好ましい。

[0073] (a 3) としては、ポリウレタン樹脂の物性の観点から、ヒドロキシル基を2～8個有するものが好ましく、更に好ましくは2～6個である。

(a 3) の水酸基価は、成形時のハンドリング（ポリオール成分の粘度）及びポリウレタン樹脂の強度の観点から、20～1900が好ましく、さらに好ましくは20～1600、次にさらに好ましくは20～1000、特に好ましくは25～1000、最も好ましくは30～1000である。

これら(a 3)の中では、ポリウレタン製造時の生産性の観点から、(a 3 1)、(a 3 2)及び(a 3 3)、すなわちポリエーテルポリオールが好ましく、更に好ましくは(a 3 2)及び(a 3 3)であり、特に好ましくは(a 3 2)及び多価アルコールのAO付加物である。

[0074] ポリオール組成物(A)の重量を基準とする(a 3)の含有量は、10～90重量%が好ましく、さらに好ましくは20～80重量%、特に好ましくは30～70重量%である。

[0075] 本発明のポリウレタン樹脂製造用ポリオール組成物(A)は、(A)と有機ポリイソシアネート(B)とを反応させてなる各種ポリウレタン樹脂の製造方法に用いることができ、発泡又は非発泡ポリウレタン樹脂を製造するのに好適に用いられる。

ここで、発泡又は非発泡ポリウレタン樹脂の製造に用いるとは、すなわち、ポリオール成分とイソシアネート成分とを、必要により添加剤の存在下反応させて、発泡又は非発泡ポリウレタン樹脂を製造する際、ポリオール成分の少なくとも一部として、(A)を使用することである。

[0076] (A)をポリウレタン樹脂の製造に用いるポリウレタン樹脂の製造方法としては、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樹脂を製造する方法において、ポリオール成分が上記ポリオール組成物(A)をポリオール成分の重量に対して10～100重量%、好ましくは20～80重量%であり、さらに好ましくは30～60重量%含有するポリウレタン樹脂の製造方法が含まれる。

[0077] 本発明で使用される有機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よく、ポリウレタン樹脂の製造に通常使用されるものを用いることができる。このようなイソシアネートとしては、芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネート、これらの変性物（例えば、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、ビユーレット基、イソシヌアレート基、又はオキサゾリドン基含有変性物など）及びこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

[0078] 芳香族ポリイソシアネートとしては、C（NCO基中の炭素を除く；以下のイソシアネートも同様）6～16の芳香族ジイソシアネート、C6～20の芳香族トリイソシアネート及びこれらのイソシアネートの粗製物などが挙げられる。具体例としては、1,3-及び/又は1,4-フェニレンジイソシアネート、2,4-及び/又は2,6-トリレンジイソシアネート（TDI）、粗製TDI、2,4'-及び/又は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）、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、トリフェニルメタン-4,4',4''-トリイソシアネートなどが挙げられる。

脂肪族ポリイソシアネートとしては、C6～10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、2,2,4-トリメチル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。

脂環式ポリイソシアネートとしては、C6～16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、1,4-シクロヘキサ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。

芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては、C8～12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、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -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。

[0079] 変性ポリイソシアネートの具体例としては、ウレタン変性MDI、カルボジイミド変性MDI、ショ糖変性TDI、ひまし油変性MDIなどが挙げられる。

有機ポリイソシアネート（B）としては、ポリウレタン樹脂の物性の観点から、芳香族ポリイソシアネートが好ましく、さらに好ましくは、TDI、粗製TDI、MDI、粗製MDI及びこれらのイソシアネートの変性物、特に好ましくは、TDI、MDI、粗製MDI及びこれら変性物である。

最も好ましくはMDI、粗製MDI及びこれら変性物からなる群より選ばれる少なくとも1種の有機ポリイソシアネート（b）である。

（B）中の有機ポリイソシアネート（b）の含有量は、（B）の重量を基準として、40～100重量%が好ましく、さらに好ましくは80～100重量%である。

[0080] ポリオール組成物（A）と有機ポリイソシアネート（B）とを反応させてポリウレタン樹脂を製造する際のイソシアネート指数（NCO INDEX） $\left[\left(\text{NCO基} / \text{活性水素原子含有基} \right) \text{の当量比} \times 100 \right]$ は、50～250が好ましく、更に好ましくは70～200、特に好ましくは75～180、最も好ましくは80～160である。

[0081] 本発明において、ポリウレタン樹脂は、圧縮硬さ等の機械物性の観点から、（a1）のビニル重合性官能基の重合と共に、（a1）、（a2）及び必要により（a3）と（B）とによるポリウレタン形成反応を、反応により得られるビニル重合鎖部分とポリウレタン鎖部分の架橋が起こる条件下で行わせることが好ましい。ここで、ビニル重合性官能基の重合と共にポリウレタン形成反応をビニル重合鎖部分とポリウレタン鎖部分の架橋が起こる条件下で行わせるということは、ビニル重合性官能基の重合とポリウレタン形成反応とを、少なくとも一部の期間並行して行わせることを意味する。架橋密度を上げて、機械的物性を向上させるためには、一方の反応で硬化して樹脂が形成されてしまう前に、もう一方の反応を開始させて、2つの反応を同時に

行わせるのが望ましい。

(a 1) のビニル重合性官能基の重合反応を行わせるには、後述のラジカル重合開始剤を使用することが好ましく、さらに好ましくはラジカル重合開始剤を後述の量使用することが好ましい。

[0082] 製造するポリウレタン樹脂は、非発泡ポリウレタン樹脂であっても、発泡剤 (C) の存在下に (A) と (B) とを反応させて得られる発泡ポリウレタン樹脂であってもよい。

本発明で必要により用いられる発泡剤 (C) 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、液化炭酸ガス等が用いられ、2 種以上を併用してもよい。

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

低沸点炭化水素は、沸点が - 5 ~ 7 0 ° C の炭化水素が挙げられ、その具体例としては、ブタン、ペンタン及びシクロペンタンが挙げられる。これらのうち、ペンタン及びシクロペンタンが好ましく、さらに好ましくはシクロペンタンである。

これら (C) の中で、低沸点炭化水素及び低沸点炭化水素と水との併用が好ましい。

[0083] ポリオール組成物 (A) 1 0 0 重量部に対する発泡剤 (C) の使用量は、水の場合は、0. 1 ~ 3 0 重量部が好ましく、さらに好ましくは 1 ~ 2 0 重量部である。水素原子含有ハロゲン化炭化水素の場合は、5 0 重量部以下が好ましく、さらに好ましくは 1 0 ~ 4 5 重量部である。低沸点炭化水素の場合は、0. 1 ~ 5 0 重量部が好ましく、更に好ましくは 1 ~ 4 0 重量部、特に好ましくは 1 0 ~ 3 0 重量部、最も好ましくは 1 5 ~ 2 5 重量部である。液化炭酸ガスの場合は、3 0 重量部以下が好ましく、さらに好ましくは 1 ~ 2 5 重量部である。低沸点炭化水素と水とを併用する場合は、低沸点炭化水

素は上述の量が好ましく、10重量部以下が好ましく、更に好ましくは0.

1～5重量部、特に好ましくは0.1～3重量部、最も好ましくは0.2～2重量部である。

[0084] 本発明の製造方法を用いてポリウレタン樹脂を製造する際、必要に応じて添加剤(D)を用いることができる。(D)としては、ラジカル重合開始剤及びその他の添加剤が含まれる。

(D)のうちラジカル重合開始剤としては、アゾ化合物(例えば2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、1,1'-アゾビス(1-アセトキシ-1-フェニルエタンなど)、有機過酸化物(例えばジベンゾイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルヒドロパーオキサイド、ジクミルパーオキサイドなど)、過酸化物とジメチルアニリンとの組み合わせ(レドックス触媒)などの水溶性ラジカル重合開始剤が挙げられる。

[0085] ラジカル重合開始剤の量は、ポリオール組成物(A)100重量部に対して、ウレタン化反応と同時に重合反応を進行させる観点から、10重量部以下が好ましく、ポリウレタン樹脂の硬化性の観点から、さらに好ましくは0.001～5重量部、特に好ましくは0.005～3重量部、最も好ましくは0.01～2.5重量部である。

[0086] その他の添加剤(D)としては、整泡剤(ジメチルシロキサン系、ポリエーテル変性ジメチルシロキサン系等)、ウレタン化触媒(3級アミン触媒、例えばトリエチレンジアミン、N-エチルモルホリン、ジエチルエタノールアミン、N,N,N',N'-テトラメチルヘキサメチレンジアミン、テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ジアミノビスクロオクタン、1,2-ジメチルイミダゾール、1-メチルイミダゾール、1-イソブチル-2-メチルイミダゾール、ビス(ジメチルアミノエチル)エーテル、1,8-ジアザビスクロ-[5,4,0]-ウンデセン-7等、及び/又は金属触媒、例えばオクチル酸第一スズ、ジラウリル酸ジブチル第二スズ、オクチル酸鉛等)、難燃剤(リン酸エステル、ハロゲン化リン

酸エステル等)、着色剤(染料、含量等)、可塑剤(フタル酸エステル、アジピン酸エステル等)、有機充填剤(合成短繊維、熱可塑性もしくは熱硬化性樹脂からなる中空微小球等)、抗酸化剤(ヒンダードフェーノール系、ヒンダードアミン系等)、老化防止剤(トリアゾール系、ベンゾフェノン系等)、離型剤(ワックス系、金属石鹼系、又はこれらの混合系)など公知の添加剤の存在下で反応させることができる。また、前記(a)を希釈剤として用いた添加剤〔例えば、アミン系触媒の(a)溶液〕を用いてもよい。

[0087] ポリオール組成物(A) 100重量部に対するそれぞれの添加量は、整泡剤は、10重量部以下が好ましく、更に好ましくは0.01~7重量部、特に好ましくは0.05~5重量部、最も好ましくは0.1~3重量部である。ウレタン化触媒は、キュアー性及びウレタン化反応と同時に重合反応を進行させるの観点から、15重量部以下が好ましく、更に好ましくは0.01~10重量部、特に好ましくは0.02~5.0重量部、最も好ましくは0.1~3.5重量部である。難燃剤は、50重量部以下が好ましく、更に好ましくは1~40重量部、特に好ましくは3~30重量部、最も好ましくは5~25重量部である。着色剤は、2重量部以下が好ましく、更に好ましくは1重量部以下である。可塑剤は、50重量部以下が好ましく、更に好ましくは20重量部以下、特に好ましくは10重量部以下である。有機充填材は、50重量部以下が好ましく、更に好ましくは40重量部以下、特に好ましくは30重量部以下である。抗酸化剤は、1重量部以下が好ましく、更に好ましくは0.01~0.5重量部である。老化防止剤は、1重量部以下が好ましく、更に好ましくは0.01~0.5重量部である。離型剤は、10重量部以下が好ましく、更に好ましくは5重量部以下、特に好ましくは3重量部以下である。

[0088] 発泡ポリウレタン樹脂を製造する場合には、ポリウレタン樹脂製造用ポリオール組成物(A)と有機ポリイソシアネート(B)とを、発泡剤、ウレタン化触媒及び整泡剤の存在下に反応させてなることが好ましい。

[0089] 本発明のポリウレタン樹脂の製造方法の一例を示せば以下のとおりである

。

まず、ポリオール組成物（Ａ）、並びに必要により発泡剤（Ｃ）及び／又は添加剤（Ｄ）を所定量混合する。次いでポリウレタン発泡機又は攪拌機を用いて、この混合物と有機ポリイソシアネート（Ｂ）とを急速混合した混合液をモールドに流し入れ、所定時間硬化後、脱型してポリウレタン樹脂を得る。モールドは開放モールド、密閉モールドのどちらでもよく、また常温でも加熱下（例えば３０～８０℃）でもよい。ウレタン化反応は、プレポリマー法では各成分を混合した原液の粘度が高くなるためワンショット法が好ましい。

なお、本発明のポリウレタン樹脂は、スラブフォーム、ＲＩＭ（反応射出成形）法による成形品、及びメカニカルフロス法による発泡ポリウレタン樹脂であってもよい。

[0090] また、ポリオール成分とイソシアネート成分を反応させる条件は、通常用いられる公知の条件でよい。

一例を示せば、まず、ポリオール成分及び必要により添加剤を所定量混合する。次いで、ポリウレタン低圧又は高圧注入発泡機又は攪拌機を使用して、この混合物とイソシアネート成分とを急速混合する。得られた混合液を密閉型もしくは開放型のモールド（金属製又は樹脂製）に注入し、ウレタン化反応を行わせ、所定時間硬化後、脱型してポリウレタンを得る。

実施例

[0091] 以下、実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

[0092] 下記の実施例及び比較例における発泡ポリウレタン樹脂の原料は次の通りである。

[0093] （１）活性水素含有基とビニル重合性官能基とを有する化合物

（a 1 1 - 1）グリセリンにＰＯ付加物（数平均分子量１５００、水酸基価１１２．２）とアクリル酸を反応させた、水酸基価が３５で、分子内のビニル重合性官能基が１．２ｍｍｏｌ／ｇのビニル重合性官能基含有活性水素化

合物

(a 1 1 - 2) ペンタエリスリトール P O 付加物 (数平均分子量 1 0 0 0、水酸基価 2 2 4. 4) とアクリル酸を反応させた、水酸基価が 4 8 で、分子内のビニル重合性官能基が 2. 6 m m o l / g のビニル重合性官能基含有活性水素化合物

(a 1 1 - 3) トリメチロールプロパンとアクリル酸を反応させた、水酸基価が 2 3 2 で、分子内のビニル重合性官能基が 8. 3 m m o l / g のビニル重合性官能基含有活性水素化合物

(a 1 1 - 4) グリセリンに P O 2. 7 モルを付加させた水酸基価 2 5 0 のポリエーテルポリオールとアクリル酸を反応させた、水酸基価が 1 5 7 で、分子内のビニル重合性官能基が 5. 6 m m o l / g のビニル重合性官能基含有活性水素化合物

(a 1 1 - 5) ペンタエリスリトールとアクリル酸を反応させた、水酸基価が 1 8 8 で、分子内のビニル重合性官能基が 1 0. 1 m m o l / g のビニル重合性官能基含有活性水素化合物

(a 1 1 - 6) ジペンタエリスリトールとアクリル酸を反応させた、水酸基価が 9 1 1 で、分子内のビニル重合性官能基が 3. 2 m m o l / g のビニル重合性官能基含有活性水素化合物

(a 1 1 - 7) ソルビトールとアクリル酸を反応させた、水酸基価が 1 1 8 9 で、分子内のビニル重合性官能基が 4. 2 m m o l / g のビニル重合性官能基含有活性水素化合物

(a 1 1 - 8) スクロースの P O 付加物 (数平均分子量 2 5 0 0、水酸基価 1 7 9. 5) とアクリル酸を反応させた、水酸基価が 6 1 で、分子内のビニル重合性官能基が 1. 8 m m o l / g のビニル重合性官能基含有活性水素化合物

(a 1 1 - 9) スクロースの P O 付加物 (数平均分子量 4 0 0 0、水酸基価 1 1 2. 2) とアクリル酸を反応させた、水酸基価が 3 9 で、分子内のビニル重合性官能基が 1. 2 m m o l / g のビニル重合性官能基含有活性水素化合物

合物

(a 1 1 - 1 0) ジペンタエリスリトールとアクリル酸を反応させた、水酸基価が405で、分子内のビニル重合性官能基が7.2 mmol/gのビニル重合性官能基含有活性水素化合物

(a 1 2 - 1) アリルアルコールにPO2.2モルを付加させた水酸基価302で、分子内のビニル重合性官能基が5.4 mmol/gのビニル重合性官能基含有活性水素化合物

(a 1 2 - 2) アリルアルコールにEO7.8モルを付加させた水酸基価139で、分子内のビニル重合性官能基が2.5 mmol/gのビニル重合性官能基含有活性水素化合物

(a 1 3 - 1) 水酸基価555で、分子内のビニル重合性官能基が9.9 mmol/gのビニル重合性官能基含有活性水素化合物 (東京化成工業 (株) 社製「N-(ヒドロキシメチル)アクリルアミド」)

[0094] (2) ビニル重合性官能基を有し活性水素含有基を有さない化合物

(a 1 7 1 - 1) ジペンタエリスリトールとアクリル酸を反応させた、水酸基価が0で、分子内のビニル重合性官能基が10.4 mmol/gのビニル重合性官能基を有し、活性水素含有基を持たない化合物

(a 1 7 2 - 1) 水酸基価が0で、分子内のビニル重合性官能基が10.1 mmol/gのビニル重合性官能基を有し、活性水素含有基を持たない化合物 (東京化成工業 (株) 社製「N、N-ジメチルアクリルアミド」)

[0095] (3) ビニル重合性官能基を有さない活性水素化合物

(a 3 - 1) グリセリンにPOを付加させて得られた平均官能基数3.0、水酸基価56、のポリオキシプロピレンポリオール

(a 3 - 2) 特開2000-344881号公報に準じて製造したグリセリンにPOを付加させた、水酸基価=56、1級水酸基の比率74%のポリオール

(a 3 - 3) グリセリンにPOとEOをブロック付加させて得られた平均官能基数3.0、水酸基価34、EO含有量=13%のポリオキシエチレンポ

リオキシプロピレンポリオール

(a 3-4) グリセリンにPOとEOをブロック付加させて得られた平均官能基数3.0、水酸基価34、EO含有量=8%のポリオキシエチレンポリオキシプロピレンポリオール

(a 3-5) ペンタエリスリトールにPOとEOをブロック付加させて得られた平均官能基数4.0、水酸基価37、EO含有量=17.5%のポリオキシエチレンポリオキシプロピレンポリオール及びグリセリンにPOとEOをブロック付加させて得られた平均官能基数3.0、水酸基価37、EO含有量=15%のポリオキシエチレンポリオキシプロピレンポリオール中で、スチレンとアクリロニトリル（重量比：30／70）を共重合させた重合体ポリオール（重合体含量32%）水酸基価25

(a 3-6) グリセリンにPOとEOをランダム付加させて得られた平均官能基数3.0、水酸基価24、EO単位の合計=72%のポリオキシエチレンポリオキシプロピレンポリオール

(a 3-7) ペンタエリスリトールにPO 7.3モルを付加させた水酸基価400のポリエーテルポリオール

(a 3-8) プロピレングリコールにPOとEOをブロック付加させて得られた平均官能基数2.0、水酸基価125のポリオキシエチレンポリオキシプロピレンポリオール

(a 3-9) エチレングリコールにEOを付加させて得られた平均官能基数2.0、水酸基価560のポリオキシエチレンポリオール

(a 3-10) スクロースにPOを付加させて得られた平均官能基数8.0、水酸基価420、のポリオキシプロピレンポリオール

(a 3-11) グリセリンに無水フタル酸を付加させた後、POとEOをブロック付加させて得られた平均官能基数3.0、水酸基価56のポリエステルポリオール

[0096] (4) その他のポリオール

(s-1) ソルビトールにEOを付加させて得られた平均官能基数6.0、

水酸基価 1055 のポリオキシエチレンポリオール

(s-2) グリセリンにEOを付加させて得られた平均官能基数 3.0、水酸基価 842 のポリオキシエチレンポリオール

(s-3) エチレングリコール平均官能基数 2.0、水酸基価 1810

[0097] 製造例 1 [強度向上剤 (a2-1) の製造]

攪拌装置、温度制御装置を備えたステンレス製オートクレーブに、グリセリンPO付加物（数平均分子量 1700、水酸基価 99.0。）1モル、無水フタル酸 6モル及びアルカリ触媒（N-エチルモルフォリン）0.020モルを仕込み、窒素雰囲気下、0.20MPa、 $120 \pm 10^\circ\text{C}$ で1時間反応させハーフエステル化を行った。その後EO 6モルを $120 \pm 10^\circ\text{C}$ 、圧力 0.50MPa以下となるよう制御しながら、5時間かけて滴下した後、 $120 \pm 10^\circ\text{C}$ で1時間熟成した。熟成終了後、アルカリ触媒を10KPaにて1時間減圧除去して、強度向上剤 (a2-1) を得た。(a2-1)の各項目の値は次の通り。水酸基価 (mg KOH/g) = 59.0、芳香環濃度 (mmol/g) = 2.1。

[0098] 製造例 2 [強度向上剤 (a2-2) の製造]

製造例 1 と同様のオートクレーブに、グリセリンPO付加物（数平均分子量 3000、水酸基価 56.1。）1モル、無水フタル酸 3モル及びアルカリ触媒（N-エチルモルフォリン）0.020モルを仕込み、窒素雰囲気下、0.20MPa、 $120 \pm 10^\circ\text{C}$ で1時間反応させハーフエステル化を行った。その後EO 3モルを $120 \pm 10^\circ\text{C}$ 、圧力 0.50MPa以下となるよう制御しながら、5時間かけて滴下した後、 $120 \pm 10^\circ\text{C}$ で1時間熟成した。熟成終了後、アルカリ触媒を10KPaにて1時間減圧除去して、強度向上剤 (a2-2) を得た。(a2-2)の各項目の値は次の通り。水酸基価 (mg KOH/g) = 47.1、芳香環濃度 (mmol/g) = 0.8。

[0099] 製造例 3 [強度向上剤 (a2-3) の製造]

製造例 1 と同様のオートクレーブに、グリセリンPO付加物（数平均分子

量 1500、水酸基価 112.2。) 1 モル、無水フタル酸 6 モル、無水トリメリット酸 1 モル及びアルカリ触媒 (N-エチルモルフォリン) 0.020 モルを仕込み、窒素雰囲気下、0.20 MPa、 $120 \pm 10^\circ\text{C}$ で 1 時間反応させハーフエステル化を行った。その後 EO8 モルを $120 \pm 10^\circ\text{C}$ 、圧力 0.50 MPa 以下となるよう制御しながら、5 時間かけて滴下した後、 $120 \pm 10^\circ\text{C}$ で 1 時間熟成した。熟成終了後、アルカリ触媒を 10 KPa にて 1 時間減圧除去して、強度向上剤 (a2-3) を得た。(a2-3) の各項目の値は次の通り。水酸基価 (mg KOH/g) = 76.5、芳香環濃度 (mmol/g) = 2.4。

[0100] 製造例 4 [強度向上剤 (a2-4) の製造]

製造例 1 と同様のオートクレーブに、プロピレングリコール PO 付加物 (数平均分子量 1000、水酸基価 112.2。) 1 モル、無水フタル酸 4 モル、無水トリメリット酸 2 モル及びアルカリ触媒 (N-エチルモルフォリン) 0.020 モルを仕込み、窒素雰囲気下、0.20 MPa、 $120 \pm 10^\circ\text{C}$ で 1 時間反応させハーフエステル化を行った。その後 EO8 モルを $120 \pm 10^\circ\text{C}$ 、圧力 0.50 MPa 以下となるよう制御しながら、5 時間かけて滴下した後、 $120 \pm 10^\circ\text{C}$ で 1 時間熟成した。熟成終了後、アルカリ触媒を 10 KPa にて 1 時間減圧除去して、強度向上剤 (a2-4) を得た。(a2-4) の各項目の値は次の通り。水酸基価 (mg KOH/g) = 96.4、芳香環濃度 (mmol/g) = 2.6。

[0101] 製造例 5 [強度向上剤 (a2-5) の製造]

製造例 1 と同様のオートクレーブに、グリセリン PO 付加物 (数平均分子量 3000、水酸基価 56.1。) 1 モル、無水フタル酸 3 モル、無水トリメリット酸 1 モル及びアルカリ触媒 (N-エチルモルフォリン) 0.020 モルを仕込み、窒素雰囲気下、0.20 MPa、 $120 \pm 10^\circ\text{C}$ で 1 時間反応させハーフエステル化を行った。その後 EO5 モルを $120 \pm 10^\circ\text{C}$ 、圧力 0.50 MPa 以下となるよう制御しながら、5 時間かけて滴下した後、 $120 \pm 10^\circ\text{C}$ で 1 時間熟成した。熟成終了後、アルカリ触媒を 10 KPa

にて1時間減圧除去して、強度向上剤(a2-5)を得た。(a2-5)の各項目の値は次の通り。水酸基価(mg KOH/g) = 58.2、芳香環濃度(mmol/g) = 1.0。

[0102] 製造例6 [強度向上剤(a2-6)の製造]

製造例1と同様のオートクレーブに、グリセリンPOEO付加物(数平均分子量5000、水酸基価34.0。グリセリンにPO、EOの順にブロック付加したポリオール。PO/EO(重量比) = 80/20)1モル、無水フタル酸3モル、及びアルカリ触媒(N-エチルモルフォリン)0.020モルを仕込み、窒素雰囲気下、0.20MPa、 $120 \pm 10^\circ\text{C}$ で1時間反応させハーフエステル化を行った。その後EO3モルを $120 \pm 10^\circ\text{C}$ 、圧力0.50MPa以下となるよう制御しながら、5時間かけて滴下した後、 $120 \pm 10^\circ\text{C}$ で1時間熟成した。熟成終了後、アルカリ触媒を10KPaにて1時間減圧除去して、強度向上剤(a2-6)を得た。(a2-6)の各項目の値は次の通り。水酸基価(mg KOH/g) = 30.2、芳香環濃度(mmol/g) = 0.5。

[0103] 製造例7 [強度向上剤(a2-7)の製造]

製造例1と同様のオートクレーブに、グリセリンPOEO付加物(数平均分子量6000、水酸基価28.0。グリセリンにPO、EOの順にブロック付加したポリオール。PO/EO(重量比) = 84/16)1モル、無水フタル酸3モル及びアルカリ触媒(N-エチルモルフォリン)0.020モルを仕込み、窒素雰囲気下、0.20MPa、 $120 \pm 10^\circ\text{C}$ で1時間反応させハーフエステル化を行った。その後EO3モルを $120 \pm 10^\circ\text{C}$ 、圧力0.50MPa以下となるよう制御しながら、5時間かけて滴下した後、 $120 \pm 10^\circ\text{C}$ で1時間熟成した。熟成終了後、アルカリ触媒を10KPaにて1時間減圧除去して、強度向上剤(a2-7)を得た。(a2-7)の各項目の値は次の通り。水酸基価(mg KOH/g) = 25.6、芳香環濃度(mmol/g) = 0.5。

[0104] 製造例8 [強度向上剤(a2-8)の製造]

製造例 1 と同様のオートクレーブに、グリセリン P O E O 付加物（数平均分子量 6 0 0 0、水酸基価 2 8. 0。グリセリンに P O、E O の順にブロック付加したポリオール。P O / E O（重量比）= 8 4 / 1 6）1 モル、無水フタル酸 6 モル、無水トリメリット酸 1 モル及びアルカリ触媒（N-エチルモルフォリン）0. 0 2 0 モルを仕込み、窒素雰囲気下、0. 2 0 M P a、 $120 \pm 10^{\circ}\text{C}$ で 1 時間反応させハーフエステル化を行った。その後 E O 8 モルを $120 \pm 10^{\circ}\text{C}$ 、圧力 0. 5 0 M P a 以下となるよう制御しながら、5 時間かけて滴下した後、 $120 \pm 10^{\circ}\text{C}$ で 1 時間熟成した。熟成終了後、アルカリ触媒を 1 0 K P a にて 1 時間減圧除去して、強度向上剤（a 2-8）を得た。（a 2-8）の各項目の値は次の通り。水酸基価（m g K O H / g）= 3 0. 2、芳香環濃度（m m o l / g）= 0. 9。

[0105] 製造例 9 [強度向上剤（a 2-9）の製造]

製造例 1 と同様のオートクレーブに、グリセリン P O E O 付加物（数平均分子量 5 0 0 0、水酸基価 3 4. 0。グリセリンに P O、E O の順にブロック付加したポリオール。P O / E O（重量比）= 8 0 / 2 0）1 モル、無水フタル酸 6 モル、及びアルカリ触媒（N-エチルモルフォリン）0. 0 2 0 モルを仕込み、窒素雰囲気下、0. 2 0 M P a、 $120 \pm 10^{\circ}\text{C}$ で 1 時間反応させハーフエステル化を行った。その後 E O 6 モルを $120 \pm 10^{\circ}\text{C}$ 、圧力 0. 5 0 M P a 以下となるよう制御しながら、5 時間かけて滴下した後、 $120 \pm 10^{\circ}\text{C}$ で 1 時間熟成した。熟成終了後、アルカリ触媒を 1 0 K P a にて 1 時間減圧除去して、強度向上剤（a 2-9）を得た。（a 2-9）の各項目の値は次の通り。水酸基価（m g K O H / g）= 2 7. 4、芳香環濃度（m m o l / g）= 1. 0。

[0106] 製造例 1 0 [強度向上剤（a 2-1 0）の製造]

製造例 1 と同様のオートクレーブにポリオール（a 3-8）（Z 構成原料）を 1 モル、無水トリメリット酸（Y 構成原料）2 モル、触媒として N-エチルモルフォリン 0. 0 2 モル、溶媒としてトルエンを 2 モル仕込み、窒素雰囲気下 $80 \pm 10^{\circ}\text{C}$ で 2 時間ハーフエステル化を行った。この後、R 1 構

成原料としてE O 4 モルを $80 \pm 10^{\circ}\text{C}$ 、 0.5 MPa 以下となるよう制御しながら2時間掛けて滴下し、3時間熟成した。熟成後、 $80 \pm 10^{\circ}\text{C}$ 、 10 kPa で触媒及び溶媒の留去を行い、強度向上剤 (a 2 - 1 0) を得た。

(a 2 - 1 0) の各項目の値は次の通り。水酸基価 (mg KOH/g) = 153.7、芳香環濃度 (mmol/g) = 1.4。

[0107] 製造例 1 1 [強度向上剤 (a 2 - 1 1) の製造]

ポリオール (a 2 - 1 0) の製造において、ポリオール (a 3 - 8) の代わりにポリオール (a 3 - 9) を使用する以外は同様にして、強度向上剤 (a 2 - 1 1) を製造した。(a 2 - 1 1) の各項目の値は次の通り。水酸基価 (mg KOH/g) = 295.3、芳香環濃度 (mmol/g) = 2.6。

[0108] 製造例 1 2 [強度向上剤 (a 2 - 1 2) の製造]

製造例 1 と同様なオートクレーブにポリオール (a 3 - 8) (Z 構成原料) を1モル、無水トリメリット酸 (Y 構成原料) 2モル、触媒としてトリエチルアミン2.2モル、溶媒としてTHFを2モル仕込み、窒素雰囲気下 $80 \pm 10^{\circ}\text{C}$ で2時間ハーフエステル化を行った。この後、R 1 構成原料としてベンジルクロリド4モルを加え、 $80 \pm 10^{\circ}\text{C}$ で6時間反応した。反応後、析出した塩を濾別し、有機層を水で洗浄し目的物をトルエンで抽出分離した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、 $80 \pm 10^{\circ}\text{C}$ 、 10 kPa で溶媒留去を行い強度向上剤 (a 2 - 1 2) を得た。(a 2 - 1 2) の各項目の値は次の通り。水酸基価 (mg KOH/g) = 0、芳香環濃度 (mmol/g) = 3.7。

[0109] 製造例 1 3 [強度向上剤 (a 2 - 1 3) の製造]

ポリオール (a 2 - 1 2) の製造において、ポリオール (a 3 - 8) の代わりにポリオール (a 3 - 9) を使用する以外は同様にして、強度向上剤 (a 2 - 1 3) を製造した。(a 2 - 1 3) の各項目の値は次の通り。水酸基価 (mg KOH/g) = 0、芳香環濃度 (mmol/g) = 6.4。

[0110] 製造例 1 4 [強度向上剤 (a 2 - 1 4) の製造]

製造例 1 と同様なオートクレーブにベンゼンテトラアミン（Z 構成原料）を 1 モル、無水ピロメリット酸（Y 構成原料）8 モル、触媒として N-エチルモルフォリン 0.24 モル、溶媒として THF を 10 モル仕込み、窒素雰囲気下 $80 \pm 10^{\circ}\text{C}$ で 2 時間ハーフエステル化を行った。その後、水 8 モルを加え 30 分反応後、R 1 構成原料として EO 24 モルを $80 \pm 10^{\circ}\text{C}$ 、0.5 MPa 以下となるよう制御しながら 2 時間掛けて滴下し、3 時間熟成した。熟成後、 $80 \pm 10^{\circ}\text{C}$ 、10 kPa で触媒及び溶媒の留去を行い強度向上剤（a 2-14）を得た。（a 2-14）の各項目の値は次の通り。水酸基価（mg KOH/g）= 428.5、芳香環濃度（mmol/g）= 2.6。

[0111] 製造例 15 [強度向上剤（a 2-15）の製造]

攪拌装置、温度制御装置、圧力制御装置、冷却器、トラップ、液循環ポンプを備えた反応器にポリオール（a 3-10）（Z 構成原料）を 1 モル、無水トリメリット酸（Y 構成原料）8 モル、触媒として N-エチルモルフォリン 0.16 モル、溶媒としてトルエンを 12 モル仕込み、窒素雰囲気下 $80 \pm 10^{\circ}\text{C}$ 、0.1 MPa で 2 時間ハーフエステル化を行った。その後、R 1 構成原料としてベンジルチオールを 16 モル加え $95 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 、0.06 MPa となるよう制御しながら 6 時間反応した。反応中は揮発するトルエンと水を冷却器で凝縮し、トラップで分離したトルエンを再度反応器に戻すことを連続して行った。反応後、 $80 \pm 10^{\circ}\text{C}$ 、10 kPa で触媒及び溶媒の留去を行い強度向上剤（a 2-15）を得た。（a 2-15）の各項目の値は次の通り。水酸基価（mg KOH/g）= 0、芳香環濃度（mmol/g）= 5.6。

[0112] 製造例 16 [強度向上剤（a 2-16）の製造]

強度向上剤（a 2-15）の製造において、R 1 構成原料としてベンジルチオールを 16 モルの代わりにエチレングリコール 8 モル、ベンジルアミン 8 モル、溶媒としてトルエンを 10 モルを使用する以外は同様にして、強度向上剤（a 2-16）を製造した。（a 2-16）の各項目の値は次の通り

。水酸基価 (mg KOH/g) = 127.3、芳香環濃度 (mmol/g) = 4.5。

[0113] 製造例17 [強度向上剤 (a2-17) の製造]

強度向上剤 (a2-15) の製造において、無水トリメリット酸 (Y構成原料) の代わりに無水ピロメリット酸、R1構成原料としてベンジルチオールを16モルの代わりにジフェニルアミン24モル、触媒としてN-エチルモルフォリン0.24モル、溶媒としてトルエンを18モルを使用する以外は同様にして、強度向上剤 (a2-17) を製造した。(a2-17) の各項目の値は次の通り。水酸基価 (mg KOH/g) = 0、芳香環濃度 (mmol/g) = 8.7。

[0114] 製造例18 [強度向上剤 (a2-18) の製造]

強度向上剤 (a2-17) の製造において、R1構成原料としてジフェニルアミン代わりにポリオール (a3-11)、溶媒としてトルエンを203モルを使用する以外は同様にして、強度向上剤 (a2-18) を製造した。(a2-18) の各項目の値は次の通り。水酸基価 (mg KOH/g) = 36.2、芳香環濃度 (mmol/g) = 2.0。

[0115] 製造例19 [強度向上剤 (a2-19) の製造]

攪拌装置、温度制御装置、圧力制御装置、冷却器、トラップ、液循環ポンプを備えた反応器にジエチレングリコール (Z構成原料) を1モル、トリメシン酸 (Y構成原料) 1モル、触媒としてN-エチルモルフォリン0.02モル、溶媒としてトルエンを2モル仕込み、 $95 \pm 5^\circ\text{C}$ 、0.06 MPaで4時間ハーフエステル化を行った。反応中は揮発するトルエンと水を冷却器で凝縮し、トラップで分離したトルエンを再度反応器に戻すことを連続して行った。この後、R1構成原料としてリン酸ジメチルを4モル加え $95 \pm 5^\circ\text{C}$ 、0.06 MPaで6時間反応した。反応中は揮発するトルエンと水を冷却器で凝縮し、トラップで分離したトルエンを再度反応器に戻すことを連続して行った。反応後、 $80 \pm 10^\circ\text{C}$ 、10 kPaで触媒及び溶媒の留去を行い強度向上剤 (a2-19) を得た。(a2-19) の各項目の値は次の通

り。水酸基価 (mg KOH/g) = 0、芳香環濃度 (mmol/g) = 2.2。

[0116] 製造例 20 [強度向上剤 (a2-20) の製造]

攪拌装置、温度制御装置を備えたステンレス製オートクレーブに、ジエチレングリコール；数平均分子量 106、水酸基価 1058) 1 モル、無水トリメリット酸 1 モル及びアルカリ触媒 (N-エチルモルフォリン) 0.010 モルを仕込み、窒素雰囲気下、0.10 MPa、 $120 \pm 10^\circ\text{C}$ で 1 時間反応させハーフエステル化を行った。その後 EO2 モルを $120 \pm 10^\circ\text{C}$ 、圧力 0.40 MPa 以下となるよう制御しながら、5 時間かけて滴下した後、 $120 \pm 10^\circ\text{C}$ で 1 時間熟成した。熟成終了後、アルカリ触媒を 10 KPa にて 1 時間減圧除去して、強度向上剤 (a2-20) を得た。(a2-20) の各項目の値は次の通り。水酸基価 (mg KOH/g) = 436、芳香環濃度 (mmol/g) = 2.6。

[0117] 製造例 21 [強度向上剤 (a2-21) の製造]

攪拌装置、温度制御装置を備えたステンレス製オートクレーブに、グリセリン PO 付加物 (三洋化成工業株式会社製 サンニックス PP-600；数平均分子量 600、水酸基価 187) 1 モル、無水トリメリット酸 1 モル及びアルカリ触媒 (N-エチルモルフォリン) 0.010 モルを仕込み、窒素雰囲気下、0.10 MPa、 $120 \pm 10^\circ\text{C}$ で 1 時間反応させハーフエステル化を行った。その後 EO2 モルを $120 \pm 10^\circ\text{C}$ 、圧力 0.40 MPa 以下となるよう制御しながら、5 時間かけて滴下した後、 $120 \pm 10^\circ\text{C}$ で 1 時間熟成した。熟成終了後、アルカリ触媒を 10 KPa にて 1 時間減圧除去して、強度向上剤 (a2-21) を得た。(a2-21) の各項目の値は次の通り。水酸基価 (mg KOH/g) = 191、芳香環濃度 (mmol/g) = 1.1。

[0118] 製造例 22 [強度向上剤 (a2-22) の製造]

攪拌装置、温度制御装置を備えたステンレス製オートクレーブに、グリセリン PO 付加物 (三洋化成工業株式会社製 サンニックス PP-200；数

平均分子量200、水酸基価561) 1モル、無水フタル酸1モル及びアルカリ触媒(N-エチルモルフォリン) 0.010モルを仕込み、窒素雰囲気下、0.10MPa、 $120 \pm 10^{\circ}\text{C}$ で1時間反応させハーフエステル化を行った。その後EO1モルを $120 \pm 10^{\circ}\text{C}$ 、圧力0.40MPa以下となるよう制御しながら、5時間かけて滴下した後、 $120 \pm 10^{\circ}\text{C}$ で1時間熟成した。熟成終了後、アルカリ触媒を10KPaにて1時間減圧除去して、強度向上剤(a2-22)を得た。(a2-22)の各項目の値は次の通り。水酸基価(mg KOH/g) = 291、芳香環濃度(mmol/g) = 2.6。

[0119] 製造例23 [強度向上剤(a2-23)の製造]

攪拌装置、温度制御装置を備えたステンレス製オートクレーブに、グリセリンPO付加物(三洋化成工業株式会社製 サンニックスPP-200; 数平均分子量200、水酸基価561) 1モル、無水トリメリット酸1モル及びアルカリ触媒(N-エチルモルフォリン) 0.010モルを仕込み、窒素雰囲気下、0.10MPa、 $120 \pm 10^{\circ}\text{C}$ で1時間反応させハーフエステル化を行った。その後EO2モルを $120 \pm 10^{\circ}\text{C}$ 、圧力0.40MPa以下となるよう制御しながら、5時間かけて滴下した後、 $120 \pm 10^{\circ}\text{C}$ で1時間熟成した。熟成終了後、アルカリ触媒を10KPaにて1時間減圧除去して、強度向上剤(a2-23)を得た。(a2-23)の各項目の値は次の通り。水酸基価(mg KOH/g) = 351、芳香環濃度(mmol/g) = 2.1。

[0120] 製造例24 [強度向上剤(a2-24)の製造]

攪拌装置、温度制御装置を備えたステンレス製オートクレーブに、ペンタエリスリトールPO付加物(三洋化成工業株式会社製 サンニックスHDE-402; 数平均分子量561、水酸基価400) 1モル、無水トリメリット酸2モル及びアルカリ触媒(N-エチルモルフォリン) 0.010モルを仕込み、窒素雰囲気下、0.10MPa、 $120 \pm 10^{\circ}\text{C}$ で1時間反応させハーフエステル化を行った。その後EO2モルを $120 \pm 10^{\circ}\text{C}$ 、圧力0.

40 MPa以下となるよう制御しながら、5時間かけて滴下した後、120 ± 10℃で1時間熟成した。熟成終了後、アルカリ触媒を10 KPaにて1時間減圧除去して、強度向上剤(a2-24)を得た。(a2-24)の各項目の値は次の通り。水酸基価(mg KOH/g) = 300、芳香環濃度(mmol/g) = 1.8。

[0121] (4) 発泡剤(C)

(C1) 水

(C2) シクロペンタン

[0122] (5) 添加剤(D)

(D1) トリクロロプロピルフォスフェート(大八化学(株)社製「TMCP P」)

(D2) アミン触媒A(サンアプロ(株)社製「U-CAT 1000」)

(D3) アミン触媒B(東ソー(株)社製「TOYOCAT-DT」)

(D4) 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%ジプロピレングリコール溶液)

(D5) 日東化成(株)社製「ネオスタン U-28」(スタナスオクトエート)

(D6) 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)

(D7) 東レ・ダウコーニング製「L-540」

(D8) EVONIK社製「TEGOSTAB B8737」(ポリシロキサン系整泡剤)

(D9) ポリエーテルシロキサン重合体(東レダウコーニング(株)社製「SH-193」)

(D10) ラジカル重合開始剤: t-ブチルヒドロパーオキサイド(日本油脂(株)社製「パーブチルH-69」)

(6) 有機ポリイソシアネート(B)

(B1) TDI-80(2,4-及び2,6-TDI、2,4-体の比率が

80%) / 粗製MDI (平均官能基数: 2.9) = 80 / 20 (重量比)

(B2) 日本ポリウレタン工業(株)社製「CE-729」(TDI-80 (2,4-及び2,6-TDI、2,4-体の比率が80% / 粗製MDI (平均官能基数: 2.9) = 80 / 20 (重量比))

(B3) 粗製MDI (日本ポリウレタン工業(株)社製「ミリオネートMR-200」)、NCO% = 31.0

[0123] [実施例1~14、比較例1~3]

表1~3に示す部数のポリオールプレミックスとポリイソシアネート(B)を、下記の発泡条件により軟質ポリウレタンフォームを製造して、一昼夜放置後の軟質ポリウレタンフォーム諸物性を測定した。物性の測定値も表1~3にそれぞれ記載した。

[0124] (発泡条件)

BOX SIZE: 30cm × 30cm × 30cm 天空箱

材質: 木材

ミキシング方法: ハンドミキシング

[0125] [実施例15~24、比較例4~6]

表2~3に示す部数のポリオールプレミックスとポリイソシアネート(B)を、下記の発泡条件により軟質ポリウレタンフォームを金型内で発泡してフォームを形成後、金型から取り出し一昼夜放置後の軟質ポリウレタンフォーム諸物性を測定した。物性の測定値も表2~3にそれぞれ記載した。

[0126] (発泡条件)

金型サイズ: 40cm × 40cm × 10cm (高さ)

金型温度: 65℃

金型材質: アルミ

ミキシング方法: 高圧ウレタン発泡機 (ポリマーエンジニアリング社製)
ポリオールプレミックスとイソシアネートとを15MPaで混合

[0127]

[表1]

		実施例										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ポリオールプレミックス（重量部）	a11-1						10					
	a11-2	50	50									
	a11-3					5						
	a11-4				5							
	a11-5			5							5	5
	a11-8											
	a11-9											
	a12-1							5				
	a171-1								5			
	a172-1									5		
	a2-1				80				30	35	15	
	a2-2											
	a2-3											5
	a2-4	10		10		10	10	10				
	a2-5		40									
	a2-6											
	a2-7											
	a2-8											
	a2-9											
	a2-10										5	
	a2-12											10
	a2-15											
	a2-17											
	a2-18											
	a2-19											
	a3-1			85	15	85	80	85	65	60	75	80
	a3-2	40	10									
	a3-3											
	a3-4											
	a3-5											
	a3-6											
	s-1											
	s-2											
	s-3											
	D4	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
	D5	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24
	D6											
	D7	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	D8											
	C1	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
B1 (NCO指数)		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
B2 (NCO指数)												
コア密度		34.8	34.4	35.1	34.5	35	34.8	35.2	34.7	34.6	34.3	35.1
25%ILD		12.9	13.1	14.2	15.5	14.5	14	14.7	14.7	14.8	15.8	14.8
引張強度		0.9	0.94	1.01	1.25	1.03	0.97	0.99	1.15	1.18	1.28	1.08
引裂強度		0.56	0.58	0.61	0.81	0.6	0.56	0.63	0.72	0.78	0.85	0.59
反発弾性		30	32	40	35	35	39	37	33	35	35	38
伸び		119	122	135	165	132	131	136	143	155	135	142
難燃性 (MVSS-302)		遅延 1級	遅延 1級	遅延 1級	自消 性	遅延 1級	遅延 1級	遅延 1級	遅延 1級	遅延 1級	遅延 1級	遅延 1級

[0128]

[表2]

		実施例										
		12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
ポリ オ ー ル プ レ ミ ッ ク ス (重 量 部)	a11-1					5						
	a11-2											
	a11-3											
	a11-4											
	a11-5	5		5	5			5	5	5	5	5
	a11-8		99.9									
	a11-9											
	a12-1						5					
	a171-1											
	a172-1											
	a2-1			95								
	a2-2											
	a2-3											
	a2-4	5										
	a2-5											
	a2-6				30							
	a2-7					30	30					
	a2-8							35				
	a2-9								35			
	a2-10											
	a2-12											
	a2-15	5										
	a2-17		0.1							0.1		
	a2-18										5	
	a2-19											5
	a3-1	85										
	a3-2											
	a3-3				15	15	15	10	10	44.9	40	40
	a3-4											
	a3-5				50	50	50	50	50	50	50	50
	a3-6				0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
	s-1				2	2	2	2	2	2	2	2
	s-2				0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	s-3				1	1	1	1	1	1	1	1
	D4	0.15	0.15	0.15	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
	D5	0.24	0.24	0.24								
	D6				0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	D7	1	1	1								
	D8				1	1	1	1	1	1	1	1
	C1	2.8	2.8	2.8	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6
	B1 (NCO指数)	100	100	100								
	B2 (NCO指数)				100	100	100	100	100	100	100	100
	コア密度	34.7	35.0	34.8	32.2	31.9	32.1	32.4	31.5	32.1	31.9	32.2
	25%ILD	14.7	12.9	15.7	16.1	15.8	16.3	16.3	15.4	15.0	15.1	15.0
	引張強度	1.11	0.91	1.28	1.37	1.37	1.39	1.40	1.39	1.28	1.30	1.27
	引裂強度	0.66	0.58	0.85	0.57	0.55	0.56	0.59	0.59	0.50	0.51	0.50
	反発弾性	37	30	39	69	72	70	76	68	68	69	69
	伸び	140	118	122	119	123	125	118	130	118	121	117
	難燃性 (MVSS-302)	遅延 1級	自消 性	遅延 1級	遅延 1級	遅延 1級	遅延 1級	自消 性	自消 性	遅延 1級	遅延 1級	遅延 1級

[0129]

[表3]

		実施例		比較例					
		23	24	1	2	3	4	5	6
ポリ オ ー ル ブ レ ミ ッ ク ス (重 量 部)	a11-1								
	a11-2								
	a11-3								
	a11-4								
	a11-5		5						
	a11-8			2					
	a11-9	99.9					2		
	a12-1								
	a171-1								
	a172-1								
	a2-1				96				
	a2-2							26	
	a2-3								
	a2-4								
	a2-5								
	a2-6		95					70	
	a2-7								
	a2-8								
	a2-9								
	a2-10								
	a2-12								
	a2-15								
	a2-17	0.1							
	a2-18								
	a2-19								
	a3-1			98	4	100			
	a3-2								
	a3-3								
	a3-4						48	4	50
	a3-5						50		50
	a3-6	0.75	0.75				0.75	0.75	0.75
	s-1	2	2				2	2	2
	s-2	0.5	0.5				0.5	0.5	0.5
	s-3	1	1				1	1	1
	D4	0.08	0.08	0.15	0.15	0.15	0.08	0.08	0.08
	D5			0.24	0.24	0.24			
	D6	0.4	0.4				0.4	0.4	0.4
	D7			1	1	1			
	D8	1	1				1	1	1
	C1	3.6	3.6	2.8	2.8	2.8	3.6	3.6	3.6
	B1 (NCO指数)			100	100	100			
	B2 (NCO指数)	100	100				100	100	100
	コア密度	31.8	32.0	35.1	34.8	35.3	32.1	32.2	31.9
	25%ILD	15.2	16.5	12.1	15.3	11.9	12.8	16.3	12.9
	引張強度	1.28	1.38	0.79	1.26	0.77	1.27	1.36	1.28
	引裂強度	0.51	0.57	0.51	0.84	0.48	0.42	0.55	0.42
	反発弾性	68	66	28	37	25	61	65	61
	伸び	118	121	113	119	115	93	120	93
	難燃性 (MVSS-302)	自消 性	遅延 1級	遅延 2級	遅延 2級	遅延 3級	遅延 2級	遅延 2級	遅延 3級

[0130] フォーム物性の測定方法及び単位を以下に示す。

コア密度：J I S K 6 4 0 0 に準拠、単位は kg / m^3

硬さ（25%－ILD）：JIS K6400に準拠、単位はN／314
cm²

引張強度：JIS K6400に準拠、単位はkgf／cm²

引裂強度：JIS K6400に準拠、kgf／cm

反発弾性：JIS K6400に準拠、単位は%

伸び率：JIS K6400に準拠、単位は%

燃焼試験（難燃性）：MVSS－302に準拠

[0131] 表1～3において、本発明実施例1～24のウレタンフォームは、比較例1～6のウレタンフォームよりも、成形時のハンドリング性、フォーム物性、及び難燃性が向上する。

[0132] [実施例25～48、比較例7～9]

実施例25～48、比較例7～9の発泡ポリウレタン樹脂の製造方法は、以下のとおりである。

表4～6に示した重量部数にて、まず、25±5℃に温調したポリオール組成物{(a1)～(a3)}と発泡剤(C)、及び整泡剤やウレタン化触媒等の添加剤(D)を所定量混合しポリオールプレミックスを作成した。このポリオールプレミックスに25±5℃に温調した有機ポリイソシアネート(B)を所定の重量部数となるよう加えて、攪拌機[ホモディスパー：特殊機化(株)社製]にて8000rpm×6秒間急速混合し、混合液をすみやかに25℃の240×240×240mmの天蓋のないアルミ製の箱に流し入れ、フリー発泡をさせて発泡ポリウレタン樹脂を得た。

[0133] 各実施例および比較例により得られた発泡ポリウレタン樹脂の、コア密度、圧縮硬さ、および燃焼性（燃焼距離、燃焼貫通までの時間）の測定結果を表4～6に示す。

<コア密度の測定方法>

上記方法で成形した後、温度25℃、湿度60%にて1日養生したものを、成形品の中央部から50（長さ）×50（幅）×50（高さ）mmのサンプル片を4個得た。このサンプル片について、JIS A 9511（19

９５年度版）のコア密度の試験法に基づいて測定した。

[0134] ＜圧縮硬さの測定方法＞

コア密度の測定を行ったサンプル片について、ＪＩＳ Ａ ９５１１（１９９５年度版）の圧縮硬さの試験法に基づいて測定した。

[0135] ＜燃焼性（燃焼距離）の測定方法＞

成形品の中央部から１５０（長さ）×５０（幅）×１３（高さ）mmのサンプル片を５個得、ＪＩＳ Ａ ９５１１（１９９５年度版）の燃焼性試験の試験法に基づき燃焼性を測定した。

[0136] [表4]

		実施例									
		25	26	27	28	29	30	31	32	33	34
ポリオールプレミックス（重量部）	a171-1	10	30	50					35		
	a172-1									20	
	a11-3					20					
	a11-4						20				
	a11-5							15			
	a11-6							25	35		
	a11-7		10	20	10						
	a11-10										
	a12-2										20
	a13-1										
	a2-11										
	a2-13										
	a2-14										
	a2-15										
	a2-16										
	a2-19										
	a2-20	90	60	30		50	40			70	50
	a2-21				90	30	20	60	30	10	30
	a2-22										
	a2-23										
	a2-24										
	a3-7						20				
	C1	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	C2	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	D1	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	D2	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	D3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	D9	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	D10										
B3(重量部)		154	151	148	127	135	136	148	150	136	130
NCO指数		110	110	110	110	110	110	110	110	110	110
コア密度 (kg/m ³)		29.5	29.9	30.1	30	30.1	29.4	29.5	29.6	30	28.9
圧縮強度 (N/cm ²)		20.3	19.5	18.3	18.3	18.9	18.5	17.5	16.9	19.8	18.9
燃焼距離 (mm)		51	33	19	55	42	51	38	27	38	49
燃焼時間 (秒)		66	48	33	73	60	69	55	45	55	62

[0137]

[表5]

		実施例										
		35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45
ポリオールプレミックス（重量部）	a171-1					50	50					
	a172-1											
	a11-3		10	20	20			10	10	10	10	10
	a11-4											
	a11-5											
	a11-6		10									
	a11-7					20	20					
	a11-10											
	a12-2											
	a13-1	20										
	a2-11							20				
	a2-13								20			
	a2-14									20		
	a2-15										20	
	a2-16											20
	a2-19											
	a2-20	30				30	30					
	a2-21	50										
	a2-22		80									
	a2-23			80								
	a2-24				80							
	a3-7							70	70	70	70	70
	C1	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	C2	10	10	10	10	10	15	10	10	10	10	10
	D1	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	D2	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	D3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	D9	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	D10					0.05						
B3(重量部)		139	142	137	126	148	148	146	130	153	130	137
NCO指数		110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110
コア密度 (kg/m ³)		29.3	29.6	29.8	29.7	29.5	26.7	29.6	30.3	29.5	29.8	30.2
圧縮強度 (N/cm ²)		18.3	18.2	19.1	19.5	17.8	16.2	18.3	18.2	18.4	18.0	18.3
燃焼距離 (mm)		39	51	40	44	55	43	50	39	51	44	48
燃焼時間 (秒)		61	69	59	63	73	63	72	58	75	60	68

[0138]

[表6]

		実施例			比較例		
		46	47	48	7	8	9
ポリオールプレミックス（重量部）	a171-1						
	a172-1						
	a11-3	10					
	a11-4						
	a11-5						
	a11-6						
	a11-7			5			
	a11-10		99.9		2		
	a12-2						
	a13-1						
	a2-11						
	a2-13						
	a2-14						
	a2-15						
	a2-16						
	a2-19	20					
	a2-20						
	a2-21						
	a2-22		0.1				
	a2-23			95		96	
	a2-24						
	a3-7	70			98	4	100
	C1	3	3	3	3	3	3
	C2	10	10	10	10	10	10
	D1	3	3	3	3	3	3
	D2	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	D3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	D9	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	D10						
B3（重量部）		130	157	154	157	143	156
NCO指数		110	110	110	110	110	110
コア密度 (kg/m ³)		29.8	30.1	29.7	30.4	30.2	29.5
圧縮強度 (N/cm ²)		17.8	17.8	18.1	16.1	17.8	16.1
燃焼距離 (mm)		51	31	55	103	65	130
燃焼時間 (秒)		71	46	78	128	89	155

[0139] 表4～6に示されるように、本発明のポリウレタン樹脂は、耐燃焼性に優れた樹脂であり、且つ低密度にした場合でも、従来のものと同等の圧縮硬さ及び耐燃焼性（難燃性）に優れた樹脂である。

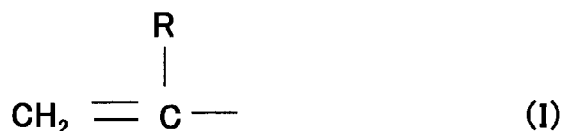
産業上の利用可能性

[0140] 本発明のポリウレタン樹脂製造用ポリオール組成物を使用して得られたポリウレタン樹脂はポリウレタン樹脂のあらゆる用途で好適に使用することができる。特にポリウレタンフォームは、車両座席用、家具用、建材用、寝具用、アパレル用、電気機器用、電子機器用、包装用、その他用途（サニタリー用品、化粧用品）等のポリウレタンフォームのあらゆる用途で好適に使用することができる。

請求の範囲

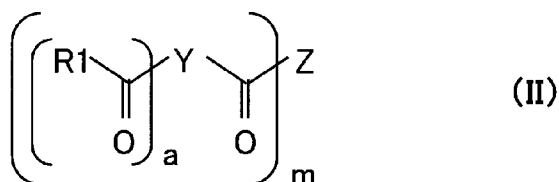
[請求項1] 下記一般式（Ⅰ）で示されるビニル重合性官能基を有する化合物（a 1）と下記一般式（ⅠⅠ）で表される強度向上剤（a 2）とを含有するポリウレタン樹脂製造用ポリオール組成物（A）。

[化1]



[一般式（Ⅰ）中、Rは、水素、炭素数1～15のアルキル基又は炭素数6～21のアリール基を表す。]

[化2]



[一般式（ⅠⅠ）中、R 1は活性水素含有化合物から1個の活性水素を除いた残基を表す。複数のR 1は、それぞれ同一でも異なってもよい。；Yは2価以上の芳香族ポリカルボン酸（f）からカルボキシル基を除いた残基を表す。Yの芳香環は炭素原子から構成される。芳香環の置換基は水素原子でも他の置換基でもよいが、少なくとも一つの置換基が水素原子である。；aは $1 \leq a \leq (\text{芳香環置換基数} - 1)$ を満たす整数である。；Zはm価以上の活性水素含有化合物からm個の活性水素を除いた残基を表す。；mは1～10の整数を表す。]

[請求項2] 強度向上剤（a 2）が、下記（1）及び（2）を満たしてなる請求項1に記載のポリウレタン樹脂製造用ポリオール組成物。

（1）芳香環濃度（mmol/g）が0.1～10である。

(2) 水酸基価 (mg KOH/g) が 0 ~ 700 である。

[請求項3] 芳香族ポリカルボン酸 (f) が 3 価以上の芳香族ポリカルボン酸であり、一般式 (11) における Y 上の置換基の配置が、2 個のカルボニル基が隣接し、3 個目のカルボニル基と 1 又は 2 個目のカルボニル基の間に置換基として水素が配置された構造である請求項 1 又は 2 に記載のポリウレタン樹脂製造用ポリオール組成物。

[請求項4] 化合物 (a 1) のビニル重合性官能基濃度 (mmol/g) が 1.0 ~ 10.4 である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のポリウレタン樹脂製造用ポリオール組成物。

[請求項5] 化合物 (a 1) が、活性水素含有基とビニル重合性官能基とを有し、下記 (a 11) ~ (a 16) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の活性水素化合物を含んでなり、該活性水素化合物の活性水素価が 10 ~ 1200、ビニル重合性官能基濃度 (mmol/g) が 1.0 ~ 10.1 である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のポリウレタン樹脂製造用ポリオール組成物。

(a 11) : ポリオールの不飽和カルボン酸部分エステル

(a 12) : ポリオールの不飽和アルキル部分エーテル

(a 13) : アミンの不飽和カルボン酸部分アミド化物

(a 14) : アミンの不飽和アルキル部分アルキル化物

(a 15) : ポリチオールの不飽和カルボン酸部分チオエステル

(a 16) : ポリチオールの不飽和アルキル部分チオエーテル

[請求項6] 化合物 (a 1) が、ビニル重合性官能基を有し活性水素含有基を有さない化合物 (a 17) を含んでなる請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のポリウレタン樹脂製造用ポリオール組成物。

[請求項7] ビニル重合性官能基を有する化合物 (a 1) の含有量が、ポリオール組成物 (A) の重量を基準として、5 ~ 99.9 重量%である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のポリウレタン樹脂製造用ポリオール組成物。

- [請求項8] 強度向上剤（a 2）の含有量が、ポリオール組成物（A）の重量を基準として、0.1～95重量%である請求項1～7のいずれかに記載のポリウレタン樹脂製造用ポリオール組成物。
- [請求項9] （a 1）～（a 2）以外のポリオール（a 3）をさらに含有する請求項1～8のいずれかに記載のポリウレタン樹脂製造用ポリオール組成物。
- [請求項10] ポリオール（a 3）が、水酸基価 mg KOH/g が20～1900のポリエーテルポリオールである請求項9に記載のポリウレタン樹脂製造用ポリオール組成物。
- [請求項11] ポリオール組成物（A）の重量を基準として、ビニル重合性官能基を有する化合物（a 1）の含有量が5～60重量%であり、強度向上剤（a 2）の含有量が5～80重量%であり、ポリオール（a 3）の含有量が10～90重量%である請求項9又は10に記載のポリウレタン樹脂製造用ポリオール組成物。
- [請求項12] ポリウレタン樹脂の形態が、ポリウレタンフォームである請求項1～11のいずれかに記載のポリウレタン樹脂製造用ポリオール組成物。
- [請求項13] 請求項1～12のいずれかに記載のポリウレタン樹脂製造用ポリオール組成物（A）と有機ポリイソシアネート（B）とを反応させてなるポリウレタン樹脂の製造方法。
- [請求項14] ポリウレタン樹脂製造用ポリオール組成物（A）と有機ポリイソシアネート（B）とを、発泡剤、ウレタン化触媒及び整泡剤の存在下に反応させてなる請求項13に記載のポリウレタン樹脂の製造方法。
- [請求項15] 有機ポリイソシアネート（B）が、2, 4'-及び4, 4'-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レンポリイソシアネート並びにこれらの変性物からなる群より選ばれる少なくとも1種の有機ポリイソシアネート（b）を含有してなる請求項13又は14に記載のポリウレタン樹脂の製造方法。
- [請求項16] 有機ポリイソシアネート（b）の含有量が、有機ポリイソシアネート

(B) の重量を基準として、40～100重量%である請求項15に記載のポリウレタン樹脂の製造方法。

[請求項17] 反応により得られるビニル重合鎖部分とポリウレタン鎖部分との架橋が起こる条件下でビニル重合性官能基の重合と共にポリウレタン形成反応を行わせてなる請求項13～16のいずれかに記載のポリウレタン樹脂の製造方法。

[請求項18] ポリウレタン樹脂の形態が、ポリウレタンフォームである請求項13～17のいずれかに記載のポリウレタン樹脂の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/004654

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G18/65 (2006.01) i

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)

C08G18/65

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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.
A	JP 2009-263647 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 12 November 2009 (12.11.2009), claims 1 to 9; paragraphs [0003], [0005], [0031], [0049] (Family: none)	1-18
A	JP 2010-31242 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 12 February 2010 (12.02.2010), claims 1 to 8; paragraphs [0006], [0037] (Family: none)	1-18



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
02 September, 2011 (02.09.11)

Date of mailing of the international search report
13 September, 2011 (13.09.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G18/65 (2006.01)i

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 (I P C))

Int.Cl. C08G18/65

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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
A	JP 2009-263647 A (三洋化成工業株式会社) 2009. 11. 12, 【請求項 1】 - 【請求項 9】, 段落【0003】, 【0005】, 【0031】, 【0049】 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 2010-31242 A (三洋化成工業株式会社) 2010. 02. 12, 【請求項 1】 - 【請求項 8】, 段落【0006】, 【0037】 (ファミリーなし)	1-18

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

0 2 . 0 9 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 3 . 0 9 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

小森 勇

4 J

4 7 7 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7