

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-291129

(P2006-291129A)

(43) 公開日 平成18年10月26日(2006.10.26)

(51) Int. Cl. F I テーマコード (参考)
CO8G 18/48 (2006.01) CO8G 18/48 F 4J034

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2005-116950 (P2005-116950)	(71) 出願人	000000044 旭硝子株式会社
(22) 出願日	平成17年4月14日 (2005.4.14)		東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
		(74) 代理人	100106909 弁理士 棚井 澄雄
		(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100101465 弁理士 青山 正和
		(74) 代理人	100094400 弁理士 鈴木 三義
		(74) 代理人	100106057 弁理士 柳井 則子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スキン付きポリウレタンフォーム成形品およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 スキン層とフォーム層との境界が明確で、耐磨耗性に優れたスキン付きポリウレタンフォーム成形品を提供する。

【解決手段】 ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物と鎖延長剤とを、発泡剤とウレタン化触媒との存在下で密閉された成形型内で反応させ際に、前記ポリオール化合物として、ポリオキシテトラメチレンポリオールにアルキレンオキシドを開環付加重合させて得られた水酸基価 10 ~ 112 mg KOH / g のポリオキシアルキレンポリオール (A) を含むポリオール化合物を用いる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物と鎖延長剤とを、発泡剤とウレタン化触媒との存在下で、密閉された成形型内で反応させてスキン付きポリウレタンフォーム成形品を製造する方法において、

前記ポリオール化合物として、ポリオキシテトラメチレンポリオールにアルキレンオキシドを開環付加重合させて得られた、水酸基価 10 ~ 112 mg KOH / g のポリオキシアルキレンポリオール (A) を含むポリオール化合物を用いることを特徴とするスキン付きポリウレタンフォーム成形品の製造方法。

【請求項 2】

前記ポリオキシアルキレンポリオール (A) が、複合金属シアン化物錯体触媒を用いて、ポリオキシテトラメチレンポリオールにプロピレンオキシドを開環付加重合させた後、アルカリ金属化合物触媒を用いて、エチレンオキシドを開環付加重合させて得られたポリオキシアルキレンポリオール (a1) を含む、請求項 1 に記載のスキン付きポリウレタンフォーム成形品の製造方法。

【請求項 3】

前記ポリオキシアルキレンポリオール (A) が、複合金属シアン化物錯体触媒を用いて、ポリオキシテトラメチレンポリオールにプロピレンオキシドおよびエチレンオキシドをランダムに開環付加重合をさせて得られたポリオキシアルキレンポリオール (a2) を含む、請求項 1 に記載のスキン付きポリウレタンフォーム成形品の製造方法。

【請求項 4】

前記ポリオキシテトラメチレンポリオールの水酸基価が、37 ~ 450 mg KOH / g である、請求項 1 ないし 3 のいずれか一項に記載のスキン付きポリウレタンフォーム成形品の製造方法。

【請求項 5】

前記ポリオール化合物として、ポリオキシアルキレンポリオール (A) と、水酸基数が 2 ~ 8 であり、オキシエチレン基含有量がポリオール (B) (100 質量%) 中 0 ~ 25 質量% であり、水酸基価が 10 ~ 112 mg KOH / g であるポリオール (A) 以外のポリオキシアルキレンポリオール (B) とを含むポリオール化合物を用いる、請求項 1 ないし 4 のいずれか一項に記載のスキン付きポリウレタンフォーム成形品の製造方法。

【請求項 6】

請求項 1 ないし 5 のいずれか一項に記載の製造方法で得られたスキン付きポリウレタンフォーム成形品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、スキン付きポリウレタンフォーム成形品およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

スキン付きポリウレタンフォーム成形品は、スキン層がフォーム層とともに一体成形されたものであり、表層部に硬いスキン層を有し、表層部を除いたコア部に低密度の弾性に優れたフォーム部を有することから、優れた弾性および触感を有する。そのためステアリングホイール、クラッシュパッド、ヘッドレスト、アームレスト等の自動車用内装部品に用いられている。

スキン付きポリウレタンフォーム成形品は、通常、密閉された成形型内でポリウレタン原料を反応させる時に、型内壁と接触する表層部のポリウレタン原料の発泡を抑制してエラストマー状のスキン層を作ることによって成形される。このようにして得られるスキン付きポリウレタンフォーム成形品は、特に発泡剤としてフッ素化炭化水素を用いない場合は、通常、成形品表面から内部に向かってスキン層の発泡倍率が上がるため、多くはスキン層とフォーム層との境界が明確とはならず、すなわち、明瞭なスキン層が形成されな

10

20

30

40

50

った。

【0003】

スキン層を比較的明瞭に形成させるために、原材料であるポリオールおよびイソシアネートを選択したり、発泡剤を選択したりすることで、スキン層とフォーム層との境界が明確なスキン付きポリウレタンフォーム成形品を製造することが見い出されている（特許文献1、2）。また、複合金属シアン化物錯体触媒を用いて得られた、総不飽和度の低いポリオキシアルキレンポリオールを用いて、高物性の弾性ポリウレタンフォームを製造する方法、および反応射出成形によりポリウレタンエラストマー成形品を製造することは知られている（特許文献3）。

しかし、スキン層とフォーム層との境界が明確なスキン付きポリウレタンフォーム成形品であっても、使用時に磨耗しやすく、耐久性が低いという問題があった。

10

【特許文献1】特開平3-14812号公報

【特許文献2】特開平5-305629号公報

【特許文献3】特公昭61-45730号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、スキン層とフォーム層との境界が明確であり、かつ耐磨耗性に優れたスキン付きポリウレタンフォーム成形品を得ることができる製造方法を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明のスキン付きポリウレタンフォーム成形品の製造方法は、ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物と鎖延長剤とを、発泡剤とウレタン化触媒との存在下で、密閉された成形型内で反応させてスキン付きポリウレタンフォーム成形品を製造する方法において、前記ポリオール化合物として、ポリオキシテトラメチレンポリオールにアルキレンオキシドを開環付加重合させて得られた、水酸基価10～112mg KOH/gのポリオキシアルキレンポリオール(A)を含むポリオール化合物を用いることを特徴とする。

【0006】

前記ポリオキシアルキレンポリオール(A)は、複合金属シアン化物錯体触媒を用いて、ポリオキシテトラメチレンポリオールにプロピレンオキシドを開環付加重合させた後、アルカリ金属化合物触媒を用いて、エチレンオキシドを開環付加重合させて得られたポリオキシアルキレンポリオール(a1)を含んでいることが好ましい。

30

また、前記ポリオキシアルキレンポリオール(A)は、複合金属シアン化物錯体触媒を用いて、ポリオキシテトラメチレンポリオールにプロピレンオキシドおよびエチレンオキシドをランダムに開環付加重合をさせて得られたポリオキシアルキレンポリオール(a2)を含んでいてもよい。

【0007】

前記ポリオキシテトラメチレンポリオールの水酸基価は、37～450mg KOH/gであることが好ましい。

40

前記ポリオール化合物として、ポリオキシアルキレンポリオール(A)と、水酸基数が2～8であり、オキシエチレン基含有量がポリオール(B)(100質量%)中0～25質量%であり、水酸基価が10～112mg KOH/gであるポリオール(A)以外のポリオキシアルキレンポリオール(B)とを含むポリオール化合物を用いてもよい。

また、本発明のスキン付きポリウレタンフォーム成形品は、本発明の製造方法で得られたスキン付きポリウレタンフォーム成形品である。

【発明の効果】

【0008】

本発明のスキン付きポリウレタンフォーム成形品の製造方法によれば、スキン層とフォーム層との境界が明確であり、かつ耐磨耗性に優れたスキン付きポリウレタンフォーム成

50

形品を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明のスキン付きポリウレタンフォーム成形品の製造方法においては、ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物と鎖延長剤とを、発泡剤と触媒との存在下で、密閉された成形型内で反応させる。

以下これらの各成分の詳細について説明する。

【0010】

<ポリオール化合物>

本発明におけるポリオールの水酸基価は、JIS K 1557 (1970年版)に準拠して測定される。なお、ポリオキシアルキレンポリオールの水酸基数は、それを製造するのに使用した開始剤の活性水素数に等しい。

【0011】

(ポリオキシアルキレンポリオール(A))

本発明においては、ポリオール化合物として、ポリオキシテトラメチレンポリオールにアルキレンオキシドを開環付加重合させて得られた、水酸基価10~112 mg KOH/gのポリオキシアルキレンポリオール(A)を含むポリオール化合物を用いる。

ポリオキシアルキレンポリオール(A)(以下、ポリオール(A)という。)は、重合触媒の存在下で開始剤にアルキレンオキシドの少なくとも1種を開環付加重合させて得られるものである。

開始剤としては、ポリオキシテトラメチレンポリオールを用いる。ポリオキシテトラメチレンポリオールの水酸基価は、37~450 mg KOH/gが好ましく、50~140 mg KOH/gがより好ましく、50~100 mg KOH/gが最も好ましい。水酸基価を450 mg KOH/g以下とすることにより、最終的に得られるスキン付きポリウレタンフォーム成形品の機械的強度を向上させることができる。また、水酸基価を37 mg KOH/g以上とすることにより、ポリオール(A)の粘度上昇を抑制できる。水酸基数が2であるポリオキシテトラメチレングリコールが好ましく、これを用いることによりポリオール(A)の水酸基数は2となる。

【0012】

アルキレンオキシドとしては、炭素数2以上のアルキレンオキシド、具体的には、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、2,3-ブチレンオキシド、スチレンオキシドが挙げられる。アルキレンオキシドとしては、プロピレンオキシド単独、またはプロピレンオキシドとエチレンオキシドとの併用が好ましい。

【0013】

重合触媒としては、例えば、カリウム化合物(水酸化カリウム、カリウムメトキシド等。)、セシウム化合物(セシウム金属、水酸化セシウム、炭酸セシウム、セシウムメトキシド等。)等のアルカリ金属化合物触媒;複合金属シアン化物錯体触媒;ホスファゼニウム化合物触媒等が挙げられる。これら重合触媒のうち、アルカリ金属化合物触媒、複合金属シアン化物錯体触媒が好ましく、水酸基価の低いポリオキシアルキレンポリオールが得られることから、複合金属シアン化物錯体触媒が特に好ましい。ただし、後述するようにポリオール(A)は、末端オキシエチレンブロック鎖を有するものであってもよく、該末端オキシエチレンブロック鎖は、アルカリ金属化合物触媒、カチオン重合触媒(ボロントリフロライド等。)を用いて形成させることが好ましい。

【0014】

複合金属シアン化物錯体触媒としては、高い重合活性を有することから、亜鉛ヘキサシアノコバルテートを主成分とする錯体が好ましく、それらのエーテルまたはアルコール錯体が特に好ましい。エーテルとしては、エチレングリコールジメチルエーテル(グライム)、ジエチレングリコールジメチルエーテル(ジグライム)等が挙げられ、製造時に錯体を取り扱いやすいことからグライムが特に好ましい。アルコールとしては、高活性触媒が得られることから、tert-ブチルアルコール(以下、TBAと略す。)またはエチレ

10

20

30

40

50

ングリコールモノ(tert-ブチル)エーテルが特に好ましい。複合金属シアン化物錯体触媒の使用量は、得られるポリオール(A)100質量部に対して、0.001~0.05質量部が好ましく、さらにポリオール(A)の製造後、無精製で使用しても貯蔵安定性が優れ、かつ経済的にも有利であることから、0.001~0.03質量部が好ましい。アルカリ金属化合物触媒の使用量は、得られるポリオール(A)100質量部に対して0.1~0.5質量部が好ましい。

【0015】

ポリオール(A)としては、具体的には、複合金属シアン化物錯体触媒を用いて、ポリオキシテトラメチレンポリオールにプロピレンオキシドを開環付加重合させた後、アルカリ金属化合物触媒を用いて、エチレンオキシドを開環付加重合させて得られた、オキシプロピレンブロック鎖と末端オキシエチレンブロック鎖とを有するポリオキシアルキレンポリオール(a1)(以下、ポリオール(a1)という。);複合金属シアン化物錯体触媒を用いて、ポリオキシテトラメチレンポリオールにプロピレンオキシドおよびエチレンオキシドをランダムに開環付加重合させて得られた、オキシエチレンオキシプロピレンランダム鎖を有するポリオキシアルキレンポリオール(a2)(以下、ポリオール(a2)という。);複合金属シアン化物錯体触媒を用いて、ポリオキシテトラメチレンポリオールにプロピレンオキシドを単独で開環付加重合させて得られたポリオキシアルキレンポリオール(a3)(以下、ポリオール(a3)という。)が挙げられる。ポリオール(a2)は、必要に応じて、さらにアルカリ金属化合物触媒を用いて、エチレンオキシドを開環付加重合させ、オキシエチレンオキシプロピレンランダム鎖と末端オキシエチレンブロック鎖とを有するポリオキシアルキレンポリオールであってもよい。これらのうち、ウレタン化反応を促進させ、スキン付きポリウレタンフォーム成形品の生産性を向上できることから、ポリオール(a1)が好ましい。

【0016】

ポリオール(A)のオキシエチレン基含有量は、ポリオール(A)(100質量%)中、0~75質量%であることが好ましく、50質量%以下がより好ましい。ポリオール(A)のオキシエチレン基含有量が高いほど、得られるスキン付きポリウレタンフォーム成形品の親水性が高くなる。自動車用エアースポイラーなどの屋外で使用される成形品の場合、親水性が高くなると吸水性が高くなることで寸法安定性が低下するため、この場合にはオキシエチレン基含有量は35質量%以下が好ましく、25質量%以下が特に好ましい。また、オキシエチレン基は分子鎖の末端部分に存在することが好ましい。

【0017】

ポリオール(A)の水酸基価は、10~112mg KOH/gであり、18.7~56.1mg KOH/gが好ましい。水酸基価を112mg KOH/g以下とすることにより、スキン付きポリウレタンフォーム成形品の感触が硬くなりすぎず、水酸基価を10mg KOH/g以上とすることにより、ポリオール化合物の液粘度が上昇することなく、操作性がよくなる。

ポリオール(A)の不飽和度は、0.07meq/g以下が好ましく、0.04meq/g以下がより好ましい。不飽和度を0.07meq/g以下とすることにより、スキン付きポリウレタンフォーム成形品の物性が低下することなく、耐磨耗性も良好となる。

【0018】

(ポリオキシアルキレンポリオール(B))

スキン付きポリウレタンフォーム成形品の物性を向上させる目的で、ポリオール(A)以外に、高分子量ポリオール化合物または他の高分子量活性水素化合物を任意の成分として併用してもよい。高分子量ポリオール化合物としては、ポリオール(A)を除くポリオキシアルキレンポリオールである、以下のポリオキシアルキレンポリオール(B)(以下、ポリオール(B)という。)が挙げられる。

【0019】

ポリオール(B)は、ポリオール(A)と同様に、重合触媒の存在下で開始剤にアルキレンオキシドを開環付加重合させて得られるものである。

10

20

30

40

50

開始剤としては、ポリオキシテトラメチレンポリオールを除く、分子中の活性水素数が2～8である化合物が好ましく、たとえば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1、4-ブタンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、*meso*-エリスリトール、メチルグリコシド、グルコース、ソルビトール等の多価アルコール類；ビスフェノールA等のフェノール類；エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ピペラジン、アミノエチルピペラジン、ジアミノジフェニルメタン、モノエタノールアミン等のアミン類；フェノール樹脂、ノボラック樹脂等の縮合系化合物類が挙げられる。また、上記化合物にさらにアルキレンオキシドを開環付加重合した化合物を開始剤としてもよい。これらの開始剤は、2種類以上を併用してもよい。

開始剤としては、分子中の活性水素数が2～4の化合物がより好ましく、2～3の化合物が特に好ましい。上記開始剤のうち、多価アルコール類が特に好ましい。

また、重合触媒として、複合金属シアン化物錯体を用いる場合は、アルカリ金属化合物触媒を用いて、多価アルコール類等の開始剤に少量のアルキレンオキシドを開環付加重合して得られるポリエーテルポリオールを開始剤として用いることが好ましい。この場合のポリエーテルポリオールの水酸基価は90～280mg KOH/gであることが好ましい。

【0020】

アルキレンオキシドとしては、ポリオール(A)と同様に、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1、2-エポキシブタン、2、3-エポキシブタン等が挙げられ、プロピレンオキシド単独、またはエチレンオキシドとプロピレンオキシドとの併用が好ましい。

重合触媒としては、複合金属シアン化物錯体触媒、アルカリ金属化合物触媒、ホスフェゼニウム化合物触媒などが挙げられる。

【0021】

ポリオール(B)としては、具体的には、重合触媒を用いて、開始剤にプロピレンオキシドを開環付加重合させた後、エチレンオキシドを開環付加重合させて得られた、オキシプロピレンブロック鎖と末端オキシエチレンブロック鎖とを有するポリオキシアルキレンポリオール(b1)(以下、ポリオール(b1)という。);重合触媒を用いて、開始剤にプロピレンオキシドおよびエチレンオキシドをランダムに開環付加重合させて得られた、オキシエチレンオキシプロピレンランダム鎖を有するポリオキシアルキレンポリオール(b2)(以下、ポリオール(b2)という。);重合触媒を用いて、開始剤にプロピレンオキシドを単独で開環付加重合させて得られたポリオキシアルキレンポリオール(b3)(以下、ポリオール(b3)という。)が挙げられる。

【0022】

ポリオール(A)としてポリオール(a1)および/またはポリオール(a2)を用いる場合は、ポリオール(B)としてはポリオール(b1)～(b3)のいずれも用いることができる。この場合のポリオール(B)のオキシエチレン基含有量は、ポリオール(B)(100質量%)中、0～25質量%であることが好ましい。オキシエチレン基の含有量をこの範囲とすることにより、スキン付きポリウレタンフォーム成形品の機械的物性の向上および成形性の向上の両立が可能となる。

ポリオール(A)としてポリオール(a3)のみを用いる場合は、ポリオール(B)としては、末端にオキシエチレン基を有するものを用いることが好ましい。この場合のポリオール(B)のオキシエチレン基含有量は、ポリオール(B)(100質量%)中、10～25質量%であることが好ましい。オキシエチレン基の含有量をこの範囲とすることにより、ウレタン化反応を促進させ、スキン付きポリウレタンフォーム成形品の生産性を向上させることができる。

【0023】

ポリオール(B)の水酸基価は、5～120mg KOH/gであることが好ましく、10～60mg KOH/gであることがより好ましい。水酸基価を120mg KOH/g以下とすることにより、スキン付きポリウレタンフォーム成形品の機械的物性および伸び率を高めることができ、水酸基価を5mg KOH/g以上とすることにより、ポリオール(

10

20

30

40

50

B)の粘度上昇を抑制できる。

ポリオール(B)の水酸基数は、2~8であり、2~6が好ましく、2~4が特に好ましい。水酸基数を2以上とすることにより、得られるスキン付きポリウレタンフォーム成形品が脆くかつ軟らかくなることなく、機械的物性が良好となる。水酸基数を8以下とすることにより、適度な柔軟性が付与されたスキン付きポリウレタンフォーム成形品を得ることができる。ポリオール(B)は混合物であってもよい。

【0024】

ポリオール(A)とポリオール(B)との混合割合(質量比)は、ポリオール(A)/ポリオール(B)=1/99~100/0が好ましく、20/80~100/0がより好ましい。混合割合をこの範囲とすることにより、耐摩耗性に優れたスキン付きポリウレタンフォーム成形品を得ることができる。

10

ポリオール(A)とポリオール(B)との混合物の平均水酸基価は、5~120mg KOH/gが好ましく、10~50mg KOH/gがより好ましい。混合物の平均水酸基価をこの範囲とすることにより、適度な硬度を有するスキン付きポリウレタンフォーム成形品を得ることができる。

【0025】

<ポリイソシアネート化合物>

ポリイソシアネート化合物としては、イソシアネート基を2以上有する芳香族系、脂環族系、および脂肪族系のポリイソシアネート、それら2種類以上の混合物、ならびにそれらを変性して得られる変性ポリイソシアネートが挙げられる。具体的には、トリレンジイソシアネート(TDI)、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ルイソシアネート(通称:クルードMDI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)等のポリイソシアネート、それらのプレポリマー型変性体、ヌレート変性体、ウレア変性体、カルボジイミド変性体などが挙げられる。これらのうち、MDI変性体、クルードMDI、またはそれらの1種を主成分とする芳香族系ポリイソシアネートの混合物が好ましい。

20

【0026】

ポリイソシアネート化合物の使用量は、イソシアネートインデックスで80~150が好ましく、80~130がより好ましい。イソシアネートインデックスは、ポリオール化合物および鎖延長剤、発泡剤に水を用いる場合は水の活性水素の合計当量に対する割合を100倍して表現される値である。

30

【0027】

<鎖延長剤>

鎖延長剤とは、水酸基、アミノ基等の、イソシアネート基と反応しうる活性水素含有基を2個以上有する低分子量の化合物をいう。活性水素含有基の数は2~8個が好ましく、2~4が特に好ましい。水酸基価が112mg KOH/gを超え2000mg KOH/g以下である水酸基含有化合物または分子量1000以下のポリアミンが好ましい。水酸基価が200~2000mg KOH/g以下である水酸基含有化合物または分子量400以下のポリアミンが特に好ましい。

40

【0028】

水酸基含有化合物としては、2~4個の水酸基を有するものが好ましく、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエタノールアミン、N-アルキルジエタノールアミン、ビスフェノール-A、またはこれらのアルキレンオキシド付加物が挙げられる。これらのうち、エチレングリコールまたは1,4-ブタンジオールが好ましい。

【0029】

ポリアミンとしては、1級アミノ基および2級アミノ基から選ばれたアミノ基を1個以上および水酸基を1個以上有する化合物が好ましい。このようなポリアミンとしては、た

50

例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジエチルトルエンジアミン〔すなわち、1 - メチル - 3, 5 - ジエチル - 2, 4 - (または 2, 6) - ジアミノベンゼンの 1 種または混合物〕、ジメチルチオトルエンジアミン、モノクロルジアミノベンゼン、トリフルオロメチルジアミノベンゼン等のジアミノベンゼン誘導体、1 - メチル - 3, 5 - ジエチル - 2, 4 - (または 2, 6) - ジアミノベンゼン、モノクロル - p - ジアミノベンゼン、1 - メチル - 3, 5 - ジメチルチオ - 2, 4 - (または 2, 6) - ジアミノベンゼン、1 - トリフルオロメチル - 3, 5 - ジアミノベンゼン、1 - トリフルオロメチル - 4 - クロル - 3, 5 - ジアミノベンゼン、2, 4 - トルエンジアミン、2, 6 - トルエンジアミン、ビス(3, 5 - ジメチル - 4 - アミノフェニル)メタン、4, 4 - ジアミノジフェニルメタン、エチレンジアミン、1, 4 - ジアミノヘキサ、1, 3 - ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、イソホロンジアミンが挙げられる。

10

【0030】

< 発泡剤 >

発泡剤としては、水、低沸点の炭化水素、低沸点の含フッ素炭化水素、不活性ガス、および熱分解してガスを発生する熱分解型発泡剤からなる群から選ばれた少なくとも 1 種を主成分とする発泡剤が好ましい。水は、ポリイソシアネート化合物と反応して二酸化炭素を発生する。不活性ガスとしては、空気、炭酸ガス、窒素ガス等が挙げられる。低沸点の炭化水素としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン等が挙げられる。低沸点の含フッ素炭化水素としては、1, 1, 1, 2 - テトラフルオロエタン(HFC - 134a)、1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロプロパン(HFC - 245fa)、1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロブタン(HFC - 365fmc)、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエチルジフルオロメチルエーテル(HFE - 236pc)、これらの混合物等が挙げられる。熱分解型発泡剤としては、たとえば、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、カルバミン酸アンモニウム等が挙げられる。これら熱分解型発泡剤は、約 60 で分解して二酸化炭素およびアンモニアを放出する。水、不活性ガスおよび熱分解型発泡剤は、単独で用いてもよく、組み合わせて用いてもよい。

20

【0031】

発泡剤の使用量は、特に限定されないが、ポリオール化合物 100 質量部に対して 0.1 ~ 20 質量部が好ましく、0.1 ~ 10 質量部が特に好ましい。発泡剤の使用量は、併用する発泡剤も含め、目的とする発泡倍率等の要求に応じて適切な量に調節される。

30

【0032】

< ウレタン化触媒 >

ウレタン化触媒としては、樹脂化触媒、泡化触媒が挙げられ、たとえば、アミン触媒、金属化合物触媒が挙げられる。アミン系触媒としては、たとえば、トリエチレンジアミン、ビス[(2 - ジメチルアミノ)エチル]エーテル、ジアザビシクロ系化合物、イミダゾール系化合物等が挙げられる。また、カルボン酸金属塩、N, N, N - トリス(ジメチルアミノプロピル)ヘキサヒドロ - S - トリアジン等のイソシアネート基同士を反応させるイソシアネート基多量化触媒を、目的に応じて併用してもよい。アミン系触媒の使用量は、ポリオール化合物 100 質量部に対して 5 質量部以下が好ましく、0.1 ~ 3 質量部が特に好ましい。

40

金属化合物触媒としては、有機スズ化合物、有機ビスマス化合物、有機鉛化合物、有機亜鉛化合物等が挙げられる。金属化合物触媒は、ポリオール化合物 100 質量部に対して 2 質量部以下が好ましく、0.001 ~ 0.5 質量部が特に好ましい。ウレタン化触媒は、2 種類以上を併用してもよい。

【0033】

< 整泡剤 >

本発明においては、良好な気泡を形成するために、整泡剤を用いてもよい。整泡剤としては、たとえば、シリコン系整泡剤、含フッ素化合物系整泡剤等が挙げられる。

< その他の添加剤 >

50

本発明においては、必要に応じて添加剤を用いてもよい。添加剤としては、たとえば、炭酸カリウム、硫酸バリウム等充填剤；乳化剤等の界面活性剤；酸化防止剤、紫外線吸収剤等の老化防止剤；難燃剤、着色剤、抗カビ剤、分散剤、変色防止剤等が挙げられる。

【0034】

<成形方法>

スキン付きポリウレタンフォーム成形品の成形は、ハンド発泡または発泡機を用いて反応性混合物を成形型に注入する方法（すなわち、反応射出成形方法）で行うことができる。発泡機では、液状の2成分を混合することが好ましく、そのうちの1成分がポリイソシアネート化合物を含有する成分であり、他の成分はポリイソシアネート化合物以外の全原料の混合物を含有する成分である。場合によっては、触媒または破泡剤（通常一部の高分子量ポリオールに分散、溶解して用いる。）を別成分とする合計3成分で反応性混合物を形成し注入することもできる。

10

本発明のスキン付きポリウレタンフォーム成形品の見かけ密度（全体密度）は、 $0.1 \sim 0.7 \text{ g/cm}^3$ が好ましく、 $0.35 \sim 0.55 \text{ g/cm}^3$ が特に好ましい。これにより優れた弾性および感触の良さを両立させることができる。また、本発明におけるスキン付きポリウレタンフォーム成形品におけるスキン層とは、表層部に形成された、見かけ密度を超える密度を有する層部をいう。

さらに、本発明のスキン付きポリウレタンフォーム成形品の表面硬度（ショアA）は、40～60であることが好ましい。これにより耐摩耗性と良感触の両立が可能となる。さらに、テーパー磨耗量は、 $0.1 \sim 0.5 \text{ mm}$ が好ましい。これにより、スキン付きポリウレタンフォーム成形品としての外観維持が可能となる。

20

【0035】

<作用>

本発明のスキン付きポリウレタンフォーム成形品の製造方法によれば、以下の理由からフォーム層との境界が明確なスキン層が形成される。

まず、ポリオキシテトラメチレンポリオールを開始剤にした低不飽和度のポリオール（A）を用いることで、ポリウレタンフォーム形成反応の後半に急激な温度上昇が生じて成形型の表面とフォーム内部との温度差が大きくなり、フォーム層との境界が明確なスキン層が形成されやすくなる。

また、ポリオキシアルキレンポリオールの不飽和度が低くなると、それに含有される不飽和モノオールの量が少なくなり、不飽和度の高いものに比べて真の平均官能基数が多くなることにより、ポリウレタンの架橋点および分子量が増加して樹脂強度が増大し、一旦生成したスキン層における発泡が抑制され、フォーム層との境界が明確なスキン層が形成されやすくなる。フォーム層との境界が明確なスキン層を有することにより、表面が硬く、かつ感触に優れた成形品が得られる。

30

【0036】

また、本発明のスキン付きポリウレタンフォーム成形品の製造方法によれば、ポリオキシテトラメチレンポリオールを開始剤として用いているため、耐摩耗性に優れたスキン付きポリウレタンフォーム成形品を得ることができる。すなわち、ポリオキシテトラメチレンポリオールが長いアルキレン鎖を有し、剛直な分子構造となっているため、結果、スキン層の耐摩耗性が向上する。

40

【実施例】

【0037】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。実施例および比較例中の数値は質量部を示す。

【0038】

（ポリオール）

ポリオールA1：亜鉛ヘキサシアノコバルテート-TBA触媒を用いて、ポリオキシテトラメチレングリコール（水酸基価 112 mg KOH/g ）にプロピレンオキシドを開環付加重合した後、水酸化カリウム触媒を用いて、エチレンオキシドを、オキシエチレン基

50

の含有量がポリオール A 1 (1 0 0 質量%) 中 1 6 質量% となるように開環付加重合させて得られた、水酸基価 3 9 . 4 m g K O H / g 、不飽和度 0 . 0 0 3 m e q / g のポリオキシアルキレンポリオール。

【 0 0 3 9 】

ポリオール A 2 : 亜鉛ヘキサシアノコバルテート - T B A 触媒を用いて、ポリオキシテトラメチレングリコール (水酸基価 5 6 . 1 m g K O H / g) にプロピレンオキシドを開環付加重合させた後、水酸化カリウム触媒を用いて、エチレンオキシドを、オキシエチレン基の含有量がポリオール A 2 (1 0 0 質量%) 中 1 6 質量% となるように開環付加重合させて得られた、水酸基価 3 9 . 2 m g K O H / g 、不飽和度 0 . 0 0 4 m e q / g のポリオキシアルキレンポリオール。

10

【 0 0 4 0 】

ポリオール A 3 : 亜鉛ヘキサシアノコバルテート - T B A 触媒を用いて、ポリオキシテトラメチレングリコール (水酸基価 1 1 2 m g K O H / g) にプロピレンオキシドおよびエチレンオキシド (プロピレンオキシド : エチレンオキシド = 9 0 : 1 0 質量比) をランダムに開環付加重合させた後、水酸化カリウム触媒を用いて、エチレンオキシドを、ランダム部のオキシエチレン基を除く末端オキシエチレン基の含有量がポリオール A 3 (1 0 0 質量%) 中 1 6 質量% となるように開環付加重合させて得られた、全オキシエチレン基含有量がポリオール A 3 (1 0 0 質量%) 中 2 0 質量%、水酸基価 3 9 . 3 m g K O H / g 、不飽和度 0 . 0 0 3 m e q / g のポリオキシアルキレンポリオール。

【 0 0 4 1 】

ポリオール A 4 : 亜鉛ヘキサシアノコバルテート - T B A 触媒を用いて、ポリオキシテトラメチレングリコール (水酸基価 1 1 2 m g K O H / g) にプロピレンオキシドを開環付加重合させて得られた、水酸基価 3 9 . 2 m g K O H / g 、不飽和度 0 . 0 0 4 m e q / g のポリオキシアルキレンポリオール。

20

ポリオール C : 水酸化カリウム触媒を用い、ジプロピレングリコールにプロピレンオキシドを開環付加重合させて、水酸基価 1 6 0 m g K O H / g のポリオキシジプロピレングリコールを得た後、亜鉛ヘキサシアノコバルテート - T B A 触媒を用いて、プロピレンオキシドを開環付加重合させた後、水酸化カリウム触媒を用いて、エチレンオキシドを、オキシエチレン基の含有量がポリオール C (1 0 0 質量%) 中 1 6 質量% となるように開環付加重合させて得られた、水酸基価 3 9 . 4 m g K O H / g 、不飽和度 0 . 0 0 4 m e q / g のポリオキシアルキレンポリオール。

30

【 0 0 4 2 】

ポリオール B 1 : 水酸化カリウム触媒を用い、グリセリンにプロピレンオキシドを開環付加重合させた後、エチレンオキシドを開環付加重合させて得られた、水酸基価が 2 8 m g K O H / g 、末端オキシエチレン基含有量がポリオール B 1 (1 0 0 質量%) 中 2 0 質量% であるオキシプロピレンオキシエチレンポリオール。

【 0 0 4 3 】

ポリオール B 2 : 水酸化カリウム触媒を用い、ジプロピレングリコールにプロピレンオキシドを開環付加重合させた後、エチレンオキシドを開環付加重合させて得られた、水酸基価が 2 8 m g K O H / g 、末端オキシエチレン基含有量がポリオール B 2 (1 0 0 質量%) 中 2 3 質量% であるオキシプロピレンオキシエチレンポリオール。

40

【 0 0 4 4 】

(鎖延長剤)

鎖延長剤 A : エチレングリコール。

(ウレタン化触媒)

触媒 A : トリエチレンジアミンのジプロピレングリコール溶液 (東ソー (株) 製、商品名 : T E D A - L 3 3) 。

触媒 B : ビス - [(2 - ジメチルアミノ) エチル] エーテルのジプロピレングリコール溶液 (東ソー (株) 製、商品名 : T o y o c a t - E T) 。

【 0 0 4 5 】

50

(発泡剤)

発泡剤 A : 水。

発泡剤 B : H F C - 2 4 5 f a 。

(ポリイソシアネート化合物)

イソシアネート基含有量 2 9 質量% のカルボジイミド変性 M D I (ダウ・ポリウレタン日本社製、アイソネート 1 4 3 L J) 。

【 0 0 4 6 】

(ポリウレタンフォーム成形品の製造)

表 1、2 に示す配合の原料を用いてポリウレタンフォーム成形品を製造した。表 1 において、例 1、2 が実施例であり、例 3 がこれらに対する比較例である。同様に例 4、5 が実施例であり、例 6 がこれらに対する比較例である。また、表 2 において例 7、8 は実施例であり、例 9、10 は比較例である。

10

【 0 0 4 7 】

まず、フリー発泡により、ポリウレタンフォーム成形品 (1) の製造を行った。表 1 に記載されたポリイソシアネート化合物以外の原料 (ポリオール、発泡剤、整泡剤、触媒等) を混合したポリオール混合物と、ポリイソシアネート化合物とを 2 2 に調節し、回転数 3 0 0 0 r p m のミキサーで 5 秒間混合し、ポリウレタンフォーム成形品 (1) を製造した。フリー発泡に用いた容器は、上部が開放された 1 L 紙容器である。

【 0 0 4 8 】

また、物性を評価するために、上記の原料を用いてポリウレタン成形品 (2) を製造した。表 1 に記載されたポリイソシアネート化合物以外の原料 (ポリオール、発泡剤、整泡剤、触媒等) を混合したポリオール混合物と、ポリイソシアネート化合物とを 2 2 に調節し、回転数 3 0 0 0 r p m のミキサーで 5 秒間混合し、5 0 に温調された 3 0 0 m m × 3 0 0 m m × 1 0 m m の密閉金型に注入し、3 0 0 秒後取り出すことでポリウレタンフォーム成形品 (2) を製造した。

20

【 0 0 4 9 】

(評価)

フリー発泡によって得られたポリウレタンフォーム成形品 (1) について、コア密度を測定した。また、フリー発泡時のクリームタイム、ゲルタイム、ライズタイムを測定した。

30

【 0 0 5 0 】

ポリウレタンフォーム成形品 (2) について、以下の評価を行った。

見掛け密度、伸度、引張強度、引裂強度を J I S K 6 4 0 0 (1 9 9 7 年版) の方法に準拠して測定した。

表面硬度のショア A 硬度測定は、J I S K 6 2 5 3 に準拠して行った。

テーバー摩耗量 (耐摩耗性の指標) は、J I S K 6 2 6 4 に準拠し、荷重 1 0 2 N で、試験回数 1 0 0 0 回で行った。砥石としては、J I S R 6 2 1 1 の 3 に準じて H 1 8 を用いた。

スキン層とフォーム層との境界の明瞭性は、成形品断面を観察し、明瞭、やや不明瞭、不明瞭 × と評価した。

40

【 0 0 5 1 】

【表 1】

例	1	2	3	4	5	6
ポリオールA1	70			70		
ポリオールA2		70			70	
ポリオールA3						
ポリオールA4						
ポリオールC						
ポリオールB1	30	30	30	30	30	30
ポリオールB2			70			70
鎖延長剤A	7	7	7	7	7	7
触媒A	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
触媒B	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
発泡剤A	0.5	0.5	0.5			
発泡剤B				5	5	5
イソシアネートインデックス	100	100	100	100	100	100
コア密度(g/cm ³)	0.17	0.16	0.18	0.15	0.15	0.16
クリームタイム(秒)	14.1	13.1	13.7	14.4	13.5	13.7
ゲルタイム(秒)	30.9	27.1	29.0	35.8	32.9	35.2
ライズタイム(秒)	44.5	42.2	39.9	53.5	50.1	50.1
見掛け密度(g/cm ³)	0.44	0.43	0.46	0.45	0.45	0.44
伸度(%)	208	216	175	175	208	175
引張強度(kPa)	1740	1830	1560	1370	1460	1320
引裂強度(N/cm)	87	95	84	83	91	97
表面硬度(Shore A)	45	45	45	44	44	45
テーバー磨耗量(mm)	0.23	0.11	0.36	0.21	0.17	0.35
スキン層	○	○	X	○	○	△

10

20

【 0 0 5 2 】

30

【表 2】

例	7	8	9	10
ポリオールA1				
ポリオールA2				
ポリオールA3	70			
ポリオールA4		70		
ポリオールC			70	70
ポリオールB1	30	30	30	30
ポリオールB2				
鎖延長剤A	7	7	7	7
触媒A	1.2	1.2	1.2	1.2
触媒B	0.1	0.1	0.1	0.1
発泡剤A	0.5	0.5	0.5	0.5
発泡剤B				5
イソシアネートインデックス	100	100	100	100
コア密度(g/cm ³)	0.16	0.17	0.15	0.16
クリームタイム(秒)	13.0	15.1	17.51	18.62
ゲルタイム(秒)	26.9	34.5	32.62	32.67
ライズタイム(秒)	40.1	45.9	46.39	42.37
見掛け密度(g/cm ³)	0.44	0.45	0.45	0.44
伸度(%)	211	215	208	208
引張強度(kPa)	1770	1450	1743	1608
引裂強度(N/cm)	96	90	93	97
表面硬度(ショアA)	44	46	45	47
テーバー磨耗量(mm)	0.24	0.24	0.30	0.27
スキン層	○	○	○	○

10

20

【0053】

30

表1、2から明らかなように、ポリオキシテトラメチレングリコールを開始剤としたポリオキシアルキレンポリオール(ポリオールA1～A4)を用いることで、スキン層とフォーム層との境界が明確となり、機械的物性に悪影響を及ぼすことなく、テーバー磨耗量も小さい優れたスキン付きポリウレタンフォーム成形品が得られた。

【産業上の利用可能性】

【0054】

本発明の製造方法によって得られたスキン付きポリウレタンフォーム成形品は、優れた弾性および触感を持つため、ステアリングホイール、クラッシュパッド、ヘッドレスト、アームレスト等の自動車用内装部品、家具用品等に用いられる。

フロントページの続き

(72)発明者 原田 久一

茨城県鹿島郡神栖町大字東和田 2 5 番地 旭硝子ウレタン株式会社内

(72)発明者 佐々木 孝之

茨城県鹿島郡神栖町大字東和田 2 5 番地 旭硝子ウレタン株式会社内

(72)発明者 和田 浩志

茨城県鹿島郡神栖町大字東和田 2 5 番地 旭硝子ウレタン株式会社内

F ターム(参考) 4J034 DB04 DC40 DG03 DG04 DG05 DG12 DG16 HA01 HC03 HC12

HC22 HC46 HC52 HC61 HC64 HC65 HC71 HC73 KD01 KD11

KD12 NA03 QA07 QB19 QC02 RA10 RA12