

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6419546号  
(P6419546)

(45) 発行日 平成30年11月7日(2018.11.7)

(24) 登録日 平成30年10月19日(2018.10.19)

(51) Int.Cl. F I  
**C O 8 G 18/66 (2006.01)** C O 8 G 18/66 O 1 4  
 C O 8 G 101/00 (2006.01) C O 8 G 101:00

請求項の数 4 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2014-236521 (P2014-236521)	(73) 特許権者	000002288
(22) 出願日	平成26年11月21日(2014.11.21)		三洋化成工業株式会社
(65) 公開番号	特開2015-127395 (P2015-127395A)		京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
(43) 公開日	平成27年7月9日(2015.7.9)	(72) 発明者	佐藤 智
審査請求日	平成29年6月29日(2017.6.29)		京都市東山区一橋野本町11番地の1 三
(31) 優先権主張番号	特願2013-248439 (P2013-248439)		洋化成工業株式会社内
(32) 優先日	平成25年11月29日(2013.11.29)	(72) 発明者	平野 智寿
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		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
		審査官	内田 靖恵
		(56) 参考文献	国際公開第2002/026864 (W O, A1)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 軟質ポリウレタンスラブフォームの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリエーテルポリオール（組成物）（A）と炭素数4～9のアルカノールアミン（F）を含有するポリオール成分（P）と有機ポリイソシアネート（B）とを、発泡剤（C）、触媒（D）及び整泡剤（E）の存在下に反応させる軟質ポリウレタンスラブフォームの製造方法であって、（A）が、活性水素1個あたりのエチレンオキシドの平均付加モル数xが0～5.57、末端水酸基の1級水酸基比率y（%）が40～95であり、xとyが下記数式（1）の関係を満たす1種以上のポリエーテルポリオール（A1）、および下記ポリエーテルポリオール（A2）を含有し、（A）の末端水酸基の1級水酸基比率が40～95%であり、（A）中のエチレンオキシド単位の含有量が（A）の重量を基準として12重量%以下であり、（A）の数平均官能基数が2.7～5.0であり、（A）の水酸基価が22.5～40（mg KOH/g）であり、（A）と（F）の合計重量に基づく（F）の含有量が1.5～5重量%であって、得られるフォームの硬度（25%ILD）が20～80N/314cm<sup>2</sup>であり、コア密度（kg/m<sup>3</sup>）が30を超えて60以下である軟質ポリウレタンスラブフォームの製造方法

。

$$y = 42.0 \times 0.47 (1 - x / 41) \quad (1)$$

ポリエーテルポリオール（A2）：活性水素含有化合物（h）にプロピレンオキシド及びエチレンオキシドが付加されてなり、数平均官能基数が2～4であり、水酸基価が15～150（mg KOH/g）であり、オキシエチレン単位の合計含有量が50～90重

10

20

量%であるポリエーテルポリオール。

【請求項 2】

ポリエーテルポリオール (A 1) が、活性水素含有化合物 (h) に炭素数 3 以上の 1, 2 - アルキレンオキサイドが付加されてなるポリオール (A 1 1)、活性水素含有化合物 (h) に炭素数 3 以上の 1, 2 - アルキレンオキサイドが付加されたものにエチレンオキサイドがブロック付加されてなるポリオール (A 1 2)、活性水素含有化合物 (h) に炭素数 3 以上の 1, 2 - アルキレンオキサイド及びエチレンオキサイドがランダム付加されたものにエチレンオキサイドがブロック付加されてなるポリオール (A 1 3)、活性水素含有化合物 (h) に炭素数 3 以上の 1, 2 - アルキレンオキサイドが付加されたものに炭素数 3 以上の 1, 2 - アルキレンオキサイド及びエチレンオキサイドがランダム付加されてなるポリオール (A 1 4)、活性水素含有化合物 (h) に炭素数 3 以上の 1, 2 - アルキレンオキサイド及びエチレンオキサイドがランダム付加されてなるポリオール (A 1 5) 及び活性水素含有化合物 (h) にエチレンオキサイドが付加されたものに炭素数 3 以上の 1, 2 - アルキレンオキサイドが付加されてなるポリオール (A 1 6) からなる群から選ばれる 1 種以上のポリエーテルポリオールである請求項 1 に記載の軟質ポリウレタンスラブフォームの製造方法。

10

【請求項 3】

ポリエーテルポリオール (A 1) の含有量がポリエーテルポリオール (組成物) (A) の重量に基づいて 10 ~ 100 重量%である請求項 1 または 2 に記載の軟質ポリウレタンスラブフォームの製造方法。

20

【請求項 4】

軟質ポリウレタンスラブフォームの反発弾性が 50 % 以上である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の軟質ポリウレタンスラブフォームの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は軟質ポリウレタンスラブフォームの製造方法；該製造方法により得られる軟質ポリウレタンスラブフォームに関するものである。

【背景技術】

30

【0002】

軟質ポリウレタンスラブフォームは、家具や寝具用マットレス、自動車用シートクッション、衣料用等に広く使用されており、特に家具や寝具用マットレス用途においては低硬度且つ高い反発弾性を有するポリウレタンスラブフォームが必要とされている。

【0003】

高い反発弾性を有するポリウレタンスラブフォームを製造する際、特に低硬度のポリウレタンスラブフォームを製造する場合、ポリウレタンスラブフォームの耐久性が低下するという課題がある（特許文献 1）。

【先行技術文献】

【特許文献】

40

【0004】

【特許文献 1】特許第 3943493 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は低硬度領域において、反発弾性、耐久性に優れた軟質ポリウレタンスラブフォームの製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、以上の問題点を解決するために鋭意検討した結果、以下に示される発明

50

に達した。

すなわち本発明は、ポリエーテルポリオール（組成物）（A）と炭素数4～9のアルカノールアミン（F）を含有するポリオール成分（P）と有機ポリイソシアネート（B）とを、発泡剤（C）、触媒（D）及び整泡剤（E）の存在下に反応させる軟質ポリウレタンスラブフォームの製造方法であって、（A）が、活性水素1個あたりのエチレンオキシドの平均付加モル数 $x$ が0～5.57、末端水酸基の1級水酸基比率 $y$ （%）が40～95であり、 $x$ と $y$ が下記数式（1）の関係を満たす1種以上のポリエーテルポリオール（A1）、および下記ポリエーテルポリオール（A2）を含有し、（A）の末端水酸基の1級水酸基比率が40～95%であり、（A）中のエチレンオキシド単位の含有量が（A）の重量を基準として12重量%以下であり、（A）の数平均官能基数が2.7～5.0であり、（A）の水酸基価が22.5～40（mg KOH / g）であり、（A）と（F）の合計重量に基づく（F）の含有量が1.5～5重量%であって、得られるフォームの硬度（25%ILD）が20～80N / 314cm<sup>2</sup>であり、コア密度（kg / m<sup>3</sup>）が30を超えて60以下である軟質ポリウレタンスラブフォームの製造方法；並びに上記の製造方法により得られる軟質ポリウレタンスラブフォーム；である。

$$y = 42.0x^{0.47}(1 - x/41) \quad (1)$$

ポリエーテルポリオール（A2）：活性水素含有化合物（h）にプロピレンオキシド及びエチレンオキシドが付加されてなり、数平均官能基数が2～4であり、水酸基価が15～150（mg KOH / g）であり、オキシエチレン単位の合計含有量が50～90重量%であるポリエーテルポリオール。

#### 【発明の効果】

##### 【0007】

本発明の製造方法を使用することにより、反発弾性、耐久性に優れた低硬度の軟質ポリウレタンスラブフォームが製造できる。

#### 【発明を実施するための形態】

##### 【0008】

本発明の製造方法においては、ポリエーテルポリオール（組成物）（A）と炭素数4～9のアルカノールアミン（F）を含有するポリオール成分（P）と有機ポリイソシアネート（B）とを、発泡剤（C）、触媒（D）及び整泡剤（E）の存在下に反応させる。

本発明で用いるポリエーテルポリオール（組成物）（A）は、下記〔1〕～〔4〕を満たす。

〔1〕（A）の末端水酸基の1級水酸基比率が40～95%である。

〔2〕エチレンオキシド単位の含有量が（A）の重量を基準として、12重量%以下である。

〔3〕（A）の数平均官能基数が2.7～5.0である。

〔4〕（A）の水酸基価が22.5～40（mg KOH / g）である。

##### 【0009】

本発明において、ポリエーテルポリオール（組成物）（A）の末端水酸基の1級水酸基比率（すなわち、末端に位置する水酸基中の1級水酸基の比率）は40～95%であり、ウレタンフォームの反応性の観点から70～95%が好ましく、さらに好ましくは80～92%である。1級水酸基比率が40%未満であると、ポリウレタンフォームの成形が困難になるため好ましくない。また、1級水酸基比率が95%を超える場合も成形が困難になるため好ましくない。

##### 【0010】

本発明において、末端水酸基の1級水酸基比率は、予め試料をエステル化の前処理した後、<sup>1</sup>H-NMR法により測定し、算出する。

##### 【0011】

1級水酸基比率の測定方法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NMR用試料管に秤量し、約0.5mlの重水素化

10

20

30

40

50

溶媒を加え溶解させる。その後、約 0.1 ml の無水トリフルオロ酢酸を添加し、分析用試料とする。上記重水素化溶媒としては、例えば、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及び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。

< NMR 測定 >

通常の条件で  $^1\text{H}$  - NMR 測定を行う。

【 0 0 1 2 】

< 1 級水酸基比率の計算方法 >

上に述べた前処理の方法により、ポリエーテルポリオール(組成物)(A)の末端の水酸基は、添加した無水トリフルオロ酢酸と反応してトリフルオロ酢酸エステルとなる。その結果、1 級水酸基が結合したメチレン基由来の信号は 4.3 ppm 付近に観測され、2 級水酸基が結合したメチン基由来の信号は 5.2 ppm 付近に観測される(重水素化クロロホルムを溶媒として使用)。1 級水酸基比率は次の計算式により算出する。

$$1 \text{ 級水酸基比率}(\%) = [a / (a + 2 \times b)] \times 100$$

但し、式中、a は 4.3 ppm 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；b は 5.2 ppm 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である。

ポリエーテルポリオール(組成物)(A)の合計重量を基準としたエチレンオキサイド単位(以下、EO 単位と略す)の含有量は 12 重量%以下であり、ウレタンフォームの耐久性の向上、水、イソシアネートとの相溶性の観点から 4 ~ 12 重量%が好ましく、さらに好ましくは 6 ~ 10 重量%である。

EO 単位の含有量が 12 重量%を超える場合、ポリウレタンフォームの耐久性が悪化するため、好ましくない。

【 0 0 1 3 】

ポリエーテルポリオール(組成物)(A)の数平均官能基数は、ポリウレタンフォームのフォーム硬さの観点から 2.7 ~ 5.0 であり、好ましくは 2.7 ~ 4.5、さらに好ましくは 3.0 ~ 4.0 である。

数平均官能基数が 2.7 未満である場合、ポリウレタンフォームの耐久性が悪化するため、好ましくない。また、数平均官能基数が 5.0 を超える場合、ポリウレタンフォームの硬度が上がる、成形が困難になるという理由から好ましくない。

なお、本発明におけるポリオール(組成物)(A)の官能基数は、活性水素含有化合物(h)のアルキレンオキサイド付加物の場合、活性水素含有化合物(h)の官能基数をポリオール(組成物)(A)の官能基数と見なす。

【 0 0 1 4 】

ポリエーテルポリオール(組成物)(A)の水酸基価(mg KOH/g)は 22.5 ~ 40 であり、ポリオール(組成物)(A)の粘度及び反応性の観点から 25 ~ 37.5 であることが好ましい。

水酸基価が 22.5 未満である場合、ポリウレタンフォームの成形が困難になるという理由から好ましくない。また、水酸基価が 40 を超える場合、ポリウレタンフォームの硬度、反発弾性の観点から好ましくない。

なお、水酸基価は JIS K 1557-1 により求められる。

【 0 0 1 5 】

本発明におけるポリエーテルポリオール(組成物)(A)は、活性水素含有化合物(h)のアルキレンオキサイド付加物であるポリエーテルポリオールを 1 種以上含有する。ポリエーテルポリオール(組成物)(A)は、後述するポリエーテルポリオール(A1)を含有することが、ポリウレタンフォームの耐久性向上の観点から必要である。

【 0 0 1 6 】

本発明における活性水素含有化合物(h)は、分子内に 2 個以上の活性水素を有する化合物であり、水酸基含有化合物(h1)、アミノ基含有化合物(h2)、カルボキシル基含有化合物(h3)、チオール基含有化合物(h4)、リン酸化合物(h5)及び分子内

10

20

30

40

50

に2種以上の活性水素含有官能基を有する化合物(h6)からなる群から選ばれる1種以上の活性水素含有化合物である。

【0017】

水酸基含有化合物(h1)としては、水、2～8価の多価アルコール、多価フェノール等が挙げられる。具体的には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、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、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、ソルビトール及びショ糖等の4～8価のアルコール；ピロガロール、カテコール及びヒドロキノン等の多価フェノール；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S等のビスフェノール；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)ポリオール等が挙げられる。

10

なお、(メタ)アクリレートとは、メタクリレート及び/又はアクリレートを意味し、以下において同様である。

【0018】

アミノ基含有化合物(h2)としては、アミン、アミノアルコール等が挙げられる。具体的には、アンモニア；C1～20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)等；並びにこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

20

【0019】

カルボキシル基含有化合物(h3)としては、コハク酸及びアジピン酸等の脂肪族ポリカルボン酸；フタル酸及びトリメリット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。

30

【0020】

チオール基含有化合物(h4)としては、ポリチオール化合物が含まれ、2～8価の多価チオールが挙げられる。具体的にはエタンジチオール及び1,6-ヘキサンジチオール等が挙げられる。

リン酸化合物(h5)としてはリン酸、亜リン酸及びホスホン酸等が挙げられる。

【0021】

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(h6)としては、モノエタノールアミン及びジエタノールアミン等のアルカノールアミン；アスパラギン酸等のアミノ酸；クエン酸等のヒドロキシカルボン酸等が挙げられる。

40

【0022】

これらの活性水素含有化合物(h)のうち、得られるポリウレタンフォームの引裂強度及び切断伸度の観点から、水酸基含有化合物(h1)、アミノ基含有化合物(h2)及び分子内に2種以上の活性水素含有官能基を有する化合物(h5)が好ましく、更に好ましくは、水、多価アルコール、アルカノールアミンである。

【0023】

活性水素含有化合物(h)に付加させるアルキレンオキシド(以下、AOと略す場合がある)としては、エチレンオキシド(以下、EOと略す)、炭素数3以上の1,2-

50

AO { 1, 2 - プロピレンオキサイド (以下、POと略す)、1, 2 ブチレンオキサイド及びスチレンオキサイド } 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。

#### 【0024】

活性水素含有化合物 (h) のAO付加物であるポリエーテルポリオール (A1) は、活性水素1個あたりのEOの平均付加モル数xが0~20、末端水酸基の1級水酸基比率y (%) が40~95であり、xとyが下記数式 (1) の関係を満たすポリエーテルポリオールである。(A1) を含有すると、ポリウレタンフォームの耐久性が向上する。

$$y = 42.0 \times x^{0.47} (1 - x/41) \quad (1)$$

#### 【0025】

xとyの関係が数式 (1) を満たすと、疎水性と反応性が共に良好となり、高い機械物性を有し、耐久性に優れたポリウレタンフォームが得られる。なお、通常EOを付加する量が増えるほど、ポリエーテルポリオールの末端水酸基の1級水酸基比率が大きくなる。しかし、EOを付加する量が増えるほどポリエーテルポリオールの親水性が高くなり、得られるウレタンフォームの耐湿性が悪化する。したがって、EOの付加モル数が比較的小さいが1級水酸基比率が大きいポリエーテルポリオールが、ポリエーテルポリオールの反応性と疎水性の両立の面で好ましい。数式 (1) は、その好ましい領域を表したものである。

#### 【0026】

ポリエーテルポリオリオール (A1) の活性水素1個あたりのEOの平均付加モル数xは、ポリウレタンフォームの耐久性の観点から0~20であり、1~20が好ましく、さらに好ましくは2~18、特に好ましくは2~10、最も好ましくは3~9である。xが0~20の範囲では、ウレタンフォームの湿熱圧縮残留歪みが良好である。

#### 【0027】

(A1) の末端水酸基の1級水酸基比率 (すなわち、末端に位置する水酸基中の1級水酸基の比率) y は、40~95%であり、好ましくは70~95%、さらに好ましくは85~93%である。末端水酸基の1級水酸基比率が40~95%では、ウレタンフォームの反応性、成形性が良好である。

#### 【0028】

ポリエーテルポリオール (A1) は、活性水素含有化合物 (h) に炭素数3以上の1, 2 - AOが付加されてなるポリオール (A11)、活性水素含有化合物 (h) に炭素数3以上の1, 2 - AOが付加されたものにEOがブロック付加されてなるポリオール (A12)、活性水素含有化合物 (h) に炭素数3以上の1, 2 - AO及びEOがランダム付加されたものにEOがブロック付加されてなるポリオール (A13)、活性水素含有化合物 (h) に炭素数3以上の1, 2 - AOが付加されたものに炭素数3以上の1, 2 - AO及びEOがランダム付加されてなるポリオール (A14)、活性水素含有化合物 (h) に炭素数3以上の1, 2 - AO及びEOがランダム付加されてなるポリオール (A15) 及び活性水素含有化合物 (h) にEOが付加されたものに炭素数3以上の1, 2 - AOが付加されてなるポリオール (A16) からなる群から選ばれる1種以上のポリオールであることがポリウレタンフォームの耐久性の観点から好ましい。

#### 【0029】

また、上記1, 2 - AOとしては、性状や反応性の観点からPO及び1, 2 - ブチレンオキサイドが好ましく、さらに好ましくはPOである。

1, 2 - AOの含有量は、AOの合計重量を基準として、性状や反応性の観点から88~100重量%が好ましく、さらに好ましくは90~100重量%である。

EOの含有量は、AOの合計重量を基準として、性状や反応性の観点から0~12重量%が好ましく、さらに好ましくは0~10重量%である。EOの含有量が0~12重量%の範囲では、ポリウレタンフォームの湿熱圧縮残留歪みが良好である。

AOは、これら1, 2-AO及びEOのみからなることが好ましいが、AO中10重量%以下(さらに好ましくは5重量%以下)の範囲で他のAOが併用された付加物であってもよい。他のAOとしては、炭素数4~8のものが好ましく、1, 3-, 1, 4-及び2, 3-ブチレンオキサイド等が挙げられ、2種以上用いてもよい。

#### 【0030】

なお、末端水酸基の1級水酸基比率は、前記と同様の方法、すなわち、予め試料をエステル化の前処理した後に、<sup>1</sup>H-NMR法により測定し、求めることができる。

#### 【0031】

ポリエーテルポリオール(A1)の数平均官能基数は、耐久性の向上及びフォーム硬さの観点から、2.7~5.0が好ましく、更に好ましくは2.7~4.5、特に好ましくは3.0~4.0である。

10

#### 【0032】

ポリエーテルポリオール(A1)の水酸基価は、ポリオールの粘度及びポリウレタンフォームのフォーム硬さ、反発弾性の観点から、22.5~40(mg KOH/g)であることが好ましく、25~37.5(mg KOH/g)であることが更に好ましく、特に好ましくは27~37.5(mg KOH/g)である。

#### 【0033】

本発明に用いるAO付加物であるポリエーテルポリオール(A1)を得る方法としては、特定の触媒( )の存在下で、活性水素含有化合物(h)にAOを付加させる方法等が挙げられる。( )は炭素数3以上の1, 2-AO及びEO付加時に用いるが、必ずしも炭素数3以上の1, 2-AO及びEO付加の全段階に用いる必要はなく、後述する通常使用される他の触媒( )の存在下で一部の炭素数3以上の1, 2-AO及びEOを付加後、付加反応後期のみ( )を用いて、残りの炭素数3以上の1, 2-AO及びEOを付加してもよい。

20

#### 【0034】

( )としては、特開2000-344881号公報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/又は3級アルキル基が結合したホウ素若しく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、ジフェニル-t-ブチルアルミニウム、トリ(t-ブチル)アルミニウム、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン、ビス(ペンタフルオロフェニル)-t-ブチルボラン、トリス(ペンタフルオロフェニル)アルミニウム、ビス(ペンタフルオロフェニル)-t-ブチルアルミニウム等が挙げられる。

30

これらの中で好ましいものは、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、トリス(ペンタフルオロフェニル)アルミニウムであり、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、トリス(ペンタフルオロフェニル)アルミニウムである。

AO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、例えば、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。

40

#### 【0035】

ポリエーテルポリオール(A12)及び(A13)では、炭素数3以上の1, 2-AO付加物及び炭素数3以上の1, 2-AOとEOのランダム付加物にEOを付加させることでさらに1級水酸基比率の大きなポリオールが得られる。上記触媒( )での炭素数3以上の1, 2-AO付加物及び炭素数3以上の1, 2-AOとEOのランダム付加物、すなわちEO付加させる前のポリオールの末端水酸基の1級水酸基比率は、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級水酸基比率を大きくでき、xとyが前述の数式(1)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、前記のホウ素もしくはアルミニウム化

50

合物( )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( )等を用いてもよい。

他の触媒( )としては、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、トリエチレンジアミン等の塩基性触媒；三フッ化ホウ素、塩化スズ、トリエチルアルミニウム、ヘテロポリ酸等の酸触媒；亜鉛ヘキサシアノコバルテート；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、生成するポリオール(組成物)(A)の重量に基づいて、好ましくは0.0001~10重量%、さらに好ましくは0.001~1重量%である。

#### 【0036】

ポリエーテルポリオール(組成物)(A)に(A1)が含まれることには、(A1)中でビニルモノマー(g)を重合させて得られる重合体ポリオールを使用することも含まれる。

10

重合体ポリオールは、(A1)中にポリマー粒子が分散された重合体ポリオールである。

重合体ポリオールは、(A1)中でビニルモノマー(g)を公知の方法で重合して製造することができる。例えば、(A1)中で、ラジカル重合開始剤の存在下、ビニルモノマー(g)が重合され、得られた(g)の重合体が安定分散されたものが挙げられる。重合方法の具体例としては、米国特許第3383351号明細書及び特公昭39-25737号公報等に記載の方法が挙げられる。

(g)としては、スチレン及び/又はアクリロニトリルが好ましい。

20

#### 【0037】

本発明において、ポリエーテルポリオール(組成物)(A)中には、ポリエーテルポリオール(A1)以外のポリエーテルポリオールを含有してもよい。

上記ポリエーテルポリオールとしては、前記活性水素含有化合物(h)のAO付加物であって、(A1)に該当しないものが挙げられる。

(A1)以外のポリエーテルポリオールとして、(A)中にさらに下記ポリエーテルポリオール(A2)を含有することが、ポリウレタンフォームの連通性の観点から好ましい。

ポリエーテルポリオール(A2)：活性水素含有化合物(h)にPO及びEOが付加されてなり、数平均官能基数が2~4であり、水酸基価が15~150(mg KOH/g)であり、EO単位の合計含有量が50~90重量%であるポリエーテルポリオール。

30

(A2)の活性水素含有化合物(h)としては、水酸基含有化合物(h1)が好ましい。PO及びEOの付加形式としては、ブロック付加でもランダム付加でもよいが、ランダム付加が好ましい。

(A2)の数平均官能基数は、好ましくは3~4、さらに好ましくは3である。水酸基価は、好ましくは18~100(mg KOH/g)である。また、EO単位の合計含有量は、好ましくは60~80重量%である。

#### 【0038】

本発明において、ポリエーテルポリオール(A1)の含有量は、ポリエーテルポリオール(組成物)(A)の合計重量に基づいて、ポリウレタンフォームの耐久性の向上及び反応性の観点から、10~100重量%が好ましく、さらに好ましくは20~99.9重量%、特に好ましくは30~99.8重量%である。

40

また、ポリエーテルポリオール(A2)の含有量は、ポリエーテルポリオール(組成物)(A)の合計重量に基づいて、ポリウレタンフォームの連通性の観点から、0~5重量%が好ましく、さらに好ましくは0.1~3重量%、とくに好ましくは0.2~2重量%である。

#### 【0039】

本発明において、ポリオール成分(P)中のポリエーテルポリオール(組成物)(A)の含有量は、ウレタンフォームの引裂強度及び切断伸度の向上及び反応性の観点から、(P)の合計重量に基づいて、好ましくは50~98.5重量%、さらに好ましくは90~

50



98.4重量%である。

【0040】

本発明に用いるポリオール成分(P)中には、炭素数4~9のアルカノールアミン(F)を含有する。

(F)としては、ジエタノールアミン、およびトリエタノールアミンなどが挙げられる。これらの中で、成形性、および触感、反発弾性の観点からジエタノールアミンが好ましい。

【0041】

ポリオール成分(P)における、ポリエーテルポリオール(組成物)(A)と炭素数4~9のアルカノールアミン(F)の合計重量に基づく(F)の含有量は、1.5~5重量%であり、好ましくは1.6~3重量%である。(F)の含有量が1.5重量%未満であると、フォームの成形性が悪化し、5重量%を超えると、反応が速くなりすぎてしまい、ハンドリング性が悪化する。

【0042】

本発明において、ポリオール成分(P)中には、ポリエーテルポリオール(組成物)(A)以外に、他のポリオール又は活性水素成分を含有してもよく、例えば、ポリエステルポリオール、多価アルコール、その他ポリオール、アミン並びにこれらの混合物等が挙げられる。

【0043】

ポリエステルポリオールとしては、多価水酸基含有化合物(前記多価アルコール及び前記ポリエーテルポリオール等を含む)とポリカルボン酸(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、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、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、ピレンジカルボン酸、コハク酸、フマル酸、セバシン酸及びアジピン酸等)又は無水物及びこの低級アルキル(アルキル基の炭素数が1~4)エステル等のエステル形成性誘導体(無水フタル酸及びテレフタル酸ジメチル等)との縮合反応生成物;多価アルコールのカルボン酸無水物及びAOの付加反応物;これらのAO(EO、PO等)付加反応物;ポリラクトンポリオール{例えば多価アルコールを開始剤としてラクトン(-カプロラクトン等)を開環重合させることにより得られるもの};並びにポリカーボネートポリオール(例えば多価アルコールとアルキレンカーボネートとの反応物)等が挙げられる。

【0044】

多価アルコールとしては、炭素数2~20の2価アルコール、炭素数3~20の3価アルコール及び炭素数5~20の4~8価アルコールが挙げられる。

炭素数2~20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-ヘキサングリコール並びにネオペンチルグリコール等)及び脂環式ジオール(シクロヘキサングリコール及びシクロヘキサングリメタノール等)が挙げられる。

炭素数3~20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。

炭素数5~20の4~8価の多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)が挙げられる。

【0045】

その他ポリオールとしては、ポリブタジエンポリオール等のポリジエンポリオール及びそれらの水添物;アクリル系ポリオール、特開昭58-57413号公報及び特開昭58-57414号公報等に記載された水酸基含有ビニル重合体;ヒマシ油等の天然油系ポリオール;天然油系ポリオールの変性物;等が挙げられる。

## 【 0 0 4 6 】

アミンとしては前述のアミノ基含有化合物 ( h 2 ) と同様のもので ( F ) に該当しないものが挙げられる。

## 【 0 0 4 7 】

本発明の軟質ポリウレタンフォームの製造方法は、ポリエーテルポリオール ( 組成物 ) ( A ) と炭素数 4 ~ 9 のアルカノールアミン ( F ) を含有するポリオール成分 ( P ) 及び有機ポリイソシアネート ( B ) を、発泡剤 ( C ) 、触媒 ( D ) 及び整泡剤 ( E ) の存在下に反応させる製造方法である。

## 【 0 0 4 8 】

有機ポリイソシアネート ( B ) としては、従来からポリウレタン製造に使用されているものが使用できる。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、直鎖又は分岐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、ビュレット基、イソシアヌレート基、又はオキサゾリドン基含有変性物等 ) 及びこれらの 2 種以上の混合物が挙げられる。

10

## 【 0 0 4 9 】

芳香族ポリイソシアネートとしては、炭素数 ( N C O 基中の炭素を除く ; 以下のイソシアネートも同様 ) 6 ~ 1 6 の芳香族ジイソシアネート、炭素数 6 ~ 2 0 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等が挙げられる。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 ( T D I ) 、粗製 T D I 、 2 , 4 ' - 及び / 又は 4 , 4 ' - ジフェニルメタンジイソシアネート ( M D I ) 、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート ( 粗製 M D I ) 、等が挙げられる。

20

直鎖又は分岐脂肪族ポリイソシアネートとしては、炭素数 6 ~ 1 0 の直鎖又は分岐脂肪族ジイソシアネート等が挙げられる。具体例としては、 1 , 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等が挙げられる。

## 【 0 0 5 0 】

脂環式ポリイソシアネートとしては、炭素数 6 ~ 1 6 の脂環式ジイソシアネート等が挙げられる。具体例としては、イソホロンジイソシアネート ( I P D I ) 、 4 , 4 ' - ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート等が挙げられる。

30

芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては、炭素数 8 ~ 1 2 の芳香脂肪族ジイソシアネート等が挙げられる。具体例としては、キシリレンジイソシアネート、 , , ' , ' - テトラメチルキシリレンジイソシアネート等が挙げられる。

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 M D I 、カルボジイミド変性 M D I 等が挙げられる。

これらの中で、引裂強度及び切断伸度及び反応性の観点から T D I 、粗製 T D I 、 M D I 、粗製 M D I 及びこれらのイソシアネートの変性物が好ましく、さらに好ましくは T D I 、 M D I 、特に好ましくは T D I である。

有機ポリイソシアネート ( B ) 中の T D I の含有量は反応性の観点から、 ( B ) の合計重量を基準として 2 0 ~ 1 0 0 重量 % が好ましく、さらに好ましくは 3 0 ~ 1 0 0 重量 % 、とくに好ましくは 4 0 ~ 1 0 0 重量 % である。

40

## 【 0 0 5 1 】

発泡剤 ( C ) としては、水、水素原子含有ハロゲン化炭化水素、低沸点炭化水素及び液化炭酸ガス等が挙げられ、2 種以上を併用してもよい。ウレタンフォームの耐久性向上の観点から水または液化炭酸ガスが好ましい。

水素原子含有ハロゲン化炭化水素の具体例としては、ジクロロメタンや 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 ) 等が挙げられる。

低沸点炭化水素は、沸点が通常 - 5 ~ 7 0 の炭化水素であり、その具体例としては、

50

ブタン、ペンタン、シクロペンタンが挙げられる。

これらのうち、ウレタンフォームの耐久性向上の観点から水、ジクロロメタンまたは液化炭酸ガスが好ましく、さらに好ましくは、水または液化炭酸ガスである。

水の使用量は、発熱量及び発泡倍率の観点から、ポリオール成分（P）の重量に基づいて、1～8重量％が好ましく、さらに好ましくは1.5～6.5重量％である。

液化炭酸ガスの使用量は、発熱量及び発泡倍率の観点から、ポリオール成分（P）の重量に基づいて、30重量％以下が好ましく、さらに好ましくは25重量％以下である。

水素原子含有ハロゲン化炭化水素を用いる場合の使用量は、ポリオール成分（P）100重量部当たり、50重量部以下が好ましく、さらに好ましくは5～45重量部である。

低沸点炭化水素を用いる場合の使用量は、ポリオール成分（P）の重量に基づいて、30重量％以下が好ましく、さらに好ましくは25重量％以下である。

#### 【0052】

触媒（D）としては、ウレタン化反応を促進する通常の触媒は使用でき、3級アミン（トリエチレンジアミン、ビス（N，N-ジメチルアミノ-2-エチル）エーテル及び、N，N，N'，N'-テトラメチルヘキサメチレンジアミン等）、3級アミンのカルボン酸塩、カルボン酸金属塩（酢酸カリウム、オクチル酸カリウム及びスタナスオクトエート等）及び有機金属化合物（ジブチルチンジラウレート等）が挙げられる。

触媒（D）の使用量は、ポリオール成分（P）と有機ポリイソシアネート（B）の合計重量に基づいて、0.01～1.5重量％が好ましく、さらに好ましくは0.1～1.2重量％である。

触媒（D）としては、高キュア性と高耐久性の観点よりカルボン酸金属塩を用いることが好ましい。特に、スタナスオクトエートを用いることが更に好ましい。

また、スラブフォームの通気性向上の観点より、カルボン酸金属塩以外に3級アミンを組み合わせることが好ましい。組み合わせる3級アミンとしては、トリエチレンジアミン、ビス（N，N-ジメチルアミノ-2-エチル）エーテルが更に好ましい。

#### 【0053】

整泡剤（E）としては、ポリウレタンフォームの製造に用いられるものは使用でき、東レ・ダウコーニング（株）社製の「SZ-1346」、「SZ-1959」、「SF-2904」、「SZ-1142」、「SZ-1720」、「SZ-1675t」、「SF-2936F」、「SZ-3601」、「SRX-294A」、「SH-193」、日本ユニカー（株）社製の「L-540」、「L-3601」、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製の「L-626」、エポニックデグサジャパン（株）社製「B8715LF2」等が挙げられる。

整泡剤（E）の使用量は、ポリオール成分（P）と有機ポリイソシアネート（B）の合計重量に基づいて、0.3～3.0重量％が好ましく、さらに好ましくは0.4～2.5重量％である。

#### 【0054】

本発明においては、必要により、着色剤、難燃剤、老化防止剤及び抗酸化剤等の公知の補助成分を用い、その存在下で反応させてもよい。着色剤としては、染料及び顔料が含まれる。難燃剤としては、リン酸エステル及びハロゲン化リン酸エステル等が含まれる。老化防止剤としては、トリアゾール系及びベンゾフェノン系の老化防止剤等が含まれる。抗酸化剤としては、ヒンダードフェノール系及びヒンダードアミン系の抗酸化剤等が含まれる。

これらの補助成分の使用量は、ポリオール成分（P）の重量に基づいて、着色剤は、1重量％以下が好ましく、難燃剤は、20重量％以下が好ましく、さらに好ましくは10重量％以下であり、老化防止剤は、1重量％以下が好ましく、さらに好ましくは0.5重量％以下であり、抗酸化剤は、1重量％以下が好ましく、さらに好ましくは0.01～0.5重量％である。

#### 【0055】

本発明の製造方法において、軟質ポリウレタンフォームの製造に際してのイソシアネー

10

20

30

40

50

ト指数〔(NCO基/活性水素原子含有基)×100〕は、軟質ポリウレタンフォームの耐久性の観点から70～120が好ましく、さらに好ましくは80～110、特に好ましくは90～110である。

なお、活性水素原子含有基には、発泡剤である水由来のものを含むものとする。

#### 【0056】

また、(P)と(B)との反応条件は、通常用いられる公知の条件でよい。

一例を示せば、ポリウレタン低圧もしくは高圧注入発泡機又は攪拌機を使用して、ポリエーテルポリオール(組成物)(A)と炭素数4～9のアルカノールアミン(F)を含有するポリオール成分(P)と発泡剤(C)、触媒(D)、整泡剤(E)並びに必要により添加剤を所定量混合する。次いで、この混合物と有機ポリイソシアネート(B)とを急速混合する。得られた混合液を上部が開放された箱(金属製、木材又は樹脂製)中又はベルトコンベアー上に吐出して発泡させる。所定時間静置して硬化させ、軟質ポリウレタンスラブフォームを得る。

#### 【0057】

本発明の製造方法は、室温での反応において高キュア性と高耐久性を合わせて実現できるため、軟質ポリウレタンスラブフォームの製造方法として有用である。

#### 【0058】

本発明の製造方法で得られるフォームのコア密度(kg/m<sup>3</sup>)は、発明の効果を得られやすい観点から、30を超えて60以下である必要があり、好ましくは31～50(kg/m<sup>3</sup>)、更に好ましくは、35～45(kg/m<sup>3</sup>)である。

フォーム硬度(25%ILD)は本発明の効果を得やすいことから、20～80N/314cm<sup>2</sup>であり、好ましくは25～75N/314cm<sup>2</sup>、更に好ましくは30～70N/314cm<sup>2</sup>である。

反発弾性は、触感が良好である観点から、50%以上であることが好ましく、更に好ましくは55～80%、特に好ましくは、60～80%である。

なお、コア密度、フォーム硬度、反発弾性は、JIS K6400に準拠した方法で測定される。

得られたフォームは、低硬度、高反発且つ耐久性に優れるため、特に高い反発弾性を求められるスラブフォームを利用するマットレス等の用途に有用である。

#### 【実施例】

#### 【0059】

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

#### 【0060】

##### <実施例1>

攪拌機を使用して、表1に示すポリエーテルポリオール(組成物)(A)、炭素数4～9のアルカノールアミン(F)、発泡剤(C)、触媒(D)及び整泡剤(E)を所定量ハンドミキシング(攪拌羽を容器中に挿入し攪拌させる方法)し、液温を25℃に調整した。次いで、この混合物と液温を25℃に調整した有機ポリイソシアネート(B)とを5000回転/分で6～20秒間ハンドミキシングした。得られた混合液を上部が開放された250mm×250mm×250mmの木材箱に吐出して発泡させ、軟質ポリウレタンスラブフォームを作製し、一昼夜(温度25℃、湿度50%にて24時間)放置後のフォームのコア密度(kg/m<sup>3</sup>)、フォーム硬度(25%ILD、N/314cm<sup>2</sup>)、反発弾性(%)、引張強度(N/cm<sup>2</sup>)、引裂強度(N/cm)、切断伸度(%)、圧縮残留歪率(%)及び湿熱圧縮残留歪率(%)を測定した。

なお、有機ポリイソシアネート(B)〔イソシアネート指数を記載〕以外の配合処方表1中の数値は、重量部数を意味する。

実施例2～7及び比較例1～5の軟質ポリウレタンフォームは、表1に記載の原料を使用する以外は実施例1と同様にして製造した。

#### 【0061】

実施例 1 ~ 7 及び比較例 1 ~ 5 におけるポリウレタンフォーム原料は次の通りである。

( 1 ) ポリエーテルポリオール ( A 1 )

( A 1 - 1 ) ペンタエリスリトール 1 モルに水酸化カリウムを触媒として P O 7 4 . 8 モルを付加〔触媒使用量 0 . 3 重量 % ( 反応生成物重量基準 )、反応温度 9 5 ~ 1 0 5 〕し、常法により水酸化カリウムを除去した。さらに、特開 2 0 0 0 - 3 4 4 8 8 1 号公報の実施例 1 と同様に、トリス ( ペンタフルオロフェニル ) ボランを触媒として P O 1 6 . 0 モルを付加〔触媒量 5 0 p p m ( 反応生成物重量基準 )、反応温度 7 5 〕し、常法によりトリス ( ペンタフルオロフェニル ) ボランを除去し、さらに水酸化カリウムを触媒として E O を 1 0 . 9 モル付加〔触媒使用量 0 . 3 重量 % ( 反応生成物重量基準 )、反応温度 9 5 ~ 1 0 5 〕し、常法により水酸化カリウムを除去して得られたポリオキシアルキレンポリオール。水酸基価 3 7 . 4、E O 単位含有量 8 . 0 重量 %、末端水酸基の 1 級水酸基比率 8 5 %、数平均官能基数 4 . 0。数式 ( 1 ) の右辺 =  $42.0(2.73)^{0.47}(1 - 2.73/41) = 62.85$  であり、数式 ( 1 ) を満たす。

【 0 0 6 2 】

( A 1 - 2 ) ペンタエリスリトール 1 モルに水酸化カリウムを触媒として P O 1 0 4 . 4 モルを付加〔触媒使用量 0 . 3 重量 % ( 反応生成物重量基準 )、反応温度 9 5 ~ 1 0 5 〕し、常法により水酸化カリウムを除去した。さらに、特開 2 0 0 0 - 3 4 4 8 8 1 号公報の実施例 1 と同様に、トリス ( ペンタフルオロフェニル ) ボランを触媒として P O 1 6 . 0 モルを付加〔触媒量 5 0 p p m ( 反応生成物重量基準 )、反応温度 7 5 〕し、常法によりトリス ( ペンタフルオロフェニル ) ボランを除去し、さらに水酸化カリウムを触媒として E O を 2 0 . 0 モル付加〔触媒使用量 0 . 3 重量 % ( 反応生成物重量基準 )、反応温度 9 5 ~ 1 0 5 〕し、常法により水酸化カリウムを除去して得られたポリオキシアルキレンポリオール。水酸基価 2 8 . 1、E O 単位含有量 1 1 . 0 重量 %、末端水酸基の 1 級水酸基比率 8 8 %、数平均官能基数 4 . 0。数式 ( 1 ) の右辺 =  $42.0(5.0)^{0.47}(1 - 5.0/41) = 78.57$  であり、数式 ( 1 ) を満たす。

【 0 0 6 3 】

( A 1 - 3 ) グリセリン 1 モルに水酸化カリウムを触媒として P O 9 4 . 2 モルを付加〔触媒使用量 0 . 3 重量 % ( 反応生成物重量基準 )、反応温度 9 5 ~ 1 0 5 〕し、常法により水酸化カリウムを除去した。さらに、特開 2 0 0 0 - 3 4 4 8 8 1 号公報の実施例 1 と同様に、トリス ( ペンタフルオロフェニル ) ボランを触媒として P O 1 2 . 0 モルを付加〔触媒量 5 0 p p m ( 反応生成物重量基準 )、反応温度 7 5 〕し、常法によりトリス ( ペンタフルオロフェニル ) ボランを除去し、さらに水酸化カリウムを触媒として E O を 1 9 . 1 モル付加〔触媒使用量 0 . 3 重量 % ( 反応生成物重量基準 )、反応温度 9 5 ~ 1 0 5 〕し、常法により水酸化カリウムを除去して得られたポリオキシアルキレンポリオール。水酸基価 2 4 . 0、E O 単位含有量 1 2 . 0 重量 %、末端水酸基の 1 級水酸基比率 8 7 %、数平均官能基数 3 . 0。数式 ( 1 ) の右辺 =  $42.0(6.37)^{0.47}(1 - 6.37/41) = 84.70$  であり、数式 ( 1 ) を満たす。

【 0 0 6 4 】

( A 1 - 4 ) グリセリン 1 モルに水酸化カリウムを触媒として P O 7 2 . 6 モルを付加〔触媒使用量 0 . 3 重量 % ( 反応生成物重量基準 )、反応温度 9 5 ~ 1 0 5 〕し、常法により水酸化カリウムを除去した。さらに、特開 2 0 0 0 - 3 4 4 8 8 1 号公報の実施例 1 と同様に、トリス ( ペンタフルオロフェニル ) ボランを触媒として P O 1 2 . 0 モルを付加〔触媒量 5 0 p p m ( 反応生成物重量基準 )、反応温度 7 5 〕し、常法によりトリス ( ペンタフルオロフェニル ) ボランを除去し、さらに水酸化カリウムを触媒として E O を 1 6 . 7 モル付加〔触媒使用量 0 . 3 重量 % ( 反応生成物重量基準 )、反応温度 9 5 ~ 1 0 5 〕し、常法により水酸化カリウムを除去して得られたポリオキシアルキレンポリオール。水酸基価 2 9 . 0、E O 単位含有量 1 3 . 0 重量 %、末端水酸基の 1 級水酸基比率 9 2 %、数平均官能基数 3 . 0。数式 ( 1 ) の右辺 =  $42.0(5.57)^{0.47}(1 - 5.57/41) = 81.36$  であり、数式 ( 1 ) を満たす。

【 0 0 6 5 】

10

20

30

40

50

(A1-5) ペンタエリスリトール 1 モルに水酸化カリウムを触媒として PO 49.4 モルを付加〔触媒使用量 0.3 重量% (反応生成物重量基準)、反応温度 95 ~ 105〕し、常法により水酸化カリウムを除去した。さらに、特開 2000-344881 号公報の実施例 1 と同様に、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボランを触媒として PO 17.3 モルを付加〔触媒量 50 ppm (反応生成物重量基準)、反応温度 75〕し、常法によりトリス (ペンタフルオロフェニル) ボランを除去し得られたポリオキシアルキレンポリオール。水酸基価 56.1、EO 単位含有量 0 重量%、末端水酸基の 1 級水酸基比率 70%、数平均官能基数 4.0。数式 (1) の右辺 =  $42.0(0)^{0.47}(1 - 0/41) = 0$  であり、数式 (1) を満たす。

【0066】

10

(A1-6) ジプロピレングリコール 1 モルに水酸化カリウムを触媒として PO 45.0 モルを付加〔触媒使用量 0.3 重量% (反応生成物重量基準)、反応温度 95 ~ 105〕し、常法により水酸化カリウムを除去した。さらに、特開 2000-344881 号公報の実施例 1 と同様に、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボランを触媒として PO 12.0 モルを付加〔触媒量 50 ppm (反応生成物重量基準)、反応温度 75〕し、常法によりトリス (ペンタフルオロフェニル) ボランを除去し、さらに水酸化カリウムを触媒として EO を 12.7 モル付加〔触媒使用量 0.3 重量% (反応生成物重量基準)、反応温度 95 ~ 105〕し、常法により水酸化カリウムを除去して得られたポリオキシアルキレンポリオール。水酸基価 28.1、EO 単位含有量 14.0 重量%、末端水酸基の 1 級水酸基比率 91%、数平均官能基数 2.0。数式 (1) の右辺 =  $42.0(6.35)^{0.47}(1 - 6.35/41) = 84.62$  であり、数式 (1) を満たす。

20

【0067】

(2) (A1) 以外のポリエーテルポリオール (A) [(A2) を含む]

(A2-1) グリセリンに水酸化カリウムを触媒として、EO と PO をランダム付加〔触媒使用量 0.3 重量% (反応生成物重量基準)、反応温度 95 ~ 105〕し、常法により水酸化カリウムを除去して得られたポリオキシアルキレンポリオール。水酸基価 24.0、EO 単位含有量 72 重量%、末端水酸基の 1 級水酸基比率 50%、数平均官能基数 3.0。

(A-1) グリセリン 1 モルに水酸化カリウムを触媒として PO 85.3 モル及び EO 21.8 モルを付加〔触媒使用量 0.3 重量% (反応生成物重量基準)、反応温度 95 ~ 105〕し、常法により水酸化カリウムを除去して得られたポリオキシアルキレンポリオール。水酸基価 28.1、EO 単位含有量 16 重量%、末端水酸基の 1 級水酸基比率 82%、数平均官能基数 3.0。

30

(A-2) ペンタエリスリトール 1 モルに水酸化カリウムを触媒として PO モル 78.3 及び EO 30.0 モルを付加〔触媒使用量 0.3 重量% (反応生成物重量基準)、反応温度 95 ~ 105〕し、常法により水酸化カリウムを除去して得られたポリオキシアルキレンポリオール。水酸基価 37.4、EO 単位含有量 22 重量%、末端水酸基の 1 級水酸基比率 85%、数平均官能基数 4.0。

(A-3) グリセリン 1 モルに水酸化カリウムを触媒として PO 119.1 モルを付加〔触媒使用量 0.3 重量% (反応生成物重量基準)、反応温度 95 ~ 105〕し、常法により水酸化カリウムを除去して得られたポリオキシアルキレンポリオール。水酸基価 32.1、EO 単位含有量 0 重量%、末端水酸基の 1 級水酸基比率 2%、数平均官能基数 3.0。

40

【0068】

(3) 炭素数 4 ~ 9 のアルカノールアミン (F)

(F-1) ジエタノールアミン

(4) 有機ポリイソシアネート (B)

(B-1) TDI 商品名「コロネート T-80」(日本ポリウレタン工業(株)製)

(5) 発泡剤 (C)

(C-1) 水

50

( 6 ) 触媒 ( D )

( D - 1 ) 東ソー ( 株 ) 製「 T E D A - L 3 3 」 ( トリエチレンジアミン / ジプロピレングリコール = 3 3 / 6 7 重量 % 溶液 )

( D - 2 ) 日東化成 ( 株 ) 製「ネオスタン U - 2 8 」 ( オクチル酸第 1 スズ )

( 6 ) 整泡剤 ( E )

( E - 1 ) 東レ・ダウコーニング製「 S Z - 1 3 4 6 」

【 0 0 6 9 】

< 試験方法 >

各項目の測定方法は下記の通りである。

・フォーム物性の測定方法及び単位を以下に示す。

10

コア密度 : J I S K 6 4 0 0 に準拠、単位は  $\text{kg} / \text{m}^3$

硬度 ( 2 5 % - I L D ) : J I S K 6 4 0 0 に準拠、単位は  $\text{N} / 3 1 4 \text{ cm}^2$

引張強度 : J I S K 6 4 0 0 に準拠、単位は  $\text{N} / \text{cm}^2$

引裂強度 : J I S K 6 4 0 0 に準拠、単位は  $\text{N} / \text{cm}$

切断伸度 : J I S K 6 4 0 0 に準拠、単位は %

圧縮残留歪率 : J I S K 6 4 0 0 に準拠、単位は %

湿熱圧縮残留歪率 : J I S K 6 4 0 0 に準拠、単位は %

反発弾性 : J I S K 6 4 0 0 に準拠、単位は %

【 0 0 7 0 】

【表 1】

		実施例							比較例				
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5
配合処方	A1-1		50	100	100	100	50	100					100
	A1-2	80					50	100					
	A1-3						50	100				40	
	A1-4	20									100		
	A1-5											60	
	A1-6												0.80
	A2-1	0.80	0.00	0.00	0.80	1.20	0.80	0.50	0.00	2.00	1.00	0.00	0.80
	A-1									60			
	A-2									40			
	A-3		50						100				
(組成物) (A)	アルカンールアミン	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.30
	触媒	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
	D-2	0.16	0.18	0.16	0.16	0.16	0.16	0.10	0.30	0.10	0.16	0.20	0.16
	整泡剤	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	発泡剤	3.4	2.5	3.4	2.5	1.4	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	有機シリコンネット	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	B-1 (イソシアネート指数)	89	46	84	84	84	86	88	2	83	70	90	84
	1級水酸基比率(%)	11.9	4.0	8.0	8.5	8.8	10.0	11.3	0.0	19.5	0.7	13.2	8.5
	EO単位の含有量(%)	3.7	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	3.4	4.0	2.3	4.0
	数平均官能基数	28.2	34.9	37.4	37.3	37.3	33.3	28.0	32.1	32.3	56.0	26.6	37.3
比較例	水酸基価	39.8	39.7	31.2	39.0	56.8	40.1	40.4	成形不可(崩壊)				
	コア密度(kg/m <sup>3</sup> )	39	63	52	65	80	57	53	成形不良(セトリング大)				
	フォーム硬度(25% - ILD) (N/314cm <sup>2</sup> )	1.0	0.6	0.9	0.7	0.8	0.7	0.7	成形不良(セトリング大)				
	引張強度(N/cm <sup>2</sup> )	0.6	0.3	0.5	0.3	0.4	0.4	0.4	成形不良(セトリング大)				
	引裂強度(N/cm)	138	98	130	113	119	120	123	成形不良(セトリング大)				
	切断伸度(%)	66	65	62	65	72	66	67	成形不良(セトリング大)				
	反発弾性(%)	5.2	3.7	4.0	2.0	1.4	2.2	2.4	成形不良(セトリング大)				
	圧縮残留歪率(%)	17.2	7.9	15.4	4.9	2.4	5.3	6.1	成形不良(セトリング大)				
	湿熱圧縮残留歪率(%)								成形不良(セトリング大)				
									成形不良(セトリング大)				

【0071】

表1の結果から、実施例1～7のフォームは比較例1～5のフォームに比べて、同程度の密度と硬さを有するもの同士を比較すると、低硬度下においても反発弾性、耐久性（湿熱圧縮残留歪率）が共に良い。

【産業上の利用可能性】

【0072】

10

20

30

40

50



本発明の製造方法により得られる軟質ポリウレタンスラブフォームは、寝具及び家具等の用途に好適に使用できる。

---

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 G      1 8 / 6 6