

(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2010-17659

(P2010-17659A)

(43) 公開日 平成22年1月28日(2010.1.28)

(51) Int.Cl.		F 1		テーマコード (参考)
CO2F 3/10 (2006.01)		CO2F	3/10	Z 4D003
CO8G 18/48 (2006.01)		CO8G	18/48	F 4J034
CO8G 101/00 (2006.01)		CO8G	101:00	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2008-180664 (P2008-180664)	(71) 出願人	000119232
(22) 出願日	平成20年7月10日 (2008.7.10)		株式会社イノアックコーポレーション
			愛知県名古屋市中村区名駅南2丁目13番4号
		(74) 代理人	100094190
			弁理士 小島 清路
		(74) 代理人	100117134
			弁理士 萩野 義昇
		(74) 代理人	100111752
			弁理士 谷口 直也
		(72) 発明者	牧原 伸征
			愛知県安城市今池町三丁目1番36号 株式会社イノアックコーポレーション安城事業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水処理用担体に用いられるポリウレタンフォーム

(57) 【要約】

【課題】親水性に優れ、水に接触した後における水のCODの増加が抑制された、水処理用担体に用いられるポリウレタンフォームを提供する。

【解決手段】本発明は、2官能のポリアルキレンオキサイドポリオールを含むポリオール、ポリイソシアネート、発泡剤、整泡剤、触媒及び架橋剤を含有するフォーム原料を用いて製造されたポリウレタンフォームであって、上記フォーム原料において、上記ポリアルキレンオキサイドポリオールにおけるポリアルキレンオキサイド部は、エチレンオキサイドに由来する単位を40～85モル%含み、且つ、イソシアネートインデックスが105～125であることを特徴とする、水処理用担体に用いられるポリウレタンフォームである。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

2 官能のポリアルキレンオキサイドポリオールを含むポリオール、ポリイソシアネート、発泡剤、整泡剤、触媒及び架橋剤を含有するフォーム原料を用いて製造されたポリウレタンフォームであって、

上記フォーム原料において、上記ポリアルキレンオキサイドポリオールにおけるポリアルキレンオキサイド部は、エチレンオキサイドに由来する単位を 40～85 モル% 含み、且つ、イソシアネートインデックスが 105～125 であることを特徴とする、水処理用担体に用いられるポリウレタンフォーム。

【請求項 2】

上記フォーム原料に含有される上記エチレンオキサイドに由来する単位を 40～85 モル% 含んだポリアルキレンオキサイドポリオールの含有量が、上記ポリオールを 100 質量% とした場合に、15～100 質量% である請求項 1 に記載の水処理用担体に用いられるポリウレタンフォーム。

【請求項 3】

上記フォーム原料に含有される上記架橋剤の含有量が、上記ポリオールを 100 質量部とした場合に、0.5～3 質量部である請求項 1 又は 2 に記載の水処理用担体に用いられるポリウレタンフォーム。

【請求項 4】

上記整泡剤が、上記ポリオール及び／又は上記ポリイソシアネートに対して反応性を有する整泡剤を含む請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の水処理用担体に用いられるポリウレタンフォーム。

【請求項 5】

上記触媒が、上記ポリイソシアネートに対して反応性を有するアミン化合物を含む請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の水処理用担体に用いられるポリウレタンフォーム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、親水性に優れ、水に接触した後における水の COD の増加が抑制された、水処理用担体に用いられるポリウレタンフォームに関する。

【背景技術】

【0002】

従来、工場廃水等の汚水を処理する場合には、微生物による作用を利用して溶存有機物を分解させる方法が適用されている。この方法では、例えば、樹脂発泡体からなる水処理用担体を、浄化槽等に設けられた曝気槽（エアレーションタンク）等の中に配設し、その後、樹脂発泡体の内部に繁殖し保持された微生物により、汚水に含まれる溶存有機物を分解させている。樹脂発泡体は、表面積が大きく、微生物が、樹脂発泡体のセルの表面に生物膜を効率よく形成しやすくなり、微生物による汚水の処理能力を高めることができることから、多用されており、ポリオレフィン系樹脂発泡体、ポリウレタン樹脂発泡体等が知られている。

特許文献 1 には、気泡が連通化され、真密度が $1.03 \sim 1.16 \text{ g/cm}^3$ とされたポリオレフィン系樹脂架橋発泡体からなる水処理用微生物担体が開示されている。

特許文献 2 には、3 官能のポリオール、ポリイソシアネート、発泡剤、整泡剤及び触媒を含有するフォーム原料を用いて製造された親水性ポリウレタンフォームからなる微生物固定化担体が開示されている。

また、特許文献 3 には、高分子粒子が分散し、セル膜が除去されていると共に、セル数が $15 \sim 50 \text{ 個/} 2.5 \text{ mm}$ であるポリウレタン樹脂発泡体からなる水処理用微生物担体が開示されている。

【0003】

【特許文献 1】特開 2006-263489 号公報

【特許文献2】特開2004-250593号公報

【特許文献3】特開2007-111583号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

ポリウレタンフォームは、元来、親水性が低いことから、水処理用担体として用いるに際して、浄化槽内の汚水の中に沈漬させにくく、汚水の処理が非効率的である場合があった。また、特許文献2に開示されたポリウレタンフォームは、親水性が未だ十分ではなく、フォーム原料の一部が、ポリウレタンフォームに残存して、水中に流出する場合があった。この未反応の原料成分が流出すると、汚水における化学的酸素要求量(COD)が高くなってしまう。

10

【0005】

本発明の課題は、親水性に優れ、水に接触した後における水のCODの増加が抑制された、水処理用担体に用いられるポリウレタンフォームを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は以下のとおりである。

1. 2官能のポリアルキレンオキサイドポリオールを含むポリオール、ポリイソシアネート、発泡剤、整泡剤、触媒及び架橋剤を含有するフォーム原料を用いて製造されたポリウレタンフォームであって、

20

上記フォーム原料において、上記ポリアルキレンオキサイドポリオールにおけるポリアルキレンオキサイド部は、エチレンオキサイドに由来する単位を40～85モル%含み、且つ、イソシアネートインデックスが105～125であることを特徴とする、水処理用担体に用いられるポリウレタンフォーム。

2. 上記フォーム原料に含有される上記エチレンオキサイドに由来する単位を40～85モル%含んだポリアルキレンオキサイドポリオールの含有量が、上記ポリオールを100質量%とした場合に、15～100質量%である上記1に記載の水処理用担体に用いられるポリウレタンフォーム。

3. 上記フォーム原料に含有される上記架橋剤の含有量が、上記ポリオールを100質量部とした場合に、0.5～3質量部である上記1又は2に記載の水処理用担体に用いられるポリウレタンフォーム。

30

4. 上記整泡剤が、上記ポリオール及び／又は上記ポリイソシアネートに対して反応性を有する整泡剤を含む上記1乃至3のいずれかに記載の水処理用担体に用いられるポリウレタンフォーム。

5. 上記触媒が、上記ポリイソシアネートに対して反応性を有するアミン化合物を含む上記1乃至4のいずれかに記載の水処理用担体に用いられるポリウレタンフォーム。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、特定のポリアルキレンオキサイドポリオールを含むポリオール、ポリイソシアネート、発泡剤、整泡剤、触媒及び架橋剤を含有するフォーム原料を用いて製造されたポリウレタンフォームであることから、親水性に優れ、それにより水中への沈漬時間を短縮化でき、水に接触した後における水のCODの増加が抑制され、更なる汚染を導くことなく、汚水処理を進めることができる。

40

上記ポリアルキレンオキサイドポリオールの含有量が、上記ポリオールを100質量%としたときに、15～100質量%である場合には、特に親水性に優れる。

上記架橋剤の含有量が、上記ポリオールを100質量部としたときに、0.5～3質量部である場合には、水に接触した後における水のCODの増加がより抑制される。

上記整泡剤が、上記ポリオール及び／又は上記ポリイソシアネートに対して反応性を有する整泡剤を含む場合には、水に接触した後における水のCODの増加がより抑制される。

50

上記触媒が、上記ポリイソシアネートに対して反応性を有するアミン化合物を含む場合には、水に接触した後における水のCODの増加がより抑制される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

以下、本発明を詳しく説明する。尚、本明細書において、「COD」は「化学的酸素要求量」を意味する。

本発明の水処理用担体に用いられるポリウレタンフォームは、2官能のポリアルキレンオキサイドポリオールを含むポリオール、ポリイソシアネート、発泡剤、整泡剤、触媒及び架橋剤を含有するフォーム原料を用いて製造されたポリウレタンフォームであって、上記ポリアルキレンオキサイドポリオールにおけるポリアルキレンオキサイド部は、エチレンオキサイドに由来する単位を40～85モル%含み、且つ、イソシアネートインデックスが105～125であることを特徴とする。

【0009】

上記フォーム原料に含有されるポリオールは、2官能、即ち、ヒドロキシル基の数が2であるポリアルキレンオキサイドポリオール（以下、「特定のポリアルキレンオキサイドポリオール」という。）を、通常、5質量%以上、好ましくは10質量%以上、より好ましくは15～100質量%、更に好ましくは40～100質量%、特に好ましくは70～100質量%含むポリオールである。特定のポリアルキレンオキサイドポリオールを含むポリオールを用いることにより、親水性に優れたポリウレタンフォームが得られ、水中への沈漬が迅速な水処理担体とすることができる。尚、他のポリオールとしては、（1）ヒマシ油等の天然油脂系ポリオール、（2）特定のポリアルキレンオキサイドポリオールを除くポリエーテルポリオール、（3）ポリエーテルエステルポリオール、（4）ポリエステルポリオール、（5）ポリジエンポリオール、（6）アクリルポリオール、（7）シリコーンポリオール、（8）特定のポリアルキレンオキサイドポリオール及び上記（1）～（7）から選ばれた少なくとも1種の化合物（原料ポリオール）の存在下、ビニル系単体を重合させて得られたポリマーポリオール、（9）ウレタン基及び／又はウレア基が懸濁されたポリオール（PIPA）等が挙げられ、2官能でも、3官能でも、それ以上でもよい。

【0010】

上記特定のポリアルキレンオキサイドポリオールは、多価アルコール、多価フェノール及びアミン化合物から選ばれた少なくとも1種の化合物に、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド及びブチレンオキサイド（1，2－ブチレンオキサイド、2，3－ブチレンオキサイド及び1，4－ブチレンオキサイド）のうちの少なくともエチレンオキサイドを含むアルキレンオキサイドを付加（ブロック及び／又はランダム付加）して得られた化合物等を用いる。

上記特定のポリアルキレンオキサイドポリオールは、ポリアルキレンオキサイド部におけるエチレンオキサイドに由来する単位（以下、「エチレンオキサイド単位」という。）の含有量が40～85モル%であり、好ましくは45～85モル%、より好ましくは48～80モル%である。上記含有量であれば、親水性に優れ、それにより水中への沈漬時間を短縮化でき、水に接触した後における水のCODの増加が抑制されるポリウレタンフォームを形成することができる。尚、上記含有量が少なすぎると、十分な親水性を有するポリウレタンフォームを得ることが出来ず、水中への沈漬が迅速になされない場合がある。一方、上記含有量が多すぎると、ポリオールの粘度が高くなる傾向となり、フォーム原料の取り扱い性、更には、ポリウレタンフォーム製造時の作業性が低下する場合がある。上記エチレンオキサイド単位以外の他の構成単位は、好ましくは、プロピレンオキサイドに由来する単位である。

【0011】

上記特定のポリアルキレンオキサイドポリオールの形成に用いられる多価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1，3－及び1，4－ブタンジオール、1，6－ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール等のアルキレングリコール等

の脂肪族ジオールや、シクロヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール等のシクロアルキレングリコール等の脂環式ジオール等の、炭素数2～20の2価アルコール；グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ヘキサントリオール等のアルカントリオール等の脂肪族トリオール等の、炭素数3～20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のアルカンポリオール等の脂肪族ポリオール等の、炭素数5～20の4～8価又はそれ以上の多価アルコール等が挙げられる。これらは、単独で用いてよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0012】

上記特定のポリアルキレンオキサイドポリオールの形成に用いられる多価フェノールピロガロール、ハイドロキノン等の単環多価フェノール；ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールスルホン等のビスフェノール類；フェノール及びホルムアルデヒドの縮合物（ノボラック）等が挙げられる。これらは、単独で用いてよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0013】

上記特定のポリアルキレンオキサイドポリオールの形成に用いられるアミン化合物としては、モノエタノールアミン、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の、炭素数2～20のモノアルカノールアミン、ジエタノールアミン、エタノールイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エタノールー2ーヒドロキシブチルアミン、イソプロパノールー2ーヒドロキシブチルアミン、トリエタノールアミン等の、炭素数2～20のポリアルカノールアミン、*n*-ブチルアミン、オクチルアミン等の、炭素数1～20のモノアミン化合物、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等の、炭素数2～6のジアミン化合物、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン等の、炭素数4～20のポリアルキレンポリアミン等の脂肪族アミン化合物；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、ジエチルトルエンジアミン、メチレンジアニン、ジフェニルエーテルジアミン等の、炭素数6～20の芳香族アミン化合物；イソホロンジアミン、シクロヘキシレンジアミン、ジシクロヘキシルメタンジアミン等の、炭素数4～20の脂環式アミン化合物；ピペラジン、アミノエチルピペラジン等の、炭素数4～20の複素環式アミン化合物等が挙げられる。

【0014】

上記特定のポリアルキレンオキサイドポリオールの水酸基価は、水処理担体として好ましい3次元構造及び架橋密度を有するポリウレタンフォームが得られることから、通常、10～100mg KOH/g、好ましくは20～80mg KOH/gである。この平均水酸基価が小さすぎると、得られるポリウレタンフォームの架橋密度が低くなり、物理的強度が十分でない場合があり、一方、この平均水酸基価が大きすぎると、架橋密度の高いポリウレタンフォームが得られ、ウレタン結合の凝集によって、十分な親水性が得られない場合がある。

また、上記特定のポリアルキレンオキサイドポリオールの重量平均分子量は、水処理担体として好ましい3次元構造及び架橋密度を有するポリウレタンフォームが得られることから、通常、1,000～10,000、好ましくは2,000～7,000である。この重量平均分子量が小さすぎると、架橋密度の高いポリウレタンフォームが得られ、ウレタン結合の凝集によって、十分な親水性が得られない場合があり、一方、大きすぎると、得られるポリウレタンフォームの架橋密度が低くなり、物理的強度が十分でなく、耐久性が低下する場合がある。

上記フォーム原料に含有される上記特定のポリアルキレンオキサイドポリオールは、1種単独であってよいし、2種以上の組み合わせであってもよい。

【0015】

上記フォーム原料に含有されるポリイソシアネートは、イソシアネート基を2つ以上有する化合物であれば、特に限定されず、一般的なポリウレタンフォームの形成に用いられる公知の化合物を用いることができる。このポリイソシアネートは、1種単独であるいは

10

20

30

40

50

2 種以上を組み合わせる用いることができる。

上記ポリイソシアネートとしては、芳香族系、脂肪族系、脂環族系の各種イソシアネート化合物、更には、これらのイソシアネート化合物の変性物を用いることができる。

【0016】

芳香族イソシアネートとしては、ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI)、粗製ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート (TDI)、ナフタレンジイソシアネート (NDI)、p-フェニレンジイソシアネート (PPDI)、キシレンジイソシアネート (XDI)、テトラメチレンジイソシアネート (TMXDI)、トリレンジイソシアネート (TODI) 等が挙げられる。

脂肪族イソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI)、リシンジイソシアネート (LDI)、リシントリイソシアネート (LTI) 等が挙げられる。

脂環族イソシアネートとしては、イソホロンジイソシアネート (IPDI)、シクロヘキシルジイソシアネート (CHDI)、水添化XDI (H_6 XDI)、水添化MDI (H_{12} MDI) 等が挙げられる。

また、変性イソシアネートとしては、イソシアネート化合物のウレタン変性体、2 量体、3 量体、カルボジイミド変性体、アロファネート変性体、ビューレット変性体、ウレア変性体、イソシアヌレート変性体、オキサゾリドン変性体、イソシアネート基末端プレポリマー等が挙げられる。

本発明において、好ましいポリイソシアネートは、トリレンジイソシアネート (TDI) である。

【0017】

上記フォーム原料におけるポリイソシアネートの含有量は、所定のイソシアネートインデックスに基づいて、適宜、調整される。本発明に係るフォーム原料におけるイソシアネートインデックスは105~125であり、好ましくは108~120である。このイソシアネートインデックスが低すぎると、ポリオール等の未反応成分が、得られるポリウレタンフォームに残留されることとなり、その未反応成分が、CODを高める要因になる。一方、イソシアネートインデックスが高すぎると、得られるポリウレタンフォームが高硬度となり、もろくなることから、水処理担体としての耐久性及び耐摩耗性に劣るようになる。尚、イソシアネートインデックスが高すぎる場合、ポリイソシアネートが過剰となるが、ポリイソシアネートは、反応性が高いために、更に架橋反応が進行する。即ち、ポリウレタンフォームの形成に際して、イソシアネート基とヒドロキシル基との反応によりウレタン結合が生成し、水とイソシアネートとの反応によって、尿素結合が生成する。そして、ポリイソシアネートが過剰である場合、ウレタン結合にイソシアネート基が更に反応し、アルファネート結合が生成し、架橋構造が形成される。また、尿素結合にイソシアネート基が更に反応し、ビューレット結合が生成し、架橋構造が形成される。以上より、ポリイソシアネートが過剰である場合、ポリイソシアネートが未反応成分としてCODを高める要因にはならないと考えられる。

【0018】

上記フォーム原料に含有される発泡剤としては、水；シクロペンタン、イソペンタン、ノルマルペンタン等の炭化水素；塩化メチレン、トリクロロフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、ノナフルオロブチルメチルエーテル、ノナフルオロブチルエチルエーテル、ペンタフルオロエチルメチルエーテル、ヘプタフルオロイソプロピルメチルエーテル等のハロゲン系化合物等が挙げられる。これらのうち、水が好ましく、例えば、イオン交換水、水道水、蒸留水等を用いることができる。尚、上記発泡剤は、1 種単独であるいは2 種以上を組み合わせる用いることができる。

上記フォーム原料における発泡剤の含有量は、上記ポリオールを100質量部とした場合に、好ましくは1~8質量部、より好ましくは1.5~5質量部である。この発泡剤の含有量が上記範囲にあると、所望の密度、水処理担体として適度なセル径、空孔率を有するポリウレタンフォームを容易に得ることができ、微生物が繁殖しやすく、物理的強度に優れ、耐久性を有する水処理担体とすることができる。

【0019】

上記フォーム原料に含有される整泡剤としては、ジメチルシロキサン系化合物、ポリエーテルジメチルシロキサン系化合物、フェニルメチルシロキサン系化合物等が挙げられる。これらは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

上記整泡剤は、反応型整泡剤であってよいし、非反応型整泡剤であってもよい。また、これらを組み合わせてもよい。尚、上記「反応型整泡剤」とは、上記ポリオールに対して反応性を有する整泡剤、上記ポリイソシアネートに対して反応性を有する整泡剤、並びに、上記ポリオール及び上記ポリイソシアネートの両方に対して反応性を有する整泡剤、が例示され、これらのうちのいずれでもよい。

上記反応型整泡剤としては、 $-OH$ 基、 $-NH$ 基、 $-NH_2$ 基、 $-SH$ 基、 $-COOH$ 基、 $-OCH_3$ 基等を有する化合物を用いることができる。具体例としては、ポリジメチルシロキサンにおけるメチル基を、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等により変性させて、ポリエーテル変性シリコン化合物とし、更に、そのポリエーテル鎖の末端を $-OH$ 基で置換することにより得られた化合物（ヒドロキシル基を有するポリジメチルシロキサン・ポリアルキレンエーテルブロック共重合体）等が挙げられる。

上記整泡剤は、反応型整泡剤を含むことが好ましく、その含有割合は、好ましくは60質量%以上、より好ましくは70～100質量%である。上記反応型整泡剤を用いると、得られるポリウレタンフォームにおいて、水に接触した後における水のCODの増加が抑制される。

【0020】

上記フォーム原料における整泡剤の含有量は、上記ポリオールを100質量部とした場合に、好ましくは0.3～5質量部、より好ましくは0.5～2質量部である。この整泡剤の含有量が上記範囲にあると、水処理担体として適度なセル径、空孔率を有するポリウレタンフォームを容易に得ることができ、微生物が繁殖しやすい水処理担体とすることができる。

【0021】

上記触媒としては、通常、アミン系触媒が用いられ、必要に応じて、このアミン系触媒と、有機金属化合物系触媒（以下、「金属触媒」という。）とが併用される。

【0022】

上記アミン系触媒としては、モノアミン化合物、ジアミン化合物、トリアミン化合物、ポリアミン化合物、環状アミン化合物、アルコールアミン化合物、エーテルアミン化合物等が挙げられる。これらは、単独で用いてよいし、2種以上を組み合わせる用いてもよい。

上記アミン系触媒は、上記ポリイソシアネートに対して反応性を有する化合物、及び、上記ポリイソシアネートに対して反応性を有さない化合物、のいずれでもよく、これらを組み合わせてもよい。上記アミン系触媒は、ポリイソシアネートに対して反応性を有する化合物を含むことが好ましい。この場合、その含有割合は、好ましくは60質量%以上、より好ましくは70～100質量%である。上記ポリイソシアネートに対して反応性を有する化合物を含むアミン系触媒を用いると、得られるポリウレタンフォームにおいて、水に接触した後における水のCODの増加が抑制される。

【0023】

上記ポリイソシアネートに対して反応性を有する化合物としては、 $-OH$ 基及び／又は $-NH$ 基を有する化合物を用いることができる。 $-OH$ 基を有する反応性アミン系触媒としては、N，N-ジメチルアミノヘキサノール、N，N-ジメチルアミノエトキシエタノール、N，N-ジメチルアミノエトキシエタノール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等が挙げられる。また、 $-NH$ 基を有する反応性アミン系触媒としては、N，N，N"，N"-テトラメチルジエチレントリアミン等が挙げられる。

【0024】

また、上記ポリイソシアネートに対して反応性を有さない化合物としては、トリエチルアミン、N，N-ジメチルシクロヘキシルアミン等が挙げられる。

【0025】

上記金属触媒としては、有機錫化合物、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。これらは、単独で用いてよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

有機錫化合物としては、オクチル酸錫、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫メルカプチド、ジブチル錫チオカルボキシレート、ジブチル錫ジマレエート、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫メルカプチド、ジオクチル錫チオカルボキシレート等が挙げられる。

有機ビスマス化合物としては、酢酸ビスマス、ナフテン酸ビスマス、ジブチルビスマスジアセテート、ジブチルビスマスジラウレート、ジオクチルビスマスジラウレート等が挙げられる。

有機鉛化合物としては、酢酸鉛、オクテン酸鉛、ナフテン酸鉛、ジブチル鉛ジアセテート、ジブチル鉛ジラウレート、ジオクチル鉛ジラウレート等が挙げられる。

有機亜鉛化合物としては、ナフテン酸亜鉛、デカン酸亜鉛、4-シクロヘキシル酪酸亜鉛、ネオデカン酸亜鉛、イソ酪酸亜鉛、安息香酸亜鉛、p-トルエンスルホン酸亜鉛、亜鉛(II)ビス-2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナート等が挙げられる。

上記各化合物は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0026】

上記フォーム原料における触媒の含有量は、通常、触媒の種類により選択される。アミン系触媒を単独で用いる場合、その含有量は、上記ポリオールを100質量部とした場合に、好ましくは0.2～5質量部、より好ましくは0.5～2質量部である。このアミン系触媒の含有量が上記範囲にあると、適度な反応速度でポリウレタンフォームを得ることができる。また、アミン系触媒及び金属触媒を併用する場合、その合計量は、上記ポリオールを100質量部とした場合に、好ましくは0.2～10質量部、より好ましくは0.4～5質量部である。この含有量が上記範囲にあると、適度な反応速度で、且つ、適度な硬化時間でポリウレタンフォームを得ることができ、量産性に優れる。また、得られるポリウレタンフォームは、水処理担体として適度なセル径、空孔率を有し、物理的強度が高く、耐久性に優れる。尚、アミン系触媒及び金属触媒を併用する場合、上記効果を更に高められることから、両者の含有割合は、上記金属触媒を100質量部としたときに、上記アミン系触媒が、好ましくは100～1,000質量部、より好ましくは200～700質量部である。

【0027】

上記架橋剤は、上記ポリイソシアネートと反応して架橋構造を形成し、架橋密度を高め、硬度等を向上させる作用を有するものであれば、特に限定されないが、分子中に-OH基を2つ以上有する化合物が好ましく用いられる。

上記架橋剤としては、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-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール等のアルキレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール等の脂肪族ジオールや、シクロヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール等のシクロアルキレングリコール等の脂環式ジオール等の、炭素数2～20の2価アルコール；グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ヘキサントリオール等のアルカントリオール等の脂肪族トリオール等の、炭素数3～20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のアルカンポリオール等の脂肪族ポリオール等の、炭素数5～20の4～8価又はそれ以上の多価アルコール等、更には、ピロガロール、ハイドロキノン等の単環多価フェノール；ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールスルホン等のビスフェノール類等が挙げられる。これらは、単独で用いてよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

また、上記架橋剤は、水酸基価が $100 \sim 800 \text{ mg KOH/g}$ であり、重量平均分子量が $100 \sim 1,000$ である化合物が好ましい。

【0028】

上記フォーム原料における架橋剤の含有量は、上記ポリオールを 100 質量部とした場合に、好ましくは $0.5 \sim 3$ 質量部、より好ましくは $0.7 \sim 2.5$ 質量部、更に好ましくは $0.8 \sim 2.2$ 質量部である。この架橋剤の含有量が上記範囲にあると、水処理担体として、優れた親水性を維持しつつ、適度な架橋密度を有するため、十分な耐久性を保持できる。また、CODの上昇を抑制することができる。

【0029】

上記フォーム原料は、本発明による効果を損なわない限りにおいて、更に、鎖延長剤、破泡剤、消泡剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、老化防止剤、充填剤、難燃剤、安定剤、着色剤等を含有してもよい。

【0030】

上記フォーム原料を用いて、水処理用担体に用いられるポリウレタンフォームを製造することができる。即ち、ポリオール、ポリイソシアネート及び架橋剤を、発泡剤、整泡剤及び触媒の存在下、反応させることにより、ポリウレタンフォームを製造することができる。上記フォーム原料は、フォーム原料の混合及び攪拌をし始めてから、泡化が始まるまでの時間、即ち、クリームタイムを、好ましくは $5 \sim 30$ 秒とすることができ、割れ等の不具合を生じることなく、ポリウレタンフォームを得ることができる。

本発明のポリウレタンフォームを製造する場合、ポリオールと、ポリイソシアネートとを、直接反応させるワンショット法、及び、ポリオールと、ポリイソシアネートとを、事前に反応させて、末端にイソシアネート基を有するプレポリマーを得、このプレポリマーに更にポリオールを反応させるプレポリマー法のいずれを採用してもよい。これらのうち、好ましくはワンショット法である。また、成形方法としては、スラブ法及びモールド法が適当である。

【0031】

上記のようにして製造されたポリウレタンフォームは、連続気泡を有する。このポリウレタンフォームの密度は、特に限定されないが、好ましくは $30 \sim 80 \text{ kg/m}^3$ 、より好ましくは $40 \sim 60 \text{ kg/m}^3$ である。密度が上記範囲にあると、取り扱い性に優れる。

また、セル数は、用途等により選択されるが、通常、 $20 \sim 70$ 個/ 25 mm 、好ましくは $30 \sim 60$ 個/ 25 mm である。セル数が上記範囲にあると、機械的強度及び耐摩耗性に優れ、その結果、耐久性に優れる。

【0032】

本発明のポリウレタンフォームは、親水性に優れる。例えば、ポリウレタンフォームの切削加工等により作製した、 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ の直方体である試験片1を、図1に示すように、容器に収容した蒸留水 2 (25°C)の水面に立てるように設置し、室温下、 24 時間保持した後、蒸留水に浸かっている長さ x (mm)は、好ましくは 50 mm 以上、より好ましくは 70 mm 以上とすることができる。このように、水中への沈漬時間を短縮化でき、効率よく汚水処理を行うことができる。

【0033】

上記ポリウレタンフォームのCODは、JIS K-0102に準じて測定することができる。好ましくは 60 mg/リットル 以下、より好ましくは 50 mg/リットル 以下とすることができる。このように、CODを大きく増加、即ち、悪化させて、更なる汚染を導くことなく、汚水処理を行うことができる。

【0034】

本発明のポリウレタンフォームは、目的、用途等に応じて、上記のように製造されたポリウレタンフォームをそのまま、又は、切削加工、表面における除膜処理等の方法によって、水処理用担体とすることができる。除膜処理とは、爆破処理、燃焼処理、溶解処理等によって、セル膜のほとんどが除去され、実質的に、三次元網目骨格のみとする処理をい

10

20

30

40

50

う。そして、除膜処理されている水処理用担体は、除膜処理されていない水処理用担体に比べて、ポリウレタンフォーム内部への汚水の侵入度合が高くなり、汚水処理効果が向上する傾向にある。

【0035】

上記水処理用担体は、下水終末処理場、各種産業排水施設、集落排水施設、合併浄化槽等に設置され、流動床及び固定床のいずれにも採用することができる。流動床として使用する場合は、立方体、直方体等とすることができる。また、固定床として使用する場合は、格子状、筒状、波板状、ハニカム状、棒状等とすることができる。

【実施例】

【0036】

以下に、実施例を挙げ、本発明を更に詳細に説明するが、本発明の主旨を超えない限り、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。

【0037】

1. 原料成分

下記の実施例及び比較例において用いる材料を示す。

1-1. ポリオール A

(1) ポリオール (A1)

アルキレンオキサイド付加ポリエーテルポリオール（商品名「PR3005」、ADEKA社製）を用いた。官能基数は2、EO率（ポリアルキレンオキサイド部を構成する全単位を100モル%とした場合の含有率、以下同様。）は50モル%（残部はプロピレンオキサイド単位）であり、水酸基価は40mg KOH/g、重量平均分子量は3,000である。

(2) ポリオール (A2)

アルキレンオキサイド付加ポリエーテルポリオール（商品名「PR5007」、ADEKA社製）を用いた。官能基数は2、EO率は70モル%（残部はプロピレンオキサイド単位）であり、水酸基価は22mg KOH/g、重量平均分子量は5,000である。

(3) ポリオール (A3)

アルキレンオキサイド付加ポリエーテルポリオール（商品名「PP3000」、三洋化成工業社製）を用いた。官能基数は2、EO率は0モル%（全てプロピレンオキサイド単位）であり、水酸基価は37mg KOH/g、重量平均分子量は3,000である。

(4) ポリオール (A4)

アルキレンオキサイド付加ポリエーテルポリオール（商品名「FA-103」、三洋化成工業社製）を用いた。官能基数は3、EO率は80モル%（残部はプロピレンオキサイド単位）であり、水酸基価は51mg KOH/g、重量平均分子量は3,300である。

(5) ポリオール (A5)

アルキレンオキサイド付加ポリエーテルポリオール（商品名「GP3050」、三洋化成工業社製）を用いた。官能基数は3、EO率は10モル%（残部はプロピレンオキサイド単位）であり、水酸基価は56mg KOH/g、重量平均分子量は3,000である。

【0038】

1-2. ポリイソシアネート B

2,4-TDI及び2,6-TDIが80:20の割合で配合されたトリレンジイソシアネート（商品名「コロネートT-80」、日本ポリウレタン社製）を用いた。

1-3. 発泡剤 C

水を用いた。

【0039】

1-4. 整泡剤 D

(1) 整泡剤 (D1)

分子内に反応性のヒドロキシル基を有する変性シリコンオイル（商品名「SH193」、東レ・ダウコーニング社製）を用いた。

(2) 整泡剤 (D2)

非反応性整泡剤（商品名「L-5340」、日本ユニカー社製）を用いた。

【0040】

1-5. 触媒 E

(1) 触媒 (E1)

分子内に反応性のヒドロキシル基を有するアミン系触媒（商品名「カオライザー25」、花王社製）を用いた。

(2) 触媒 (E2)

非反応性のアミン系触媒である33%トリエチレンジアミン/ジプロピレングリコール（商品名「Dabc0 33LV」、エアプロダクツジャパン社製）を用いた。

(3) 触媒 (E3)

金属触媒であるスタナスオクトエート（商品名「MRH-110」、城北化学工業社製）を用いた。

【0041】

1-6. 架橋剤 F

(1) 架橋剤 (F1)

ポリエチレングリコール（商品名「PEG-200」、三洋化成工業社製）を用いた。官能基数は2であり、水酸基価は562 mg KOH/g、重量平均分子量は200である。

(2) 架橋剤 (F2)

ポリエチレングリコール（商品名「PEG-400」、三洋化成工業社製）を用いた。官能基数は2であり、水酸基価は280 mg KOH/g、重量平均分子量は400である。

(3) 架橋剤 (F3)

ポリオキシプロピレン誘導体（商品名「ニューポールPP-200」、三洋化成工業社製）を用いた。官能基数は2であり、水酸基価は562 mg KOH/g、重量平均分子量は200である。

(4) 架橋剤 (F4)

ポリオキシプロピレン付加ポリオール（商品名「G-700 (T)」、ADEKA社製）を用いた。官能基数は3であり、EO率は0モル%（全てプロピレンオキサイド単位）であり、水酸基価は240 mg KOH/g、重量平均分子量は700である。

【0042】

2. ポリウレタンフォームの製造及び評価

実施例 1

原料成分を、表1に示す割合で混合し、ワンショットのフリーライズ法によりポリウレタンフォームを得た。

【0043】

得られたポリウレタンフォームについて、下記項目の評価を行った。その結果を表1に併記した。

(1) 密度

JIS K6401に準じて測定した。

(2) 親水性

ポリウレタンフォームを加工して、10 mm×10 mm×100 mmの直方体とし、これを試験片とした。図1に示すように、試験片1を容器に収容した25℃の蒸留水2の水面に立てるように設置し、室温下、24時間保持した後、蒸留水に浸かっている長さx (mm)を測定した。数値が大きいほど、親水性が高いことを示す。

(3) COD

ポリウレタンフォームを加工して、10 mm×10 mm×10 mmの立方体とし、これを試験片とした。この試験片を蒸留水1リットルに沈め、室温下、24時間保持した後、試験片を取り出した。そして、その蒸留水のCODを、JIS K-0102準じて測定した。COD測定における酸化剤は、過マンガン酸カリウムを使用した。

【 0 0 4 4 】

実施例 2 ～ 1 1 及び比較例 1 ～ 8

原料成分を、表 1 及び表 2 に示す割合で用いた以外は、実施例 1 と同様にしてポリウレタンフォームを製造し、各種評価を行った。その結果を表 1 及び表 2 に併記した。

【 0 0 4 5 】

【表 1】

表 1

実 施 例													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
フ ォ ー ム 原 料	ポリオールA	A1	100	0	100	100	100	100	100	50	20	100	
		A2	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	
		A4	0	0	0	0	0	0	0	0	50	80	0
	イソシアネートB		26.4	23.9	26.0	26.4	25.9	27.4	26.4	27.6	28.4	26.4	
	イソシアネートインデックス		110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	
	発泡剤C		1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
	整泡剤D	D1	1	1	1	1	1	1	0	0	1	1	1
		D2	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0
	触媒E	E1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0	0.5	0.5	0
		E2	0	0	0	0	0	0	0	0.5	0	0	0.5
		E3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	架橋剤F	F1	1	1	0	0	0	0	2	1	1	1	1
F2		0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	
F3		0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	
F4		0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	
密度 (kg/m ³)		50	53	50	51	51	50	50	50	51	50	51	
親水性 (mm)		85	90	90	80	75	80	85	85	80	75	85	
COD (mg/リットル)		40	41	42	40	42	39	55	58	45	46	50	
評価													

【 0 0 4 6 】

10

20

30

40

【表 2】

表2

			比 較 例							
			1	2	3	4	5	6	7	8
フ ォ ー ム 原 料	ポリオールA	A1	0	0	0	100	100	0	100	100
		A3	0	0	0	0	0	100	0	0
		A4	100	100	0	0	0	0	0	0
		A5	0	0	100	0	0	0	0	0
	イソシアネートB		27.9	27.9	28.7	25.5	25.5	26.4	24.0	31.2
	イソシアネートインデックス		110	110	110	110	110	110	100	130
	発泡剤C		1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
	整泡剤D	D1	0	0	0	0	1	1	1	1
		D2	1	1	1	1	0	0	0	0
	触媒E	E1	0	0	0	0	0.5	0.5	0.5	0.5
		E2	0.5	0.5	0.5	0.5	0	0	0	0
		E3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	架橋剤F	F1	0	0	0	0	0	1	1	1
評 価	密度 (kg/m ³)		50	51	51	50	51	51	51	51
	親水性 (mm)		50	50	40	85	85	40	80	45
	COD (mg/リットル)		70	75	73	80	69	45	70	50

【 0 0 4 7 】

表 2 によれば、比較例 1、比較例 2 及び比較例 3 は、いずれも、官能基数が 3 であるポリオールを用い、且つ、架橋剤を含まないフォーム原料を用いた例であり、得られたポリウレタンフォームの親水性が十分ではなく、また、COD が、それぞれ、70 mg / リットル、75 mg / リットル及び 73 mg / リットルと高かった。比較例 4 及び比較例 5 は、架橋剤を含まないフォーム原料を用いた例であり、COD が、それぞれ、80 mg / リットル及び 69 mg / リットルと高かった。比較例 6 は、ポリアルキレンオキサイド部がプロピレンオキサイド単位からなるポリアルキレンオキサイドポリオールを含むフォーム原料を用いた例であり、親水性が十分ではなかった。比較例 7 は、フォーム原料において、イソシアネートインデックスが本発明の範囲外に低い例であり、COD が 70 mg / リットルと高かった。また、比較例 8 は、フォーム原料において、イソシアネートインデックスが本発明の範囲外に高い例であり、親水性が劣っていた。

一方、表 1 から明らかなように、実施例 1 ～実施例 11 は、親水性に優れ、COD が 60 mg / リットル以下と優れていることが分かる。特に、反応性整泡剤及び反応性触媒を含有するフォーム原料を用いた実施例 1 ～実施例 6 は、COD が 39 ～ 42 mg / リットルと抑制されている。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 4 8 】

本発明のポリウレタンフォームは、汚水処理等に用いる水処理用担体として好適であり、この水処理用担体下水終末処理場、各種産業排水施設、集落排水施設、合併浄化槽等に設置される。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 4 9 】

【図 1】親水性を評価するための概略説明図である。

【符号の説明】

10

20

30

40

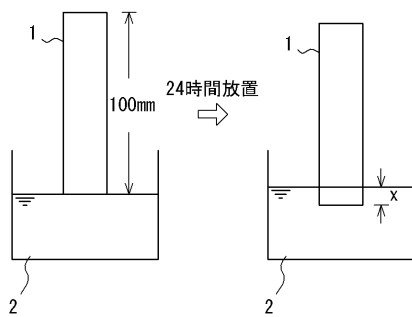
50

【 0 0 5 0 】

1：試験片

2：蒸留水

【 図 1 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4D003 AA01 AA08 EA14 EA15 EA19 EA20 EA28 EA38
4J034 BA07 BA08 CA03 CA04 CA05 CB03 CB04 CB05 CB07 CC03
CC08 CC12 CC23 CC26 CC45 CC52 CC61 CC62 CC65 CC67
CD04 CD08 CD12 DA01 DB04 DB05 DB07 DC02 DC07 DC12
DC16 DC35 DC43 DC50 DF01 DG03 DG09 DH00 DL10 DM09
DP18 DP19 EA12 HA01 HA07 HB12 HC03 HC12 HC13 HC17
HC22 HC46 HC52 HC61 HC64 HC67 HC71 HC73 JA01 KA01
KC08 KC17 KC18 KC23 KD12 NA02 NA03 NA08 QA01 QB01
QB19 QC01 RA04 RA19