

(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2006-241198

(P2006-241198A)

(43) 公開日 平成18年9月14日(2006.9.14)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8F 2/44</b> (2006.01)	CO8F 2/44	Z 4J011
<b>CO8G 18/63</b> (2006.01)	CO8G 18/63	F 4J034
<b>CO8G 101/00</b> (2006.01)	CO8G 18/63	F
	CO8G 101:00	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2005-55146 (P2005-55146)	(71) 出願人	000002288 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
(22) 出願日	平成17年2月28日 (2005.2.28)	(72) 発明者	森 洋毅 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
		(72) 発明者	古田 剛志 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
		Fターム(参考)	4J011 KA15 PA25 PA28 PA33 PA36 PA50 PA90 PC02 PC06 PC13
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマーポリオール組成物、およびポリウレタンフォームの製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 難燃剤を添加しなくても高い難燃性を有するポリウレタンフォームを作成できる、低粘度なポリマーポリオールを得る。

【解決手段】 ポリオール(A)または(A)と希釈剤(C)からなる分散媒と、該分散媒中に分散されたポリマー粒子(B)からなり、(B)が分散媒中で、分散剤(D)の存在下、エチレン性不飽和化合物(b)が重合されて形成されてなるポリマーポリオール組成物(I)において、(B)の数平均分子量が5,000~8,000で、かつ重量平均分子量が40,000~60,000であるポリマーポリオール組成物。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ポリオール (A) または (A) と希釈剤 (C) からなる分散媒と、該分散媒中に分散されたポリマー粒子 (B) からなり、(B) が分散媒中で、分散剤 (D) の存在下、エチレン性不飽和化合物 (b) が重合されて形成されてなるポリマーポリオール組成物 (I) において、(B) の数平均分子量が 5,000 ~ 8,000 で、かつ重量平均分子量が 40,000 ~ 60,000 であるポリマーポリオール組成物。

## 【請求項 2】

(b) の少なくとも 3 質量% が、数平均分子量が 160 ~ 490 で、溶解度パラメーター SP が 9.5 ~ 13 である末端エチレン性不飽和基含有化合物 (b1) からなる請求項 1 記載のポリマーポリオール組成物。

10

## 【請求項 3】

(b1) が、下記 (b11) ~ (b15) から選ばれる 1 種以上からなる請求項 1 または 2 記載のポリマーポリオール組成物。

(b11) : 末端不飽和アルコール (炭素数 3 ~ 24) の (ポリ) オキシアルキレン (アルキレン基の炭素数 2 ~ 8) エーテル

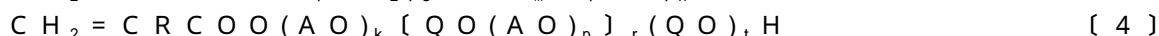
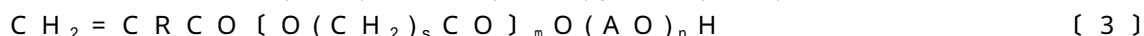
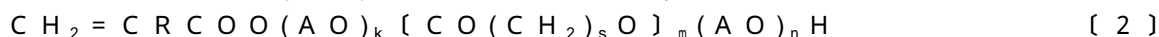
(b12) : 下記一般式 [1] で示される化合物

(b13) : 下記一般式 [2] で示される化合物

(b14) : 下記一般式 [3] で示される化合物

(b15) : 下記一般式 [4] で示される化合物

20



[上記各式中、R は水素原子またはメチル基；A は炭素数 2 ~ 8 のアルキレン基；Q はジカルボン酸から 2 個の OH を除いた残基；k は数平均分子量が 490 を越えない 1 以上の整数、n および p は 0 または数平均分子量が 490 を越えない 1 以上の整数、s は 3 ~ 7 の整数、m および r は数平均分子量が 490 を越えない 1 以上の整数、t は 0 または 1]

## 【請求項 4】

分散剤 (D) が、下記 (D1) および (D2) から選ばれる少なくとも 1 種からなる請求項 1 ~ 3 のいずれか記載のポリマーポリオール組成物。

30

(D1) 重量平均分子量が 1,000 ~ 30,000 のビニル系オリゴマー。

(D2) 実質的に飽和のポリオール (d) と、少なくとも 1 個の重合性不飽和基を有する単官能活性水素化合物 (e) が、ポリイソシアネート (f) を介して結合されてなり、1 分子中の NCO 基に由来する含窒素結合の数に対する不飽和基数の比の平均値が 0.1 ~ 0.4 である含窒素結合含有不飽和ポリオール。

## 【請求項 5】

ポリオール成分とポリイソシアネート成分を発泡剤の存在下に反応させて、ポリウレタンフォームを製造する方法において、ポリオール成分の少なくとも一部として請求項 1 ~ 5 のいずれか記載のポリマーポリオール組成物を用いることを特徴とするポリウレタンフォームの製造方法。

40

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ポリマーポリオール組成物、およびそれを使用したポリウレタンフォームの製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

ポリオール中でエチレン性不飽和化合物を重合して得られる重合体組成物や混合物は、一般にポリマーポリオールと称され、ポリウレタンフォームやポリウレタンエラストマー

50

等のポリウレタンフォームの原料として広く使用されている。

ポリウレタンフォームの機械物性を悪化させる原因となる難燃剤の添加なしに、高い難燃性を有するポリウレタンフォームを作成する方法として、活性水素原子含有化合物の少なくとも一部として、ポリエーテルポリオール中で塩化ビニル単量体を重合させたポリマーポリオールを使用する方法（例えば特許文献1参照）や、塩素化ポリ塩化ビニルの存在下でポリオールとポリイソシアネートとを反応させる方法（例えば特許文献2参照）などが知られている。

【特許文献1】特開平3-97715号公報

【特許文献2】特開平3-7716号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかしながら、ポリエーテルポリオール中で塩化ビニル単量体を重合させたポリマーポリオールは非常に高粘度となる。また、塩素化ポリ塩化ビニルの存在下でポリオールとポリイソシアネートとを反応させる方法では、分散させた塩素化ポリ塩化ビニルや難燃剤が沈降するという問題がある。本発明は、難燃剤を添加しなくても高い難燃性を有するポリウレタンフォームを作成できる、低粘度なポリマーポリオールを得ることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明者らは、これらの問題点を解決するべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。

即ち本発明は、ポリオール（A）または（A）と希釈剤（C）からなる分散媒と、該分散媒中に分散されたポリマー粒子（B）からなり、（B）が分散媒中で、分散剤（D）の存在下、エチレン性不飽和化合物（b）が重合されて形成されてなるポリマーポリオール組成物（I）において、（B）の数平均分子量が5,000～8,000で、かつ重量平均分子量が40,000～60,000であるポリマーポリオール組成物；並びに、ポリオール成分とポリイソシアネート成分を発泡剤の存在下に反応させて、ポリウレタンフォームを製造する方法において、ポリオール成分の少なくとも一部として上記ポリマーポリオール組成物を用いることを特徴とするポリウレタンフォームの製造方法；である。

【発明の効果】

【0005】

本発明のポリマーポリオール組成物は、従来のポリマーポリオールに比べてポリマー含量が高くても低粘度であり、かつ本発明のポリマーポリオールを用いて得られるポリウレタンは、十分な難燃性を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

本発明において、ポリオール（A）は、通常、ポリマーポリオールの製造に用いられる公知のポリオールが使用できる。例えば、少なくとも2個（好ましくは2～8個）の活性水素を含有する化合物（多価アルコール、多価フェノール、アミン類、ポリカルボン酸、リン酸等）にアルキレンオキサイドを付加した構造の化合物（A1）およびこれらの混合物が挙げられる。これらのうちで好ましいものは、多価アルコールにアルキレンオキサイド

【0007】

多価アルコールとしては、炭素数2～20の2価アルコール（脂肪族ジオール、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-および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などのアルキレングリコール；および脂環式ジオール、例えば、シクロヘキサジオール、シクロヘキサジメタノールなどのシクロアルキレングリコール）、炭素数3～20の3価アルコール（脂肪族トリオール、例えば、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などのアルカントリオール）；炭素数5～20の4～8価またはそれ以上の多価アルコール（脂肪族ポリオール、例えば、ペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニ

10

20

30

40

50

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などのアルカンポリオールおよびその分子内もしくは分子間脱水物；ならびにショ糖、グルコース、マンノース、フルクトース、メチルグルコシドなどの糖類およびその誘導体）が挙げられる。

【0008】

多価フェノールとしては、ピロガロール、ハイドロキノンおよびフロログルシ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、およびビスフェノールスルホン等のビスフェノール類；フェノールとホルムアルデヒドの縮合物（ノボラック）等が挙げられる。

【0009】

アミン類としては、アンモニア；脂肪族アミンとして、炭素数2～20のアルカノールアミン（例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、イソプロパノールアミンおよびアミノエチルエタノールアミン）、炭素数1～20のアルキルアミン（例えば、n-ブチルアミンおよびオクチルアミン）、炭素数2～6のアルキレンジアミン（例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミンおよびヘキサメチレンジアミン）、ポリアルキレンポリアミン（アルキレン基の炭素数が2～6のジアルキレントリアミン～ヘキサアルキレンヘプタミン、例えば、ジエチレントリアミンおよびトリエチレンテトラミン）が挙げられる。

また、炭素数6～20の芳香族モノもしくはポリアミン（例えば、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、メチレンジアニンおよびジフェニルエーテルジアミン）；炭素数4～20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およびジシクロヘキシルメタンジアミン）；炭素数4～20の複素環式アミン（例えば、アミノエチルピペラジン）等が挙げられる。

【0010】

ポリカルボン酸としては、炭素数4～18の脂肪族ポリカルボン酸（コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、グルタル酸、アゼライン酸など）、炭素数8～18の芳香族ポリカルボン酸（テレフタル酸、イソフタル酸など）、およびこれらの2種以上の混合物などが挙げられる。

【0011】

上記活性水素含有化合物に付加させるアルキレンオキサイドとしては炭素数2～8のものが好ましく、エチレンオキサイド（以下、EOと略記する。）、プロピレンオキサイド（以下、POと略記する。）、1,2-、1,3-、1,4-および2,3-ブチレンオキサイド（以下、BOと略記する。）、スチレンオキサイド（以下、SOと略記する。）等およびこれらの2種以上の併用（ブロックおよび/またはランダム付加）が挙げられる。好ましくは、POまたはPOとEOとの併用（EO含量が25%以下）である。上記および以下において、%はとくに断りのない限り、質量%を意味する。

【0012】

上記ポリオールの具体例としては、上記活性水素含有化合物にPOを付加したものおよびPOと他のアルキレンオキサイド（以下、AOと略記する。）、好ましくはEOを下記の様式で付加したもの、またはこれらの付加物とポリカルボン酸もしくはリン酸とのエステル化物等が挙げられる。

〔1〕PO-AOの順序でブロック付加したもの（チップド）

〔2〕PO-AO-PO-AOの順序でブロック付加したもの（バランスド）

〔3〕AO-PO-AOの順序でブロック付加したもの

〔4〕PO-AO-POの順序でブロック付加したもの（活性セカンダリ-）

〔5〕POおよびAOを混合付加したランダム付加物

〔6〕米国特許第4226756号明細書記載の順序でランダムまたはブロック付加したもの

また、(A1)の水酸基当量は、好ましくは200～4,000、さらに好ましくは400～3,000である。2種以上の(A1)を併用して水酸基当量がこの範囲内とした

10

20

30

40

50

ものも好ましい。

【0013】

ポリオール(A)として、前記活性水素含有化合物にアルキレンオキサイドを付加した構造の化合物(A1)と共に他のポリオール(A2)を併用することもできる。この場合、(A1)/(A2)の使用比率(質量比)は、好ましくは、100/0~80/20である。

他のポリオール(A2)としては、ポリエステルポリオール、ジエン系ポリオール等の高分子ポリオール並びにこれらの混合物が挙げられる。

【0014】

ポリエステルポリオールとしては、前記の多価アルコールおよび/またはポリエーテルポリオール〔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、1,3-または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2価アルコールまたはこれらとグリセリン、トリメチロールプロパン等の3価またはそれ以上の多価アルコールとの混合物、並びにこれら多価アルコールのアルキレンオキサイド低モル(1~10モル)付加物〕と、前記ポリカルボン酸もしくはその無水物、低級アルキル(アルキル基の炭素数:1~4)エステル等のエステル形成性誘導体(例えば、アジピン酸、セバシン酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、テレフタル酸ジメチル等)、または前記カルボン酸無水物およびアルキレンオキサイドとの縮合反応物;そのアルキレンオキサイド(EO、PO等)付加反応物;ポリラクトンポリオール、例えば前記多価アルコールを開始剤としてラクトン(ε-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;ポリカーボネートポリオール、例えば前記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。

【0015】

さらには、ポリブタジエンポリオール等のジエン系ポリオールおよびその水素添加物;アクリル系ポリオール等の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。

これらのポリオール(A2)は、通常2~8個、好ましくは3~8個の水酸基と、通常200~4,000、好ましくは400~3,000の水酸基当量を有している。

【0016】

ポリオール(A)の数平均分子量〔ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)による、以下の数平均分子量についても同じ〕は、通常500以上、好ましくは500~20,000、特に好ましくは1,200~15,000、最も好ましくは2,000~9,000である。数平均分子量が500以上であるとポリウレタンフォームの発泡性の面で好ましく、20,000以下であると低粘度となりポリマーポリオールの取り扱い性の面で好ましい。また(A)の水酸基当量は、好ましくは200~4,000、さらに好ましくは400~3,000である。

なお、GPCとは、ポリスチレンゲルなどを充填したカラムに高分子溶液を流し、溶出液の高分子濃度および分子量を、溶出量の関数として検出するものである。〔測定条件、溶媒:ジメチルフォルムアミド(以下DMFと略記する)、分子量校正:ポリプロピレングリコール〕

【0017】

本発明のポリマーポリオール組成物中のポリマー粒子(B)の分子量の測定は以下の方法にて行う。

5gのポリマーポリオール組成物(I)にメタノール20gを加え、100ccのステンレス製チューブに入れて、温度20℃で18000rpm×60分間、遠心分離して(B)を凝集させ、上澄みの透明溶液を得る。上澄み溶液を分離後、凝集物を減圧乾燥してメタノールを除去し、得られた(B)の分子量を測定する。(B)の分子量測定方法は下記の方法による。

【0018】

上記操作で得た(B)をDMF100gに溶解させた溶液を使用し、GPCにより以下

の条件で測定する。

機種：HLC-8120GPC（東ソー株式会社製液体クロマトグラフィー）

カラム：TSK GEL Super H4000 + TSK GEL Super H3000 + TSK GEL Super H2000（いずれも東ソー株式会社製）

カラム温度：40

検出器：RI（Refractive Index）

溶媒：テトラヒドロフラン

流速：0.6ml/分

試料濃度：0.25%

10

注入量：10μl

基準物質：標準ポリスチレン（東ソー株式会社製；TSK STANDARD POLYSTYRENE）

検出装置：屈折率検出器

#### 【0019】

（B）の分子量は、数平均で、通常5,000～8,000、好ましくは5,500～7,800であり、かつ重量平均で、通常40,000～60,000、好ましくは45,000～55,000である。数平均分子量が5,000未満あるいは重量平均分子量が40,000未満では、得られるポリマーポリオールが高粘度となり、数平均分子量が8,000を越えるか重量平均分子量が60,000を越えるとポリマーポリオールを使用して作成したフォームの難燃性が低くなる。

20

#### 【0020】

本発明に用いられるエチレン性不飽和化合物（b）としては、数平均分子量が160～490で、SP値が9.5～13〔(cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>、以下同じ〕である末端エチレン性不飽和基含有化合物（b1）、芳香族ビニル単量体（b2）、不飽和ニトリル類（b3）、（メタ）アクリル酸エステル類（b4）、その他のエチレン性不飽和化合物（b5）、およびこれらの2種以上の混合物等が挙げられる。

#### 【0021】

（b）として、（b1）を3%以上含有すると、得られるポリマーポリオールを使用して作成したフォームの難燃性が高い。

30

（b1）の数平均分子量は、下限は、好ましくは170、さらに好ましくは180、とくに好ましくは182、最も好ましくは185であり、上限は、好ましくは480、さらに好ましくは450、とくに好ましくは420、最も好ましくは400である。数平均分子量が160以上であると、ポリマーポリオールの粘度が低粘度となり取り扱い性の面で好ましく、それから得られるポリウレタンフォームの硬度も良好である。（b1）の数平均分子量が490以下であると、それを用いて得られるポリウレタンフォームの硬度が良好である。

#### 【0022】

（b1）のエチレン性不飽和基の数は、平均1個以上有すればよい。好ましくは1～10個、さらに好ましくは1～2個、とくに好ましくは1個である。エチレン性不飽和基数が平均1個未満であると、ポリオールの可溶成分が多くなり得られるポリマーポリオールの粘度が増大するばかりでなく、これらを使用して製造されるポリウレタンフォームの物性が著しく劣る。なお、（b1）のエチレン性不飽和基は、少なくとも（平均）1個を末端に有するものであれば、残りの不飽和基は、末端に存在しても、末端で無い位置に存在してもよい。

40

上記のエチレン性不飽和基の具体例としては、（メタ）アクリロイル基、およびアリル基などの -アルケニル基等が挙げられる。

#### 【0023】

また、（b1）の二重結合1個あたりの分子量（X）は、好ましくは490以下である。下限は好ましくは160、さらに好ましくは180、とくに好ましくは185であり、

50

上限はさらに好ましくは480、とくに好ましくは450、最も好ましくは400である。490以下であるとこれらを使用して製造されるポリマーポリオール粘度低下効果が大きい。

ここで、(b1)の二重結合1個あたりの分子量(X)は次式で定義されるものである。

$$X = 1000 / N$$

N: JIS K-1557(1970年版)に規定された測定法で測定した(b1)の不飽和度

【0024】

また、(b1)の溶解度パラメーターSPは通常9.5~13である。下限は好ましくは9.8、さらに好ましくは10.0である。上限は好ましくは12.5、さらに好ましくは12.2である。(b1)のSPが9.5以上であると、これらを使用して製造されるポリマーポリオールの粘度が低くなる。また、SPが13以下であると、ポリマーポリオールを使用して得られるポリウレタンフォームの硬度が上昇する。

SP値とは、下記に示した様に凝集エネルギー密度と分子容の比の平方根で表されるものである。

$$[SP値] = (E/V)^{1/2}$$

ここでEは凝集エネルギー密度を表す。Vは分子容を表し、その値は、ロバートエフ・フェドールス(Robert F. Fedors)らの計算によるもので、例えばポリマーエンジニアリングアンドサイエンス(Polymer engineering and science)第14巻、147~154頁に記載されている。

【0025】

(b1)の具体例としては、それを用いるとポリマーポリオールの粘度が低くなり、得られるポリウレタンフォームの硬度が高くなることから、下記(b11)~(b15)が好ましく、2種以上を併用してもよい。

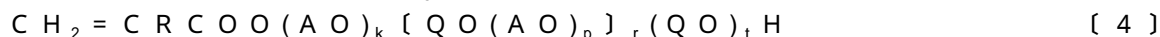
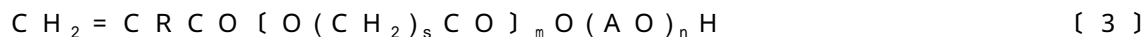
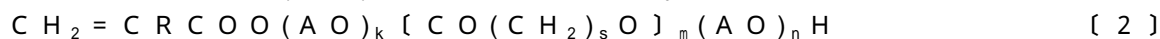
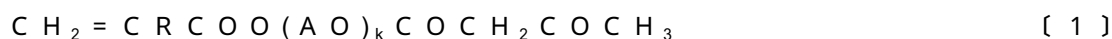
(b11): 末端不飽和アルコール(炭素数3~24)の(ポリ)オキシアルキレン(アルキレン基の炭素数2~8)エーテル

(b12): 下記一般式〔1〕で示される化合物

(b13): 下記一般式〔2〕で示される化合物

(b14): 下記一般式〔3〕で示される化合物

(b15): 下記一般式〔4〕で示される化合物



[上記各式中、Rは水素原子またはメチル基; Aは炭素数2~8のアルキレン基; Qはジカルボン酸から2個のOHを除いた残基; kは数平均分子量が490を越えない1以上の整数、nおよびpは0または数平均分子量が490を越えない1以上の整数、sは3~7の整数、mおよびrは数平均分子量が490を越えない1以上の整数、tは0または1]

なお、ここで「数平均分子量が490を越えない」の数平均分子量とは、当該化合物の数平均分子量を指すものである。

【0026】

上記(b11)における炭素数3~24の末端不飽和アルコールとしては、アリルアルコール、1-ヘキセン-3-オールなどが挙げられる。(b11)のオキシアルキレン単位の数は、通常1~9、好ましくは1~5、さらに好ましくは1~3である。

上記一般式〔1〕~〔4〕において、Aは炭素数2~8のアルキレン基であり、AO単位は、通常、炭素数2~8のアルキレンオキサイドの付加により形成され、k、nおよびpはそれぞれアルキレンオキサイドの付加モル数に相当する。また、(b11)のアルキレン基の炭素数が2~8の(ポリ)オキシアルキレン単位も、通常、炭素数2~8のアルキレンオキサイドの付加により形成される。

10

20

30

40

50

上記アルキレンオキサイドとしては、前述のポリオール (a) の項において、活性水素含有化合物に付加させるアルキレンオキサイドとして例示したものと同様のものが挙げられる。好ましくは、PO および / または EO である。

k は、好ましくは 1 ~ 7、さらに好ましくは 1 ~ 5、とくに好ましくは 1 である。n は、好ましくは 0 または 1 ~ 7、さらに好ましくは 0 または 1 ~ 5、とくに好ましくは 0 である。p は、好ましくは 0 または 1 ~ 6 である。

【0027】

Q としては、ジカルボン酸から 2 個の OH を除いた残基が挙げられる。ジカルボン酸としては、炭素数 4 ~ 10 のものが好ましく、具体的には、フタル酸 (イソフタル酸およびテレフタル酸を含む)、マレイン酸、フマル酸およびコハク酸などが挙げられる。好ましくはフタル酸およびコハク酸である。

10

$[CO(CH_2)_sO]$  および  $[O(CH_2)_sCO]$  単位の部分は、通常、ラクトンの付加により形成される。s は、好ましくは 4 ~ 6 であり、さらに好ましくは 5 である。m は、好ましくは 1 ~ 5、さらに好ましくは 1 ~ 3、とくに好ましくは 2 である。

また、r は、好ましくは 1 ~ 5、さらに好ましくは 1 または 2、とくに好ましくは 1 である。

これら (b11) ~ (b15) の中でも、さらに好ましいものは、(b11) および (b12) であり、とくに好ましいものは (b11) である。

【0028】

(b11) ~ (b15) の具体例としては、例えば、(b11) としては、アリルアルコールの PO および / または EO 1 ~ 5 モル付加物が挙げられる。

20

(b12) としては、(メタ) アクリル酸 1 モルに PO および / または EO を 1 ~ 5 モル付加させた化合物のアセト酢酸エステルなどが挙げられる。

(b13) としては、(メタ) アクリル酸 1 モルに PO および / または EO を 1 ~ 5 モル付加させた化合物に  $\epsilon$ -カプロラク톤を 1 ~ 5 モル付加させた化合物、およびこの化合物 1 モルにさらに 1 ~ 5 モルの PO および / または EO を付加させた化合物などが挙げられる。

(b14) としては、(メタ) アクリル酸 1 モルに  $\epsilon$ -カプロラク톤を 1 ~ 5 モル付加させた化合物、およびこの化合物 1 モルにさらに 1 ~ 5 モルの PO および / または EO を付加させた化合物などが挙げられる。

30

(b15) としては、(メタ) アクリル酸 1 モルに PO および / または EO を 1 ~ 5 モル付加させた化合物と等モルのコハク酸とのモノエステル、(メタ) アクリル酸 1 モルに PO および / または EO を 1 ~ 5 モル付加させた化合物と等モルのマレイン酸もしくはフマル酸とのモノエステル、(メタ) アクリル酸 1 モルに PO および / または EO を 1 ~ 5 モル付加させた化合物と等モルのフタル酸とのモノエステル 1 モルにさらに EO および / または PO を 1 ~ 5 モル付加させた化合物、およびこの化合物と等モルのフタル酸とのモノエステルなどが挙げられる。

【0029】

(b2) としてはスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ヒドロキシスチレン、クロルスチレンなどが挙げられる。

40

(b3) としてはアクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが挙げられる。

(b4) としては、C、H および O 原子から構成されるもの、例えば、(メタ) アクリル酸アルキルエステル類 (アルキル基の炭素数が 1 ~ 24) [例えば、メチル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、ノニル (メタ) アクリレート、デシル (メタ) アクリレート、ドデシル (メタ) アクリレート、エイコシル (メタ) アクリレート、ドコシル (メタ) アクリレート]、ヒドロキシアルキル (炭素数 2 ~ 5) (メタ) アクリレート [例えば、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート]、およびヒドロキシポリオキシアルキレンモノ (メタ) アクリレート類 [例えば、アルキレン基の炭素数 2 ~ 4、ポリオキシアルキレン鎖の数平均分子量 200 ~ 1000] が挙げられる。

50



## 【0030】

上記以外の、その他のエチレン性不飽和化合物 (b5) としては、(メタ)アクリルアミド；(メタ)アクリル酸などのビニル基含有カルボン酸およびその誘導体；エチレン、プロピレンなどの脂肪族炭化水素系モノマー；パーフルオロオクチルエチルメタクリレート、パーフルオロオクチルエチルアクリレートなどのフッ素含有ビニル系モノマー；ジアミノエチルメタクリレート、モルホリノエチルメタクリレートなどの上記以外の窒素含有ビニル系モノマー；ビニル変性シリコーン；ノルボルネン、シクロペンタジエン、ノルボルナジエン等の環状オレフィン化合物；などが挙げられる。

## 【0031】

さらに (b) の少なくとも一部 (好ましくは 0.05 ~ 1%) として 2 官能以上の多官能モノマーを用いることにより、ポリマーポリオール分散液の分散安定性をさらに向上させることができる。多官能モノマーとは、例えば、ジビニルベンゼン、エチレンジ(メタ)アクリレート、ポリアルキレンオキサイドグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

10

## 【0032】

(b) 中の (b1) の含量は、好ましくは 3% 以上、さらに好ましくは 3 ~ 20%、とくに好ましくは 4 ~ 18%、最も好ましくは 5 ~ 15% である。(b2) の含量は、好ましくは 60% 以下、さらに好ましくは 1 ~ 50%、とくに好ましくは 5 ~ 40% である。(b3) の含量は、好ましくは 40 ~ 97%、さらに好ましくは 50 ~ 95%、とくに好ましくは 65 ~ 90% である。(b4) の含量は、好ましくは 50% 以下、さらに好ましくは 20% 以下である。(b5) の含量は、好ましくは 10% 以下、さらに好ましくは 5% 以下である。(b2) と (b3) の質量比は、好ましくは (0.1 : 99.9) ~ (50 : 50)、さらに好ましくは (1 : 99) ~ (40 : 60)、とくに好ましくは (5 : 95) ~ (35 : 65) である。

20

(b1) を 3% 以上含み、(b2) と (b3) の質量比が上記範囲であると、ポリウレタンフォームの製造に用いた際、得られたフォームの難燃性がとくに高い。

## 【0033】

本発明における (b) が重合されて形成されるポリマー粒子 (B) の体積基準平均粒子径は、好ましくは 0.05 ~ 1 μm、さらに好ましくは 0.1 ~ 0.8 μm である。(B) の粒子径が 1 μm 以下であると、ポリウレタンフォームの製造に用いた際、フォームが適度な硬さになる。

30

粒径の測定法は、動的光散乱法での測定が好ましく、以下の条件で測定する。

装置 : 堀場製作所製 LA-750

測定原理 : Mie 散乱理論

測定範囲 : 0.04 μm ~ 262 μm

溶液注入量 : He-Ne レーザー

測定時間 : 20 秒

## 【0034】

本発明のポリマーポリオール組成物 (I) を得るためのラジカル重合の重合温度は、好ましくは 80 ~ 140、さらに好ましくは 100 ~ 130 である。重合温度が 80 ~ 140 であると、ポリマーポリオール中の (B) の数平均分子量および重量平均分子量が好ましい範囲となり易く、ポリウレタンフォームの製造に用いた際のフォームの難燃性が高くなる。他の重合条件は、従来のポリマーポリオール製造における重合法と同様に行うことができ、重合開始剤、分散剤 (D) の存在下、バッチ式でも連続式でも行うことができる。

40

また必要に応じて、希釈剤 (C)、連鎖移動剤等を使用することができる。重合完了後に、例えば残留モノマー、溶媒等の揮発性成分を、真空蒸留により生成物から除去するのが好ましい。

以下ラジカル重合に用いる各成分について順次説明する。

50

## 【0035】

(D)としては、以下に述べるビニル系オリゴマー分散剤(D1)および/または反応性分散剤(D2)を用いることが好ましい。

## 【0036】

本発明において(D1)を構成するエチレン性不飽和化合物は、ポリオール(A)中での重合に用いられるエチレン性不飽和化合物(b)と同じ群から選ぶことができる。

これらの内で、(D1)の製造に用いられるエチレン性不飽和化合物の少なくとも一部が、ポリオール(A)中での重合に用いられるエチレン性不飽和化合物(b)の少なくとも一部(好ましくは30%以上、さらに好ましくは70%以上、とくに好ましくは80%以上)と同じであることが望ましい。

10

## 【0037】

(D1)の製造に用いるエチレン性不飽和化合物の、(b1)、(b2)、(b3)、(b4)、および(b5)の種類と比率は、ポリオール(A)中での重合に用いる(b)に応じて変えることができ、後述するポリオール(A)中での重合に用いる(b)の種類と比率に合わせる、あるいは近づけることが望ましい。

## 【0038】

ビニル系オリゴマー(D1)の重量分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定によるポリスチレン基準で、通常1,000~30,000、好ましくは2,000~20,000、さらに好ましくは3,000~15,000であり、ポリオール(A)に可溶性[(D1)の含量が(D1)と(A)の総質量に基づき5%溶解させたときのレーザー光の透過率が10%以上]であることが望ましい。重量平均分子量が30,000を越えたり1,000より小さいと、十分な分散効果が得られず分散粒子径が大きくなる。また、(D1)が(A)に可溶性でないと、重合後の十分な分散効果が得られない。

20

## 【0039】

ビニル系オリゴマー(D1)の製造は、重量平均分子量が1,000~30,000となるよう重合度を調節する点を除いて、通常のエチレン性不飽和化合物の重合方法で行うことができる。例えば溶媒中で、エチレン性不飽和化合物(b)を後述する重合開始剤の存在下に重合させる方法である。また、(D1)はポリオール(A)中で(b)を重合させて得られるもの(重量平均分子量が30,000を越えるポリマーを実質的に含有しない)でもよく、この場合の(D1)の濃度は好ましくは1~40%、さらに好ましくは5~20%であり、このものは精製処理することなくポリマーポリオールの製造に使用できる。重合開始剤は比較的少量に使用され、例えば全エチレン性不飽和化合物の質量に基づいて好ましくは2~30%、さらに好ましくは5~20%である。

30

## 【0040】

上記重合反応に用いる溶媒としては、たとえば、ベンゼン、トルエン、キシレン、アセトニトリル、酢酸エチル、ヘキサン、ヘプタン、ジオキサン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、イソプロピルアルコール、n-ブタノールなどが挙げられる。

また、必要により連鎖移動剤たとえば、アルキルメルカプタン類(ドデシルメルカプタン、メルカプトエタノールなど)、アルコール類(イソプロピルアルコール、メタノール、2-ブタノールなど)、ハロゲン化炭化水素(四塩化炭素、四臭化炭素、クロロホルムなど)、特開昭55-31880号公報記載のエノールエーテル類などの存在下に重合を行うことができる。重合はバッチ式でも連続式でも行うことができる。重合反応は、重合開始剤の分解温度以上(通常50~250、好ましくは80~200、特に好ましくは100~180)で行うことができ、大気圧下または加圧下においても行うことができる。

40

これらの溶媒のうちで好ましいのはトルエン、キシレン、イソプロピルアルコール、n-ブタノールであり、これらの好ましい溶媒の使用により、ポリマーポリオール中の(B)の数平均分子量および重量平均分子量が好ましい範囲となり、ポリウレタンフォームの

50

製造に用いた際のフォームの難燃性が高くなる。

【0041】

本発明の方法における(D)として(D1)を用いる場合のビニル系オリゴマー(D1)の使用量は、(b)の質量に基づいて、好ましくは15%以下、さらに好ましくは10%以下、とくに好ましくは0.1~8%である。

【0042】

反応性分散剤(D2)は、実質的に飽和のポリオール(d)に少なくとも1個の重合性不飽和基を有する単官能活性水素化合物(e)をポリイソシアネート(f)を介して結合して得られる含窒素結合含有不飽和ポリオールからなる分散剤である。ここで実質的に飽和とは、JISK-1557(1970年版)で規定された測定法で測定された不飽和度が0.2meq/g以下(好ましくは0.08meq/g以下)であることを意味する。

10

【0043】

反応性分散剤(D2)を構成する(d)としては、前記(a)として例示したものと同様のものが使用できる。(d)と(a)とは同一であっても異なってもよい。

(d)の1分子中の水酸基の数は、少なくとも2個、好ましくは2~8個、さらに好ましくは3~4個である。

【0044】

(D2)を得るのに用いる(e)は、1個の活性水素含有基と少なくとも1個の重合性不飽和基を有する化合物である。活性水素含有基としては、水酸基、アミノ基、イミノ基、カルボキシル基、SH基などがあるが、特に水酸基が好ましい。

20

(e)の重合性不飽和基は重合性二重結合が好ましく、また1分子中の重合性不飽和基の数は1~3個、とくに1個が好ましい。即ち、(e)として好ましいものは、重合性二重結合を1個有する不飽和モノヒドロキシ化合物である。

上記不飽和モノヒドロキシ化合物としては、例えば、モノヒドロキシ置換不飽和炭化水素、不飽和モノカルボン酸と2価アルコールとのモノエステル、不飽和2価アルコールとモノカルボン酸とのモノエステル、アルケニル側鎖基を有するフェノール、不飽和ポリエーテルモノオールなどが挙げられる。

【0045】

モノヒドロキシ置換不飽和炭化水素としては、炭素数3~6のアルケノール、例えば(メタ)アリルアルコール、2-ブテン-1-オール、3-ブテン-2-オール、3-ブテン-1-オールなど;アルキノール、例えばプロパギルアルコールなどが挙げられる。

30

不飽和モノカルボン酸と2価アルコールとのモノエステルとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸等の炭素数3~8の不飽和モノカルボン酸と、前記2価アルコール(エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール等の炭素数2~12の2価アルコール)とのモノエステルが挙げられ、その具体例としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレートなどが挙げられる。

【0046】

不飽和2価アルコールとモノカルボン酸のモノエステルとしては、例えば、ブテンジオールの酢酸モノエステルなどの、炭素数3~8の不飽和2価アルコールと炭素数2~12モノカルボン酸とのモノエステルが挙げられる。

40

アルケニル側鎖基を有するフェノールとしては、例えばオキシスチレン、ヒドロキシ-メチルスチレンなどのアルケニル基の炭素数が2~8のアルケニル側鎖基を有するフェノールが挙げられる。

不飽和ポリエーテルモノオールとしては、前記モノヒドロキシ置換不飽和炭化水素もしくは前記アルケニル側鎖基を有するフェノールのアルキレンオキサイド(炭素数2~8)1~50モル付加物〔例えばポリオキシエチレン(重合度2~10)モノアリルエーテル〕などが挙げられる。

【0047】

50

不飽和モノヒドロキシ化合物以外の ( e ) の例としては以下のものが挙げられる。

アミノ基、イミノ基を有する ( e ) としては、モノ - およびジ - ( メタ ) アリルアミン、アミノアルキル ( 炭素数 2 ~ 4 ) ( メタ ) アクリレート [ アミノエチル ( メタ ) アクリレートなど ]、モノアルキル ( 炭素数 1 ~ 12 ) アミノアルキル ( 炭素数 2 ~ 4 ) ( メタ ) アクリレート [ モノメチルアミノエチル - メタクリレートなど ] ; カルボキシル基を有する ( b' ) としては、前記不飽和モノカルボン酸 ; S H 基を有する ( e ) としては、前記不飽和モノヒドロキシ化合物に相当する ( O H が S H に置き換わった ) 化合物が挙げられる。

重合性二重結合を 2 個有以上有する ( e ) の例としては、前記 3 価、4 ~ 8 価またはそれ以上の多価アルコールのポリ ( メタ ) アリルエーテルまたは前記不飽和カルボン酸とのポリエステル [ 例えばトリメチロールプロパンジアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、グリセリンジ ( メタ ) アクリレートなど ] が挙げられる。

10

#### 【 0 0 4 8 】

これらのうち好ましい化合物は、炭素数 3 ~ 6 のアルケノール、炭素数 3 ~ 8 の不飽和モノカルボン酸と炭素数 2 ~ 12 の 2 価アルコールとのモノエステルおよびアルケニル側鎖基を有するフェノールであり、さらに好ましくは ( メタ ) アクリル酸と、エチレングリコール、プロピレングリコールもしくはブチレングリコールとのモノエステル ; アリルアルコール ; およびヒドロキシ - メチルスチレンであり、とくに好ましくは 2 - ヒドロキシエチル ( メタ ) アクリレートである。

また、( e ) の分子量は特に限定されないが、1000 以下、特に 500 以下であるものが好ましい。

20

#### 【 0 0 4 9 】

ポリイソシアネート ( f ) は、少なくとも 2 個のイソシアネート基を有する化合物であり、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、これらのポリイソシアネートの変性物 ( 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またはオキサゾリドン基含有変性物など )、およびこれらの 2 種以上の混合物が挙げられる。

#### 【 0 0 5 0 】

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 ; 以下のポリイソシアネートも同様 ) 6 ~ 16 の芳香族ジイソシアネート、炭素数 6 ~ 20 の芳香族トリイソシアネートおよ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 - および 1, 4 - フェニレンジイソシアネート、2, 4 - および / または 2, 6 - トリレンジイソシアネート ( T D I )、粗製 T D I、2, 4' - および / または 4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート ( M D I )、粗製 M D I [ 粗製ジアミノジフェニルメタン { ホルムアルデヒドと芳香族アミン ( アニリン ) またはその混合物との縮合生成物 : ジアミノジフェニルメタンと少量 ( たとえば 5 ~ 20 % ) の 3 官能以上のポリアミンとの混合物 } のホスゲン化物 : ポリアリルポリイソシアネート ( P A P I ) など ]、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。

30

40

脂肪族ポリイソシアネートとしては、炭素数 2 ~ 18 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。

#### 【 0 0 5 1 】

脂環式ポリイソシアネートとしては、炭素数 4 ~ 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、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。

芳香脂肪族イソシアネートとしては、炭素数 8 ~ 15 の芳香脂肪族ジイソシアネートな

50

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、  
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。

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、シヨ糖変性TDIおよびひまし油変性MDIなどが挙げられる。

これらのうちで好ましいものは芳香族ジイソシアネートであり、さらに好ましくは2, 4-および/または2, 6-TDIである。

#### 【0052】

反応性分散剤(D2)の含窒素結合は、イソシアネート基と活性水素含有基との反応によって生じるものであり、活性水素含有基が水酸基である場合、主にウレタン結合が生成し、アミノ基である場合、主に尿素結合が生成する。カルボキシル基の場合はアミド結合、SH基の場合はチオウレタン結合が生成する。これらの基以外に、他の結合、例えば、ビュレット結合、アロファネート結合などが生成していてもよい。

この含窒素結合は実質的に飽和のポリオール(d)の水酸基とポリイソシアネート(f)のイソシアネート基との反応で生じるものと、不飽和単官能活性水素化合物(e)の活性水素含有基と(f)のイソシアネート基との反応で生じるものがある。

#### 【0053】

ポリマーポリオールの分散安定性の点から、(D2)の1分子中の水酸基数の平均値は、通常2以上、好ましくは2.5~10、さらに好ましくは3~7である。(D2)の1分子中の不飽和基数の平均値は、好ましくは0.8~2、さらに好ましくは0.9~1.2である。

また、(D2)の粘度は、好ましくは10000~50000 mPa·s/25、さらに好ましくは15000~35000 mPa·s/25である。粘度が上記範囲内であればポリマーの分散性がさらによく、(D2)を使用して得られるポリマーポリオールの粘度も低く取扱いが容易である。

#### 【0054】

これら原料を使用して反応性分散剤(D2)を製造する方法は特に限定されない。

好ましい方法としては、不飽和単官能活性水素化合物(e)と実質的に飽和のポリオール(d)との混合物にポリイソシアネート(f)を加えて、必要により触媒の存在下に反応させる方法と、(e)と(f)とを必要により触媒の存在下に反応させてイソシアネート基を有する不飽和化合物を製造し、これと(d)とを反応させる方法が挙げられる。後者の方法は、水酸基を持たない化合物などの副生物の発生の少ない含窒素結合含有不飽和ポリオールが得られる方法であるので、最も好ましい方法である。

また、(e)もしくは(d)に代えてその前駆体を用いて(f)と反応させた後、前駆体部分を変性して、(D2)を形成してもよい。〔例えば、イソシアネートとの反応後に不飽和モノカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体を反応させて不飽和基を導入する、イソシアネートとの反応後にアルキレンジハライド、ジカルボン酸などでジャンプさせて(D2)を形成する〕

#### 【0055】

上記反応時の触媒としては、例えば、通常用いられるウレタン化触媒が挙げられ、錫系触媒(ジブチルチンジラウレート、スターナスオクトエートなど)、その他の金属触媒(テトラブチルチタネートなど)、アミン系触媒(トリエチレンジアミンなど)などが用いられる。これらの中で好ましいのはテトラブチルチタネートである。

触媒の量は、反応混合物の質量に基づいて、好ましくは0.0001~5%、さらに好ましくは0.001~3%である。

#### 【0056】

これら3成分の反応比率は、反応に用いる合計量に基づく、(e)と(d)の活性水素含有基と(f)のイソシアネート基との当量比が、好ましくは(1.2~4):1、さらに好ましくは(1.5~3):1である。

また、(d)100質量部に対する反応に用いる(e)の量は、好ましくは2質量部未満、さらに好ましくは0.5~1.8質量部である。

10

20

30

40

50

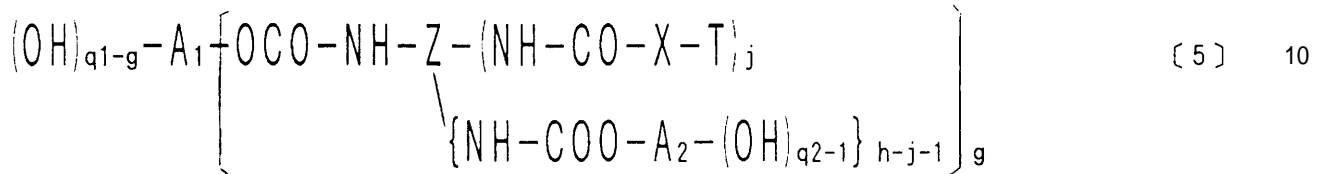
なお、(f)と反応する以上の大過剰の(d)を用いて、(D2)と(d)の混合物を形成し、未反応の(d)を分離せずにそのまま、ポリオール(A)の一部として用いる方法を採用することもできる。

## 【0057】

上記方法で得られる反応性分散剤(D2)は単独化合物である場合もあるが、多くの場合、下記一般式〔5〕で表される化合物のような種々の化合物の混合物である。

## 【0058】

## 【化1】



## 【0059】

[式中、Zはh個の(f)の残基(ただしhは2以上の整数); Tは(e)の残基(ただし、重合性不飽和基を有する。); A<sub>1</sub>はq<sub>1</sub>個のポリオール[(d)、または(d)と(f)からのOHプレポリマー]の残基、A<sub>2</sub>はq<sub>2</sub>個のポリオール[(d)、または(d)と(f)からのOHプレポリマー]の残基(ただしq<sub>1</sub>、q<sub>2</sub>は2以上の整数); Xは、単結合、O、S、または-N-; T'はHまたは炭素数1~12のアルキル基; gは1またはそれ以上の整数; jは1以上の整数である。ただしq<sub>1</sub>-g=0、h-j-1=0である。なお、OH基の合計は2以上である。]

## 【0060】

すなわち、1個の(d)と1個の(e)が1個の(f)を介して結合したもの、複数の(e)が各々1個の(f)を介して1個の(d)と結合したもの、複数の(f)を介して合計3個以上の(d)および(e)が結合したものなどを含有する。また、これら以外の副生物として、(d)同志が(f)を介して結合したもの(不飽和基を持たない含窒素結合含有ポリオール)、(e)同志が(f)を介して結合したもの(水酸基を持たない含窒素結合含有不飽和化合物)が形成されることがあり、未反応の(d)や(e)を含むこともある。

この混合物はそのまま分散剤として使用し得るが、不飽和基を持たない含窒素結合含有ポリオールや水酸基を持たない含窒素結合含有不飽和化合物の含量が少ないものが好ましく、さらに除去しうるこれらの不純物を除去した後に適用することもできる。

また、(D2)中の不飽和基は、ポリオールの分子鎖の末端または末端近傍に位置しているため、モノマーと共重合しやすい。

## 【0061】

(D2)は、下記式(4)によって求められる、1分子中の(f)のNCO基に由来する含窒素結合に対する不飽和基数の比の平均値: Kが0.1~0.4となるような割合で、(d)、(e)および(f)を反応させたものが好ましい。

$$K = [(\text{e})\text{のモル数} \times (\text{e})\text{の不飽和基数}] / [(\text{f})\text{のモル数} \times (\text{f})\text{のNCO基数}] \quad (4) \quad 40$$

Kの値は、さらに好ましくは0.1~0.3であり、とくに好ましくは0.2~0.3である。Kの値が上記範囲内であると、ポリマーポリオールの分散安定性がとくに良好となる。

## 【0062】

ポリマーポリオール組成物作成時のポリオール(A)と反応性分散剤(D2)の構成比は、好ましくは、(A)100部に対して(D2)を0.5~50部使用する。下限は、さらに好ましくは0.8部、とくに好ましくは1部であり、上限は、さらに好ましくは15部、とくに好ましくは10部である。(D2)が50部以下であるとポリマーポリオールの粘度が上昇せず、0.5部以上であると分散性が良好である。

また、(b)の質量に基づく(D2)の使用量は、好ましくは25%以下、さらに好ま

しくは20%以下、とくに好ましくは0.1~15%である。

【0063】

反応性分散剤(D2)は、それを用いて得られるポリマーポリオール分散安定性が極めて良好となる。とくにエチレン性不飽和化合物(b)として、(b1)を用いる高濃度(例えば重合体含量40~75%)ポリマーポリオールの製造に好適に用いられ、より低粘度のポリマーポリオールを得ることができる。

【0064】

次に、(b)の重合に用いる重合開始剤としては、遊離基を生成して重合を開始させるものが使用でき、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)、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-アルボニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4,4-トリメチルペンタン)、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネイト)、2,2'-アゾビス[2-(ヒドロキシメチル)プロピオニトリル]及び1,1'-アゾビス(1-アセトキシ-1-フェニルエタン)等のアゾ化合物;ジベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド及び過コハク酸等の有機過酸化物;過硫酸塩及び過ホウ酸塩等の無機過酸化物等が挙げられる。なお、これらは2種以上を併用することができる。

【0065】

重合開始剤の使用量は、(b)の質量に基づいて、通常0.05~20%、好ましくは0.1~15%、とくに好ましくは0.2~10%である。重合開始剤の使用量が0.05~20%の範囲であると、ポリマーポリオール中の(B)の数平均分子量および重量平均分子量が好ましい範囲となりやすく、ポリウレタンフォームの製造に用いた際のフォームの難燃性が高い。

【0066】

(b)の重合に用いる希釈剤(C)としては、(D1)の重合反応に用いる溶媒として例示のものが挙げられ、好ましいものはトルエンおよびキシレンである。溶媒の使用量は(b)の質量に基づいて、好ましくは10%以下、さらに好ましくは1~8%である。

【0067】

また、連鎖移動剤としては、例えば、ドデシルメルカプタンおよびメルカプトエタノール等のアルキルメルカプタン類;前述のもの等が挙げられる。

連鎖移動剤の使用量は、(b)の使用量に基づいて、好ましくは2%以下、さらに好ましくは0.1%以下である。

【0068】

また希釈剤(C)を、必要により本発明のポリマーポリオール組成物(I)に添加して、ポリマーポリオールをさらに低粘度とすることもできる。ポリマーポリオール(I)中に含有させる(C)としては、不飽和脂肪族炭化水素系溶剤;芳香族炭化水素系溶剤;および低粘度(100mPa·s/25以下)の難燃剤、例えばトリス(クロロエチル)ホスフェート、トリス(クロロプロピル)ホスフェート;などを挙げることができる。

(I)中の(C)の含有量は、好ましくは2%以下、さらに好ましくは1%以下である。

【0069】

本発明のポリマーポリオール組成物は、ポリオール成分の少なくとも一部として用いて、前記ポリイソシアネート(f)と、発泡剤(水、HFC等)の存在下、通常の方法で反応させてポリウレタンフォームを得るのに用いられる。

得られたフォームは、とくに軟質モールドフォームおよびスラブフォームの製造に有用である。またRIM(反応射出成形)法による成形にも適用できる。

【実施例】

【0070】

以下に本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるも

10

20

30

40

50

のではない。なお、以下において部、%および比は、それぞれ質量部、質量%および質量比を示す。

【0071】

下記実施例に用いた原料の組成、記号等は次の通りである。

(1) ポリオール

ポリオール a - 1 : グリセリンに PO を付加させた水酸基価 34 のポリオール。

ポリオール a - 2 : グリセリンに PO を付加させた水酸基価 56 のポリオール。

ポリオール a - 3 : グリセリンに PO を付加し、次いで EO を付加させた EO 含量 14 %、水酸基価 34 のポリオール。

ポリオール a - 4 : ペンタエリスリトールに PO を (104 モル) 付加し次いで EO を (19) モル付加させて得られた、EO 含量 12 %、水酸基価 32 のポリオール。 10

(2) エチレン性不飽和化合物 (b)

b1 - 1 : アリルアルコールに PO を付加させた水酸基価 301 のポリオール (数平均分子量 186、SP 値 10.2)。

b2 - 1 : スチレン

b3 - 1 : アクリロニトリル

(3) 重合開始剤

AVN : 2, 2' - アゾビス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル)

【0072】

<製造例 1 ~ 3> 分散剤 (D1) の製造

表 1 に記載の組成により、温度調節器、バキューム攪拌翼、滴下ポンプ、減圧装置、ジムロート、窒素流入および流出口を備えた 1 L 容の四口フラスコにポリオール (a) の 25 % を入れ、攪拌下 140 に加熱し、次いで、滴下ポンプにより原料液 (残りの原料配合液) を 4 時間かけて連続的に滴下して分散剤 D1 - 1 ~ D1 - 3 を合成した。 20

【0073】

【表 1】

	製造例		
	1	2	3
<分散剤>	D1-1	D1-2	D1-3
b2	30	30	30
b3	70	70	70
AVN	12	12	12
ポリオール a-1	900	-	-
ポリオール a-2	-	900	-
ポリオール a-3	-	-	900
重量平均分子量	9000	9000	9000

30

40

【0074】

<製造例 4> 分散剤 (D2 - 1) の製造

温度調節器、攪拌翼、滴下ロートを備えた 500 mL 容量の四口フラスコに、トルエンジイソシアネート [コロネート T - 80 ; 日本ポリウレタン (株) 社製] を 28 部 (0.16 モル)、テトラブチルチタネートを 0.01 部入れ、30 に冷却し、続いて 2 - ヒ 50



ドロキシエチルメタクリレート 9 部 ( 0 . 0 7 モル ) を 2 時間 で 滴下 した。その間 反応 温度 を 4 0 ~ 5 0 に 保った。その 反応 液 を 温度 調節 器、攪拌 翼、滴下 口 を 備えた 1 L 容量 の 四つ 口 フラスコ に あらかじめ 入れ しておいた ポリオール ( a - 4 ) 9 6 3 部 ( 0 . 1 4 モル ) 中 に 入れ、 反応 温度 8 0 ~ 9 0 で 4 時間 攪拌 した。赤外 吸収 スペクトル に おいて 未 反応 の イソシアネート 基 が 存在 しない こと を 確認 して、分散 剤 ( D 2 - 1 ) を 得た。( D 2 - 1 ) の 水酸 基 価 は 2 0、粘度 は 2 0 0 0 0 m P a · s / 2 5、不飽和 基数 / 含窒素 結合 の 数 の 比 は 0 . 2 2 で あった。

## 【 0 0 7 5 】

( 4 ) 分散 剤 ( D )

分散 剤 ( D 1 - 1 ~ D 1 - 3 ) : 製造 例 1 ~ 3 で 作成 の もの

10

分散 剤 ( D 2 - 1 ) : 製造 例 4 で 作成 の もの

( 5 ) 有機 ポリイソシアネート

C E - 7 2 9 [ T D I / ポリメリック M D I = 8 0 / 2 0 ( % ) ; 日本 ポリウレタン ( 株 ) 社 製 ]

( 6 ) 触媒

触媒 A : 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 % 溶液 ; 東ソー ( 株 ) 社 製 ]

触媒 B : T O Y O C A T E T [ ビス - 2 - ジメチルアミノエチルエーテル / ジプロピレングリコール = 3 3 / 6 7 ( % ) 溶液 ; 東ソー ( 株 ) 社 製 ]

( 7 ) 整泡 剤

20

S Z - 1 3 1 1 : ポリエーテルシロキサン重合体 [ 日本ユニカー ( 株 ) 社 製 ]

L - 5 3 0 9 : ポリエーテルシロキサン重合体 [ 日本ユニカー ( 株 ) 社 製 ]

## 【 0 0 7 6 】

また、平均分子量、粘度、重合体粒子径は以下のように測定した。

&lt; 平均分子量 &gt;

機種 : H L C - 8 1 2 0 G P C ( 東ソー株式会社製液体クロマトグラフィー )

カラム : T S K G E L S u p e r H 4 0 0 0 + T S K G E L S u p e r H 3 0 0 0 + T S K g e l S u p e r H 2 0 0 0 ( いずれも東ソー株式会社製 )

カラム温度 : 4 0

検出器 : R I ( R e f r a c t i v e I n d e x )

30

溶媒 : テトラヒドロフラン

流速 : 0 . 6 m l / 分

試料濃度 : 0 . 2 5 %

注入量 : 1 0 μ l

基準物質 : 標準ポリスチレン ( 東ソー株式会社製 ; T S K S T A N D A R D P O L Y S T Y R E N E )

検出装置 : 屈折率検出器

## 【 0 0 7 7 】

&lt; 粘度 &gt;

機種 : B L 型粘度計 ( T O K I M E C 社 製 )

40

測定温度 : 2 5    ローター No : No 3 または No 4

## 【 0 0 7 8 】

&lt; 重合体粒子径 &gt;

ポリマーポリオール を、レーザー光の透過率が 7 0 ~ 9 0 % となるように、それに用いたポリオール A で希釈し、下記の粒度分布測定装置にて測定した。体積基準粒度分布の累積分布 5 0 % に相当する粒子径を重合体粒子径 ( μ m ) とした。

装置 : 堀場製作所製 L A - 7 5 0

測定原理 : M i e 散乱理論

測定範囲 : 0 . 0 4 μ m ~ 2 6 2 μ m

溶液注入量 : H e - N e レーザー

50

測定時間 : 20 秒

【0079】

<実施例 1 ~ 4 および比較例 1, 2 >

温度調節器、攪拌翼、原料供給ポンプを備えた 3 L 容の半回分式重合槽にポリオール ( a ) を入れ、攪拌下 125 に加熱し、次いで、原料供給ポンプにより表 2 記載の組成の原料液を連続的に注入してポリマーポリオール組成物 F 1 ~ F 4 と R 1、R 2 を合成した。未反応単量体は攪拌下 125 で減圧度 20 ~ 30 mmHg にて 3 時間ストリッピングした。

【0080】

【表 2】

	実施例				比較例		
	1	2	3	4	1	2	3
<ポリマーポリオール>	F-1	F-2	F-3	F-4	R-1	R-2	R-3
ポリオール a-1 (部)	461			491	496	526	490
ポリオール a-2 (部)		461					
ポリオール a-3 (部)			461				
b1-1 (部)	35	35	35	35	0	0	0
b2-1 (部)	120	120	120	120	120	120	120
b3-1 (部)	280	280	280	280	280	280	280
AVN (部)	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	10
分散剤	D1-1	D1-2	D1-3	D2-1	D1-1	D2-1	D1-1
(部)	100	100	100	70	100	70	100
分散粒子濃度 (%)	40	40	40	38	40	38	40
数平均分子量	6000	7000	6500	7800	8800	9000	4500
重量平均分子量	50000	53000	50000	55000	75000	80000	30000
粘度 (mPa·s)	4000	4000	4000	4500	4600	5100	21000
平均粒子径 (μm)	0.3	0.5	0.4	0.8	0.7	1.1	2.5

【0081】

表 2 記載の合成法による、本発明のポリマーポリオール組成物 ( F - 1 ~ F - 4 ) および比較ポリマーポリオール組成物 ( R - 1、R - 2 ) を使用し、表 3 に記載の発泡処方により、各原料を  $25 \pm 2$  で攪拌混合し、金型温度は  $60 \pm 5$ 、金型サイズ:  $40 \times 40 \times 10$  (H) cm、キュア時間は 6 分にてポリウレタン樹脂を製造した。これらのフォーム物性および難燃性 ( 燃焼速度 ) 試験結果を表 3 に示す。

【0082】

10

20

30

40

【表 3】

	実 施 例				比 較 例		
	1	2	3	4	1	2	3
<ポリマーポリオール>	F-1	F-2	F-3	F-4	R-1	R-2	R-3
<配合処方>							
ポリマーポリオール(部)	40	40	40	40	40	40	40
ポリオール a-3 (部)	60	60	60	60	60	60	60
水 (部)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
触媒A (部)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
触媒B (部)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
SZ-1311 (部)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
L-5309 (部)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
CE-729 (インデックス)	100	100	100	100	100	100	100
<フォーム物性>							
密度 (kg/m <sup>3</sup> )	40	40	40	40	40	40	40
25%ILD	16.7	15.8	16.3	16.5	16.5	16.3	13.2
燃焼速度 (cm/min)	SE	SE	SE	SE	10.1	10.7	13.5

10

20

30

## 【0083】

表3において、燃焼速度：SEとは、自己消化性である（試験片に点火した炎が伝播せずに消える）ことを示す。

表3におけるフォーム物性の評価方法は下記の通りである。

密度 (kg/m<sup>3</sup>) : JIS K6301

25%ILD (kg/314cm<sup>2</sup>) : JIS K6382

燃焼速度 (cm/min) : 米国自動車安全基準 (MVSS-302) に準拠

40

## 【産業上の利用可能性】

## 【0084】

本発明のポリマーポリオール組成物は、従来のポリマーポリオールに比べてポリマー含量が高くても低粘度であり、それを用いて得られるポリウレタンは、十分な難燃性を有することから、本発明のポリマーポリオール組成物を使用した難燃化ポリウレタンフォームは、自動車の内装部品や、家具などの室内調度等の用途に有用性である。また、シーラントや合成皮革の材料としても用いられる。

---

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J034 DQ05 DQ15 DQ18 HA01 HA07 HA08 HB05 HB07 HB08 HC08  
HC12 HC13 HC22 HC35 HC37 HC61 HC64 HC65 HC66 HC71  
KC17 KD02 KD12 KE02 QA02 QA03 QA05 QB01 QB15 QB17  
QB19 QC01 QD02 QD03