

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4932721号
(P4932721)

(45) 発行日 平成24年5月16日(2012.5.16)

(24) 登録日 平成24年2月24日(2012.2.24)

(51) Int.Cl. F I
CO8G 18/42 (2006.01) CO8G 18/42 F
 CO8G 101/00 (2006.01) CO8G 101:00

請求項の数 7 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2007-530987 (P2007-530987)	(73) 特許権者	000005887 三井化学株式会社 東京都港区東新橋一丁目5番2号
(86) (22) 出願日	平成18年8月11日(2006.8.11)	(74) 代理人	110001070 特許業務法人SSINPAT
(86) 国際出願番号	PCT/JP2006/315967	(74) 代理人	100103218 弁理士 牧村 浩次
(87) 国際公開番号	W02007/020904	(74) 代理人	100107043 弁理士 高畑 ちより
(87) 国際公開日	平成19年2月22日(2007.2.22)	(72) 発明者	野澤 克久 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学ポリウレタン株式会社内
審査請求日	平成20年1月7日(2008.1.7)	(72) 発明者	佐々木 正弘 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学ポリウレタン株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2005-234527 (P2005-234527)		最終頁に続く
(32) 優先日	平成17年8月12日(2005.8.12)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

(54) 【発明の名称】 ポリウレタンフォーム用組成物、該組成物から得られるポリウレタンフォームおよびその用途

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリオールおよび/または不飽和結合を有する化合物を重合させてなるポリマー微粒子がポリオール中に分散したポリマー分散ポリオール(ポリマーポリオール)、水、触媒、整泡剤、およびポリイソシアネートを少なくとも含有するポリウレタンフォーム用組成物であり、

前記ポリオールが、少なくとも、

(A) 植物から得られた原料を用いて製造される植物由来ポリオール、および

(B1) 総不飽和度が 0.050 meq/g 以下であり、水酸基価が $10 \sim 40 \text{ mg KOH/g}$ である ポリエーテルポリオール を含有し、

該植物由来ポリオール(A)が、1分子当たり2~6個の水酸基を有する多価アルコール1モルに、ひまし油から得られるリシノレイン酸を主成分として含有するひまし油脂肪酸および/または該ひまし油脂肪酸中の炭素-炭素2重結合を飽和させてなる12-ヒドロキシステアリン酸を主成分として含有する水添ひまし油脂肪酸を含むヒドロキシカルボン酸が6~30モル縮合した構造を少なくとも有する植物由来ポリエステルポリオール(A5)、該植物由来ポリエステルポリオール(A5)にさらにプロピレンオキシドおよび/またはエチレンオキシドを付加したポリオール(A6)、該植物由来ポリエステルポリオール(A5)にさらにラク톤を付加したポリオール(A7)、および該植物由来ポリエステルポリオール(A5)にさらに一級ヒドロキシ基を有するヒドロキシカルボン酸を付加したポリオール(A8)からなる群から選ばれた1種以上の植物由来ポリオールであ

り、

該植物由来ポリオール（A）およびこのポリオール（A）から得られるポリマーポリオールの合計量が、ポリオール全成分100質量%に対して、15～95質量%であり、

該ポリエーテルポリオール（B1）およびこのポリエーテルポリオール（B1）から得られるポリマーポリオール（PB）の合計量が、ポリオール全成分100質量%に対して、5～85質量%である

ことを特徴とするポリウレタンフォーム用組成物。

【請求項2】

前記ポリエーテルポリオール（B1）が、官能基数が2～8の活性水素化合物にエチレンオキシドを含むアルキレンオキシドを重合させて得られ、水酸基価が10～40mg KOH/gであり、前記アルキレンオキシドから導かれる全構成単位100質量%に対して前記エチレンオキシドから導かれる構成単位の割合が5～30質量%であることを特徴とする請求項1に記載のポリウレタンフォーム用組成物。

10

【請求項3】

請求項1または2に記載のポリウレタンフォーム用組成物を発泡してなるポリウレタンフォーム。

【請求項4】

請求項1または2に記載のポリウレタンフォーム用組成物を発泡させることを特徴とするポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項5】

請求項3に記載のポリウレタンフォームからなる車両用シートパッド。

20

【請求項6】

シートクッション用である請求項5に記載の車両用シートパッド。

【請求項7】

シートバック用である請求項5に記載の車両用シートパッド。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、植物由来のポリオールを含有するポリウレタンフォーム用組成物、該組成物から得られるポリウレタンフォームおよびその用途に関する。さらに詳しくは、車両用シートクッション等のクッション材として、適度な硬度および反発弾性、ならびに優れた耐久性をバランス良く達成するポリウレタンフォームを提供できる植物由来のポリウレタンフォーム用組成物、該組成物に好適な植物由来のポリオール、該組成物から得られる植物由来のポリウレタンフォームおよびその用途に関する。

30

【背景技術】

【0002】

近年の環境負荷低減の観点から、石油資源を原料とする石油由来樹脂に替えて、植物資源から得られる植物由来樹脂が求められている。すなわち、植物由来樹脂は、空気中のCO₂を取込みながら光合成により生長する植物から得られた原料からなり、使用後の燃焼処理によりCO₂が大気中に排出されても結果的に大気中のCO₂量は増加しない、いわゆるカーボンニュートラルに対応するため、環境負荷低減に寄与する材料として注目されている。

40

【0003】

一方、樹脂部品のひとつである軟質ポリウレタンフォームは、優れたクッション性により、自動車等の車両用シートクッション等に幅広く使用されている。このシートクッションは、座り心地の良いクッション感、すなわち硬すぎず、柔らかすぎない適度な硬度と反発弾性が求められ、なおかつ長期間の使用においてもそのシートクッションの弾性、硬度、厚みの変化が小さいなどの優れた耐久性が求められる。

【0004】

ポリウレタンフォームの原料として使用されるポリオール成分としては、これまで石油

50

由来のポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールが代表的なものとして知られており、さらに、植物由来のひまし油やひまし油誘導体であるひまし油系ポリオールを用いることも知られている。たとえば、特許文献1には、芳香族ジイソシアネートとひまし油とを反応させてプレポリマーを形成し、このプレポリマーと水とを反応させてポリウレタンフォームを形成すること、特許文献2には、水添ひまし油等のひまし油誘導体を添加剤として用いてポリウレタンフォームを製造する方法が開示されている。一方、特許文献3には、ひまし油脂肪酸の主成分であるリシノレイン酸と一価または多価アルコールとから製造される平均分子量が900～4500のエステル基含有縮合生成物を微細多孔質であり得る軟質ポリウレタン成形体を製造する際の内部離型剤として用いること、特許文献4には、ひまし油脂肪酸等のOH基を有するカルボン酸同士が縮合した2量体以上のオキシカルボン酸オリゴマー単位(a)を少なくとも一部含むカルボン酸単位(A)と、多価アルコール単位(B)とで構成されたポリエステルポリオールをウレタン系塗料組成物の成分として用いることが開示されている。

10

【0005】

しかしながら、特許文献1に記載のポリウレタンフォームは硬質ポリウレタンフォームであり、適度な硬度および反発弾性を有するポリウレタンフォーム、特に車両のシートクッション等のクッション材として好適な物性を有する軟質ポリウレタンフォームは得られない。また、特許文献2に記載の方法では、ひまし油系ポリオールは添加剤として用いられており、その添加量はポリヒドロキシ化合物に対して0.1～15重量%である。特に、実施例においては、ひまし油系ポリオールはポリオール成分全体の僅か5%であり、その効果もキュア性、低圧縮永久歪について示しているに過ぎず、樹脂骨格がひまし油系ポリオールから構成されるポリウレタンフォームが、適度な硬度、反発弾性および耐久性をバランス良く発現するという効果は示されていない。さらに、特許文献3、4では、特許文献1、2で用いられているひまし油系ポリオールに比較して、分子量の高いものを使用しているが、特許文献3では、これを内部離型剤として用いているに過ぎず、また、特許文献4では、塗料組成物を開示しているに過ぎない。これらの特許文献に記載の方法では、上記のような市場の要求する物性を有する植物由来のポリウレタンフォームを得ることはできず、また、ポリオール成分として植物由来ポリオールを用い、適度な硬度および反発弾性、ならびに優れた耐久性をバランス良く達成する植物由来ポリウレタンフォームは知られていなかった。

20

30

【特許文献1】米国特許第2787601号明細書

【特許文献2】特開平5-59144号公報

【特許文献3】特開昭61-91216号公報

【特許文献4】特開平11-166155号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、環境負荷低減に寄与し、かつ、車両用シートクッション等のクッション材として適度な硬度および反発弾性、ならびに優れた耐久性をバランス良く達成するポリウレタンフォームを得るための植物由来の組成物、およびこのような物性を有する植物由来のポリウレタンフォームを提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、植物由来ポリオールと低モノオールポリオールとを組み合わせることでポリウレタンフォームを製造することにより、環境負荷低減に寄与し、かつ、適度な硬度および反発弾性、ならびに優れた耐久性をバランス良く達成する植物由来のポリウレタンフォームが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

すなわち、本発明に係るポリウレタンフォーム用組成物は、ポリオールおよび/または

50

不飽和結合を有する化合物を重合させてなるポリマー微粒子がポリオール中に分散したポリマー分散ポリオール、水、触媒、整泡剤、およびポリイソシアネートを少なくとも含有するポリウレタンフォーム用組成物であり、前記ポリオールが、少なくとも、(A)植物から得られた原料を用いて製造される植物由来ポリオール、および(B)総不飽和度が 0.050 meq/g 以下である低モノオールポリオールを含有することを特徴とする。

【0009】

前記植物由来ポリオール(A)は、ひまし油および/またはその誘導体、あるいは大豆油誘導体であることが好ましい。

前記植物由来ポリオール(A)は、1分子当り2~6個の水酸基を有する多価アルコール1モルに、植物油から得られる炭素数15以上のヒドロキシカルボン酸が3~30モル縮合した構造を少なくとも有する植物由来ポリエステルポリオール(A1)、該植物由来ポリエステルポリオール(A1)にさらにプロピレンオキシドおよび/またはエチレンオキシドを付加したポリオール(A2)、該植物由来ポリエステルポリオール(A1)にさらにラク톤を付加したポリオール(A3)、および該植物由来ポリエステルポリオール(A1)にさらに一級ヒドロキシル基を有するヒドロキシカルボン酸を付加したポリオール(A4)からなる群から選ばれた1種以上の植物由来ポリオールであることが好ましく、上記植物由来ポリエステルポリオール(A1)であることがより好ましい。

10

【0010】

また、前記植物由来ポリオール(A)は、1分子当り2~6個の水酸基を有する多価アルコール1モルに、ひまし油から得られるリシノレイン酸を主成分として含有するひまし油脂肪酸および/または該ひまし油脂肪酸中の炭素-炭素2重結合を飽和させてなる12-ヒドロキシステアリン酸を主成分として含有する水添ひまし油脂肪酸を含むヒドロキシカルボン酸が3~30モル縮合した構造を少なくとも有する植物由来ポリエステルポリオール(A5)、該植物由来ポリエステルポリオール(A5)にさらにプロピレンオキシドおよび/またはエチレンオキシドを付加したポリオール(A6)、該植物由来ポリエステルポリオール(A5)にさらにラク톤を付加したポリオール(A7)、および該植物由来ポリエステルポリオール(A5)にさらに一級ヒドロキシル基を有するヒドロキシカルボン酸を付加したポリオール(A8)からなる群から選ばれた1種以上の植物由来ポリオールであることが好ましく、上記植物由来ポリエステルポリオール(A5)であることがより好ましい。

20

30

【0011】

前記低モノオールポリオール(B)は、官能基数が2~8の活性水素化合物にエチレンオキシドを含むアルキレンオキシドを重合させて得られ、水酸基価が $10\sim 40\text{ mg KOH/g}$ であり、前記アルキレンオキシドから導かれる全構成単位100質量%に対して前記エチレンオキシドから導かれる構成単位の割合が5~30質量%であるポリエーテルポリオールであることが好ましい。

【0012】

本発明に係るポリオールは、(A)植物から得られた原料を用いて製造される植物由来ポリオール、および(B)総不飽和度が 0.050 meq/g 以下である低モノオールポリオールを少なくとも含有することを特徴とする。

40

【0013】

本発明に係るポリウレタンフォームは、上記ポリウレタンフォーム用組成物を発泡してなることを特徴とする。また、本発明に係るポリウレタンフォームの製造方法は、上記ポリウレタンフォーム用組成物を発泡させることを特徴とする。

【0014】

本発明に係る車両用シートパッドは、上記ポリウレタンフォームからなることを特徴とし、シートクッション用またはシートバック用であることが好ましい。

【発明の効果】

【0015】

50

本発明によれば、適度な硬度および反発弾性、ならびに優れた耐久性をバランス良く達成するポリウレタンフォームを得ることができる植物由来の組成物、およびこのような物性を有する植物由来のポリウレタンフォームを提供することができる。

【0016】

また、本発明に係る組成物およびポリウレタンフォームは植物由来という特徴により、昨今の地球環境保全に向けた社会的動向に対応して環境負荷低減に寄与できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

〔ポリウレタンフォーム用組成物〕

本発明に係るポリウレタンフォーム用組成物は、ポリオールおよび/またはポリオールから得られるポリマー分散ポリオール、水、触媒、整泡剤、ポリイソシアネート、および必要に応じてその他の助剤を含有する。上記ポリオールは、植物由来ポリオール(A)および低モノオールポリオール(B)(以下、これらをまとめて「特定ポリオール」という)を含有し、必要に応じてその他のポリオールを含有してもよい。

10

【0018】

<特定ポリオール>

(A)植物由来ポリオール

本発明に用いられる植物由来ポリオール(A)は、植物から得られた原料を用いて製造されるポリオールであり、たとえば、ひまし油およびその誘導体が挙げられる。また、大豆油誘導体も挙げられる。これらの植物由来ポリオールは1種単独でまたは2種以上を組み合わせて用いてもよい。

20

【0019】

ひまし油およびその誘導体の具体例としては、ひまし油、水添ひまし油、ひまし油脂肪酸縮合物からなるポリエステルポリオール、水添ひまし油脂肪酸縮合物からなるポリエステルポリオール、およびそれらの混合物等が挙げられる。

【0020】

大豆油誘導体の具体例としては、ヒドロキシル化大豆油、ヒドロキシル化大豆油脂肪酸縮合物からなるポリエステルポリオール等が挙げられる。

また、好ましい植物由来ポリオール(A)として、下記の植物由来ポリエステルポリオール(A1)~(A8)が挙げられる。

30

【0021】

(植物由来ポリエステルポリオール(A1))

1分子当たり2~6個の水酸基を有する多価アルコール1モルに、ひまし油、大豆油等の植物油から得られる炭素数15以上のヒドロキシカルボン酸が好ましくは3~30モル、より好ましくは6~28モル縮合した構造を少なくとも有するポリエステルポリオール。

【0022】

(植物由来ポリエステルポリオール(A2))

上記植物由来ポリエステルポリオール(A1)にさらにプロピレンオキシドおよび/またはエチレンオキシドを付加したポリオール。

40

【0023】

(植物由来ポリエステルポリオール(A3))

上記植物由来ポリエステルポリオール(A1)にさらにラク톤を付加したポリオール。

【0024】

(植物由来ポリエステルポリオール(A4))

上記植物由来ポリエステルポリオール(A1)にさらに一級ヒドロキシル基を有するヒドロキシカルボン酸を付加したポリオール。

【0025】

(植物由来ポリエステルポリオール(A5))

1分子当たり2~6個の水酸基を有する多価アルコール1モルに、ひまし油から得られる

50

リシノレイン酸を主成分として含有するひまし油脂肪酸および/または該ひまし油脂肪酸中の炭素 - 炭素 2 重結合を飽和させてなる 1 2 - ヒドロキシステアリン酸を主成分として含有する水添ひまし油脂肪酸を含むヒドロキシカルボン酸が好ましくは 3 ~ 3 0 モル、より好ましくは 6 ~ 2 8 モル縮合した構造を少なくとも有するポリエステルポリオール。

【 0 0 2 6 】

(植物由来ポリエステルポリオール (A 6))

上記植物由来ポリエステルポリオール (A 5) にさらにプロピレンオキシドおよび/またはエチレンオキシドを付加したポリオール。

【 0 0 2 7 】

(植物由来ポリエステルポリオール (A 7))

上記植物由来ポリエステルポリオール (A 5) にさらにラク톤を付加したポリオール。

【 0 0 2 8 】

(植物由来ポリエステルポリオール (A 8))

上記植物由来ポリエステルポリオール (A 5) にさらに一級ヒドロキシル基を有するヒドロキシカルボン酸を付加したポリオール。

【 0 0 2 9 】

これらの植物由来ポリエステルポリオールは、1 種単独でまたは 2 種以上を組み合わせる用いてもよい。また、これらの植物由来ポリエステルポリオールのうち、植物由来ポリエステルポリオール (A 1) および (A 5) がより好ましく、植物由来ポリエステルポリオール (A 5) が特に好ましい。

【 0 0 3 0 】

多価アルコールに対する炭素数 1 5 以上のヒドロキシカルボン酸の縮合割合が上記範囲の植物由来ポリエステルポリオールを用いることによって、クッション材として適度な反発弾性、伸び率および硬度を有するポリウレタンフォームを形成することができる。なお、「多価アルコール 1 モルに上記ヒドロキシカルボン酸がたとえば 3 ~ 3 0 モル縮合した構造を有するポリオール」とは、多価アルコール (2 種以上の多価アルコールの混合物の場合にはそれらの合計) 1 モル当り 3 ~ 3 0 モルの上記ヒドロキシカルボン酸を縮合させて得られるポリオールも包含する。

【 0 0 3 1 】

また、ひまし油等のヒドロキシル基を有する油脂に炭素数 1 5 以上のヒドロキシカルボン酸を縮合させて、多価アルコール 1 モル当り 3 ~ 3 0 モルの上記ヒドロキシカルボン酸が縮合した構造を有するポリオールも用いることができる。

【 0 0 3 2 】

上記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、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3 - プロパンジオール、1, 3 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 4 - シクロヘキサジオール等の炭素数 2 ~ 1 0 の 2 価アルコール；トリメチロールプロパン、グリセリン等の炭素数 2 ~ 1 0 の 3 価アルコール；ジグリセリン、ペンタエリスリトール等の 4 価アルコール；ジペンタエリスリトール等の 6 価アルコール；グルコース、ソルビトール、デキストロース、フラクトース、シュクロース等の糖類およびその誘導体；ビスフェノール A 等の 2 個以上の水酸基を有するフェノール類が挙げられる。また、上記多価アルコールにエチレンオキシド、プロピレンオキシド等を付加した多価アルコールのアルキレンオキシド付加物も使用することができる。これらの多価アルコールは 1 種単独でまたは 2 種以上を混合して使用することができる。

【 0 0 3 3 】

上記炭素数 1 5 以上のヒドロキシカルボン酸としては、植物から得られるヒドロキシル基を有する飽和もしくは不飽和脂肪酸またはこの不飽和脂肪酸の水素添加物が好ましく使用でき、中でも炭素数 1 5 ~ 2 0 の脂肪酸が好ましい。これらのうち、ひまし油、Dimorphotheca 油、Lesquerella 油、Lesquerella den

10

20

30

40

50

s i p i l a 種子油等の天然油脂から取り出されるヒドロキシル基を有する飽和もしくは不飽和脂肪酸およびこの不飽和脂肪酸の水素添加物がより好ましく、リシノレイン酸、1,2-ヒドロキシステアリン酸を主成分として含有する脂肪酸が特に好ましい。また、大豆油、オリーブ油、コメヌカ油、パーム油等から取り出される、オレイン酸、リノール酸等のヒドロキシル基を有さない不飽和脂肪酸をヒドロキシル化した脂肪酸および大豆油をヒドロキシル化した後に取り出されるヒドロキシル化大豆油脂肪酸等のヒドロキシル化植物油脂肪酸を使用することもできる。

【0034】

これらのヒドロキシカルボン酸を上記多価アルコールと縮合させる場合、ヒドロキシカルボン酸を縮合させた後、得られた重縮合物を多価アルコールと縮合させてもよいし、あるいは多価アルコールとヒドロキシカルボン酸とを縮合させた後、さらにヒドロキシカルボン酸を縮合させてもよい。これらのうち、前者の方法が好ましく用いられる。

10

【0035】

上記ラクトンとしては、 ϵ -プロピオラクトン等の ϵ -ラクトン、 γ -ブチロラクトン等の γ -ラクトン、 δ -バレロラクトン等の δ -ラクトン、 ϵ -カプロラクトン等の ϵ -ラクトン等が挙げられ、 ϵ -プロピオラクトンおよび ϵ -カプロラクトンが好ましい。

【0036】

上記一級ヒドロキシル基を有するヒドロキシカルボン酸としては、3-ヒドロキシプロピオン酸等の上記ラクトンの開環体等が挙げられる。

上記植物由来ポリオール(A)は、上述した原料以外にも植物から得られる原料を広く使用することができる。たとえば、主にデンプンから得られるグルコースおよびその誘導体である乳酸、3-ヒドロキシプロピオン酸、コハク酸、1,4-ブタンジオールおよびそれらの混合物または誘導体等が挙げられる。また、木材から得られるセルロース、ヘミセルロース、リグニンおよびその誘導体、またはひまし油脂肪酸の誘導体であるセバシン酸およびその誘導体等も挙げられる。

20

【0037】

本発明において、上記植物由来ポリオール(A)の酸価は、0.1~10mg KOH/gが好ましく、0.3~8mg KOH/gがより好ましく、0.5~5mg KOH/gが特に好ましい。また、水酸基価は、20~160mg KOH/gが好ましく、30~100mg KOH/gがより好ましく、40~80mg KOH/gが特に好ましい。

30

【0038】

(B)低モノオールポリオール

本発明に用いられる低モノオールポリオール(B)は、ポリウレタンフォームの製造用に一般に使用されるポリオールであり、かつ、総不飽和度が0.050meq/g以下、好ましくは0.040meq/g以下、より好ましくは0.030meq/g以下であれば特に制限されない。なお、総不飽和度の下限値は特に限定されないが、たとえば0.001meq/gである。また、前記低モノオールポリオール(B)の変性体も用いることができる。これらの低モノオールポリオール(B)は1種単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0039】

好ましい低モノオールポリオール(B)としては、総不飽和度が上記範囲のポリエーテルポリオール(以下、「ポリエーテルポリオール(B1)」ともいう)およびこの変性体等が挙げられる。これらの低モノオールポリオールは1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

40

【0040】

(ポリエーテルポリオール(B1))

上記ポリエーテルポリオール(B1)としては、開始剤である活性水素化合物にアルキレンオキシドを、通常、触媒存在下で開環重合させることにより得られ、かつ総不飽和度が上記範囲のオリゴマーまたは重合物が挙げられる。

【0041】

50

一般に、ポリエーテルポリオール製造に際し、触媒存在下で開始剤にアルキレンオキシドを開環重合させると、ポリエーテルポリオールの分子量の増加と共に分子片末端に不飽和基を有するモノオールが副生することが知られている。このモノオールの含有量は、通常、ポリエーテルポリオールの総不飽和度で表記され、この値が小さいほどモノオール含有量が低いことを示す。

【0042】

ポリエーテルポリオール中のモノオールは、主成分であるポリエーテルポリオールと比較して低分子量であるため、ポリエーテルポリオールの分子量分布を大幅に広げ、平均官能基数を低下させる。このようなモノオール含有量の高いポリエーテルポリオールをポリウレタンフォームの製造に使用すると、得られるウレタンフォームは、ヒステリシスロスの増大、硬度の低下、伸長性の低下、耐久性の低下、キュア性の低下等、ポリウレタンフォームの諸物性の低下を招く原因となる。ここで言う耐久性とは、具体的には、クッションとしての長期使用時における厚み低下度合いの指標となる湿熱圧縮永久歪み等を指す。

10

【0043】

また、ポリエーテルポリオール中のモノオール含有量が増大すると、このポリエーテルポリオールから得られるポリウレタンフォーム中の格子欠陥が増大して架橋密度が低下し、結果としてジメチルホルムアミド等の極性有機溶媒中でのポリウレタンフォームの膨潤度が増大する傾向にある。一般に、膨潤度と架橋密度との関係については、P. J. Flory著「Principle of Polymer Chemistry」Cornell University Press (1953)中のFlory-Rehnerの式が用いられ、モノオール含有量と極性有機溶媒中の膨潤度との関係については、Usakaら共著「A Raw Materials System Concept for Wider Ranging Demands of Flexible Polyurethane Molded Foam」Polyurethane Expo 2002 Conference Proceedings (2002) 75頁～82頁等に開示されている。

20

【0044】

したがって、上述したようなポリウレタンフォームの諸物性の低下を招く原因となるモノオールの含有量は、より少ないことが好ましい。

(触媒)

30

上記のような総不飽和度が小さい、すなわち低モノオール含有量のポリエーテルポリオール(B1)は、たとえば、少なくとも、窒素-リン2重結合を有する化合物、水酸化セシウムおよび水酸化ルビジウムから選択される少なくとも1種の化合物を触媒として使用することによって製造することができる。上記化合物を触媒として用いることによって、水酸化カリウムなどの従来公知のアルカリ金属水酸化物を触媒として使用した場合に比較して副生するモノオール量を低減させることができ、結果として得られるポリウレタンフォームの諸物性を向上させることができる。たとえば、アルカリ金属水酸化物を触媒として使用すると、適度な硬度および反発弾性、ならびに優れた耐久性をバランス良く達成することは困難であったが、上記化合物を触媒として用いることによって良好に達成することができる。特に、この低モノオールポリオールの優れた効果は、一般的に不純物が含まれ、石油由来ポリオールに比べて性能が劣ることが多い植物由来ポリオールと併用した場合に顕著に現れる。

40

【0045】

上記窒素-リン2重結合を有する化合物としては、特に限定はされないが、特開平11-106500号公報、特開2000-297131号公報および特開2001-106780号公報に記載の化合物が挙げられ、これらのうち、ホスファゼニウム化合物が好ましい。

【0046】

(活性水素化合物)

上記活性水素化合物としては、酸素原子上に活性水素原子を有する活性水素化合物や窒

50

素原子上に活性水素原子を有する活性水素化合物が挙げられ、官能基数が2～8の活性水素化合物が好ましい。

【0047】

酸素原子上に活性水素原子を有する活性水素化合物としては、水、炭素数1～20のカルボン酸、1分子中2～6個のカルボキシル基を有する炭素数2～20の多価カルボン酸類、カルバミン酸類、炭素数1～20のアルコール類、1分子中2～8個の水酸基を有する炭素数2～20の多価アルコール類、糖類またはその誘導体、1分子中1～3の水酸基を有する炭素数6～20の芳香族化合物類、1分子中2～8個の末端を有し、その末端の少なくとも1つに水酸基を有するポリアルキレンオキシド類等が挙げられる。

【0048】

窒素原子上に活性水素原子を有する活性水素化合物としては、炭素数1～20の脂肪族または芳香族一級アミン類、炭素数2～20の脂肪族または芳香族二級アミン類、1分子中2～3個の一級もしくは二級アミノ基を有する炭素数2～20の多価アミン類、炭素数4～20の飽和環状二級アミン類、炭素数4～20の不飽和環状二級アミン類、1分子中2～3の二級アミノ基を含む炭素数4～20の環状の多価アミン類、炭素数2～20の無置換またはN-置換の酸アミド類、5～7員環の環状アミド類、炭素数4～10のジカルボン酸のイミド類等が挙げられる。

【0049】

これらの活性水素化合物は、1種単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。これらの活性水素化合物のうち、炭素原子数が2～20で、1分子中2～8個の水酸基を有する多価アルコール類が好ましく、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、ジグリセリン、ペンタエリスリトールがより好ましい。

【0050】

(アルキレンオキシド)

上記アルキレンオキシドとしては、炭素数2～12のアルキレンオキシドが好ましい。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、シクロヘキセンオキシド、エピクロロヒドリン、エピプロモヒドリン、メチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル等が挙げられ、より好ましく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、スチレンオキシドであり、特に好ましくはエチレンオキシド、プロピレンオキシドである。

【0051】

これらのアルキレンオキシドは、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。これらのアルキレンオキシドを併用する場合には、複数のアルキレンオキシドを同時に付加重合させる方法、順次に付加重合させる方法、または順次付加重合させる方法を繰り返して行なう方法などを採ることができる。

【0052】

上記ポリエーテルポリオール(B1)は、特開2000-297131号公報、特開2001-106780号公報等に記載された、反応条件、製造方法等により製造することができる。

【0053】

このようにして得られたポリエーテルポリオール(B1)のうち、エチレンオキシドを含むアルキレンオキシドを付加重合させたポリエーテルポリオールが好ましい。また、このポリエーテルポリオール(B1)の水酸基価は10～40mg KOH/gが好ましく、20～38mg KOH/gがより好ましい。さらに、エチレンオキシドから導かれる構成単位の含有量(全オキシエチレン基含量)は、ポリエーテルポリオール(B1)を構成するアルキレンオキシドから導かれる構成単位の総量100質量%に対して、好ましくは5質量%以上30質量%以下、さらに好ましくは10質量%以上20質量%以下である。

【0054】

10

20

30

40

50

< 特定ポリマーポリオール >

本発明では、上記特定ポリオールをそのまま使用してもよいが、上記特定ポリオール中で不飽和結合を有する化合物をラジカル重合させて得られたポリマー微粒子が上記特定ポリオール中に分散したポリマー分散ポリオール（以下、「特定ポリマーポリオール」ともいう）として使用してもよい。また、上記特定ポリオールと特定ポリマーポリオールとを併用してもよい。

【 0 0 5 5 】

上記特定ポリマーポリオールとしては、上記低モノオールポリオール（B）から得られるポリマーポリオール（以下、「ポリマーポリオール（PB）」ともいう）が好ましく、上記ポリエーテルポリオール（B1）から得られるポリマーポリオール（以下、「ポリマーポリオール（PB1）」ともいう）がより好ましく、水酸基価が15 mg KOH / g 以上60 mg KOH / g 以下のポリエーテルポリオール（B1）から得られるポリマーポリオールが特に好ましい。

10

【 0 0 5 6 】

上記特定ポリマーポリオールは、アゾビスイソブチロニトリル等のラジカル開始剤を用いて、上記特定ポリオール中で不飽和結合を有する化合物を分散重合させることにより、上記特定ポリオール中にビニルポリマー粒子が分散した分散体として得ることができる。このビニルポリマー粒子は、不飽和結合を有する化合物の重合体からなるビニルポリマー粒子でもよいが、分散重合時に、不飽和結合を有する化合物の少なくとも一部が分散媒である特定ポリオールにグラフト化されたポリマー粒子が好ましい。

20

【 0 0 5 7 】

不飽和結合を有する化合物は、分子中に不飽和結合を有する化合物であり、たとえば、アクリロニトリル、スチレン、アクリルアミドなどが挙げられる。これらの不飽和結合を有する化合物は、1種単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

【 0 0 5 8 】

ポリマーポリオールを製造する際、不飽和結合を有する化合物の他に、分散安定化剤や連鎖移動剤等を添加してもよい。

自動車等の車両用シートパッド用途には、低モノオールポリオール（B）とポリマーポリオール（PB）とを併用することが好ましく、上記ポリエーテルポリオール（B1）とポリマーポリオール（PB1）とを併用することがより好ましい。

30

【 0 0 5 9 】

< その他のポリオール >

本発明のポリウレタンフォーム用組成物には、上記特定ポリオールおよび/または上記特定ポリマーポリオールに加えて、必要に応じて、ポリウレタンフォームの製造用に一般に使用されるその他のポリオールを添加してもよい。その他のポリオールとしては、たとえば、総不飽和度が0.050 meq / g を超えるポリエーテルポリオール、このポリエーテルポリオールから得られるポリマーポリオール、ポリエステルポリオールなどが挙げられる。

【 0 0 6 0 】

（ポリエーテルポリオール（C））

総不飽和度が0.050 meq / g を超えるポリエーテルポリオール（以下、「ポリエーテルポリオール（C）」ともいう）としては、アルキレンオキシドを開環重合させて得られ、かつ総不飽和度が0.050 meq / g を超えるオリゴマーまたは重合物が挙げられる。このようなポリエーテルポリオール（C）は、通常、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物等の触媒存在下で開始剤である活性水素化合物にアルキレンオキシドを開環重合させることにより得られる。

40

【 0 0 6 1 】

（活性水素化合物）

上記活性水素化合物としては、上記ポリエーテルポリオール（B1）において例示した活性水素化合物を用いることができる。これらの活性水素化合物は、1種単独でまたは2

50

種以上を混合して用いることができる。これらの活性水素化合物のうち、炭素原子数が2～20で、1分子中2～8個の水酸基を有する多価アルコール類が好ましく、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、ジグリセリン、ペンタエリスリトールがより好ましい。

【0062】

(アルキレンオキシド)

上記アルキレンオキシドとしては、上記ポリエーテルポリオール(B1)において例示したアルキレンオキシドが挙げられ、より好ましく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、スチレンオキシドであり、特に好ましくはエチレンオキシド、プロピレンオキシドである。

10

【0063】

これらのアルキレンオキシドは、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。これらのアルキレンオキシドを併用する場合には、複数のアルキレンオキシドを同時に付加重合させる方法、順次に付加重合させる方法、または順次付加重合させる方法を繰り返して行なう方法などを採ることができる。

【0064】

上記ポリエーテルポリオール(C)は、大津隆行著「改訂高分子合成の化学」第2版第1刷化学同人(1989)172～180頁、松平信孝、前田哲郎共編「ポリウレタン」第8刷槇書店(1964)41～45頁等に記載された、触媒、反応条件、製造方法等により製造することができる。

20

【0065】

このようにして得られたポリエーテルポリオール(C)のうち、エチレンオキシドを含むアルキレンオキシドを付加重合させたポリエーテルポリオールが好ましい。また、エチレンオキシドから導かれる構成単位の含有量(全オキシエチレン基含量)は、ポリエーテルポリオール(C)を構成するアルキレンオキシドから導かれる構成単位の総量100質量%に対して、好ましくは5質量%以上30質量%以下、さらに好ましくは10質量%以上20質量%以下である。

【0066】

(ポリマーポリオール(PC))

その他のポリオールとして用いられるポリマーポリオールとしては、上記ポリエーテルポリオール(C)から得られるポリマーポリオール(以下、「ポリマーポリオール(PC)」ともいう)が挙げられ、好ましくは水酸基価が15mg KOH/g以上60mg KOH/g以下のポリエーテルポリオール(C)から得られるポリマーポリオールである。

30

【0067】

このポリマーポリオール(PC)は、アゾビスイソブチロニトリル等のラジカル開始剤を用いて、上記ポリエーテルポリオール(C)中で不飽和結合を有する化合物を分散重合させることにより、上記ポリエーテルポリオール(C)中にビニルポリマー粒子が分散した分散体として得ることができる。このビニルポリマー粒子は、不飽和結合を有する化合物の重合体からなるビニルポリマー粒子でもよいが、分散重合時に、不飽和結合を有する化合物の少なくとも一部が分散媒であるポリエーテルポリオール(C)にグラフト化されたポリマー粒子が好ましい。

40

【0068】

不飽和結合を有する化合物としては、上記特定ポリマーポリオールにおいて例示した不飽和結合を有する化合物が挙げられる。これらの不飽和結合を有する化合物は、1種単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。ポリマーポリオール(PC)を製造する際に、不飽和結合を有する化合物の他に、分散安定化剤や連鎖移動剤等を併用してもよい。

【0069】

(ポリエステルポリオール)

上記ポリエステルポリオールとしては、たとえば、低分子ポリオールとカルボン酸との

50

縮合物； - カプロラクトン開環重合物、 - メチル - - バレロラクトン開環重合物等のラクトン系ポリオール等が挙げられる。

【 0 0 7 0 】

上記低分子ポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール等の炭素数 2 ~ 1 0 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等の炭素数 2 ~ 1 0 の 3 価アルコール、ペンタエリスリトール、ジグリセリン等の 4 価アルコール、ソルビトール、ショ糖等の糖類等が挙げられる。

【 0 0 7 1 】

上記カルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸等の炭素数 2 ~ 1 0 のジカルボン酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸等の炭素数 2 ~ 1 0 の酸無水物等が挙げられる。

10

【 0 0 7 2 】

< ポリオール成分 >

本発明に用いられるポリオール成分は、少なくとも、上記植物由来ポリオール (A) と上記低モノオールポリオール (B)、および/または、これらのポリオールから得られるポリマーポリオールを含有する。また、必要に応じてその他のポリオールを含有していてもよい。

【 0 0 7 3 】

本発明において、植物由来ポリオール (A) およびこのポリオール (A) から得られるポリマーポリオール (以下、これらをまとめて「ポリオール成分 (a) 」という) の合計量は、ポリオール全成分 1 0 0 質量% に対して、好ましくは 1 5 ~ 9 5 質量%、より好ましくは 2 0 ~ 8 0 質量%、特に好ましくは 2 5 ~ 7 0 質量% である。また、低モノオールポリオール (B) およびこの低モノオールポリオール (B) から得られるポリマーポリオール (P B) (以下、これらをまとめて「ポリオール成分 (b) 」という) の合計量は、ポリオール全成分 1 0 0 質量% に対して、好ましくは 5 ~ 8 5 質量%、より好ましくは 2 0 ~ 8 0 質量%、特に好ましくは 3 0 ~ 7 5 質量% である。

20

【 0 0 7 4 】

また、上記ポリオール成分 (a) および (b) が特定ポリマーポリオールを含む場合、ポリオール成分 (a) および (b) の総量を 1 0 0 質量% に対して、ビニルポリマー粒子の含有量は、好ましくは 3 ~ 4 0 質量%、より好ましくは 5 ~ 3 5 質量% である。

30

【 0 0 7 5 】

さらに、ポリオール成分がその他のポリオールを含む場合、その含有量は、ポリオール全成分 1 0 0 質量% に対して、好ましくは 8 0 質量% 未満、より好ましくは 5 0 質量% 以下、特に好ましくは 3 0 質量% 以下である。

【 0 0 7 6 】

また、上記ポリオール成分 (a) は、ポリウレタンフォーム用組成物 1 0 0 質量% に対して、好ましくは 5 ~ 9 0 質量%、より好ましくは 1 0 ~ 8 0 質量%、特に好ましくは 1 5 ~ 7 5 質量% である。

【 0 0 7 7 】

< 水 >

本発明に用いられる水は、ポリイソシアネートと反応して炭酸ガスを発生し、この炭酸ガスによりポリウレタン樹脂を発泡させることができる。通常使用される水量は、ポリオール成分の総量 1 0 0 質量部 に対して、好ましくは 1 . 3 ~ 6 . 0 質量部、より好ましくは 1 . 8 ~ 5 . 0 質量部、特に好ましくは 2 . 0 ~ 4 . 0 質量部 である。発泡剤としての水の量が上記範囲であることによって、発泡が安定し、有効に行われる。

40

【 0 0 7 8 】

また、発泡剤として、地球環境保護の目的で開発されたヒドロキシフルオロカーボン類 (H F C - 2 4 5 f a 等)、炭化水素類 (シクロペンタン等)、炭酸ガス、液化炭酸ガスなどの物理発泡剤を、水と併用することができる。これらのうち、環境への負荷低減の面から、炭酸ガス、液化炭酸ガスが好ましい。

50

【0079】

<触媒>

本発明において用いられる触媒は、ポリオールおよび/またはポリマーポリオールとポリイソシアネートとの反応に用いられ、特に制限なく、従来公知の触媒が使用できる。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、1-イソブチル-2-メチルイミダゾール、モルフォリン類等の脂肪族アミン類；オクタン酸スズ、ジブチルチンジラウレート等の有機錫化合物などを好ましく用いることができる。

【0080】

これらの触媒は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて使用することができる。触媒の使用量は、ポリオール成分の総量100質量部に対して、0.1~10質量部であることが好ましい。

10

【0081】

<整泡剤>

本発明において用いられる整泡剤としては、従来公知の整泡剤が使用でき、特に制限は無いが、通常は有機ケイ素系界面活性剤を使用することが好ましい。たとえば、東レ・ダウコーニング・シリコン(株)製のSRX-274C、SF-2969、SF-2961、SF-2962や、日本ユニカー(株)製のL-5309、L-3601、L-5307、L-3600、L-5366、SZ-1325、SZ-1328などを好ましく用いることができる。整泡剤の使用量は、ポリオール成分の総量100質量部に対して、好ましくは0.1~10質量部、さらに好ましくは0.5~5質量部の量である。

20

【0082】

<ポリイソシアネート>

本発明において用いられるポリイソシアネートは、特に限定されず、たとえば、岩田敬治編「ポリウレタン樹脂ハンドブック」第1刷日刊工業新聞社(1987)71~98頁等に示されている従来公知のポリイソシアネートが挙げられる。たとえば、トルイレンジイソシアネート(2,4-体や2,6-体等の異性体比率は特に限定されないが、2,4-体/2,6-体が80/20の比率のものが好ましい)、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート(たとえば、三井化学ポリウレタン(株)製コスモネートM-200)もしくはそのウレタン変性体、またはこれらの混合物が好ましく使用できる。

【0083】

ポリイソシアネートがトルイレンジイソシアネートと他のポリイソシアネートとの混合物の場合、フォームの耐久性と機械強度のバランスの点から、ポリイソシアネートの総量に対して、トルイレンジイソシアネートを好ましくは50~99質量%、さらに好ましくは70~90質量%、特に好ましくは75~85質量%の量で含有することが望ましい。

30

【0084】

本発明では、NCOインデックスが好ましくは0.70~1.30、より好ましくは0.80~1.20となるように各成分を使用することが望ましい。NCOインデックスが上記範囲であると、クッション材として適度な硬度、機械強度を有し、しかも適度な反発弾性、伸び率および成形性を有するポリウレタンフォームを得ることができる。なお、本発明においてNCOインデックスとは、ポリイソシアネート中のイソシアネート基の総数を、ポリオールの水酸基や架橋剤等のアミノ基、水等のイソシアネート基と反応する活性水素の総数で除した値を意味する。すなわち、イソシアネート基と反応する活性水素数とポリイソシアネート中のイソシアネート基が化学量論的に等しい場合、そのNCOインデックスは1.0となる。

40

【0085】

<その他助剤>

本発明のポリウレタンフォーム用組成物には、上記成分に加えて、鎖延長剤、架橋剤、連通化剤、さらにその他助剤として難燃剤、顔料、紫外線吸収剤、酸化防止剤等のポリウレタンフォームを製造する際に一般的に用いられる添加剤を、本発明の目的を損なわない範囲で用いることができる。

50

【 0 0 8 6 】

上記添加剤としては、松平信孝、前田哲郎共編「ポリウレタン」第8刷槓書店（1964）の134～137頁、松尾仁、国井宣明、田辺清士共編「機能性ポリウレタン」第1刷株式会社シーエムシー（1989年）54～68頁等に記載の添加剤が挙げられる。

【 0 0 8 7 】

〔 ポリウレタンフォーム 〕

本発明に係るポリウレタンフォームの製造方法は、特に限定されず、従来公知の製造方法を適宜採用することができる。具体的には、スラブフォーム法、ホットキュアモールドフォーム法、コールドキュアモールドフォーム法のいずれも採用できる。自動車等の車両用シートパッドを製造する場合はコールドキュアモールドフォーム法が好ましい。

10

【 0 0 8 8 】

コールドキュアモールドフォーム法によりポリウレタンフォームを製造する方法としては、公知のコールドキュアモールドフォーム法が採用できる。たとえば、上記特定ポリオールおよび/または特定ポリマーポリオール、水、触媒、整泡剤、ならびに必要に応じてその他のポリオールおよびその他助剤を予め混合してレジンプレミックスを調製した後、このレジンプレミックスとポリイソシアネートとを、通常、高圧発泡機または低圧発泡機を用いて、所定のNCOインデックスとなるように混合し、この混合物を金型に注入して反応および発泡、硬化させて一定形状のポリウレタンフォームを得ることができる。

【 0 0 8 9 】

硬化時間は通常30秒～30分であり、金型温度は通常室温から80 程度であり、硬化温度は、室温から150 程度であることが好ましく、さらに硬化後に、本発明の目的・効果を損なわない範囲で80～180 の範囲で硬化物を加熱してもよい。

20

【 0 0 9 0 】

レジンプレミックスは、通常、高圧発泡機または低圧発泡機でポリイソシアネートと混合されるが、有機スズ触媒のように加水分解性を示す化合物を触媒として使用する場合、水との接触を避けるため水成分と有機スズ触媒成分とを異なる経路で発泡機に注入して発泡機の混合ヘッドで混合することが好ましい。使用するレジンプレミックスの粘度は、発泡機での混合性、フォームの成形性の観点から2500 mPa・s以下であることが好ましい。

【 0 0 9 1 】

このようにして、環境負荷低減に寄与し、かつ適度な硬度、反発弾性、ならびに優れた耐久性をバランス良く達成する植物由来のポリウレタンフォームを得ることができる。ポリウレタンフォームの適度な硬度範囲、反発弾性範囲、および優れた耐久性範囲は、一般的に用途によって異なる。

30

【 0 0 9 2 】

たとえば、一般にコア密度が40～75 kg/m³の範囲にある自動車等の車両用シートクッション用途では、適度な硬度範囲は、25%ILDで、好ましくは140～280 N/314 cm²、より好ましくは200～260 N/314 cm²である。適度な反発弾性範囲は、好ましくは45～75%、より好ましくは55～70%である。優れた耐久性範囲は、湿熱圧縮永久歪みで、好ましくは14%以下、より好ましくは12%以下である。

40

【 0 0 9 3 】

また、一般にコア密度が23～45 kg/m³の範囲にある自動車等の車両用シートバック用途では、適度な硬度範囲は、25%ILDで、好ましくは60～180 N/314 cm²、より好ましくは80～160 N/314 cm²である。適度な反発弾性範囲は、好ましくは30～60%、より好ましくは35～55%である。優れた耐久性範囲は、湿熱圧縮永久歪みで、好ましくは24%以下、より好ましくは22%以下である。

【 0 0 9 4 】

なお、「適度な硬度範囲、反発弾性範囲、および優れた耐久性範囲をバランス良く達成する」とは、硬度、反発弾性および耐久性の3項目全てを好ましい範囲内で同時に達成す

50

ることを意味する。

【0095】

本発明のポリウレタンフォームは、クッション材として好適に使用することができる。特に自動車等の車両用シートクッションやシートバックのシートパッドとして好適に使用することができる。

【0096】

[実施例]

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例中の「部」および「%」は、それぞれ「質量部」および「質量%」を表す。実施例および比較例における分析、測定は下記の方法に従って行った。

【0097】

(1) コア密度(実施例の表中、コア密度を「Dco」と略記する)

JIS K-6400記載の見掛け密度の測定方法に準拠して測定を実施した。本発明では、フォームサンプルから表皮を取り去り、直方体フォームサンプルを調製してコア密度を測定した。

【0098】

(2) フォームの硬度(実施例の表中、「25%ILD」と略記する)

JIS K-6400記載のA法に準拠して測定を実施した。ただし、厚さ100mmのフォームについて測定した。

【0099】

(3) 反発弾性(実施例の表中、「BR」と略記する)

JIS K-6400記載の方法により測定を実施した。

(4) 湿熱圧縮永久歪み(実施例の表中、「WS」と略記する)

JIS K-6400記載の方法により測定を実施した。測定に際して、成形したポリウレタンフォームのコア部を50mm×50mm×25mmに切り抜き、これを試験片として使用した。試験片を50%の厚みまで圧縮し、平行平板に挟み、50%、相対湿度95%の条件下で22時間放置した。試験片を取り出して30分後、その厚みを測定し、試験前の厚みと比較して歪み率を測定した。

【0100】

(5) 伸び率

JIS K-6400記載の方法により測定を実施した。

(6) 酸価

JIS K-1557記載の方法により測定を実施した。

【0101】

(7) 水酸基価

JIS K-1557記載の方法により測定を実施した。

(8) 総不飽和度

JIS K-1557記載の方法により測定を実施した。

【0102】

<植物由来ポリオール合成>

(合成例1)

攪拌機、温度計、窒素導入管および還流コンデンサを備えた反応器に、OH基を有する炭素数15以上のヒドロキシカルボン酸として、酸価188mg KOH/gのひまし油脂肪酸1192g(4モル)と酸価187mg KOH/gの水添ひまし油脂肪酸1200g(4モル)とを仕込み、窒素雰囲気下、180~230の範囲の温度で2時間縮合反応させた。この縮合反応の間に生成した水は系外に留去させた。これにより、酸価70mg KOH/gのオキシカルボン酸オリゴマーを得た。このオキシカルボン酸オリゴマーは、ひまし油脂肪酸と水添ひまし油脂肪酸との等モル混合物の2.7量体に相当するものであった。

【0103】

10

20

30

40

50

続いて、上記反応器に、多価アルコールとしてグリセリン 92 g (1 モル)、および触媒としてチタンラクテート〔(HO)₂Ti(C₃H₅O₃)₂〕 2.6 g (0.01 モル)を加えて 180 ~ 230 の範囲の温度で 8 時間縮合反応させた。この縮合反応の間に生成した水は系外に留去させた。反応終了後、触媒を除去し、常温で液体であり、酸価 1.2 mg KOH / g、水酸基価 60 mg KOH / g の植物由来ポリオール (A5 - 1) を得た。

【0104】

(合成例 2)

ひまし油脂肪酸の量を 1490 g (5 モル)に、水添ひまし油脂肪酸の量を 1500 g (5 モル)に変更し、縮合反応時間を 2 時間から 3 時間に変更した以外は合成例 1 と同様にして、酸価 56 mg KOH / g のオキシカルボン酸オリゴマーを得た。このオキシカルボン酸オリゴマーは、ひまし油脂肪酸と水添ひまし油脂肪酸との等モル混合物の 3.3 量体に相当するものであった。

10

【0105】

続いて、縮合反応時間を 8 時間から 9 時間に変更した以外は合成例 1 と同様にして、常温で液体であり、酸価 1.6 mg KOH / g、水酸基価 49 mg KOH / g の植物由来ポリオール (A5 - 2) を得た。

【0106】

(合成例 3)

合成例 1 で得られた水酸基価 60 mg KOH / g の植物由来ポリオール (A5 - 1) 1 モル (2340 g) にテトラキス〔トリス(ジメチルアミノ)ホスホラニリデンアミノ〕ホスフォニウムヒドロキシド 0.01 モル (7.6 g) を加え、100 で 6 時間減圧脱水した。その後、プロピレンオキシドを反応温度 80、最大反応圧力 3.8 kg / cm² で付加重合させた。次いで、エチレンオキシドを反応温度 100、最大反応圧力 3.8 kg / cm² で付加重合させて植物由来ポリオール (A6 - 1) を得た。このポリオール (A6 - 1) の水酸基価は 49 mg KOH / g、末端オキシエチレン基含有率は 15 質量%であった。

20

【0107】

(合成例 4)

合成例 1 で得られた水酸基価 60 mg KOH / g の植物由来ポリオール (A5 - 1) 1 モル (2340 g) に ϵ -カプロラクトン 4.6 モル (525 g) およびオクチル酸スズ 0.02 モル (8.1 g) を加え、140 で 2 時間開環重合させて植物由来ポリオール (A7 - 1) を得た。このポリオール (A7 - 1) の水酸基価は 49 mg KOH / g であった。

30

【0108】

(合成例 5)

合成例 1 で得られた水酸基価 60 mg KOH / g の植物由来ポリオール (A5 - 1) 1 モル (2340 g) に 3 - ヒドロキシプロピオン酸 7.3 モル (657 g) およびチタンラクテート 0.01 モル (2.6 g) を加え、180 ~ 230 の範囲の温度で 8 時間縮合反応させた。この縮合反応の間に生成した水は系外に留去させた。反応終了後、触媒を除去し、常温で液体であり、水酸基価 49 mg KOH / g の植物由来ポリオール (A8 - 1) を得た。

40

【0109】

上記植物由来ポリオールの構造および分析値を表 1 - 1 および表 1 - 2 に示す。

【0110】

【表 1】

表 1-1

植物由来ポリオール	A 5-1	A 5-2
ヒトキシカルボン酸骨格	ひまし油脂肪酸由来の骨格と 水添ひまし油脂肪酸由来の骨格	ひまし油脂肪酸由来の骨格と 水添ひまし油脂肪酸由来の骨格
多価アルコール骨格	グリセリン由来の骨格	グリセリン由来の骨格
酸価 [mgKOH/g]	1. 2	1. 6
水酸基価 [mgKOH/g]	6 0	4 9

10

表 1-2

植物由来ポリオール	A 6-1	A 7-1	A 8-1
ヒトキシカルボン酸骨格	ひまし油脂肪酸 由来の骨格と 水添ひまし油脂肪酸 由来の骨格	ひまし油脂肪酸 由来の骨格と 水添ひまし油脂肪酸 由来の骨格	ひまし油脂肪酸 由来の骨格と 水添ひまし油脂肪酸 由来の骨格
多価アルコール骨格	グリセリン由来の 骨格	グリセリン由来の 骨格	グリセリン由来の 骨格
末端骨格	プロピレンオキシド /エチレンオキシド	ϵ -カプロラクトン	3-ヒドロキシ プロピオン酸
水酸基価 [mgKOH/g]	4 9	4 9	4 9

20

【0111】

<低モノオールポリオールの合成>

(合成例 6)

グリセリン 1 モルに対してテトラキス[トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ]ホスフォニウムヒドロキシド 0.01 モルを加え、100 で 6 時間減圧脱水した後、プロピレンオキシドを反応温度 80、最大反応圧力 3.8 kg/cm² で付加重合させた。次いで、エチレンオキシドを反応温度 100、最大反応圧力 3.8 kg/cm² で付加重合させてポリエーテルポリオール(B1-1)を得た。このポリオール(B1-1)の総不飽和度は 0.020 meq/g、水酸基価は 24 mg KOH/g、末端オキシエチレン基含有率は 15 質量%であった。

30

【0112】

(合成例 7)

付加重合させるプロピレンオキシドおよびエチレンオキシドの装入量を減少させた以外は合成例 6 と同様にして、ポリエーテルポリオール(B1-2)を得た。このポリオール(B1-2)の総不飽和度は 0.012 meq/g、水酸基価は 34 mg KOH/g、末端オキシエチレン基含有率は 15 質量%であった。

40

【0113】

(合成例 8)

温度計、攪拌装置、圧力計および送液装置を備えた 1 リットル容器の耐圧オートクレーブに、合成例 7 で得られた水酸基 34 mg KOH/g のポリエーテルポリオール(B1-2)を満液状態になるまで仕込み、攪拌しながら、120 に昇温した。これに、ポリエーテルポリオール(B1-2)、ラジカル重合開始剤、アクリロニトリル、スチレンおよび分散安定化剤の混合液を連続装入し、反応温度 120、反応圧力 440 kPa、滞留時間 50 分の条件で、アクリロニトリルおよびスチレンをグラフト重合させ、排出口より初留を除いた後、連続的に反応液を得た。なお、原料の使用量は以下のとおりである。

【0114】

ポリエーテルポリオール(B1-2) 7500 g (オートクレーブ仕込み量と

50

	混合液中の使用量との合計)
ラジカル重合開始剤	50 g
アクリロニトリル	1500 g
スチレン	500 g
分散安定化剤	500 g

また、ラジカル重合開始剤および分散安定化剤は以下のものを使用した。

【0115】

ラジカル重合開始剤：2、2'-アゾビス(2-イソブチロニトリル)

分散安定化剤：水酸化カリウムを触媒として、グリセリンにプロピレンオキシド、
次いで、エチレンオキシドを付加重合して得られた水酸基価34
mg KOH/g、末端オキシエチレン基含量14質量%のポリオ
ールに、無水マレイン酸およびエチレンオキシドを反応させた水
酸基価が29 mg KOH/gのポリエーテルエステルポリオール

得られた反応液を120、655 Pa以下の条件で3時間の加熱減圧処理して、未反
応のアクリロニトリル、スチレンおよびラジカル重合開始剤の分解物等を除去し、水酸基
価28 mg KOH/gのポリマーポリオール(PB1-2)を得た。このポリマーポリオ
ールのビニルポリマー含量は20質量%(アクリロニトリルおよびスチレンの総使用量が
、ポリエーテルポリオール(B1-2)、アクリロニトリルおよびスチレンの総使用量1
00質量%に対して20質量%)であった。

【0116】

上記ポリエーテルポリオール(B1-1)および(B1-2)、ならびに上記ポリマー
ポリオール(PB1-2)の構造および分析値を表2に示す。

【0117】

【表2】

表2

ポリエーテルポリオールまたはポリマーポリオール	B1-1	B1-2	PB1-2
活性水素化合物骨格	グリセリン由来 の骨格	グリセリン由来 の骨格	グリセリン由来 の骨格
水酸基価 [mgKOH/g]	24	34	28
末端オキシエチレン基含有率 [質量%]	15	15	15
総不飽和度 [meq/g]	0.020	0.012	0.012

ポリマーポリオールの末端オキシエチレン基含有率および総不飽和度は、ベースポリオ
ール自体の値である。

【0118】

<その他のポリオールの合成>

(合成例9)

グリセリン1モルに対して水酸化カリウム0.37モルを加え、100 で6時間減圧
脱水した後、プロピレンオキシドを反応温度115、最大反応圧力5.0 kg/cm²
で付加重合し、次いで、エチレンオキシドを反応温度115、最大反応圧力3.8 kg
/cm²で付加重合させてポリエーテルポリオール(C-1)を得た。このポリオール(C
-1)の総不飽和度は0.093 meq/g、水酸基価は24 mg KOH/g、末端オ
キシエチレン基含量は15質量%であった。

【0119】

(合成例10)

付加重合させるプロピレンオキシドおよびエチレンオキシドの装入量を減少させた以外
は合成例9と同様にして、ポリエーテルポリオール(C-2)を得た。このポリオール(C
-2)の総不飽和度は0.051 meq/g、水酸基価は34 mg KOH/g、末端オ
キシエチレン基含量は15質量%であった。

【 0 1 2 0 】

(合成例 1 1)

温度計、攪拌装置、圧力計および送液装置を備えた 1 リットル容器の耐圧オートクレーブに、合成例 1 0 で得られた水酸基 3 4 m g K O H / g のポリエーテルポリオール (C - 2) を満液状態になるまで仕込み、攪拌しながら、1 2 0 に昇温した。これに、ポリエーテルポリオール (C - 2)、ラジカル重合開始剤、アクリロニトリル、スチレンおよび分散安定化剤の混合液を連続装入し、反応温度 1 2 0 、反応圧力 4 4 0 k P a、滞留時間 5 0 分の条件で、アクリロニトリルおよびスチレンをグラフト重合させ、排出口より初留を除いた後、連続的に反応液を得た。なお、原料の使用量は以下のとおりである。

【 0 1 2 1 】

ポリエーテルポリオール (C - 2) 7 5 0 0 g (オートクレーブ仕込み量と混合液中の使用量との合計)

ラジカル重合開始剤 5 0 g
アクリロニトリル 1 5 0 0 g
スチレン 5 0 0 g
分散安定化剤 5 0 0 g

また、ラジカル重合開始剤および分散安定化剤は合成例 8 と同じものを使用した。

【 0 1 2 2 】

得られた反応液を 1 2 0 、 6 5 5 P a 以下の条件で 3 時間の加熱減圧処理して、未反応のアクリロニトリル、スチレンおよびラジカル重合開始剤の分解物等を除去し、水酸基価 2 8 m g K O H / g のポリマーポリオール (P C - 2) を得た。このポリマーポリオールのビニルポリマー含量は 2 0 質量 % (アクリロニトリルおよびスチレンの総使用量が、ポリエーテルポリオール (C - 2)、アクリロニトリルおよびスチレンの総使用量 1 0 0 質量 % に対して 2 0 質量 %) であった。

【 0 1 2 3 】

上記ポリエーテルポリオール (C - 1) および (C - 2)、ならびに上記ポリマーポリオール (P C - 2) の構造および分析値を表 3 に示す。

【 0 1 2 4 】

【表 3】

表 3

ポリエーテルポリオールまたはポリマーポリオール	C-1	C-2	PC-2
活性水素化合物骨格	グリセリン由来の骨格	グリセリン由来の骨格	グリセリン由来の骨格
水酸基価 [mgKOH/g]	24	34	28
末端オキシエチレン基含有率 [質量%]	15	15	15
総不飽和度 [meq/g]	0.093	0.051	0.051

ポリマーポリオールの末端オキシエチレン基含有率および総不飽和度は、ベースポリオール自体の値である。

【 0 1 2 5 】

[実施例 1 ~ 7 および比較例 1 ~ 7]

上記合成例により合成したポリエーテルポリオール、ポリマーポリオールを用いてコールドキュアモールドフォーム法により軟質ポリウレタンフォームを作製した。コア密度は、自動車等の車両用シートクッション用途を想定し、5 7 . 5 ~ 5 8 . 5 k g / m ³ の範囲に設定した。ポリイソシアネート、架橋剤、連通化剤、整泡剤、触媒は以下のものを使用した。

【 0 1 2 6 】

ポリイソシアネート 1 : コスモネート T M - 2 0 (三井化学ポリウレタン (株) 製)
(2 , 4 - トルイレンジイソシアネートと 2 , 6 - トルイレ

ンジイソシアネートの質量比80：20の混合物80部と、
ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート20部と
の混合物)。

【0127】

架橋剤1：アクトコールKL-210(三井化学ポリウレタン(株)製、水酸基価
850mgKOH/g)

連通化剤1：アクトコールEP-505S(三井化学ポリウレタン(株)製、
水酸基価52mgKOH/g)

整泡剤1：シリコーン整泡剤L-5366(日本ユニカー(株)製)。

【0128】

触媒1：アミン触媒Minico R-9000(活材ケミカル(株)製、1-イソ
ブチル-2-メチルイミダゾール)

(処方および発泡評価結果)

表4に示す成分を混合してレジンプレミックスを調製し、このレジンプレミックスにポ
リイソシアネートを表4に記載のNCOインデックス当量分で混合し、直ちに予め60
に調整した内寸300mm×300mm×100mmの金型へ注入し、蓋を閉めて発泡さ
せた。100の熱風オープン中で5分間加熱硬化してコールドキュアモールドフォーム
法による軟質ポリウレタンフォームを得た。得られた軟質ポリウレタンフォームの物性を
表4および表5に示す。

【0129】

10

20

【表 4】

表 4

	好適範囲	実施例						
		1	2	3	4	5	6	7
ホ ^o リゾシアネート1		33.1	32.6	32.6	32.6	32.6	33.5	34.1
NCI Index		1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
植物由来ホ ^o リオール(A5-1)		28					28	43
植物由来ホ ^o リオール(A5-2)			28					
植物由来ホ ^o リオール(A6-1)				28				
植物由来ホ ^o リオール(A7-1)					28			
植物由来ホ ^o リオール(A8-1)						28		
ホ ^o リエテルホ ^o リオール(B1-1)		22	22	22	22	22		7
ホ ^o リエテルホ ^o リオール(B1-2)							22	
ホ ^o リマーホ ^o リオール(PB1-2)		50	50	50	50	50	50	50
ホ ^o リエテルホ ^o リオール(C-1)								
ホ ^o リエテルホ ^o リオール(C-2)								
ホ ^o リマーホ ^o リオール(PC-2)								
架橋剤1		2	2	2	2	2	2	2
連通化剤1		2	2	2	2	2	2	2
水		2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
整泡剤1		1	1	1	1	1	1	2
触媒1		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	2
植物由来ホ ^o リオール含有率								
組成物中[質量%]		20	20	20	20	20	20	30
全ホ ^o リオール中[質量%]		28	28	28	28	28	28	43
Dco[kg/cm ³]		57.8	57.6	58.3	58.0	57.9	58.1	57.8
BR[%]	45-75	56	58	60	59	59	50	50
25%ILD[N/314cm ²]	140-280	218	207	209	210	208	242	229
伸び率[%]		108	111	113	115	116	101	98
WS[%]	≤14	11.2	10.2	10.5	10.7	10.4	13.0	13.9
特性バランス (硬度, BR, WS)		良	良	良	良	良	良	良

成分量の単位：質量部

【 0 1 3 0 】

10

20

30

40

【表 5】

表 5

	好適範囲	比較例						
		1	2	3	4	5	6	7
ホ°リイソシアネート1 NCO Index		33.1 1.00	32.6 1.00	32.6 1.00	32.6 1.00	32.6 1.00	33.5 1.00	34.1 1.00
植物由来ホ°リオール(A5-1)		28					28	43
植物由来ホ°リオール(A5-2)			28					
植物由来ホ°リオール(A6-1)				28				
植物由来ホ°リオール(A7-1)					28			
植物由来ホ°リオール(A8-1)						28		
ホ°リエーテルホ°リオール(B1-1)								
ホ°リエーテルホ°リオール(B1-2)								
ホ°リマーホ°リオール(PB1-2)								
ホ°リエーテルホ°リオール(C-1)		22	22	22	22	22		7
ホ°リエーテルホ°リオール(C-2)							22	
ホ°リマーホ°リオール(PC-2)		50	50	50	50	50	50	50
架橋剤1		2	2	2	2	2	2	2
連通化剤1		2	2	2	2	2	2	2
水		2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
整泡剤1		1	1	1	1	1	1	2
触媒1		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	2
植物由来ホ°リオール含有率 組成物中[質量%]		20	20	20	20	20	20	30
全ホ°リオール中[質量%]		28	28	28	28	28	28	43
Dco[kg/cm ³]		57.6	58.2	57.9	57.9	58.0	57.6	58.0
BR[%]	45-75	52	53	54	54	53	46	46
25%ILD[N/314cm ²]	140-280	190	179	180	176	177	209	198
伸び率[%]		103	107	106	107	105	90	91
WS[%]	≤14	16.3	15.8	15.6	15.9	15.7	17.6	19.8
特性バランス (硬度, BR, WS)		不良						

成分量の単位：質量部

【0131】

表 4 および表 5 より、実施例 1 ~ 7 で得られた軟質ポリウレタンフォームは、硬度、反発弾性、湿熱圧縮永久歪み、伸び率のいずれにおいても比較例 1 ~ 7 と比べて優れている。特に、実施例 1 ~ 7 で得られた軟質ポリウレタンフォームは、硬度、反発弾性および湿熱圧縮永久歪みの 3 項目が、同時に、自動車等の車両用シートクッション用途における好ましい範囲内にある。つまり、本発明の植物由来のポリウレタンフォームは、耐久性と適度な硬度および反発弾性とをバランス良く発現することができ、環境負荷低減に寄与できる植物由来クッション材として、好適な物性を有することがわかる。

【0132】

また、比較例 7 で得られた軟質ポリウレタンフォームは、比較例 1 に比べて組成物中の植物由来ポリオールの含有率が 30 質量%と増加しているため、適度な硬度および反発弾

10

20

30

40

50

性と耐久性のバランスがさらに悪化しているのに対して、実施例7で得られた軟質ポリウレタンフォームは、実施例1に比べて組成物中の植物由来ポリオール含有率が30質量%と増加しているにもかかわらず、硬度、反発弾性および湿熱圧縮永久歪みの3項目が、同時に、自動車等の車両用シートクッション用途における好ましい範囲内にある。すなわち、本発明の植物由来のポリウレタンフォームは、植物由来ポリオールを増量しても、適度な硬度および反発弾性と耐久性をバランス良く達成することができ、より一層環境負荷低減に貢献できるクッション材として有用である。

【産業上の利用可能性】

【0133】

本発明のポリウレタンフォーム用組成物は、環境負荷低減に寄与し、適度な硬度および反発弾性、ならびに優れた耐久性をバランス良く達成する植物由来のポリウレタンフォームを提供できるものであり、クッション材等に好適である。特に、自動車等の車両用シートクッションやシートバックのシートパッドに好適に使用することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 大久保 和彦
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学ポリウレタン株式会社内

審査官 小森 勇

(56)参考文献 特開2004-167233(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 18/42

C08G 18/48

C08G 18/67

C08G 101:00