

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4595675号  
(P4595675)

(45) 発行日 平成22年12月8日(2010.12.8)

(24) 登録日 平成22年10月1日(2010.10.1)

(51) Int. Cl.	F 1	
<b>CO8G 18/48</b> (2006.01)	CO8G 18/48	F
<b>CO8G 18/00</b> (2006.01)	CO8G 18/00	L
<b>A47C 27/14</b> (2006.01)	A47C 27/14	A

請求項の数 10 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2005-153107 (P2005-153107)	(73) 特許権者	000000044 旭硝子株式会社
(22) 出願日	平成17年5月25日 (2005.5.25)		東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
(65) 公開番号	特開2006-328202 (P2006-328202A)	(74) 代理人	100106909 弁理士 棚井 澄雄
(43) 公開日	平成18年12月7日 (2006.12.7)	(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武
審査請求日	平成20年1月28日 (2008.1.28)	(74) 代理人	100094400 弁理士 鈴木 三義
		(74) 代理人	100106057 弁理士 柳井 則子
		(72) 発明者	佐々木 孝之 茨城県鹿島郡神栖町大字東和田25番地 旭硝子ウレタン株式会社内

最終頁に続く

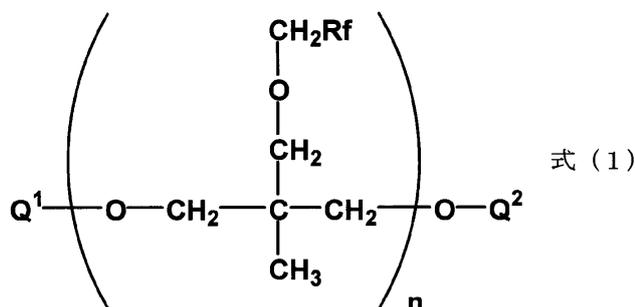
(54) 【発明の名称】 軟質ポリウレタンフォームおよびその製造方法、該軟質ポリウレタンフォームを用いた自動車用シート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

水酸基あたりの分子量が1000～5000の高分子ポリオキシアルキレンポリオールまたは前記高分子ポリオキシアルキレンポリオール中にポリマー微粒子を含むポリマー分散ポリオールと、ポリイソシアネート化合物とを、触媒、発泡剤、および整泡剤の存在下にて反応させて得られる軟質ポリウレタンフォームであって、発泡剤が水、空気、窒素および二酸化炭素から選ばれた少なくとも1種からなり、整泡剤の少なくとも一部として下記式(1)で表される含フッ素化合物(G)を全活性水素化合物100質量部に対し、0.0001～3質量部用いることを特徴とする軟質ポリウレタンフォーム。

【化1】



ただし式(1)中、Rfは炭素数1～8のポリフルオロアルキル基；Q<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup>は互いに同一であっても異なってもよく、水素原子、アルキル基、アリール基、アシル基、および-SO<sub>3</sub>M(ただしMは水素原子、金属、またはNH<sub>4</sub>)からなる群から選ばれる基；nは1～100の整数である。

【請求項2】

コア部の密度が30～70kg/m<sup>3</sup>、である、請求項1に記載の軟質ポリウレタンフォーム。

【請求項3】

コア部の密度が35～60kg/m<sup>3</sup>、である、請求項2に記載の軟質ポリウレタンフォーム。

【請求項4】

100mmの厚みに発泡して得られたフォームについて、JIS E7104(2002年版)に準拠する加圧板(鉄研形)を用いて測定される荷重-たわみ量曲線より得られる500N加圧側のたわみ値が5.0～55.0mmのとき、900N加圧側のたわみ値から500N加圧側のたわみ値を引いた値(加圧側たわみ差)Y(mm)が22.5～33.0mmである、請求項1～3のいずれか一項に記載の軟質ポリウレタンフォーム。

【請求項5】

100mmの厚みに発泡して得られたフォームについて、JIS E7104(2002年版)に準拠する加圧板(鉄研形)を用いて測定される荷重-たわみ量曲線より得られる500N加圧側のたわみ値が18.0～55.0mmのとき、900N加圧側のたわみ値から500N加圧側のたわみ値を引いた値(加圧側たわみ差)Y(mm)が22.5～33.0mmである、請求項1～3のいずれか一項に記載の軟質ポリウレタンフォーム。

【請求項6】

前記発泡剤が水のみである、請求項1～5のいずれか一項に記載の軟質ポリウレタンフォーム。

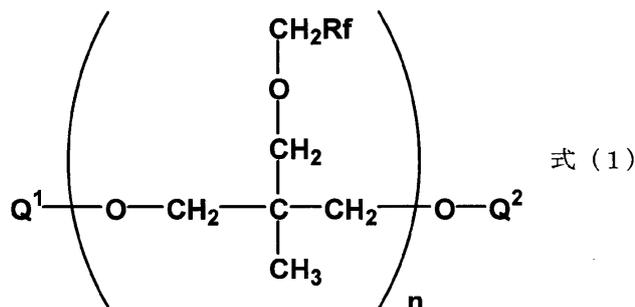
【請求項7】

請求項1～6のいずれか一項に記載の軟質ポリウレタンフォームからなる自動車用シート。

【請求項8】

水酸基あたりの分子量が1000～5000の高分子ポリオキシアルキレンポリオールまたは前記高分子ポリオキシアルキレンポリオール中にポリマー微粒子を含むポリマー分散ポリオールと、ポリイソシアネート化合物とを、触媒、発泡剤、および整泡剤の存在下に反応させる軟質ポリウレタンフォームの製造方法であって、発泡剤が水、空気、窒素および二酸化炭素から選ばれた少なくとも1種からなり、整泡剤の少なくとも一部として下記式(1)で表される含フッ素化合物(G)を全活性水素化合物100質量部に対し、0.0001～3質量部使用することを特徴とする軟質ポリウレタンフォームの製造方法。

【化2】



ただし式(1)中、Rfは炭素数1～8のポリフルオロアルキル基；Q<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup>は互いに同一であっても異なってもよく、水素原子、アルキル基、アリール基、アシル基、および-SO<sub>3</sub>M(ただしMは水素原子、金属、またはNH<sub>4</sub>)からなる群から選ばれる

基； $n$ は1～100の整数である。

【請求項9】

前記発泡剤が水のみである、請求項8に記載の軟質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項10】

前記発泡剤の使用量が、前記高分子ポリオキシアルキレンポリオール100質量部に対して0.1～8質量部である、請求項9に記載の軟質ポリウレタン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、乗り心地が良好なウレタンクッション材、特に自動車シート用に適する、新規な軟質ポリウレタンフォームに関する。

10

【背景技術】

【0002】

近年、種々の用途に使用されるポリウレタンフォームの分野では、それぞれの用途に適した特性向上のための種々の研究開発がなされている。例えば、自動車シートの高級化に伴ってシートクッションの乗り心地性を向上させるために、反発弾性、振動特性、耐久性などの向上が目標とされている。振動特性に関しては、車体振動が人体に与える影響は振動周波数により一様ではないが、特に人間が敏感な周波数域（例えば4～8Hz、または6～20Hzといわれている）の減衰を特に大きくとることが乗り心地性の向上に有効であるとされている。また、これらの特性を向上させるには、従来から製造されているよりも高分子量のポリオキシアルキレンポリオールを用いたシートクッションが有効であると

20

【0003】

一方、シートクッションは金属バネと軟質ポリウレタンフォーム（以下軟質フォームと表す）からなるパッド材を組み合わせたものが多用されてきた。しかしながら、近年コストダウンや軽量化等の要請から軟質フォーム自体にバネ特性を持たせることによって金属バネを廃止したいいわゆるフルフォームタイプと呼ばれる自動車用シートが採用される傾向にある。フルフォームタイプのシートは金属バネを併用しないため厚さが厚くなった。

【0004】

また、軟質フォームの特性がシートの座り心地および乗り心地性に大きく関与する要素となった。すなわち、座り心地および乗り心地性の指標となる、静的特性および動的特性は軟質フォームの開発において重要視されるようになった。特に、静的特性のうち、着座初期のサポート感と着座終期の底付き感の制御が重要である。

30

【0005】

軟質フォームのパッド材を備えたシートに実際に人が座ると、軟質フォームが圧縮されてたわみ、臀部等の位置が特定の高さまで沈み込む。この静的特性（静的着座感）の測定方法としては、JASO自動車規格B408-89（1989年版）の自動車用シートのパッド材の性能試験方法に準拠した荷重試験において、たわみ量を測定し、荷重-たわみ量曲線を得る試験方法または、JIS E7104（2002年版）に準拠する加圧板を用いた測定により得られた荷重-たわみ量曲線から得た500N荷重（ニュートン荷重）を与えた時のたわみ値が使用されることがある。この加圧板は、長径A：300mm、短径B：250mm、厚さC：35mm以上の長円形であり、いわゆる鉄研形と称されている。

40

【0006】

一方、一般に軟質フォームの原料として用いられるポリオキシアルキレンポリオールは、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のナトリウム/カリウム系触媒、および、多価アルコール等の開始剤を使用して、プロピレンオキシド等のアルキレンオキシドを開環重合させて製造される。この製造法では、副生成物として不飽和結合を有する不飽和モノオール（以下、単にモノオールという）が生成し、このモノオールの生成量はポリオキシアルキレンポリオールの分子量の増大（水酸基価の低下）とともに増加する。

50

## 【0007】

弾性ポリウレタンフォームの原料として広く用いられている水酸基価 56 mg KOH / g 程度のポリオキシアルキレンポリオールにおいては、このモノオールの生成量は大きな問題となるほど多くはない。しかし、分子量の高い、低水酸基価のポリオキシアルキレンポリオールの場合には、このモノオールの生成量が問題となる。なぜなら、モノオール含有量の多い（総不飽和度の高い）ポリオキシアルキレンポリオールを用いて弾性ポリウレタンフォームを製造した場合には、製造されたフォームの硬度の低下、圧縮永久歪の低下、フォーム製造時のキュア性低下等の問題が生じるためである。さらに低水酸基価のポリオキシアルキレンポリオールを、ナトリウム/カリウム系触媒を用いて製造しようとしてもモノオール生成量が著しく大きくなり、事実上困難である。

10

## 【0008】

そこで、自動車シート用として、乗り心地性、耐久性等の特性を向上させるために、モノオール含有量の低いポリオキシアルキレンポリオールを用いて弾性ポリウレタンフォームを製造する方法が提案された（特許文献1参照）。

## 【0009】

しかし、モノオール含有量の低いポリオキシアルキレンポリオールを用いて製造されたフルフォームタイプに代表される弾性ポリウレタンフォームは、反発弾性率が極めて高いため（コア部反発弾性率 71 ~ 74 %）、走行中の乗員の姿勢保持性、サポート性の点から、乗り心地性が不十分であることがわかってきた。これらの問題を解決するために、不飽和度の低いポリオキシアルキレンポリオールと、水酸基価 90 ~ 300 mg KOH / g の低分子量のポリオキシアルキレンポリオールを併用して反発弾性率を抑制する発明が提案されたが（特許文献2参照）、ヒステリシスロス値が 25 ~ 33 % と比較的大きく、耐久性の点からは不利であった。

20

## 【0010】

また、前述のフルフォームタイプ構造のシートでは、荷重たわみ特性は、軟質フォーム自体の影響を大きく受けるので、前記加圧板によって上方から加圧した時の荷重たわみ量を測定すると、加圧側 500 N ~ 900 N たわみ差の比較的小さいシートとなる。たわみ差が少ないシートは底付き感があるため、乗り心地の評価が悪い傾向を示した。そのため、フルフォームタイプのシートではたわみ差を大きくするためにフォームの厚みを厚くする手法で対応してきた。このたわみ差をフォームの厚みを厚くすることなく大きくする技術としてペルフルオロアルキル基構造を有するフッ素系界面活性剤の使用が提案された（特許文献3）。しかしながら、フッ素系界面活性剤の構造によっては効果が異なる問題が指摘されていた。

30

## 【0011】

一方、ポリオール、触媒、発泡剤、その他の添加剤からなるポリオール成分とポリイソシアネート成分とを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、特定の2官能第2級アミンを添加することによって、底付き感を評価する指標である 75 % たわみ時の加圧側曲線の傾きが小さくなり、底付き感がなく、柔らかさ、沈み具合、振動特性共にバランスの取れたフォームを製造する方法が提案されている。しかし、サポート感が不十分であり、耐久性特に湿熱圧縮永久歪みが不十分であった（特許文献4参照）。

40

## 【0012】

さらに、フッ素系化合物を用いて、フォームの表面スキン層密度を高める技術が知られている（特許文献5）。この技術は、特にインテグラルスキンフォームに応用される技術であり、本発明の内容と大きく異なっている。

## 【0013】

【特許文献1】特開平7 - 330843号公報

【特許文献2】特開平11 - 60676号公報

【特許文献3】特開平11 - 322875号公報

【特許文献4】特開平5 - 320304号公報

【特許文献5】特開平6 - 87945号公報

50

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0014】

本発明では、良好な振動特性を有し、乗員の姿勢保持性に優れた新規な軟質ポリウレタンフォームを提供する。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0015】

本発明は上記課題を解決しようとする下記発明である。

水酸基あたりの分子量が1000～5000の高分子ポリオキシアルキレンポリオールまたは前記高分子ポリオキシアルキレンポリオール中にポリマー微粒子を含むポリマー分散ポリオールと、ポリイソシアネート化合物とを、触媒、発泡剤、および整泡剤の存在下にて反応させて得られる軟質ポリウレタンフォームであって、発泡剤が水、空気、窒素および二酸化炭素から選ばれた少なくとも1種からなり、整泡剤の少なくとも一部として下記式(1)で表される含フッ素化合物(G)を全活性水素化合物100質量部に対し、0.0001～3質量部用いることを特徴とする軟質ポリウレタンフォーム。

10

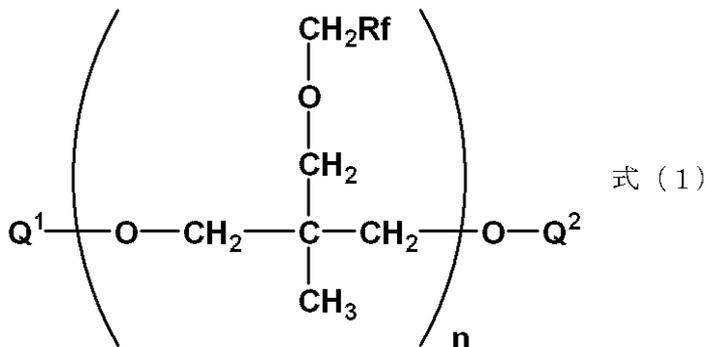
## 【0017】

水酸基あたりの分子量が1000～5000の高分子ポリオキシアルキレンポリオールまたは前記高分子ポリオキシアルキレンポリオール中にポリマー微粒子を含むポリマー分散ポリオールと、ポリイソシアネート化合物とを、触媒、発泡剤、および整泡剤の存在下に反応させる軟質ポリウレタンフォームの製造方法であって、発泡剤が水、空気、窒素および二酸化炭素から選ばれた少なくとも1種からなり、整泡剤の少なくとも一部として下記式(1)で表される含フッ素化合物(G)を全活性水素化合物100質量部に対し、0.0001～3質量部使用することを特徴とする軟質ポリウレタンフォームの製造方法。

20

## 【0018】

## 【化1】



30

## 【0019】

ただし式(1)中、Rfは炭素数1～8のポリフルオロアルキル基；Q<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup>は互いに同一であっても異なってもよく、水素原子、アルキル基、アリール基、アシル基、および-SO<sub>3</sub>M(ただしMは水素原子、金属、またはNH<sub>4</sub>)からなる群から選ばれる基；nは1～100の整数である。

40

## 【発明の効果】

## 【0020】

本発明では、特定の含フッ素化合物を整泡剤として使用することで、良好な振動特性を有し、乗員の姿勢保持性に優れた新規な軟質ポリウレタンフォームを提供する。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0021】

(高分子ポリオキシアルキレンポリオール)

本発明の軟質ポリウレタンフォームの製造に用いる高分子ポリオキシアルキレンポリオールは、平均水酸基数が2～6の活性水素化合物を開始剤として、重合触媒の存在下、環

50

状エーテルを開環重合させて得られるものが好ましい。水酸基あたりの分子量は500以上のものが好ましく、1000～5000のものが特に好ましい。水酸基あたりの分子量は1500～2500が特に好ましい。

【0022】

高分子ポリオキシアルキレンポリオール平均水酸基数は用いた開始剤の平均水酸基数である。また、高分子ポリオキシアルキレンポリオールは、JIS K1557(1970年版)に準拠して測定した水酸基価から下記式を用いて換算した分子量とする。

【0023】

分子量 = (56100 × ポリオールの平均水酸基数) / 水酸基価

【0024】

重合触媒としては、例えば水酸化カリウム、カリウムメトキド等のカリウム化合物、セシウム金属、水酸化セシウム、炭酸セシウム、セシウムメトキド等のセシウム化合物などのアルカリ金属化合物またはアルカリ金属水酸化物、ボロントリフロライドなどのカチオン重合触媒、複合金属シアン化物錯体、ホスファゼニウム化合物などが挙げられる。上記触媒のうち、水酸化カリウムなどの通常のアルカリ触媒、セシウム化合物、複合金属シアン化物錯体が好ましく、分子量の大きい重合体を得るためには複合金属シアン化物錯体を用いることが特に好ましい。

【0025】

環状エーテルとしては、炭素数2以上のアルキレンオキシドが好ましく、具体例としては、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、スチレンオキシド等が挙げられる。プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、および2,3-ブチレンオキシドから選ばれる少なくとも1種とエチレンオキシドとの併用が特に好ましい。

【0026】

また、高分子ポリオキシアルキレンポリオールは、オキシエチレン基を有することが好ましく、オキシエチレン基を末端に有することが特に好ましい。また、内部にオキシエチレン基を有するポリオキシアルキレンポリオールでもよい。内部にオキシエチレン基を有するポリオキシアルキレンポリオールは、例えば、開始剤に炭素数3以上のアルキレンオキシドとエチレンオキシドを順次または混合して、開環重合して得られる。

【0027】

末端にオキシエチレン基を有するポリオキシアルキレンポリオールは、例えば、開始剤に炭素数3以上のアルキレンオキシドで開環重合した後、エチレンオキシドを開環重合して得られる。さらに、前述した開始剤に炭素数3以上のアルキレンオキシドとエチレンオキシドを順次または混合して、開環重合して得られた後にエチレンオキシドを開環重合して得られる。

【0028】

ポリオキシアルキレンポリオール中の末端オキシエチレン基含有量の下限は3質量%が好ましく、特に5質量%が好ましい。上限は25質量%であることが好ましい。末端オキシエチレン基の含有量が3質量%未満ではフォームのコラップス等が発生しやすい。一方、25質量%を超えるとフォームの独立気泡が多くなりクラッシング処理の際にフォームが割れたり、クラッシング処理後の収縮等が発生する。

【0029】

また、全オキシエチレン基の含有量は30質量%以下が好ましい。

【0030】

開始剤としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、デキストロース、シュークロース、ビスフェノールA等、またはこれらに少量のアルキレンオキシドを付加した化合物が挙げられ、これらの1種または2種以上の併用が好ましい。平均水酸基数が2より小さいと、フォームの耐久性、乗り心地性が低下することがある。一方、平

10

20

30

40

50

均水酸基数が6より大きいと、製造される軟質フォームが硬くなり伸び等の機械物性が悪化する傾向にあり、いずれも好ましくない。

【0031】

本発明において、高分子ポリオキシアルキレンポリオール( a )の少なくとも一部としてポリオキシアルキレンポリオール( a )を使用することが好ましい。ポリオキシアルキレンポリオール( a )は、高分子ポリオキシアルキレンポリオールのうち、不飽和度が0.07 meq / g以下のポリオキシアルキレンポリオールである(以下、ポリオール( a )ともいう)。特に、高分子ポリオキシアルキレンポリオールのうち、30~100質量%がポリオール( a )であることが好ましく、40~100質量%が特に好ましい。なお、高分子ポリオキシアルキレンポリオールが後述のようにポリマー微粒子を含む場合において、高分子ポリオキシアルキレンポリオールとポリオール( a )の割合は、ポリマー微粒子を除いたポリオール( a )の質量に基づいて計算する。

10

【0032】

ポリオール( a )の水酸基あたりの平均分子量は500以上であることが好ましく、1000~5000であることがより好ましく、1500~2500であることが特に好ましい。上記水酸基あたりの平均分子量が1500より小さいと、ポリウレタンフォームの耐久性、乗り心地性が低下することがあり、一方2500より大きいとポリオール( a )の粘度が高くなり、作業性が低下する。

【0033】

また、ポリオール( a )は末端にオキシエチレン基を含有することが好ましく、その好ましい範囲は高分子ポリオキシアルキレンポリオールについて説明した通りである。ポリオール( a )はオキシプロピレン基の含有量が70質量%以上のポリオールであることが好ましく、75質量%以上であることが特に好ましい。

20

【0034】

ポリオール( a )は不飽和度が0.07 meq / g以下であり、0.05 meq / g以下が特に好ましい。ポリオール( a )の不飽和度が0.07 meq / gよりも大きい場合、ポリウレタンフォームの耐久性、乗り心地性が低下することがある。

【0035】

本発明において、高分子ポリオキシアルキレンポリオール中にポリマー微粒子を含むポリマー分散ポリオールを用いてもよい。該ポリマー分散ポリオールは、ポリオキシアルキレンポリオールマトリックス中にポリマー微粒子を含み、ポリマー微粒子は、好ましくは分散して含まれる。ポリマー微粒子としては付加重合系ポリマーや縮重合系ポリマーが好ましい。

30

【0036】

付加重合系ポリマーの例としては、アクリロニトリル、スチレン、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル等のビニルモノマーのホモポリマー、コポリマー等が挙げられる。また、縮重合系のポリマーの例としては、ポリエステル、ポリウレタ、ポリウレタン、メラミン樹脂等が挙げられる。これらのポリマー微粒子の存在により、一般的に、ポリマー分散ポリオール全体の水酸基価をマトリックスのポリオール( a )の水酸基価より下げられる。

40

【0037】

高分子ポリオキシアルキレンポリオールに含まれるポリマー微粒子の含有量は、50質量%以下であることが好ましい。ポリマー微粒子の含有量が50質量%より多いと、高粘度になり不都合なことがある。ポリマー微粒子は、高分子ポリオキシアルキレンポリオール中に1~35質量%含有されることが好ましい。

【0038】

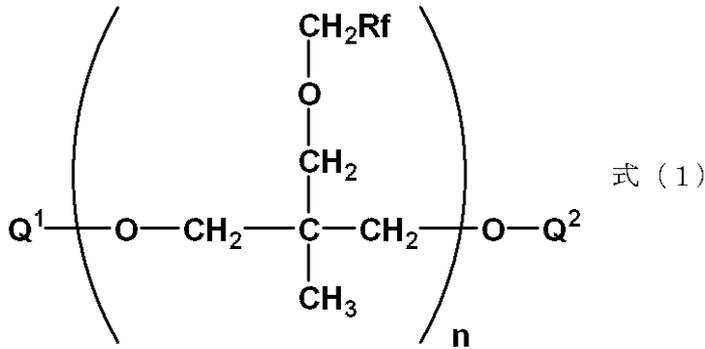
(含フッ素化合物( G ))

本発明においては、整泡剤の少なくとも一部として、下記式( 1 )で表される含フッ素化合物( G )を使用する。

【0039】

50

## 【化2】



10

## 【0040】

ただし式(1)中、Rfは炭素数1～8のポリフルオロアルキル基；Q<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup>は互いに同一であっても異なってもよく、水素原子、アルキル基、アリアル基、アシル基、および-SO<sub>3</sub>M（ただしMは水素原子、金属、またはNH<sub>4</sub>）からなる群から選ばれる基；nは1～100の整数である。

## 【0041】

上記式(1)中、Rfは炭素数1～8のポリフルオロアルキル基であるが、炭素数1～4のポリフルオロアルキル基であることが好ましく、炭素数1～4のペルフルオロアルキル基であることが特に好ましい。炭素数が9以上であると発泡時のフォームの安定性が損なわれ好ましくない。

20

## 【0042】

また上記式(1)中、Q<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup>は互いに同一であっても異なってもよく、水素原子、アルキル基、アリアル基、アシル基、および-SO<sub>3</sub>M（ただしMは水素原子、金属、またはNH<sub>4</sub>）からなる群から選ばれる基である。ここで上記アルキル基は、分岐を有していても有していなくてもよく、炭素数1～15のアルキル基であることが好ましく、炭素数1～5のアルキル基であることがより好ましい。また上記アリアル基は、芳香環に炭素原子以外の原子を含んでもよく、さらに芳香環に置換基を有していても有していなくてもよく、炭素数6～18のアリアル基であることが好ましく、炭素数6～10のアリアル基であることがより好ましい。また上記アシル基は、分岐を有していても有していなくてもよく、炭素数1～15のアシル基であることが好ましく、炭素数1～5のアシル基であることがより好ましい。また上記-SO<sub>3</sub>M（ただしMは水素原子、金属、またはNH<sub>4</sub>）において、金属はアルカリ金属またはアルカリ土類金属が好ましい。これらのうちQ<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup>としては、Q<sup>1</sup>とQ<sup>2</sup>がともに、水素原子または-SO<sub>3</sub>NH<sub>4</sub>であることが、軟質フォームにおけるたわみ特性が十分に発現されるため好ましい。

30

## 【0043】

また上記式(1)中nは、1～100の整数であるが、1～50の整数であることが好ましく、1～30の整数であることがより好ましい。nが101以上であると発泡時のフォームの安定性が損なわれ好ましくない。

40

## 【0044】

上記含フッ素化合物(G)は、フッ素含有量が12～50質量%であることが好ましい。フッ素含有量が12～50質量%であれば、発泡時のフォーム安定性が損なわれず、かつ、前述の軟質フォームにおけるたわみ特性が充分満足でき好ましい。

## 【0045】

含フッ素化合物(G)の使用量は、全活性水素化合物の合計100質量部に対し、0.0001～3質量部である。0.0001質量部より少ない場合は、前述した軟質フォーム特性が発現せず好ましくない。また、3質量部よりも多く使用する場合は、発泡時のフォーム安定性が損なわれ好ましくない。なお、全活性水素化合物とは、高分子ポリオキシアルキレンポリオール、架橋剤、水などイソシアネート基と反応しうる活性水素原子を含

50

む化合物をいう。含フッ素化合物(G)の使用量は、全活性水素化合物の合計100質量部に対し、0.001~3質量部であることが好ましい。

【0046】

整泡剤としては、他の化合物を併用してもよく、シリコーン系化合物を併用することが特に好ましい。シリコーン系化合物は、通常軟質ウレタンフォームに使用されるシリコーン系整泡剤が使用できる。シリコーン系整泡剤の使用量は、全活性水素化合物の合計100質量部に対し、0.001~3質量部が好ましい。

【0047】

(ポリイソシアネート)

本発明のポリウレタンフォームの製造に用いるポリイソシアネート化合物は、芳香族ポリイソシアネートが好ましく、トリレンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート(クルードMDI)、などが挙げられる。これらは混合物であってもよく、TDIとクルードMDIの混合物の85/15~75/25(質量比)の混合物が特に好ましい。

【0048】

ポリイソシアネート化合物の使用量は、ポリオキシアルキレンポリオールおよび水等の総活性水素数に対するイソシアネート基の数の100倍で表した数値(通常この数値をイソシアネートインデックスという)が、好ましくは80~120、特に好ましくは85~115である。

【0049】

(発泡剤)

本発明における発泡剤としては、水および不活性ガスから選ばれた1種以上の発泡剤が好ましく使用される。不活性ガスとしては、空気、窒素、二酸化炭素等が挙げられる。水のみを使用することが好ましい。これら発泡剤の使用量は特に限定されず、水のみが使用される場合、高分子ポリオキシアルキレンポリオール100質量部に対して10質量部以下が好ましく、0.1~8質量部が特に好ましい。その他の発泡剤も発泡倍率等の要求に応じて適切な量併用できる。

【0050】

(破泡剤)

本発明においては、破泡剤を使用してもよい。破泡剤としては、平均水酸基数が2~8、水酸基価が20~100mg KOH/g、オキシエチレン基含有量が50~100質量%のポリオールが好ましい。破泡剤の使用量は、高分子量ポリオキシアルキレンポリオール100質量部に対して0.01~10質量部が好ましく、0.1~10質量部が特に好ましい。

【0051】

(架橋剤)

本発明において架橋剤を使用してもよい。架橋剤としては、平均水酸基数が2~8、水酸基価が200~2000mg KOH/gのポリオールが好ましい。架橋剤の使用量は、高分子量ポリオキシアルキレンポリオール100質量部に対して0.1~10質量部が好ましく、0.5~10質量部が特に好ましい。

【0052】

(触媒)

本発明における触媒としては、ウレタン化反応を促進する触媒を使用できる。例えば、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、N,N,N',N'-テトラメチルヘキサメチレンジアミンなどの3級アミン類、酢酸カリウム、2-エチルヘキサン酸カリウム等のカルボン酸金属塩、ジブチルチンジラウレート、スタナスオクトエート等の有機金属化合物等が挙げられる。

【0053】

(その他)

本発明においては、乳化剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等の老化防止剤、炭酸カルシウ

10

20

30

40

50

ム、硫酸バリウム等の充填剤、難燃剤、可塑剤、着色剤、抗カビ剤等の公知の各種添加剤、助剤を必要に応じて使用できる。

【0054】

(製造方法)

軟質ポリウレタンフォームの製造・成形は低圧発泡機または高圧発泡機を用いて反応性混合物を直接金型に注入する方法(すなわち、反応射出成形方法)または、開放状態の金型に反応性混合物を注入する方法で行われることが好ましい。高圧発泡機は通常の2液を混合する型が好ましく、そのうちの1液はポリイソシアネート化合物、他の液はポリイソシアネート化合物以外の全原料の混合物が用いられる。場合によっては、触媒、破泡剤(通常一部の高分子量ポリオキシアルキレンポリオールに分散ないし溶解して用いる)等を別成分とする合計3成分で反応性混合物を形成し注入することもできる。本発明の軟質ポリウレタンフォームは通常コールドキュア法により製造されるが、コールドキュア法以外の、たとえば、加熱工程を含む方法で製造することもできる。

10

【0055】

(軟質フォームの物性)

本発明の軟質ポリウレタンフォームのコア密度は $30 \sim 70 \text{ kg/m}^3$ であることが好ましく、自動車用シートクッションに適応するためには、コア密度 $35 \sim 60 \text{ kg/m}^3$ が特に好ましい。コア密度 $30 \text{ kg/m}^3$ を下回る場合は、耐久性、乗り心地性能が悪化する。また、コア密度 $70 \text{ kg/m}^3$ を上回る場合は、耐久性、乗り心地性は良いが、自動車シートへの適応を考えた場合、燃費向上への妨げになるので好ましくない。

20

【0056】

本発明の軟質ポリウレタンフォームの硬さは、 $100 \text{ mm}$ の厚みに発泡して得られたフォームについて、JIS K6400(1997年版)に準拠して測定した25%硬さ(ILD)が $180 \sim 500 \text{ N/314 cm}^2$ であることが好ましく、 $180 \sim 350 \text{ N/314 cm}^2$ であることがより好ましい。 $180 \text{ N/314 cm}^2$ より低い場合は、乗員のサポート感が損なわれ好ましくない。一方 $500 \text{ N/314 cm}^2$ を超える場合は、シートとしてのたわみが少なくなるため、乗り心地低下となるため好ましくない。

【0057】

本発明の軟質ポリウレタンフォームは、 $100 \text{ mm}$ の厚みに発泡して得られたフォームについて、JIS K6400(1997年版)に準拠して測定した25%硬さ(ILD)を $X$ 、JIS E7104(2002年版)に準拠する加圧板(鉄研形)を用いて $10 \text{ mm/s}$ 以下の一定速度で荷重を加えて測定される荷重-たわみ量曲線より得られる $900 \text{ N}$ 加圧側のたわみ値から $500 \text{ N}$ 加圧側のたわみ値を引いた値(加圧側たわみ差) $Y$ ( $\text{mm}$ )が式(2)で表される関係式を満たすことが好ましい。

30

$$Y - 0.000370842X^2 + 0.225401X - 10.5013 \dots \quad (2)$$

上記関係式の範囲を満足することで、シートとしての十分なたわみ量を確保することができる。

【0058】

また、本発明の軟質ポリウレタンフォームは、 $100 \text{ mm}$ の厚みに発泡して得られたフォームについて、JIS E7104(2002年版)に準拠する加圧板(鉄研形)を用いて、 $10 \text{ mm/s}$ 以下の一定速度で荷重を加えて測定される荷重-たわみ量曲線より得られる $500 \text{ N}$ 加圧側のたわみ値が $5.0 \sim 55.0 \text{ mm}$ のとき、 $900 \text{ N}$ 加圧側のたわみ値から $500 \text{ N}$ 加圧側のたわみ値を引いた値(加圧側たわみ差) $Y$ ( $\text{mm}$ )が $22.5 \sim 33.0 \text{ mm}$ であることが好ましく、 $23.5 \sim 33.0 \text{ mm}$ であることが特に好ましい。

40

【0059】

$500 \text{ N}$ 加圧側たわみ値が $5.0 \sim 55.0 \text{ mm}$ のとき、フォーム厚み $100 \text{ mm}$ における $900 \text{ N}$ 加圧側のたわみ値から $500 \text{ N}$ 加圧側のたわみ値を引いた値(加圧側たわみ差) $Y$ ( $\text{mm}$ )が $22.5 \text{ mm}$ よりも少ない場合は、シートの底付き感がやや発生してくるので好ましくない。また、加圧側たわみ差( $\text{mm}$ ) $Y$ が $33.0 \text{ mm}$ を上回る場合、姿

50

勢保持性が悪くなるので好ましくない。

【0060】

本発明の軟質ポリウレタンフォームは、さらに100mmの厚みに発泡して得られたフォームについて、JIS E7104(2002年版)に準拠する加圧板(鉄研形)を用いて、10mm/s以下の一定速さで荷重を加えて測定される荷重-たわみ量曲線より得られる500N加圧側のたわみ値が18.0~55.0mmのとき、900N加圧側のたわみ値から500N加圧側のたわみ値を引いた値(加圧側たわみ差)Y(mm)が22.5~33.0mmであることが好ましい。23.5~33.0mmであることが特に好ましい。

【実施例】

【0061】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが本発明はこれらに限定されない。

フォーム製造時の配合(単位:質量部)ならびに得られた軟質ポリウレタンフォームのフォーム物性、振動特性および成形性を表2、3に示す。例1、2は実施例、例3~5は比較例である。

また、不飽和度の測定はJIS K1557(1970年版)に準拠した方法で実施した。

【0062】

表2、3に示す原料のうち、ポリイソシアネート化合物以外の全原料の混合物(ポリオール含有混合物)を $30 \pm 1$ 、イソシアネート化合物を $25 \pm 1$ に調整した。なお、実施例1において、含フッ素化合物(g1)は溶剤(エチレングリコールジアセテート)に均一に分散(含フッ素化合物1質量部と溶剤19質量部を混合、分散)させた後混合させた。(なお表に示した数値には溶剤は含まれない。)その後、ポリオール含有混合物にポリイソシアネート化合物を表2、3に示すイソシアネートインデックスになるように加えて、高速ミキサー(毎分3000回転)で5秒間攪拌混合し、直ちに60に加熱した縦横400mm、高さ100mmの内寸法をもつ金型に注入して密閉した。6分間キュアした後、軟質ポリウレタンフォームを取り出し、24時間以上放置してから各種物性の測定を行った。

【0063】

(フォーム物性)

フォーム物性は、全密度(単位:kg/m<sup>3</sup>)、コア部の密度(単位:kg/m<sup>3</sup>)、25%硬さ(ILD)(単位:N/314cm<sup>2</sup>)、コア部の反発弾性率(単位:%)、引き裂き強度(単位:N/cm)、引っ張り強度(単位:kPa)、伸び率(単位:%)、乾熱圧縮永久歪(Dry Set)(単位:%)、湿熱圧縮永久歪(Wet Set)(単位:%)、ヒステリシスロス(単位:%)を評価した。

【0064】

コア部の密度およびコア部の反発弾性率に関しては、フォームの中心部からスキン部を除いて縦横100mm、高さ50mmの寸法に切り出したサンプル用いて測定した。

なお、全密度、コア部の密度、25%硬さ(ILD)、コア部反発弾性率、引き裂き強度、引っ張り強度、伸び率、乾熱圧縮永久歪、湿熱圧縮永久歪、ヒステリシスロスはJIS K6400(1997年版)に準拠して測定した。なおヒステリシスロスはJIS E7104(2002年版)に準拠した加圧板(鉄研形)を用いて測定した。

【0065】

荷重-たわみ量曲線を得る試験方法は、JIS E7104(2002年版)に準拠した長径A:300mm、短径B:250mm、厚さC:35mm以上の長円形である加圧板を用いて、1.7mm/sの一定速さで荷重を加えて測定を行った。荷重-たわみ量曲線から500N荷重(ニュートン荷重)を与えた時のたわみ値(mm)を得た。荷重900N時の加圧側のたわみ値(mm)と荷重500N時の加圧側のたわみ値とから加圧側たわみ差Y(mm)を得た(前者から後者を引いた値をYとした)。

【0066】

10

20

30

40

50

25%硬さ(I LD)をXとし、下記式(3)よりyの値を算出した。

$$y = -0.000370842X^2 + 0.225401X - 10.5013 \dots (3)$$

【0067】

(振動特性)

振動特性は、共振振動数(単位:Hz)、共振倍率(絶対変位測定)および6Hzの伝達率を評価した。共振振動数、共振倍率(絶対変位測定)、6Hzの伝達率(絶対変位測定)はJASO B407-87に準拠した方法で測定した。振動特性測定条件としては、加圧板として、鉄研形(荷重:490N)を使用し、加振全振幅を5mmとした。

【0068】

(成形性)

成形性はクラッシング性を評価した。なお、クラッシング性は、フォームの連通性を評価したものである。すなわち、得られた軟質ポリウレタンフォームをローラーに通して圧力をかけ、フォームセルを連通させる際に必要な荷重を評価した。フォームの独泡率が低い、すなわち、連通性が良好ほど必要な荷重が小さい。

【0069】

(使用原料)

ポリオールa1:平均水酸基数が3、水酸基価が33mg KOH/g(水酸基あたりの分子量は1700)、不飽和度が0.04meq/gで、末端にポリオキシエチレン基を16質量%含有しているポリオキシプロピレンオキシエチレンポリオール。

ポリオールa2:平均水酸基数が3、水酸基価が34mg KOH/g(水酸基あたりの分子量は1650)、不飽和度が0.07meq/gで、末端にポリオキシエチレン基を14.5質量%含有しているポリオキシプロピレンオキシエチレンポリオール。

ポリオールa3:平均水酸基数が3、水酸基価が24mg KOH/g(水酸基あたりの分子量は2340)、不飽和度が0.04meq/gで、末端にポリオキシエチレン基を16質量%含有しているポリオキシプロピレンオキシエチレンポリオール。

ポリオールb1:ポリオールa2中でアクリロニトリルとスチレンを共重合させて得られた、微粒子ポリマー量が35質量%であるポリマー分散ポリオール。

ポリオールb2:ポリオールa3中でアクリロニトリルを重合させて得られた、微粒子ポリマー量が22質量%であるポリマー分散ポリオール。

【0070】

破泡剤c1:平均水酸基数が3、水酸基価が48mg KOH/g(水酸基あたりの分子量は1170)、オキシエチレン基含有量が80質量%のポリオキシプロピレンオキシエチレンポリオール。

【0071】

架橋剤d1:ジエタノールアミン。

架橋剤d2:平均水酸基数が4、水酸基価が562mg KOH/g(水酸基あたりの分子量は100)のポリオキシエチレンポリオール。

【0072】

触媒e1:トリエチレンジアミンのジプロピレングリコール溶液。商品名:東ソー社製 TEDA-L33。

【0073】

触媒e2:ビス-[(2-ジメチルアミノ)エチル]エーテルのジプロピレングリコール溶液。商品名:東ソー社製 TOYOCAET。

触媒e3:アミン触媒、商品名:東ソー社製 TOYOCAET-NCT。

【0074】

シリコーン系整泡剤f1:商品名:東レ・ダウコーニング社製 SZ-1355。

シリコーン系整泡剤f2:商品名:東レ・ダウコーニング社製 SZ-1327。

【0075】

含フッ素化合物g1、g2は表1に示す。ただしRf、Q<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup>、およびnは式(1)における記号である。含フッ素化合物g1、g2においてQ<sup>1</sup>とQ<sup>2</sup>とは同じである。

10

20

30

40

50

フッ素含有量は重クロロホルムを溶媒として用いた<sup>19</sup>F NMR法により測定した。すなわち、濃度1質量%の1,1,2-トリクロロトリフルオロエタンの重クロロホルム溶液を調整した後、この溶液に対し、試料(含フッ素化合物g1、g2)を20質量%の濃度で溶解させたものを測定試料とした。フッ素含有量は、1,1,2-トリクロロトリフルオロエタンと測定試料のピーク強度比、および測定試料中の1,1,2-トリクロロトリフルオロエタンと試料の濃度比から算出した。なお、g2に関しては有効成分(溶媒を除いた成分)中のフッ素含有量を示す。また、重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)法により測定した。

【0076】

【表1】

含フッ素化合物(G)	g1	g2
有効成分(質量%)	100	30
溶媒	—	水/ブチルカルビトール=50/50(質量比)
Rf	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>
Q <sup>1</sup> 、Q <sup>2</sup>	H	SO <sub>3</sub> NH <sub>4</sub>
n	20	6
フッ素含有量	40.4	35.3
重量平均分子量	4700	1600

10

20

【0077】

発泡剤h：水

ポリイソシアネートj：TDI(2,4-トリレンジイソシアネート/2,6-トリレンジイソシアネートが80/20質量%の混合物)とポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートの80/20質量%混合物、NCO基含有量が44.8%。商品名：日本ポリウレタン工業社製 コロネート1021。

【0078】

30

【表 2】

実施例	1	2
ポリオール a 1	60	
ポリオール a 3		40
ポリオール b 1	40	
ポリオール b 2		60
破泡剤 c 1		0.5
架橋剤 d 1	0.5	0.2
架橋剤 d 2	3.0	0.6
触媒 e 1	0.45	0.23
触媒 e 2	0.07	0.06
触媒 e 3		0.15
シリコーン系整泡剤 f 1	0.4	
シリコーン系整泡剤 f 2	0.4	0.7
含フッ素化合物 g 1	0.005	
含フッ素化合物 g 2		0.1
発泡剤 h	3.0	3.8
ポリイソシアネート化合物 j (インデックス)	105	105
全密度	49.5	45.4
コア密度	43.9	40.1
25%硬さ (ILD)	263	272
コア反発弾性率	58	67
引裂強度	5.8	6.5
引張強度	135	115
伸び率	95	98
乾熱圧縮永久歪 (DRY SET)	4.1	4.5
湿熱圧縮永久歪 (WET SET)	12.2	15.8
ヒステリシスロス	21.4	20.7
500N 加圧側たわみ値	29.0	26.8
900N-500N 加圧側たわみ差	27.9	23.9
式 (3) における y 値	23.1	23.4
共振振動数	3.45	3.50
共振倍率	2.83	4.94
6 Hz の伝達率	0.68	0.69

10

20

30

40

【0079】

【表 3】

比較例	3	4	5
ポリオール a 1	60	60	
ポリオール a 3			40
ポリオール b 1	40	40	
ポリオール b 2			60
破泡剤 c 1			0.5
架橋剤 d 1	0.5	0.5	0.2
架橋剤 d 2	3.0	3.0	0.6
触媒 e 1	0.45	0.45	0.23
触媒 e 2	0.07	0.07	0.06
触媒 e 3			0.15
シリコーン系整泡剤 f 1	0.4	0.4	
シリコーン系整泡剤 f 2	0.4	0.4	0.7
含フッ素化合物 g 1		4.0	
含フッ素化合物 g 2			
発泡剤 h	3.0	3.0	3.8
ポリイソシアネート化合物 j (インデックス)	105	105	105
全密度	49.4	発泡不可	45.0
コア密度	44.2		39.9
25%硬さ (ILD)	201		240
コア反発弾性率	65		69
引裂強度	7.0		7.3
引張強度	161		136
伸び率	107		109
乾熱圧縮永久歪 (DRY SET)	4.5		4.9
湿熱圧縮永久歪 (WET SET)	16.0		16.6
ヒステリシスロス	19.7		20.7
500N 加圧側たわみ値	38.1		32.0
900N-500N 加圧側たわみ差	19.1		21.7
式 (3) における y 値	19.8		22.2
共振振動数	3.58		3.45
共振倍率	4.81		5.18
6 Hz の伝達率	0.73		0.66

## 【0080】

表 2、3 に示されるように、本発明の軟質ウレタンフォームは、特定の含フッ素化合物 (G) を整泡剤として使用することで、100mm の厚みに発泡したフォームにおける 900N - 500N 加圧側のたわみ差が大きくなり、底付き感の少ないフォームが得られる。これら実施例に示している内容は振動特性、特に共振倍率、6 Hz の伝達率に特に優れ

10

20

30

40

50

、乗り心地性が良好である。

【産業上の利用可能性】

【0081】

本発明の軟質ポリウレタンフォームはクッション、座席シート等に用いられる。特に、車両用シートとして適し、その中でも自動車用シートに好適である。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 伊藤 高  
茨城県鹿島郡神栖町大字東和田25番地 旭硝子ウレタン株式会社内
- (72)発明者 豊田 賢伯  
茨城県鹿島郡神栖町大字東和田25番地 旭硝子ウレタン株式会社内

審査官 久保田 英樹

- (56)参考文献 特開2004-051671(JP,A)  
特開平06-211957(JP,A)  
特開2004-143441(JP,A)  
国際公開第2004/072142(WO,A1)  
特開平11-322875(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08G 18/00-18/87  
CAplus(STN)  
REGISTRY(STN)