

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4412116号

(P4412116)

(45) 発行日 平成22年2月10日(2010.2.10)

(24) 登録日 平成21年11月27日(2009.11.27)

(51) Int. Cl. F I
CO8G 18/48 (2006.01) CO8G 18/48 F
 CO8G 101/00 (2006.01) CO8G 101:00

請求項の数 5 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2004-249962 (P2004-249962)	(73) 特許権者	000000044
(22) 出願日	平成16年8月30日 (2004.8.30)		旭硝子株式会社
(65) 公開番号	特開2006-63254 (P2006-63254A)		東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
(43) 公開日	平成18年3月9日 (2006.3.9)	(74) 代理人	100106909
審査請求日	平成19年7月23日 (2007.7.23)		弁理士 棚井 澄雄
		(74) 代理人	100064908
			弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100101465
			弁理士 青山 正和
		(74) 代理人	100094400
			弁理士 鈴木 三義
		(74) 代理人	100106057
			弁理士 柳井 則子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低反発性軟質ポリウレタンフォームおよびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

複合金属シアン化物錯体触媒を用いて、開始剤に、プロピレンオキシドを単独で開環付加重合させて得られたポリオキシプロピレンポリオールであり、平均水酸基数が2～3であり、水酸基価が10～90mg KOH/gであるポリエーテルポリオール(A1)または該ポリエーテルポリオール(A1)中にポリマー微粒子が分散したポリマー分散ポリオール(A2)(以下、これらをまとめてポリオール(A)という。)、およびポリオール(A)を除くポリオールであって、平均水酸基数が2～3であり、水酸基価15～250mg KOH/gのポリエーテルポリオール(B1)または該ポリエーテルポリオール(B1)中にポリマー微粒子が分散したポリマー分散ポリオール(B2)(以下、これらをまとめてポリオール(B)という。)、を含むポリオールと、イソシアネートインデックスが90以上となる量のポリイソシアネート化合物とをウレタン化触媒、整泡剤および発泡剤の存在下で反応させ、開放系で発泡させて軟質ポリウレタンフォームを形成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。

【請求項2】

ポリオール(A)とポリオール(B)との混合質量比が、(A):(B)=5:95～50:50である、請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】

前記ポリオールが、さらに、平均水酸基数が2～6であり、水酸基価が300～2000mg KOH/gであるポリオール(C)を、全ポリオール(100質量%)中に10質

10

20

量%以下含む、請求項1または2に記載の製造方法。

【請求項4】

ポリオール(A1)の水酸基数が3であり、ポリオール(B1)の水酸基数が2である、請求項1～3のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項5】

請求項1～4のいずれか一項に記載の製造方法で製造された軟質ポリウレタンフォームであって、

ガラス転移点が5以下に存在し、ガラス転移点が5を超えかつ70以下の範囲に存在せず、さらに、コア反発弾性率が15%以下である軟質ポリウレタンフォーム。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、低反発性の軟質ポリウレタンフォームおよびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、反発弾性率の低い、すなわち低反発性の軟質ポリウレタンフォームは、衝撃吸収体、吸音体、振動吸収体として用いられている。また、椅子のクッション材、マットレス等に用いた時に、体圧分布がより均一になり、疲労感、床ずれ等が軽減されることが知られている。その例としては、特許文献1に記載された低反発性ウレタンフォームが知られている。

20

【0003】

該低反発性ウレタンフォームは、ポリオール、ポリイソシアネート、触媒、および発泡剤を含有するウレタンフォーム組成物を反応させて得られる低反発性ウレタンフォームであって、-70～-20の温度範囲と0～60の温度範囲とに、それぞれガラス転移点を有し、前記ガラス転移点を、10Hzの振動数にて動的粘弾性測定を行ったときに得られるtanのピーク値として表したときに、-70～-20の温度範囲におけるtanのピーク値が0.15以上であり、0～60の温度範囲におけるtanのピーク値が0.3以上の値を有することが記載されている。

【0004】

該低反発性ウレタンフォームは、0～60の温度範囲にガラス転移点を有するため、室温において優れた低反発性を有し、かつ-70～-20の温度範囲にガラス転移点を有するため、低温での硬度の上昇が少ないとされている。

30

しかしながら、室温付近にガラス転移点を有する低反発性ウレタンフォームは、使用温度がガラス転移点から離れるにしたがい、硬度が変化し、低反発性が安定しない問題があった。

【0005】

また近年、軟質ポリウレタンフォームに求められる耐久性のレベルも高くなってきている。さらに、反発性をさらに低くして、反発弾性率が5%以下となる低反発性の軟質ポリウレタンフォームの開発も求められてきている。

ところで、軟質ポリウレタンフォームの反発性(反発弾性率)は、通常、軟質ポリウレタンフォーム中に可塑剤を配合することによって低下させることができる。よって、適量の可塑剤を添加することによって、ある程度所望の低反発性の軟質ポリウレタンフォームを得ることができる。しかし、添加した可塑剤は、軟質ポリウレタンフォームを洗濯することで溶出する可能性があり、繰り返し洗濯後に軟質ポリウレタンフォームの低反発性を維持することが困難であった。

40

【特許文献1】特開平11-286566号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、耐久性に優れ、可塑剤を用いることなく低反発性に優れ、温度変化に対する

50

硬度変化の少ない軟質ポリウレタンフォーム、およびその製造方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の軟質ポリウレタンフォームの製造方法は、複合金属シアン化物錯体触媒を用いて、開始剤に、プロピレンオキシドを単独で開環付加重合させて得られたポリオキシプロピレンポリオールであり、平均水酸基数が2～3であり、水酸基価が10～90mg KOH/gであるポリエーテルポリオール(A1)または該ポリエーテルポリオール(A1)中にポリマー微粒子が分散したポリマー分散ポリオール(A2)(以下、これらをまとめてポリオール(A)という。)、およびポリオール(A)を除くポリオールであって、平均水酸基数が2～3であり、水酸基価15～250mg KOH/gのポリエーテルポリオール(B1)または該ポリエーテルポリオール(B1)中にポリマー微粒子が分散したポリマー分散ポリオール(B2)(以下、これらをまとめてポリオール(B)という。)、を含むポリオールと、イソシアネートインデックスが90以上となる量のポリイソシアネート化合物とをウレタン化触媒、整泡剤および発泡剤の存在下で反応させ、開放系で発泡させて軟質ポリウレタンフォームを形成することを特徴とする。

10

【0008】

ポリオール(A)とポリオール(B)との混合質量比は、(A):(B)=5:95～50:50であることが好ましい。

また、前記ポリオールは、さらに、平均水酸基数が2～6であり、水酸基価が300～2000mg KOH/gであるポリオール(C)を、全ポリオール(100質量%)中に10質量%以下含んでいてもよい。

20

【0009】

本発明の軟質ポリウレタンフォームの製造方法においては、ポリオール(A1)の水酸基数が3であり、ポリオール(B1)の水酸基数が2であることが好ましい。

本発明の軟質ポリウレタンフォームは、本発明の製造方法で製造された軟質ポリウレタンフォームであって、ガラス転移点が5以下に存在し、ガラス転移点が5を超えかつ70以下の範囲に存在せず、さらに、コア反発弾性率が15%以下である。

【発明の効果】

【0010】

本発明の軟質ポリウレタンフォームは、耐久性に優れ、可塑剤を用いることなく低反発性に優れ、温度変化に対する硬度変化が少ない。また、本発明の軟質ポリウレタンフォームの製造方法によれば、耐久性に優れ、可塑剤を用いることなく低反発性に優れ、温度変化に対する硬度変化の少ない軟質ポリウレタンフォームを製造できる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明の軟質ポリウレタンフォームは、ポリオールとポリイソシアネート化合物とをウレタン化触媒、整泡剤および発泡剤の存在下で反応させて得られるものである。

以下、各原料について説明する。

【0012】

<ポリオール>

40

前記ポリオールは、複合金属シアン化物錯体触媒を用いてアルキレンオキシドを開環付加重合させて得られたポリオキシアルキレンポリオールであり、平均水酸基数が2～3であり、水酸基価が10～90mg KOH/gであ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(A1)ともいう。)またはポリエーテルポリオール(A1)中にポリマー微粒子が分散したポリマー分散ポリオール(以下、ポリマー分散ポリオール(A2)ともいう。)(A)と、ポリオール(A)を除くポリオールであって、平均水酸基数が2～3であり、水酸基価15～250mg KOH/g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。)またはポリエーテルポリオール(B1)中にポリマー微粒子が分散したポリマー分散ポリオール(以下、ポリマー分散ポリオール(B2)ともいう。)(B)と、必要に応じて、平均水酸基数が2～6であり、水酸基価が

50

300 ~ 2000 mg KOH / g であるポリオール (C) とを含むものである。

【 0 0 1 3 】

(ポリオール (A))

(ポリエーテルポリオール (A 1))

ポリエーテルポリオール (A 1) は、平均水酸基数が 2 ~ 3 であり、水酸基価が 10 ~ 90 mg KOH / g である。該水酸基価を有するポリエーテルポリオール (A 1) は、開始剤にアルキレンオキシドを開環付加重合反応させて得られるポリオキシアルキレンポリオールである。該反応に用いられる開環付加重合触媒は、複合金属シアン化物錯体触媒である。すなわち、ポリエーテルポリオール (A 1) は、複合金属シアン化物錯体触媒を用いてアルキレンオキシドを開環付加重合させて得られるポリオキシアルキレン鎖を有するものである。複合金属シアン化物錯体触媒を用いると、副生するモノオールを低減でき、かつ分子量分布の狭いポリオールを製造できる。分子量分布が狭いポリオールは、同程度の分子量領域で分子量分布が広いポリオールと比較して粘度が低いため、軟質ポリウレタンフォーム製造時のフォーム安定性が向上する。

10

【 0 0 1 4 】

複合金属シアン化物錯体触媒としては、たとえば、特公昭 46 - 27250 号公報に記載のものが使用できる。具体例としては、亜鉛ヘキサシアノコバルテートを主成分とする錯体が挙げられ、そのエーテルおよび/またはアルコール錯体が好ましい。エーテルとしては、エチレングリコールジメチルエーテル (グライム)、ジエチレングリコールジメチルエーテル (ジグライム)、エチレングリコールモノ - t e r t - ブチルエーテル (M E T B)、エチレングリコールモノ - t e r t - ペンチルエーテル (M E T P)、ジエチレングリコールモノ - t e r t - ブチルエーテル (D E T B)、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル (T P M E) 等が好ましい。アルコールとしては、t e r t - ブチルアルコール等が好ましい。

20

前記アルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1, 2 - エポキシブタン、2, 3 - エポキシブタン等が挙げられ、プロピレンオキシド、またはプロピレンオキシドとエチレンオキシドとの併用が好ましい。

【 0 0 1 5 】

ポリエーテルポリオール (A 1) は、複合金属シアン化物錯体触媒を用いて形成されたオキシエチレンオキシアルキレンランダム鎖を有していてもよい。オキシエチレンオキシアルキレンランダム鎖とは、エチレンオキシドと炭素数 3 以上のアルキレンオキシドとを所定の比率で反応系中に供給し、ランダムに開環付加重合させることにより得られる構造である。前記炭素数 3 以上のアルキレンオキシドとしては、プロピレンオキシドが好ましい。よって、オキシエチレンオキシアルキレンランダム鎖は、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとを反応させて得られる、オキシエチレンオキシプロピレンランダム鎖であることが好ましい。オキシエチレンオキシアルキレンランダム鎖におけるオキシエチレン基の含有量は、オキシエチレンオキシアルキレンランダム鎖を有している場合、オキシエチレンオキシアルキレンランダム鎖 (100 質量%) 中に、3 ~ 50 質量% が好ましく、5 ~ 35 質量% がより好ましく、15 ~ 30 質量% が特に好ましい。

30

【 0 0 1 6 】

また、ポリエーテルポリオール (A 1) は、分子末端にアルカリ金属触媒を用いて形成された末端オキシエチレンブロック鎖を有していてもよい。すなわち、ポリエーテルポリオール (A 1) の製造工程におけるアルキレンオキシドの開環付加重合の最終段階において、アルカリ金属触媒を用いてエチレンオキシドを開環付加重合させることが好ましい。末端オキシエチレンブロック鎖の割合、すなわち分子末端に連なるオキシエチレン基の割合は、ポリオール全体 (100 質量%) 中に、0 ~ 10 質量% が好ましく、0 ~ 5 質量% がより好ましい。ポリエーテルオール (A 1) として最も好ましくは、プロピレンオキシドを単独で開環付加重合させたポリオキシプロピレンポリオールである。

40

【 0 0 1 7 】

前記開始剤としては、分子中の活性水素数が 2 ~ 3 である化合物を単独で、または、分

50

子中の活性水素数が2～8である化合物を併用し、活性水素数の平均値が2～3になるようにして用いることができる。具体的な化合物としては、たとえば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール等の活性水素数が2である化合物；グリセリン、トリメチロールプロパン等の活性水素数が3である化合物；ペンタエリスリトール、ジグリセリン、meso-エリスリトール、メチルグルコシド、グルコース、ソルビトール、シュークロース等の活性水素が4以上である化合物；これら化合物にさらにアルキレンオキシドを開環付加した化合物等が挙げられる。本発明においては、これら開始剤にアルキレンオキシドを開環付加重合させた、たとえば水酸基1個当たりの分子量が200～500のポリオキシアルキレンポリオールを使用することが好ましい。開始剤としては、分子中の活性水素数が2～3である化合物を単独で、または併用して用いることが好ましい。

10

【0018】

ポリエーテルポリオール(A1)の平均水酸基数は、2～3である。本発明における平均水酸基数とは、開始剤の活性水素数の平均値を意味する。平均水酸基数を2～3とすることにより、得られる軟質ポリウレタンフォームの乾熱永久歪等の物性が著しく低下する不具合を回避でき、また、得られる軟質ポリウレタンフォームの伸びが低下する、硬度が高くなり引っ張り強度等の物性が低下する等の不具合を回避できる。

【0019】

ポリエーテルポリオール(A1)の水酸基価は、10～90mg KOH/gである。水酸基価を10mg KOH/g以上とすることで、軟質ポリウレタンフォームを安定して得ることができ、水酸基価を90mg KOH/g以下とすることで、反発弾性率が低く抑えられる。ポリエーテルポリオール(A1)の水酸基価は、15～60mg KOH/gが特に好ましい。

20

【0020】

ポリエーテルポリオール(A1)の不飽和度は、0.05meq/g以下が好ましく、さらに0.01meq/g以下が好ましく、特に0.006meq/g以下が好ましい。不飽和度を0.05meq/g以下とすることで、得られる軟質ポリウレタンフォームの耐久性が悪化する欠点を回避することができる。

【0021】

(ポリマー分散ポリオール(A2))

30

ポリオール(A)は、ポリエーテルポリオール(A1)をベースポリオール(分散媒)として、ポリマー微粒子(分散質)が安定に分散している分散系であるポリマー分散ポリオール(A2)であってよい。

ポリマー微粒子のポリマーとしては、付加重合系ポリマーまたは縮重合系ポリマーが挙げられる。付加重合系ポリマーは、たとえば、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モノマーを単独重合または共重合して得られる。また、縮重合系ポリマーとしては、たとえば、ポリエステル、ポリウレア、ポリウレタン、ポリメチロールメラミン等が挙げられる。ポリオール中にポリマー微粒子を存在させることにより、ポリオールの水酸基価が低く抑えられ、軟質ポリウレタンフォームの通気性等の物性向上に有効である。また、ポリマー分散ポリオール(A2)中のポリマー微粒子の含有割合は、特に制限されないが、50質量%以下が好ましく、3～45質量%がより好ましい。ポリマー微粒子の含有割合は、ポリオール(A)中、0～20質量%となるのが好ましい。

40

【0022】

(ポリオール(B))

(ポリエーテルポリオール(B1))

ポリエーテルポリオール(B)は、平均水酸基数が2～3であり、水酸基価が15～250mg KOH/gである。ただし、前記ポリエーテルポリオール(A1)と重複するもの、すなわち複合金属シアン化物錯体触媒を用いてアルキレンオキシドを開環付加重合させて得られたポリオキシアルキレンポリオールであり、かつ水酸基価が15～90mg K

50

OH / gであるポリエーテルポリオールは除く。

該ポリエーテルポリオール (B 1) としては、開始剤に前記アルキレンオキシドを開環付加重合させて得られるポリオキシアルキレンポリオールが好ましい。該反応に用いられる開環付加重合触媒としては、フォスファゼン化合物、ルイス酸化合物およびアルカリ金属化合物触媒が好ましく、このうちアルカリ金属化合物触媒が特に好ましい。アルカリ金属化合物触媒としては、水酸化カリウム (KOH)、水酸化セシウム (CsOH) 等が挙げられる。

【 0 0 2 3 】

前記アルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1, 2 - エポキシブタン、2, 3 - エポキシブタン等が挙げられ、プロピレンオキシド、またはプロピレンオキシドとエチレンオキシドとの併用が好ましい。

ポリエーテルポリオール (B 1) は、ポリエーテルポリオール (A 1) と同様のオキシエチレンオキシアルキレンランダム鎖や末端オキシエチレンブロック鎖を有していてもよい。ポリエーテルオール (B 1) として最も好ましくは、プロピレンオキシドを単独で開環付加重合させたポリオキシプロピレンポリオールである。

前記開始剤としては、分子中の活性水素数が 2 ~ 3 である化合物を単独で、または、分子中の活性水素数が 2 ~ 8 である化合物を併用し、活性水素数の平均値が 2 ~ 3 になるようにして用いることができる。たとえば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン等が好ましい。また、活性水素数が 4 以上である化合物、たとえば、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、*meso*-エリスリトール、メチルグルコシド、グルコース、ソルビトール、シュークロース等の多価アルコール類；ビスフェノール A 等のフェノール類；エチレンジアミン、ジエレントリアミン、ピペラジン、アミノエチルピペラジン、ジアミノジフェニルメタン、モノエタノールアミン等のアミン類；フェノール樹脂、ノボラック樹脂等の縮合系化合物類；これら化合物にさらにアルキレンオキシドを開環付加した化合物等が挙げられる。多価アルコールが好ましく、活性水素数が 2 ~ 3 の多価アルコールを単独で、または併用して用いることが好ましい。

【 0 0 2 4 】

ポリエーテルポリオール (B 1) の平均水酸基数は 2 ~ 3 である。平均水酸基数が 2 以上であれば、得られる軟質ポリウレタンフォームの乾熱永久歪等の物性が著しく低下する不具合を回避できる。また、平均水酸基数を 3 以下とすることで、得られる軟質ポリウレタンフォームの伸びが低下する一方で硬度が高くなって、引っ張り強度等の物性が低下する不具合を回避できる。なお、平均水酸基数が 2 未満の場合は、フォーム自体の形成が困難となる。

【 0 0 2 5 】

ポリエーテルポリオール (B 1) の水酸基価は、15 ~ 250 mg KOH / g である。水酸基価を 15 mg KOH / g 以上とすることで、フォーム発泡時の安定性を確保できる (コラップス等を抑制できる)。水酸基価を 250 mg KOH / g 以下とすることで、軟質ポリウレタンフォームの柔軟性を損なうことなく、本来の目的である低反発性を有する軟質ポリウレタンフォームが得られる。ポリエーテルポリオール (B) の水酸基価は、30 ~ 200 mg KOH / g が好ましい。

【 0 0 2 6 】

(ポリマー分散ポリオール (B 2))

ポリオール (B) は、ポリエーテルポリオール (B 1) をベースポリオール (分散媒) として、ポリマー微粒子 (分散質) が安定に分散している分散系であるポリマー分散ポリオール (B 2) であってよい。

ポリマー微粒子のポリマーとしては、ポリマー分散ポリオール (A 2) で説明したものと同様のものが挙げられる。ポリマー分散ポリオール (B 2) 中のポリマー微粒子の含有割合は、特に制限されないが、50 質量% 以下が好ましく、3 ~ 45 質量% がより好ましい。ポリマー微粒子の含有割合は、ポリオール (B) 中、0 ~ 20 質量% となることが好

10

20

30

40

50

ましい。

【0027】

(ポリオール(C))

本発明においては、架橋剤として、平均水酸基数が2～6であり、水酸基価が300～2000mg KOH/gであるポリオール(C)を用いてもよい。ポリオール(C)としては、多価アルコール、ポリエステルポリオール、または、ポリエーテルポリオール等が挙げられる。

多価アルコールとしては、1,4-ブタンジオール、プロピレングリコール、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、ポリグリセロール、ペンタエリスリトール、ジエタノールアミン等が挙げられる。ポリエーテルポリオールとしては、前記ポリエーテルポリオール(B1)で挙げられた開始剤にアルキレンオキドを開環付加重合して得られる水酸基価が上記範囲のポリエーテルポリオールが挙げられる。ポリオール(C)は2種以上を併用してもよい。

10

ポリオール(C)を使用した場合に、たとえば発泡剤を多く使用して低密度の軟質ポリウレタンフォームを製造しようとする場合にも、発泡安定性が良好となり、軟質ポリウレタンフォームが製造可能となる。

【0028】

(アミン系架橋剤)

本発明においては、ポリオール(A)、ポリオール(B)、およびポリオール(C)以外に、さらに、1級アミノ基、2級アミノ基等の活性水素を有する官能基を2個以上有する化合物を架橋剤として用いることができる。

20

具体例としては、3,5-ジエチル-2,4(または2,6)-ジアミノトルエン(D E T D A)、2-クロロ-p-フェニレンジアミン(C P A)、3,5-ビス(メチルチオ)-2,4(または2,6)-ジアミノトルエン、1-トリフルオロメチル-4-クロル-3,5-ジアミノベンゼン、2,4-トルエンジアミン、2,6-トルエンジアミン、ビス(3,5-ジメチル-4-アミノフェニル)メタン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、m-キシリレンジアミン、1,4-ジアミノヘキサン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、イソホロンジアミン等のアミン化合物等が挙げられる。また、モノエタノールアミンなどのモノアルカノールアミンも使用できる。

【0029】

(ポリオールの混合質量比)

本発明においては、ポリオールとして、ポリオール(A)とポリオール(B)とを含むポリオール混合物を用いる。ポリオール(A)とポリオール(B)との混合質量比は、(A):(B)=5:95～50:50の範囲が好ましく、10:90～30:70がより好ましい。ポリオール混合物中のポリオール(A)の割合を上記の範囲とすることで、低反発で、温度変化に対する反発弾性率および硬さの変化の小さい軟質ポリウレタンフォームが得られる。

30

【0030】

全ポリオール(100質量%)中における、ポリオール(A)とポリオール(B)との合計は、90質量%以上が好ましく、95質量%以上がより好ましく、100質量%が特に好ましい。

40

また、ポリオール(C)を、全ポリオール(100質量%)中に10質量%以下含んでもよい。ポリオール(C)は、5質量%以下がより好ましく、0質量%が特に好ましい。

また、本発明におけるポリオールには、ポリオール(A)、ポリオール(B)、およびポリオール(C)以外の、他のポリオールが含まれていてもよい。その割合は、全ポリオール(100質量%)中に10質量%以下が好ましく、0質量%がより好ましい。

また、アミン系架橋剤は、全ポリオール(100質量%)中に10質量%以下が好ましく、0質量%がより好ましい。

【0031】

50

< ポリイソシアネート化合物 >

ポリイソシアネート化合物としては、特に制限はなく、イソシアネート基を2以上有する芳香族系、脂環族系、脂肪族系等のポリイソシアネート；前記ポリイソシアネートの2種類以上の混合物；これらを変性して得られる変性ポリイソシアネート等が挙げられる。具体例としては、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イソシアネート(通称：クルードMDI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)等のポリイソシアネート、またはこれらのプレポリマー型変性体、ヌレート変性体、ウレア変性体、カルボジイミド変性体等が挙げられる。これらのうちでも、TDI、MDI、クルードMDI、またはこれらの変性体が好ましい。さらにこれらのうち、TDI、クルードMDIまたはその変性体(特にプレポリマー型変性体が好ましい。)を用いると発泡安定性が向上する、耐久性が向上する等の点で好ましい。

10

【0032】

ポリイソシアネート化合物の使用量は、通常、下式(I)のイソシアネートインデックスで表される。

ポリイソシアネート化合物の使用量は、イソシアネートインデックスで90以上であり、90~130の範囲が好ましく、95~115の範囲がより好ましい。イソシアネートインデックスを90以上とすることで、軟質ポリウレタンフォームの変色、軟質ポリウレタンフォームからの触媒の流出を抑えることができる。

20

イソシアネートインデックスは、軟質ポリウレタンフォームの原料におけるイソシアネート基の数、活性水素の数から、下式(I)で求められる。

イソシアネートインデックス = (イソシアネート当量) / (ポリオール、水等の全ての活性水素の合計当量) × 100 …… (I)

【0033】

< ウレタン化触媒 >

ポリオールとポリイソシアネート化合物とを反応させるウレタン化触媒としては、ウレタン化反応を促進する全ての触媒を使用でき、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、N,N,N',N'-テトラメチルヘキサメチレンジアミン等の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；スタナスオクトエート、ジブチルスズジラウレート等の有機金属化合物が挙げられる。

30

【0034】

< 整泡剤 >

整泡剤としては、通常のポリウレタンフォームの製造に用いられているものは全て使用でき、たとえば、シリコーン系整泡剤、フッ素系整泡剤等が挙げられる。これらのうちでも、シリコーン系整泡剤が好ましい。また、シリコーン系整泡剤のうちでも、ポリシロキサン鎖およびポリオキシアルキレン鎖を有し、該ポリオキシアルキレン鎖の鎖長が1000以下であり、かつ該ポリオキシアルキレン鎖末端が水酸基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基およびブトキシ基のいずれかの構造を有するシリコーンポリマーであって、該ポリマーに含まれるSi原子含有量が1~50質量%であるシリコーンポリマーを含むものが特に好ましい。これら整泡剤は、2種類以上併用してもよく、また前記特定の整泡剤以外の整泡剤を併用してもよい。

40

整泡剤の使用量は、ポリオール100質量部に対して、0.01~5質量部が好ましく、0.1~2質量部がより好ましい。

【0035】

< 発泡剤 >

発泡剤としては、特に制限はなく、フッ素化炭化水素等の公知の発泡剤が使用でき、水および不活性ガスから選ばれた少なくとも1種が好ましい。不活性ガスとしては、具体的には、空気、窒素、炭酸ガス等が挙げられる。これらのうちでも、水が好ましい。

50

発泡剤の使用量は、水を使用する場合、全ポリオール100質量部に対して、10質量部以下が好ましく、0.5～4質量部がより好ましい。

【0036】

<その他の助剤>

本発明の軟質ポリウレタンフォームを製造する際には、上述したウレタン化触媒、発泡剤、整泡剤、アミン系架橋剤以外に所望の添加物も使用できる。添加剤としては、炭酸カリウム、硫酸バリウム等の充填剤；乳化剤等の界面活性剤；酸化防止剤、紫外線吸収剤等の老化防止剤；難燃剤、可塑剤、着色剤、抗カビ剤、破泡剤、分散剤、変色防止剤等が挙げられる。

【0037】

<発泡方法>

本発明の軟質ポリウレタンフォームの形成法としては、密閉された金型内に反応性混合物を注入し発泡成形する方法（モールド法）でも、開放系で反応性混合物を発泡させる方法（スラブ法）でもよく、スラブ法が好ましい。具体的には、ワンショット法、セミプレポリマー法、プレポリマー法等の公知の方法により行うことができる。軟質ポリウレタンフォームの製造には、通常用いられる製造装置を用いることができる。

【0038】

<軟質ポリウレタンフォーム>

本発明の軟質ポリウレタンフォームのコア反発弾性率は、15%以下であり、12%以下が好ましく、10%以下がより好ましい。コア反発弾性率を15%以下とすることで、

十分な低反発性が発揮される。下限は0%が好ましい。
コア反発弾性率の測定は、JIS K6400（1997年版）に準拠した方法で行う。また、本発明における「コア」とは、軟質ポリウレタンフォームの中央部から表皮部を除いた部分である。

【0039】

本発明の軟質ポリウレタンフォームは、ガラス転移点が5以下に存在し、ガラス転移点が5を超えかつ70以下の範囲に存在しない。ガラス転移点が5以下に存在することにより、低温での硬度の上昇が少ない。また、ガラス転移点が5を超えかつ70以下の範囲に存在しないことにより、温度変化に対する硬度変化が少なくなる。

ガラス転移点の測定はJIS K7244に準拠した方法で行う。具体的には、窒素雰囲気下、3/minの速度で昇温しながら、周波数10Hzで動的粘弾性を測定し、損失弾性率（E''）のトップピークの温度をガラス転移点とする。

【0040】

<作用>

以上説明した本発明の軟質ポリウレタンフォームにあつては、ガラス転移点が5を超えかつ70以下の範囲に存在しないことにより、室温付近にガラス転移点を有する従来の低反発性ウレタンフォームのように、使用温度がガラス転移点から離れるにしたがって硬度が大きく変化することがなく、温度変化に対する硬度変化が少ない。なお、通常、室温付近にガラス転移点がない場合、室温付近において優れた低反発性が発揮されなくなるが、本発明においては、ポリオール（A）が、水酸基数が2であり、水酸基価が10～90mg KOH/gである場合、分岐のない完全な直鎖状であり、かつ分子鎖が極端に長いポリオールを含んでいることになり、ガラス転移点が5を超えかつ70以下の範囲に存在しなくても、直鎖状で、かつ分子鎖が極端に長いポリオール（A）に由来する低反発性が発揮され、十分な低反発性、具体的にはコア反発弾性率15%以下を有する軟質ポリウレタンフォームとなる。また、ポリオール（A）が、水酸基数が3であり、水酸基価が10～90mg KOH/gである場合、ポリオール（B）のうち水酸基数2のポリオールを選択的に組み合わせることにより、低反発性が発揮される。

【実施例】

【0041】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は下記例によって何ら限定さ

10

20

30

40

50

れない。なお、実施例および比較例中の数値は質量部を示す。また、不飽和度の測定は J I S K 1557-1970 に準拠した方法で実施した。

【0042】

(原料)

ポリエーテルポリオール A 1 : 水酸化カリウム触媒を用いて、ジブロピレングリコールを開始剤として分子量 700 までプロピレンオキシドを重合させた後、珪酸マグネシウムで精製後、該化合物を開始剤としてヘキサシアノコバルテート - t e r t - ブチルアルコール錯体触媒を用いてプロピレンオキシドを開環付加重合させて得られる平均水酸基数が 2、水酸基価が 20 mg KOH / g、不飽和度が 0.005 meq / g のポリオキシプロピレンポリオール。

10

【0043】

ポリエーテルポリオール B 1 : 水酸化カリウム触媒を用いてジブロピレングリコールを開始剤としてプロピレンオキシドを開環付加重合させて得られる水酸基数が 2、水酸基価が 160 mg KOH / g のポリオキシプロピレンポリオール。

ポリエーテルポリオール B 2 : 水酸化カリウム触媒を用いてグリセリンを開始剤としてプロピレンオキシドを開環付加重合させて得られる水酸基数が 3、水酸基価が 168 mg KOH / g のポリオキシプロピレンポリオール。

【0044】

ポリエーテルポリオール B 3 : 水酸化カリウム触媒を用いてグリセリンを開始剤としてエチレンオキシドとプロピレンオキシドとの混合物 (10 : 90 質量比) を開環付加重合させて得られるポリエーテルポリオール中で、アクリロニトリルとスチレンとを共重合させて得られた微粒子ポリマー量が 42 質量% であり、水酸基数が 3、水酸基価が 31 mg KOH / g であるポリマー微粒子分散ポリオール。

20

ポリエーテルポリオール B 4 : 水酸化カリウム触媒を用いてグリセリンを開始剤としてプロピレンオキシドを開環付加重合させて得られる水酸基数が 3、水酸基価が 235 mg KOH / g のポリオキシプロピレンポリオール。

【0045】

ポリオール C 1 : 平均水酸基数が 4、水酸基価が 410 mg KOH / g のポリオキシプロピレンポリオール。

発泡剤 : 水。

30

触媒 A : アミン触媒 (エアプロダクツ アンド ケミカルズ社製、商品名 : N i a x A - 230)。

触媒 B : トリエチレンジアミンのジブロピレングリコール溶液 (東ソー社製、商品名「T E D A - L 33」)。

触媒 C : オクチル酸スズ (エアプロダクツ アンド ケミカルズ社製、商品名 : ダブコ T - 9)。

【0046】

整泡剤 A : シリコーン系整泡剤 (日本ユニカー社製、商品名 : S Z - 1720)。

整泡剤 B : シリコーン系整泡剤 (日本ユニカー社製、商品名 : L - 520)。

整泡剤 C : シリコーン系整泡剤 (日本ユニカー社製、商品名 : L - 5740M)。

40

ポリイソシアネート化合物 a : T D I - 80 (2, 4 - T D I / 2, 6 - T D I = 80 / 20 質量% の混合物)、イソシアネート基含有量 48.3 質量% (日本ポリウレタン工業社製、商品名コロネット T - 80)。

【0047】

[実施例 1 ~ 3、比較例 1、2]

表 1 および 2 に示した原料および配合剤のうち、ポリイソシアネート化合物以外の全原料の混合物 (ポリオールシステム) の液温を 25 ± 1 に調整し、ポリイソシアネート化合物を液温 25 ± 1 に調整し、ポリオールシステムにポリイソシアネート化合物を所定量加えて、高速ミキサー (3000 rpm) で 5 秒間混合し、室温状態で上部が開放になっている縦横および高さが各々 300 mm の木箱にビニールシートを敷きつめたものに

50

注入した。軟質ポリウレタンフォームを取り出して、室温（23℃）、湿度65%に調節された室内に24時間以上放置してから、各種物性の測定を行った。その測定結果を表1および2に示す。

【0048】

（成形性）

成形性は、発泡後収縮ないものを○、収縮および崩壊するものを×として評価した。

（ガラス転移点）

ガラス転移点は、JIS K7244に準拠した方法で動的粘弾性を測定して求めた。装置はセイコーインスツルメンツ社製、DMS 6100を用い、窒素雰囲気下で3℃/minで昇温しながら、周波数10Hzで測定した。損失弾性率（ E'' ）のトップピークの温度を測定し、ガラス転移点とした。

10

動的粘弾性の測定で得られた、実施例1～3および比較例1の貯蔵弾性率（ E' ）、損失弾性率（ E'' ）および $\tan \delta$ を図1～4に示す。

【0049】

（コア密度、コア反発弾性率）

コア密度、コア反発弾性率は、JIS K6400（1997年版）に準拠した方法で測定した。フォームの中央部からスキン部を除いて縦横各100mm、高さ50mmの大きさに切り出したものを測定に用いた。

（25%硬さ、引き裂き強度、引き裂き強度、引っ張り強度、伸び率、乾熱圧縮永久歪）

25%硬さ、引き裂き強度、引き裂き強度、引っ張り強度、伸び率、乾熱圧縮永久歪は、JIS K6400（1997年版）に準拠した方法で測定した。

20

（硬度変化率）

硬度変化率は、室温（23℃）で測定したCLD硬度と、低温（5℃）で測定したCLD硬度とから算出した。CLD硬度は、JIS K6400（1997年版）に準拠した方法で測定した。

【0050】

【表 1】

実施例	1	2	3
ポリエーテルポリオールA1	20	20	20
ポリエーテルポリオールB1	40	40	40
ポリエーテルポリオールB2	25	35	40
ポリエーテルポリオールB3	10		
ポリエーテルポリオールB4			
ポリオールC1	5	5	
発泡剤	1.2	1.2	1.2
触媒A	0.6	0.6	0.6
触媒B			
触媒C	0.4	0.4	0.4
整泡剤A	1.0	1.0	1.0
整泡剤B			
整泡剤C			
インシアネートインデックス	105	105	105
成形性	○	○	○
ガラス転移点(°C)	-7.8	4.5	-11.5
コア密度(kg/m ³)	59.7	66.5	67.5
25%硬さ(N/314cm ²)	60	85	90
硬度変化率(%) (5°C/23°C)	20.9	34.6	8.2
コア反発弾性率(%)	4	3	9
引き裂き強度(N/cm)	5.5	6.7	4.8
引っ張り強度(kPa)	97	143	95
伸び率(%)	203	208	212
乾熱圧縮永久歪(%)	3.1	2.6	3.8

10

20

【 0 0 5 1 】

【表 2】

比較例	1	2
ポリエーテルポリオールA1		100
ポリエーテルポリオールB1		
ポリエーテルポリオールB2		
ポリエーテルポリオールB3		
ポリエーテルポリオールB4	100	
ポリオールC		
発泡剤	1.2	1.2
触媒A	1.2	0.6
触媒B	0.8	
触媒C	0.4	0.4
整泡剤A		1.0
整泡剤B	0.3	
整泡剤C	0.9	
イソシアネートインデックス	85	105
成形性	○	×
ガラス転移点(°C)	8.5	成形不可
コア密度(kg/m ³)	62.3	
25%硬さ(N/314cm ²)	40	
硬度変化率(%) (5°C/23°C)	240	
コア反発弾性率(%)	2	
引き裂き強度(N/cm)	2.5	
引っ張り強度(kPa)	58	
伸び率(%)	196	
乾熱圧縮永久歪(%)	2.3	

10

20

【0052】

図1～4に示すように、特定のポリエーテルポリオール(A)を用いて製造した実施例1～3の軟質ポリウレタンフォームは、ガラス転移点が5以下に存在する。また、ガラス転移点が5を超えかつ70以下の範囲に存在しない。また、表1および表2に示すように、反発弾性率が15%以下であり、温度による硬度変化も小さい。また、引き裂き強度、引っ張り強度、伸び率等の機械物性に優れる。また、耐久性の指標である乾熱圧縮永久歪が5%以下と小さく、耐久性が良好である。

30

【産業上の利用可能性】

【0053】

本発明の軟質ポリウレタンフォームは、低反発性であり、衝撃吸収体、吸音体、振動吸収体として好適であり、また、寝具、マット、クッション、座席シートとしても好適である。

【図面の簡単な説明】

40

【0054】

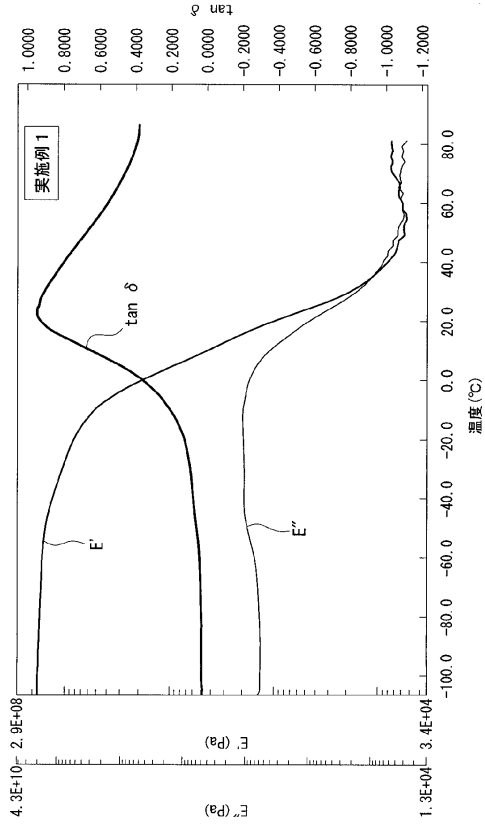
【図1】動的粘弾性の測定で得られた、実施例1の貯蔵弾性率(E')、損失弾性率(E'')および $\tan \delta$ のチャートである。

【図2】動的粘弾性の測定で得られた、実施例2の貯蔵弾性率(E')、損失弾性率(E'')および $\tan \delta$ のチャートである。

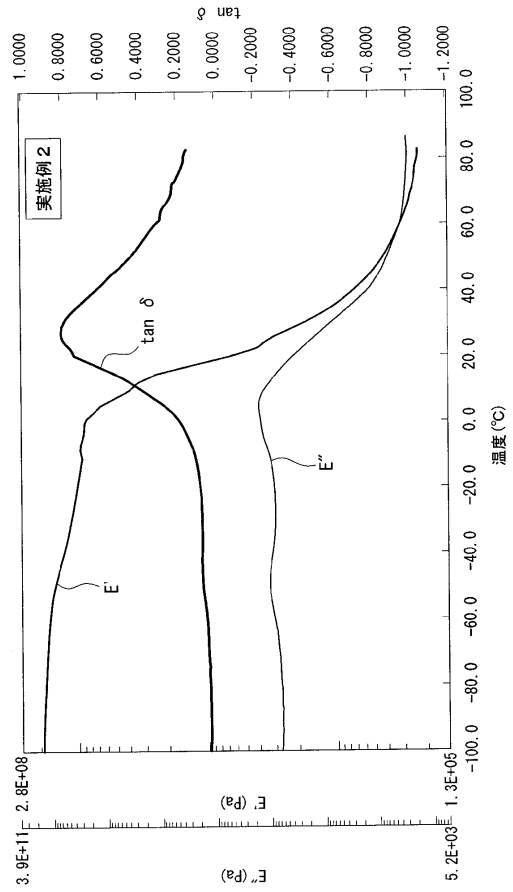
【図3】動的粘弾性の測定で得られた、実施例3の貯蔵弾性率(E')、損失弾性率(E'')および $\tan \delta$ のチャートである。

【図4】動的粘弾性の測定で得られた、比較例4の貯蔵弾性率(E')、損失弾性率(E'')および $\tan \delta$ のチャートである。

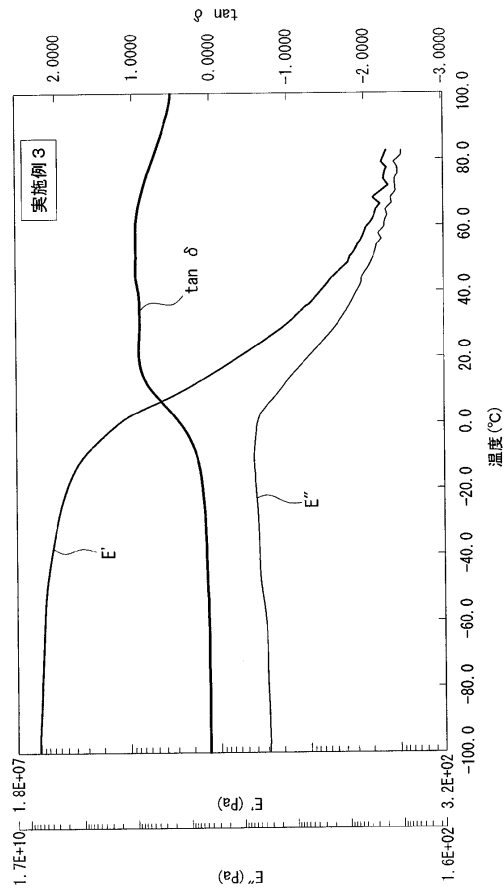
【 図 1 】



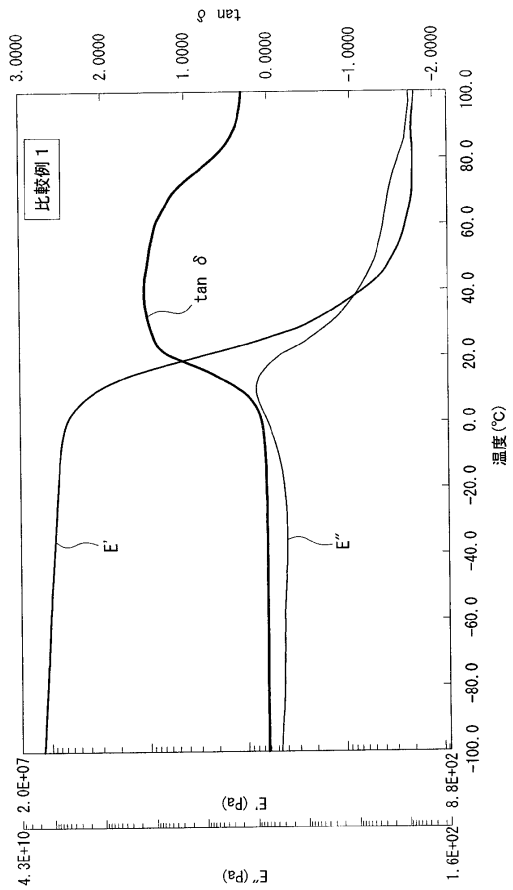
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

- (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
- (72)発明者 木村 裕二
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 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

審査官 久保田 英樹

- (56)参考文献 国際公開第03/054047(WO, A1)
国際公開第01/079323(WO, A1)
特開平08-231676(JP, A)
特開平09-031153(JP, A)
特開2003-119236(JP, A)
特開2004-161987(JP, A)
特開平01-263110(JP, A)
特開2000-290344(JP, A)
特開平09-263621(JP, A)
特開平11-286566(JP, A)
特開2001-002749(JP, A)
特開2002-322236(JP, A)
特開平09-059339(JP, A)

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