

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4200359号
(P4200359)

(45) 発行日 平成20年12月24日(2008.12.24)

(24) 登録日 平成20年10月17日(2008.10.17)

(51) Int.Cl.		F I	
CO8G 18/48	(2006.01)	CO8G 18/48	F
CO8G 18/63	(2006.01)	CO8G 18/63	F
CO8G 101/00	(2006.01)	CO8G 101:00	

請求項の数 3 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2002-367609 (P2002-367609)	(73) 特許権者	000005278
(22) 出願日	平成14年12月19日(2002.12.19)		株式会社ブリヂストン
(65) 公開番号	特開2004-196966 (P2004-196966A)		東京都中央区京橋1丁目10番1号
(43) 公開日	平成16年7月15日(2004.7.15)	(74) 代理人	100079304
審査請求日	平成17年11月21日(2005.11.21)		弁理士 小島 隆司
		(74) 代理人	100114513
			弁理士 重松 沙織
		(74) 代理人	100120721
			弁理士 小林 克成
		(72) 発明者	杉山 直人
			神奈川県横浜市戸塚区柏尾町1番地 株式
			会社ブリヂストン 横浜工場内
		(72) 発明者	新美 高志
			神奈川県横浜市戸塚区柏尾町1番地 株式
			会社ブリヂストン 横浜工場内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリウレタン発泡成形体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金型内に形成されたキャビティ内にポリウレタン発泡成形体用材料を供給し、上記キャビティ内を減圧しながら上記ポリウレタン発泡成形体用材料を発泡させて成形することにより得られるポリウレタン発泡成形体であって、上記ポリウレタン発泡成形体用材料として、(A) ポリエーテルポリオール、又はポリエーテルポリオールとポリマーポリオールの混合物であり、上記ポリエーテルポリオールが、エーテル骨格がエチレンエーテル及びプロピレンエーテルからなり、かつこれらの比がエチレンエーテル/プロピレンエーテル = 8/92 ~ 18/82 (モル比) であるポリ(エチレンエーテル-プロピレンエーテル)ポリオールであるポリオール、(B) エーテル骨格がエチレンオキシドのみからなり、官能基数が3~6、平均分子量が200~1,000のポリエチレンエーテルポリオールであるポリエチレンオキシド系架橋剤、(C) トリレンジイソシアネート(TDI)又はジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)の少なくとも一方を含むイソシアネート、(D) 触媒、及び(E) 水を配合してなるポリウレタン発泡成形体用材料を用いたことを特徴とするポリウレタン発泡成形体。

【請求項2】

上記(B)成分のポリエチレンオキシド系架橋剤のポリエチレンエーテルポリオールが、開始剤としてペンタエリスリトールを用いて得られた官能基数が4のものであることを特徴とする請求項1記載のポリウレタン発泡成形体。

【請求項3】

ポリウレタン発泡成形体用材料のイソシアネート当量が80～120であることを特徴とする請求項1又は2記載のポリウレタン発泡成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリウレタン発泡成形体、特に、低密度、かつ耐久性に優れたポリウレタン発泡成形体に関する。

【0002】

【従来の技術】

自動車用内装材として用いられるポリウレタン発泡成形体は、近年、自動車の軽量化の要請から軽量化が求められている。このような軽量化したポリウレタン発泡体を製造する方法としては、発泡させるポリウレタン発泡成形体用材料中の水の含有量を増量して発泡量を増やすことにより発泡成形体の密度を低減する方法があるが、この方法では、得られるポリウレタン発泡成形体の熱圧縮残留歪みが急激に悪化し、必要とされる耐久性を得ることが困難である。

【0003】

一方、低密度の発泡成形体を製造する方法としては、金型内に形成されたキャビティ空間内に発泡成形体用材料を供給し、減圧下で上記発泡成形体用材料を発泡させて成形する方法（下記特許文献1参照）がある。この方法は、同一組成のポリウレタン発泡成形体用材料用いてもキャビティ内の減圧度を変えることにより得られる発泡成形体の密度を変えることができ、上述のような軽量化のための密度の低減に適した方法である。

【0004】

しかしながら、この方法は、発泡により形成される空孔（セル）の容積を大きくして密度を低減する方法であるが、ポリウレタン発泡成形体は、密度が低くなると硬度が低くなってしまふ（下記特許文献2参照）。更に、熱圧縮残留歪み等の耐久性も低下する問題もあり、このようなポリウレタン発泡成形体は、特に、過酷な温度環境下で使用される自動車内装材用のポリウレタン発泡成形体としては十分なものとはなっていなかった。

【0005】

【特許文献1】

特開平11-226973号公報

【特許文献2】

実開昭58-60418号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、低密度であっても、高硬度であり、かつ耐久性に優れたポリウレタン発泡成形体を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、金型内に形成されたキャビティ内に（A）ポリオール、（B）ポリエチレンオキサイド系架橋剤、（C）トリレンジイソシアネート（TDI）又はジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）の少なくとも一方を含むイソシアネート、（D）触媒、及び（E）水を配合してなるポリウレタン発泡成形体用材料を供給し、上記キャビティ内を減圧しながら上記ポリウレタン発泡成形体用材料を発泡させて成形することにより得たポリウレタン発泡成形体が、低密度であっても、高硬度であり、かつ乾熱圧縮残留歪み、湿熱圧縮残留歪み等の熱圧縮残留歪みが小さい耐久性に優れたポリウレタン発泡成形体であることを知見し、本発明をなすに至った。

【0008】

即ち、本発明は、金型内に形成されたキャビティ内にポリウレタン発泡成形体用材料を供給し、上記キャビティ内を減圧しながら上記ポリウレタン発泡成形体用材料を発泡させて成形することにより得られるポリウレタン発泡成形体であって、上記ポリウレタン発泡

10

20

30

40

50

成形体用材料として、(A) ポリエーテルポリオール、又はポリエーテルポリオールとポリマーポリオールの混合物であり、上記ポリエーテルポリオールが、エーテル骨格がエチレンエーテル及びプロピレンエーテルからなり、かつこれらの比がエチレンエーテル/プロピレンエーテル = 8 / 9 2 ~ 1 8 / 8 2 (モル比)であるポリ(エチレンエーテル-プロピレンエーテル)ポリオールであるポリオール、(B) エーテル骨格がエチレンオキサイドのみからなり、官能基数が3 ~ 6、平均分子量が200 ~ 1,000のポリエチレンエーテルポリオールであるポリエチレンオキサイド系架橋剤、(C) トリレンジイソシアネート(TDI)又はジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)の少なくとも一方を含むイソシアネート、(D) 触媒、及び(E) 水を配合してなるポリウレタン発泡成形体用材料を用いたことを特徴とするポリウレタン発泡成形体を提供する。

10

【0009】

以下、本発明につき更に詳述する。

本発明のポリウレタン発泡成形体は、金型内に形成されたキャビティ内にポリウレタン発泡成形体用材料を供給し、上記キャビティ内を減圧しながら上記ポリウレタン発泡成形体用材料を発泡させて成形することにより得られるポリウレタン発泡成形体であり、このポリウレタン発泡成形体用材料として、(A) ポリオール、(B) ポリエチレンオキサイド系架橋剤、(C) トリレンジイソシアネート(TDI)又はジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)の少なくとも一方を含むイソシアネート、(D) 触媒、及び(E) 水を配合してなるポリウレタン発泡成形体用材料を用いたものである。

20

【0010】

本発明においてポリウレタン発泡成形体用材料中の(A)成分のポリオールは、ポリウレタン発泡成形体用として汎用のポリオールを用いることが可能であり、ポリエーテルポリオール、ポリマーポリオールなどを挙げることができるが、特に、ポリエーテルポリオール単独、又はポリエーテルポリオールとポリマーポリオールを混合して用いることが好ましい。この場合、ポリエーテルポリオール、ポリマーポリオールは、(A)成分のポリオール中、ポリエーテルポリオールが30 ~ 100重量%、ポリマーポリオールが0 ~ 70重量%となる量で用いることが好ましい。

【0011】

このようなポリエーテルポリオールとしては、ポリウレタン発泡成形体用として汎用のポリエーテルポリオールを用いることが可能であり、例えば、アルキレンオキサイドで構成されるエーテル骨格がプロピレンオキサイド(PO)のみ、又はエチレンオキサイド(EO)及びプロピレンオキサイドからなるポリエーテルポリオールが挙げられるが、特に、アルキレンオキサイド部分がプロピレンオキサイド及びエチレンオキサイドからなるものが好ましく、これらの比が、EO/PO = 8 / 9 2 ~ 1 8 / 8 2 (モル比)のものが特に好ましい。

30

【0012】

また、上記ポリエーテルポリオールは、官能基としてアミノ基等の水酸基以外の官能基を有していてもよい。また、官能基数が2 ~ 4のもの、中でも官能基数が4のものが好ましい。このようなものとしては、例えば、開始剤としてペンタエリスリトールを用いて得られたポリエーテルポリオールが挙げられる。なお、ポリエーテルポリオールの平均分子量は6,000 ~ 10,000であることが好ましい。

40

【0013】

一方、ポリマーポリオールとしては、ポリウレタン発泡成形体用として汎用のポリマーポリオールを用いることが可能であり、例えば、ポリアルキレンオキサイドからなる好ましくは平均分子量が3,000 ~ 8,000のポリエーテルポリオールにポリアクリロニトリル、アクリロニトリル-スチレン共重合体等をグラフト共重合させたポリマーポリオールが好ましい。上記ポリアルキレンオキサイドを構成するアルキレンオキサイドとしては、プロピレンオキサイドを含んでいることが好ましく、プロピレンオキサイド単独のもの又はプロピレンオキサイド及びエチレンオキサイドを共に含むものであることが特に好ましい。また、ポリマーポリオール中のポリマー成分の濃度が25 ~ 50%であるものが好

50

ましい。

【0014】

また、上記ポリマーポリオールは、官能基としてアミノ基等の水酸基以外の官能基を有していてもよい。また、官能基数が2～4のもの、中でも官能基数が3のものが好ましい。このようなものとしては、例えば、開始剤としてグリセリンを用いて得られたポリマーポリオールが挙げられる。なお、ポリマーポリオールの平均分子量は3,000～7,000であることが好ましい。

【0015】

また、本発明のポリウレタン発泡成形体用材料には、(B)成分としてポリエチレンオキサイド系架橋剤を配合する。このポリエチレンオキサイド系架橋剤をポリウレタン発泡成形体用材料に配合することにより、後述する減圧工法で発泡させて得られる発泡成形体を低密度であっても、高い硬度と耐久性を有するものとすることができる。

10

【0016】

このようなポリエチレンオキサイド系架橋剤としては、特に、エーテル骨格がエチレンオキサイドからなるポリエチレンエーテルポリオールが好ましい。また、上記ポリエチレンエーテルポリオールは、官能基としてアミノ基等の水酸基以外の官能基を有していてもよい。また、官能基数が3～6のもの、中でも官能基数が4のものが好ましい。このようなものとしては、例えば、開始剤としてペンタエリスリトールを用いて得られたポリエチレンエーテルポリオールが挙げられる。なお、ポリエチレンエーテルポリオールの平均分子量は200～1,000であることが好ましい。

20

【0017】

ポリウレタン発泡成形体用材料中の(B)成分のポリエチレンオキサイド系架橋剤の配合量の上限は、特に限定されるものではないが、(A)成分のポリエーテル100重量部に対して10重量部以下、特に5重量部以下であることが好ましい。配合量を上記範囲とすることにより、ポリエチレンオキサイド系架橋剤を必要以上に添加することなく、効率よくポリエチレンオキサイド系架橋剤の添加効果が得られるため好ましい。また、このポリエチレンオキサイド系架橋剤の配合量の下限は1重量部以上であることが好ましい。

【0018】

一方、本発明のポリウレタン発泡成形体用材料には、イソシアネート成分として、トリレンジイソシアネート(TDI)又はジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)の少なくとも一方を含むイソシアネート((C)成分)を配合する。TDI、MDIの配合比率は、ポリウレタン発泡成形体の用途に応じて適宜選定することができる。

30

【0019】

TDIとしては、2,4-TDIと2,6-TDIとの比が80/20～65/35の混合物、特に、2,4-TDIと2,6-TDIとの比が80/20のものを用いることが好ましい。一方、MDIも特に限定されず、その分子量分布の広狭を問わず用いることができ、例えば、純(ピュア)MDI(4,4'-MDI)、ポリメリックMDI、粗(クルード)MDIなどを好適に用いることができる。このようなTDI、MDIとしては、市販品を使用し得、TDIとしては、例えば、TDI-80(住友バイエルウレタン(株)製)等、MDIとしては44V20(住友バイエルウレタン(株)製)クルードMDI等を用いることができる。

40

【0020】

なお、ポリウレタン発泡成形体用材料中の(C)成分のイソシアネートの配合量は、ポリウレタン発泡成形体用材料中のイソシアネート当量が80～120、特に95～115となる量で用いることが好ましい。

【0021】

この場合、より具体的には、イソシアネートの種類やイソシアネート中の各成分の割合、又はポリウレタン発泡成形体用材料中の(A)成分のポリオール及び(B)成分のポリエチレンオキサイド系架橋剤の種類や量によっても異なるが、上記(A)成分のポリオール及び(B)成分のポリエチレンオキサイド系架橋剤の総量に対して(C)成分のイソシア

50

ネートの量を1/5～4/5倍(重量)、特に1/4～3/4倍(重量)程度の量で配合すればよい。

【0022】

本発明のポリウレタン発泡成形体用材料中には、(D)成分として触媒を配合する。この触媒としては、ポリウレタン発泡成形体用として汎用のものを用いることができ、例えば、トリエチレンジアミン、ジエタノールアミン等のアミン触媒を用いることができる。なお、ポリウレタン発泡成形体用材料中の(D)成分の触媒の配合量は、(A)成分のポリエーテル100重量部に対して0.3～2重量部であることが好ましい。

【0023】

また、本発明においてポリウレタン発泡成形体用材料中には、(E)成分として水を配合する。この水は発泡剤として作用し、その量は、(A)成分のポリエーテル100重量部に対して1～7重量部、特に2～5重量部であることが好ましい。水の配合量を上記範囲とすることで、熱圧縮残留歪みが特に小さいポリウレタン発泡成形体を得ることができるため好ましい。

10

【0024】

更に、本発明においてポリウレタン発泡成形体用材料中には、整泡剤を配合することができる。整泡剤としては、ポリウレタン発泡成形体用として汎用のものを用いることができ、例えば、各種シロキサン-ポリエーテルブロック共重合体等のシリコーン系整泡剤を用いることができる。このような整泡剤としては、市販品を使用し得、例えば、L5309(日本ユニカー(株)製)、SRX274C(東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)製)等を用いることができる。なお、ポリウレタン発泡成形体用材料中の整泡剤の配合量は、(A)成分のポリエーテル100重量部に対して0.3～2重量部であることが好ましい。

20

【0025】

本発明においてポリウレタン発泡成形体は、金型内に形成されたキャビティ内に上述した成分を配合したポリウレタン発泡成形体用材料を供給し、上記キャビティ内を減圧しながら上記ポリウレタン発泡成形体用材料を発泡させて成形するいわゆる減圧工法により得ることができる。

【0026】

このような方法としては、ポリウレタン発泡成形体用材料を金型のキャビティ内に充填し、これを発泡、成形する際にキャビティ内を減圧する方法(減圧工法)であれば、特に制限されず、公知の方法が適用でき、例えば、下型と、この下型の開放部を覆うことにより下型との間に密閉キャビティ空間を形成する上型とを具備し、これら上下型が互いに脱着可能に配設された金型本体の上記キャビティ空間内にポリウレタン発泡成形体用材料を供給してこれを発泡、成形する方法によりポリウレタン発泡成形体を成形することができる。この場合、上記キャビティ空間内の圧力を制御する圧力調整装置を配設して、上記キャビティ空間内にポリウレタン発泡成形体用材料を大気圧下に供給し、金型を閉じた後でポリウレタン発泡成形体用材料が充満する前に、上記圧力調整装置を作動させることによりキャビティ空間内を減圧にすると共に、上記ポリウレタン発泡成形体用材料がゲル化した後、脱型前に上記圧力調整装置を作動させることによりキャビティ空間内を大気圧に戻すことによりポリウレタン発泡成形体を成形する方法が中でも好ましい。

30

40

【0027】

また、本発明において、発泡、成形時の温度は、常温程度の上記ポリウレタン発泡成形体用材料を用い、成形時の温度(金型の温度)を50～70として発泡、成形することが可能である。

【0028】

【実施例】

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

【0029】

50

[実施例 1, 2, 比較例 2, 4, 5]

表 1 に示すポリオール成分及びイソシアネート成分を各々予め攪拌混合し、次いで上記両成分を混合してポリウレタン発泡成形体用材料（液温 25℃）を調製し、これをキャビティ空間内を減圧することができる金型（型温 60℃）のキャビティ空間内に注入し、ポリウレタン発泡成形体用材料がキャビティ空間内に充填する前にキャビティ空間内を減圧すると共に、ポリウレタン発泡成形体用材料のゲル化が開始する前に充填を完了し、ポリウレタン発泡成形体用材料がゲル化した後にキャビティ空間内を大気圧に戻す方法にてポリウレタン発泡成形体用材料を発泡させて、ポリウレタン発泡成形体を得た。得られたポリウレタン発泡成形体の密度、硬さ、乾熱圧縮残留歪み及び湿熱圧縮残留歪みについて、JIS K 6400 に準拠して測定した。結果を表 1 に併記する。なお、乾熱圧縮残留歪み及び湿熱圧縮残留歪み測定における乾熱条件は 70℃、50%、湿熱条件は 50℃、95% である（以下の例において同じ）。

10

【0030】

[比較例 1, 3]

表 1 に示すポリオール成分及びイソシアネート成分を各々予め攪拌混合し、次いで上記両成分を混合してポリウレタン発泡成形体用材料（液温 25℃）を調製し、これを金型（型温 60℃）内のキャビティ空間内に注入し、キャビティ空間内を減圧しない方法で発泡させて、ポリウレタン発泡成形体を得た。得られたポリウレタン発泡成形体の密度、硬さ、乾熱圧縮残留歪み及び湿熱圧縮残留歪みについて、JIS K 6400 に準拠して測定した。結果を表 1 に併記する。

20

【0031】

【表 1】

		実施例		比較例				
		1	2	1	2	3	4	5
ポリオール成分 [重量部]	ポリエーテルポリオール	45	59	59	59	59	45	34
	ポリマーポリオール	50	40	40	40	40	50	65
	架橋剤A	5	1	-	-	-	-	-
	架橋剤B	-	-	1	1	1	5	1
	触媒A	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	触媒B	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	整泡剤A	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	整泡剤B	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	水	3.5	3.5	3.5	3.5	4.3	3.5	3.5
イソシアネート成分	イソシアネート当量	100	100	100	100	100	100	100
	(TDI/MDI)	80/20	50/50	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20
減圧工法 [*]		○	○	×	○	×	○	○
O. A. 密度[kg/m ³]		31.8	32.4	40.5	32.1	31.9	31.8	32.3
25%硬さ[kgf]		18.9	19.0	19.2	14.3	15.8	18.9	19.3
乾熱圧縮残留歪み[%]		6.9	7.2	5.0	7.1	9.5	8.5	9.4
湿熱圧縮残留歪み[%]		18.9	19.0	14.5	19.2	27.5	23.8	26.7

30

40

減圧工法 ○：減圧工法を用いた

×：減圧工法を用いなかった（減圧せずに成形した）

【0032】

ポリエーテルポリオール：平均分子量 8,000、官能基（OH基）数 4、EO 1

50

5 %、P O 8 5 %

ポリマーポリオール：ベースポリオール平均分子量 5 , 0 0 0、ベースポリオール官能
基数 3、E O 1 3 %、P O 8 7 %

架橋剤 A：平均分子量 4 0 0、官能基数 4、E O 1 0 0 %

架橋剤 B：平均分子量 8 0 0、官能基数 6、E O 2 0 %、P O 8 0 %

触媒 A：トリエチレンジアミン（花王（株）製）

触媒 B：ジエタノールアミン（（株）日本触媒製）

整泡剤 A：L 5 3 0 9（日本ユニカー（株）製）

整泡剤 B：S R X 2 7 4 C（東レ・ダウコーニング・シリコーン（株）製）

T D I：T D I - 8 0（住友バイエルウレタン（株）製）

M D I：4 4 V 2 0（住友バイエルウレタン（株）製 クルード M D I）

【 0 0 3 3 】

【 発明の効果 】

以上のように、本発明によれば、低密度であっても、高硬度であり、かつ耐久性に優れた
ポリウレタン発泡成形体を提供することができる。

フロントページの続き

- (72)発明者 浅田 拳吏
神奈川県横浜市戸塚区柏尾町1番地 株式会社ブリヂストン 横浜工場内
- (72)発明者 山 崎 弘一朗
神奈川県横浜市戸塚区柏尾町1番地 株式会社ブリヂストン 横浜工場内
- (72)発明者 善場 正顕
神奈川県横浜市戸塚区柏尾町1番地 株式会社ブリヂストン 横浜工場内

審査官 久保田 英樹

- (56)参考文献 特開平04-246430(JP,A)
特開平05-059144(JP,A)
特開平07-206962(JP,A)
特表2000-515172(JP,A)
特開平04-226313(JP,A)
特開平07-001478(JP,A)
特開平09-169036(JP,A)
特開2001-096544(JP,A)
特開平11-255858(JP,A)
特開平10-279655(JP,A)
特開平09-263621(JP,A)
特開平09-176276(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 18/00-18/87

WPI