

(19) 日本国特許庁(JP)

## 再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02010/013710

発行日 平成24年1月12日 (2012. 1. 12)

(43) 国際公開日 平成22年2月4日 (2010. 2. 4)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
<b>CO8G 63/00</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8G 63/00		4 J O 2 9
<b>CO8G 18/42</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8G 18/42	F	4 J O 3 4

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 41 頁)

出願番号	特願2010-522725 (P2010-522725)	(71) 出願人	000005887 三井化学株式会社 東京都港区東新橋一丁目5番2号
(21) 国際出願番号	PCT/JP2009/063423	(74) 代理人	110001070 特許業務法人 S S I N P A T
(22) 国際出願日	平成21年7月28日 (2009. 7. 28)	(72) 発明者	國廣 保 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2008-196479 (P2008-196479)	(72) 発明者	宮田 篤史 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
(32) 優先日	平成20年7月30日 (2008. 7. 30)	(72) 発明者	筒井 寛喜 茨城県神栖市東和田20 三井化学株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステルポリオール、ポリウレタン用組成物、ポリウレタンフォーム用組成物、ポリウレタン樹脂およびポリウレタンフォーム

## (57) 【要約】

本発明は、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、高反発性、適度な硬度、および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組成物に適したポリエステルポリオール、好ましくは植物由来のポリエステルポリオールを提供することにある。本発明の水酸基価が15～100 mg KOH/gのポリエステルポリオールは、ヒドロキシル基含有脂肪酸およびヒドロキシル基含有脂肪酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む原料と、平均官能基数が3を超えて8以下である多価アルコールとの縮合により得られ、該原料中に、ヒドロキシル基含有脂肪酸およびヒドロキシル基含有脂肪酸エステルを合計で90～100質量%含むことを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ヒドロキシル基含有脂肪酸およびヒドロキシル基含有脂肪酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含む原料と、

平均官能基数が 3 を超えて 8 以下である多価アルコールとの縮合により得られる、

水酸基価が 15 ~ 100 mg KOH / g のポリエステルポリオール (A) であり、

該原料中に、ヒドロキシル基含有脂肪酸およびヒドロキシル基含有脂肪酸エステルを合計で 90 ~ 100 質量% 含むことを特徴とするポリエステルポリオール (A)。

## 【請求項 2】

ヒドロキシル基含有脂肪酸およびヒドロキシル基含有脂肪酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含む原料と、

平均官能基数が 3 を超えて 8 以下である多価アルコールとの縮合により得られる、

水酸基価が 15 ~ 100 mg KOH / g のポリエステルポリオール (A) であって、

該原料中に、下記 (I)、(II) または (III) を 90 ~ 100 質量% 含むことを特徴とするポリエステルポリオール (A)。

(I) 1 種のヒドロキシル基含有脂肪酸、

(II) 1 種のヒドロキシル基含有脂肪酸エステル、

(III) 1 種のヒドロキシル基含有脂肪酸 (i) と、該 1 種のヒドロキシル基含有脂肪酸 (i) から得られるエステルとの混合物。

## 【請求項 3】

前記ヒドロキシル基含有脂肪酸およびヒドロキシル基含有脂肪酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも 1 種が、分子内に炭素 - 炭素二重結合を有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のポリエステルポリオール (A)。

## 【請求項 4】

前記ヒドロキシル基含有脂肪酸およびヒドロキシル基含有脂肪酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも 1 種が、ひまし油から得られることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のポリエステルポリオール (A)。

## 【請求項 5】

前記ヒドロキシル基含有脂肪酸がリシノレイン酸であり、

前記ヒドロキシル基含有脂肪酸エステルがリシノレイン酸エステルである、

ことを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のポリエステルポリオール (A)。

## 【請求項 6】

前記多価アルコールと、前記ヒドロキシル基含有脂肪酸およびヒドロキシル基含有脂肪酸エステルの合計量との質量比が、1 : 1 ~ 1 : 100 であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のポリエステルポリオール (A)。

## 【請求項 7】

少なくとも、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のポリエステルポリオール (A) を含むポリオール (P)、触媒、およびポリイソシアネート含有するポリウレタン用組成物であって、

該ポリエステルポリオール (A) が、ポリオール (P) 中に、10 ~ 95 質量% の範囲で含まれることを特徴とするポリウレタン用組成物。

## 【請求項 8】

請求項 7 に記載のポリウレタン用組成物に、

さらに、整泡剤および発泡剤を含む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 9】

前記ポリオール (P) に、

さらに、総不飽和度が 0.035 meq / g 以下の低モノオールポリール (B) を含むことを特徴とする請求項 7 に記載のポリウレタン用組成物。

## 【請求項 10】

前記ポリオール (P) に、

10

20

30

40

50

さらに、総不飽和度が  $0.035 \text{ meq/g}$  以下の低モノオールポリオール (B) を含むことを特徴とする請求項 8 に記載のポリウレタンフォーム用組成物。

【請求項 11】

請求項 7 または 9 に記載のポリウレタン用組成物を反応させてなるポリウレタン樹脂。

【請求項 12】

請求項 8 または 10 に記載のポリウレタンフォーム用組成物を反応させてなるポリウレタンフォーム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

本発明は、ポリエステルポリオール、ポリウレタン用組成物、ポリウレタンフォーム用組成物、ポリウレタン樹脂およびポリウレタンフォームに関する。

【0002】

詳しくは、車両用シートクッション等のクッション材などの用途に適用できる、優れた高反発弾性、適度な硬度、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、ひまし油由来のポリウレタンフォーム用組成物、該組成物に好適なひまし油由来のポリエステルポリオール、ポリウレタン樹脂、ポリウレタンフォームおよびその用途に関する。

【背景技術】

【0003】

20

樹脂部品のひとつである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。特に、高反発弾性を有するクッションは、理想的な体圧分散を得ることができ、座り心地が非常に良いため、そのニーズが極めて高い。また、シートクッションは、硬すぎず、柔らかすぎない適度な硬度と、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も同時に要求される。

【0004】

一方、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。

【0005】

30

すなわち、植物由来樹脂は、空気中の  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$  が大気中に排出されても結果的に大気中の  $\text{CO}_2$  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。

【0006】

植物由来樹脂への要求に対して、ポリウレタンフォームにおいても、原料であるポリオール成分に植物由来のひまし油系ポリオールを用いて、環境負荷の低減を図っている（たとえば、特許文献 1～4）。しかしながら、これらのフォームでは、上記のような市場の要求する物性、すなわち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できない。

40

【0007】

また、特許文献 5 においては、ひまし油由来の 1,2-ヒドロキシステアリン酸を縮合することによるポリエステルポリオールを用いた発泡体が開示されている。しかしながら、当該文献 5 における発泡体は 50% 程度の反発弾性しか有さず、車両用シートクッション等のクッション材として、高反発弾性を付与したポリウレタンフォームを提供できていない。

【0008】

そこで、特許文献 6 では、植物由来ポリオールと低モノオールポリオールを組み合わせた、植物由来のポリウレタンフォーム用組成物を用いて、車両用シートクッション等のクッション材として、適度な硬度及び反発弾性、ならびに耐久性をバランスよく付与したポ

50

リウレタンフォームの提供について開示されている。

【0009】

しかしながら、特許文献6に記載のポリウレタンフォームでは、植物ポリオールの使用部数が低く、環境負荷低減に関して更なる改良の余地があるとともに、反発弾性に更なる改良の余地がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【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

【特許文献5】W02006/118995 A1

【特許文献6】W02007/020904 A1

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、上記のような従来技術に伴う問題を解決しようとするものであって、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、高反発性、適度な硬度、および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またはポリウレタン樹脂を得るための組成物、好ましくは植物由来の組成物、およびこのような物性を有する(植物由来の)ポリウレタン樹脂、ポリウレタンフォームを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定のポリエステルポリオール(A)を含む、ポリウレタンフォーム用組成物から得られるポリウレタンフォームが、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、優れた高反発弾性、適度な硬度、ならびに優れた耐久性をバランス良く達成することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0013】

すなわち、本発明は、たとえば、以下の事項〔1〕～〔12〕で特定される。

【0014】

〔1〕本発明のポリエステルポリオール(A)は、ヒドロキシル基含有脂肪酸およびヒドロキシル基含有脂肪酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む原料と、平均官能基数が3を超えて8以下である多価アルコールとの縮合により得られる、水酸基価が15～100mg KOH/gのポリエステルポリオール(A)であり、該原料中に、ヒドロキシル基含有脂肪酸およびヒドロキシル基含有脂肪酸エステルを合計で90～100質量%含むことを特徴とする。

【0015】

〔2〕本発明のポリエステルポリオール(A)は、ヒドロキシル基含有脂肪酸およびヒドロキシル基含有脂肪酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む原料と、平均官能基数が3を超えて8以下である多価アルコールとの縮合により得られる、水酸基価が15～100mg KOH/gのポリエステルポリオール(A)であって、該原料中に、下記(I)、(II)または(III)を90～100質量%含むことを特徴とする。

【0016】

(I) 1種のヒドロキシル基含有脂肪酸、

(II) 1種のヒドロキシル基含有脂肪酸エステル、

(III) 1種のヒドロキシル基含有脂肪酸(i)と、該1種のヒドロキシル基含有脂肪酸(i)から得られるエステルとの混合物。

10

20

30

40

50

## 【0017】

〔3〕また、前記ヒドロキシル基含有脂肪酸およびヒドロキシル基含有脂肪酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも1種が、分子内に炭素-炭素二重結合を有することが好ましい。

## 【0018】

〔4〕前記ヒドロキシル基含有脂肪酸およびヒドロキシル基含有脂肪酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも1種が、ひまし油から得られることも好ましい。また、前記(I)、(II)または(III)は、ひまし油から得られることが好ましい。

## 【0019】

〔5〕前記ヒドロキシル基含有脂肪酸がリシノレイン酸であり、前記ヒドロキシル基含有脂肪酸エステルがリシノレイン酸エステルであることが好ましい。

10

## 【0020】

前記原料中に含まれるヒドロキシル基含有脂肪酸およびヒドロキシル基含有脂肪酸エステルの合計100mol%に対して、前記(I)、(II)または(III)が、50mol%以上含まれることも好ましい。

## 【0021】

〔6〕前記多価アルコールと、前記ヒドロキシル基含有脂肪酸およびヒドロキシル基含有脂肪酸エステルの合計量との質量比が、1:1~1:100であることも好ましい。前記多価アルコールと、前記(I)、(II)または(III)との質量比が、1:1~1:100であることも好ましい。

20

## 【0022】

〔7〕本発明のポリウレタン用組成物は、少なくとも、前記ポリエステルポリオール(A)を含むポリオール(P)、触媒、およびポリイソシアネート含有し、該ポリエステルポリオール(A)が、ポリオール(P)中に、10~95質量%の範囲で含まれることを特徴とする。

## 【0023】

〔8〕本発明のポリウレタンフォーム用組成物は、前記ポリウレタン用組成物に、さらに、整泡剤および発泡剤を含むことを特徴とする。

## 【0024】

〔9〕前記ポリウレタン用組成物は、前記ポリオール(P)に、さらに、総不飽和度が0.035meq/g以下の低モノオールポリール(B)を含むことが好ましい。

30

## 【0025】

〔10〕前記ポリウレタンフォーム用組成物は、前記ポリオール(P)に、さらに、総不飽和度が0.035meq/g以下の低モノオールポリール(B)を含むことが好ましい。

## 【0026】

〔11〕本発明のポリウレタン樹脂は、前記ポリウレタン用組成物を反応させてなることを特徴とする。

## 【0027】

〔12〕本発明のポリウレタンフォームは、前記ポリウレタンフォーム用組成物を反応させてなることを特徴とする。

40

## 【発明の効果】

## 【0028】

本発明によれば、優れた高反発弾性、適度な硬度、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またはポリウレタン樹脂を得ることができる組成物、好ましくは植物由来の組成物、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またはポリウレタン樹脂を提供することができる。

## 【0029】

また、本発明において、植物(ひまし油)由来のポリエステルポリオールを用いることで、得られるポリウレタンフォームまたはポリウレタン樹脂は、昨今の地球環境保全に向

50

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形態】

【0030】

〔ポリウレタン用組成物〕

本発明のポリウレタン用組成物は、少なくとも、特定のポリエステルポリオール(A)を含むポリオール(P)、触媒、ポリイソシアネートを含み、かつ、特定のポリエステルポリオール(A)が、ポリオール(A)中に、10~95質量%の範囲で含まれる。また、該組成物には、必要に応じて、整泡剤、発泡剤、架橋剤、その他の助剤などを含むことが好ましく、さらに、該ポリオール(P)中に、総不飽和度が0.035meq/g以下の低モノオールポリオール(B)などのその他のポリオールを含有することが好ましい。

また、本発明のポリウレタンフォーム用組成物は、本発明のポリウレタン用組成物に、さらに、整泡剤および発泡剤と、必要に応じて、低モノオールポリオール(B)を含む。

10

【0031】

<(P)ポリオール>

本発明で用いられるポリオール(P)は、少なくとも、特定のポリエステルポリオール(A)と、必要に応じて、低モノオールポリオール(B)、ポリマー分散ポリオールなどのその他のポリオールを含有する。

【0032】

また、ポリオール(P)中に、ポリオール(P)全成分100質量%に対して、本発明のポリエステルポリオール(A)が、10~95質量%、好ましくは20~95質量%、さらに好ましくは25~90質量%、最も好ましくは51~90質量%含まれる。ポリエステルポリオール(A)が、10質量%未満であるとき、通常の高純度のひまし油脂肪酸を用いたポリエステルポリオールと比較して、高純度品を用いて合成されたポリエステルポリオールを用いた場合の優位点が示されないという点で好ましくなく、95質量%を超えると、成形性が劣る点で好ましくない。また、ポリエステルポリオール(A)を51質量%以上含むことで、より環境に配慮したポリウレタンフォームまたはポリウレタン樹脂を製造できる。

20

【0033】

以下、詳細に説明する。

【0034】

<(A)ポリエステルポリオール>

本発明の水酸基価が15~100mgKOH/gのポリエステルポリオール(A)は、ヒドロキシル基含有脂肪酸およびヒドロキシル基含有脂肪酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む原料と、平均官能基数が3を超えて8以下である多価アルコールとの縮合により得られ、該原料中に、ヒドロキシル基含有脂肪酸およびヒドロキシル基含有脂肪酸エステルを合計で90~100質量%、好ましくは95~100質量%、さらに好ましくは、97~100質量%含むことを特徴とする。ヒドロキシル基含有脂肪酸およびヒドロキシル基含有脂肪酸エステルが、90質量%以上含まれると、得られるポリウレタン樹脂またはポリウレタンフォームは、高反発弾性、適度な硬度、優れた耐久性をバランス良く達成することができる。特に、該原料中に、より高濃度で含まれると、より高反発弾性のポリウレタン樹脂またはポリウレタンフォームを得ることができる。

30

40

【0035】

また、本発明の水酸基価が15~100mgKOH/gであるポリエステルポリオール(A)は、ヒドロキシル基含有脂肪酸およびヒドロキシル基含有脂肪酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む原料と、平均官能基数が3を超えて8以下である多価アルコールとの縮合により得られ、該原料中に、下記(I)、(II)または(III)を90~100質量%含むことを特徴とする。

【0036】

(I) 1種のヒドロキシル基含有脂肪酸、

(II) 1種のヒドロキシル基含有脂肪酸エステル、

50

(III) 1種のヒドロキシル基含有脂肪酸(i)と、該1種のヒドロキシ基含有脂肪酸(i)から得られるエステルとの混合物。

【0037】

ここで、「1種のヒドロキシル基含有脂肪酸(I)」(本発明において、「1種」を「単一成分」とも称することがある)とは、該脂肪酸の光学異性体、シス-トランス異性体について区別せず、単一成分の脂肪酸として、これらの異性体をまとめて「1種のヒドロキシル基含有脂肪酸(I)」と称す。

【0038】

また、「1種のヒドロキシル基含有脂肪酸エステル(II)」とは、該脂肪酸エステルの光学異性体、シス-トランス異性体の他に、該エステル中のアルコール由来の官能基は、ポリオール(A)の物性に寄与しないため、限定されず、これらの化合物をまとめて、単一成分の脂肪酸エステルとして、「1種のヒドロキシル基含有脂肪酸エステル(II)」と称す。すなわち、「1種のヒドロキシル基含有脂肪酸エステル(II)」として、たとえば、リシノレイン酸メチルとリシノレイン酸エチルとの混合物の場合、これらをまとめて、1種のリシノレイン酸エステル(1種のヒドロキシル基含有脂肪酸エステル(II))と称す。

10

【0039】

さらに、(III) 1種のヒドロキシル基含有脂肪酸(i)と該1種のヒドロキシ基含有脂肪酸(i)から得られるエステルとは、たとえば、1種のヒドロキシル基含有脂肪酸(i)がリシノレイン酸であれば、該1種のヒドロキシ基含有脂肪酸(i)から得られるエステルは、リシノレイン酸エステルを示す。そして、前記(III)の態様では、これらの混合物(たとえば、リシノレイン酸とリシノレイン酸エステル)を、該原料中に90~100質量%含むことを意味する。なお、(III) 1種のヒドロキシル基含有脂肪酸(i)と該1種のヒドロキシ基含有脂肪酸(i)から得られるエステルとの混合物における、「1種」については、前述と同様である。

20

【0040】

前記ヒドロキシル基含有脂肪酸として、リシノレイン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、セレブロン酸、ヒドロキシウンデカン酸などが挙げられ、その中でも、ひまし油由来のリシノレイン酸および12-ヒドロキシステアリン酸が、環境負荷低減に寄与できるため望ましい。また、前記ヒドロキシル基含有脂肪酸エステルについては、たとえば、前記脂肪酸のエステル化物、すなわち、リシノレイン酸メチル、リシノレイン酸エチル、リシノレイン酸プロピル、リシノレイン酸ブチルなどのリシノレイン酸エステル、12-ヒドロキシステアリン酸メチル、12-ヒドロキシステアリン酸エチル、12-ヒドロキシステアリン酸プロピル、12-ヒドロキシステアリン酸ブチルなどの12-ヒドロキシステアリン酸エステル、セレブロン酸メチル、セレブロン酸エチル、セレブロン酸プロピル、セレブロン酸ブチルなどのセレブロン酸エステル、ヒドロキシウンデカン酸メチル、ヒドロキシウンデカン酸エチル、ヒドロキシウンデカン酸プロピル、ヒドロキシウンデカン酸ブチルなどのヒドロキシウンデカン酸エステルなどが挙げられ、その中でも、ひまし油由来の、リシノレイン酸メチル、リシノレイン酸エチル、リシノレイン酸プロピル、リシノレイン酸ブチルなどのリシノレイン酸エステル、12-ヒドロキシステアリン酸メチル、12-ヒドロキシステアリン酸エチル、12-ヒドロキシステアリン酸プロピル、12-ヒドロキシステアリン酸ブチルなどの12-ヒドロキシステアリン酸エステルが、環境負荷低減に寄与できるため望ましい。

30

40

【0041】

本発明において、ヒドロキシル基含有脂肪酸および/またはヒドロキシル基含有脂肪酸エステルが、分子内に炭素-炭素二重結合を有すると、ポリエステルポリオールの粘度が低くなり、ポリウレタン樹脂、ポリウレタンフォーム製造時の取り扱いが良好になる点で好ましい。このような脂肪酸、脂肪酸エステルとしては、特に限定されないが、炭素数が多いヒドロキシル基含有脂肪酸を用いたほうが、ポリエステルポリオール粘度が低くなる点で、リシノレイン酸、リシノレイン酸エステルが好ましい。また、該原料中に含まれる

50

、炭素 - 炭素二重結合を有するヒドロキシル基含有脂肪酸および / またはヒドロキシル基含有脂肪酸エステル合計量が、40質量%以上、好ましくは80質量%以上含まれると、ポリオール製造時、ポリオールの粘度が低くなる点で、好ましい。なお、ヒドロキシル基含有脂肪酸およびヒドロキシル基含有脂肪酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも1種の分子中に含まれる炭素 - 炭素二重結合の割合は、 $^1\text{H}$ -NMR測定により、炭素 - 炭素二重結合に結合するプロトンのピーク面積Eと、アルキル末端メチル基のプロトンのピーク面積Dを用いて、 $3E/2D$ を算出することにより求めることができる。

【0042】

本発明において、後述の平均官能基数が3を超えて8以下である多価アルコールと、ヒドロキシル基含有脂肪酸およびヒドロキシル基含有脂肪酸エステル合計量との質量比が、通常1:1~1:100、好ましくは1:5~1:70、さらに好ましくは1:5~1:50である。合計量が、多価アルコール1質量部に対して、1質量部未満であると、所望のポリエステルポリオールを設計することが困難になり、また、100質量部を超えるとポリエステルポリオールの水酸基価が低くなりすぎ、ポリウレタン樹脂、ポリウレタンフォーム製造時の活性が低くなり、成型が困難になるため好ましくない。

10

【0043】

(ひまし油由来のヒドロキシル基含有脂肪酸またはヒドロキシル基含有脂肪酸エステル)

本発明において、ヒドロキシル基含有脂肪酸およびヒドロキシル基含有脂肪酸エステルから選ばれる1種が、ひまし油から得られることが、より環境負荷低減に寄与できるため好ましい。

20

【0044】

本発明に係る原料は、該原料中に、ひまし油を加水分解、エステル化、エステル交換して得られた、ヒドロキシル基含有脂肪酸および / またはヒドロキシル基含有脂肪酸エステルを、合計で90~100質量%含む混合物であることが好ましい。なお、ひまし油の加水分解、エステル化、エステル交換については、後述と同様の方法を用いることができる。

【0045】

また、本発明に係る原料は、該原料中に、(I)ひまし油由来の1種のヒドロキシル基含有脂肪酸、(II)ひまし油由来の1種のヒドロキシル基含有脂肪酸エステル、または、(III)ひまし油由来の1種のヒドロキシル基含有脂肪酸(i)と該1種のヒドロキシル基含有脂肪酸(i)から得られるエステルとの混合物を、90~100質量%含むことが、得られるポリウレタンフォームまたはポリウレタン樹脂が、高反発弾性、適度な硬度、優れた耐久性をよりバランス良く達成できるため、好ましい。

30

【0046】

これらのひまし油由来の化合物または混合物は、前記原料中に含まれるヒドロキシル基含有脂肪酸およびヒドロキシル基含有脂肪酸エステル合計100mol%に対して、50mol%以上、好ましくは70~100mol%、さらに好ましくは80~100mol%含まれる。これらのひまし油由来の化合物または混合物が50mol%以上であると、より環境負荷低減に寄与できるため望ましい。

【0047】

さらに、これらのひまし油由来の化合物または混合物は、後述する、平均官能基数が3を超えて8以下である多価アルコールとの質量比が、1:1~1:100(多価アルコール:化合物または混合物)、好ましくは1:5~1:70、さらに好ましくは1:5~1:50である。ひまし油由来の化合物または混合物の量が、該多価アルコール1質量部に対して、1質量部未満であると、所望の軟質ポリウレタンフォームが得られるポリエステルポリオールを設計することが困難になり、また、100質量部を超えると、得られるポリエステルポリオールの水酸基価が低くなりすぎ、ポリウレタン樹脂およびポリウレタンフォーム製造時の反応活性が低くなり、成型が困難になるため好ましくない。

40

【0048】

また、これらのひまし油由来のヒドロキシル基含有脂肪酸、ヒドロキシル基含有脂肪酸

50

エステルを含む原料は、次の何れかにより得ることができる。

【0049】

(1) ひまし油を加水分解して、ひまし油脂肪酸を得て、これを精製して、単一成分としてヒドロキシル基含有脂肪酸を90～100質量%含む原料を得る。

【0050】

(2) (1) で得た脂肪酸をエステル化して、該脂肪酸エステルを90～100質量%含む原料を得る。

【0051】

(3) ひまし油を、アルコールを用いて、エステル交換を行い、ひまし油脂肪酸エステルを得て、これを精製して、該脂肪酸エステルを90～100質量%含む原料を得る。

10

【0052】

なお、(1)～(3)において、ひまし油の代わりに水添ひまし油、ひまし油脂肪酸の代わりに水添ひまし油脂肪酸をもちいて、12-ヒドロキシステアリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸エステルを90～100質量%含む原料を得ることも出来る。

【0053】

上記(2)および(3)において、脂肪酸のエステル化は、一般的なエステル化であれば特に制限はなく、たとえば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、iso-プロパノール、n-ブタノール、tert-ブタノールなどと、該脂肪酸とのエステル化が挙げられる。このようなエステル化は、アルカリ触媒存在下で行なうなど、公知の方法を用いることが出来る。

20

【0054】

本発明に係るひまし油由来の原料は、単一成分のヒドロキシル基含有脂肪酸と、該脂肪酸から得られるエステルとを、該原料中に、合計90～100質量%含めば、上記(1)と(2)、あるいは(3)の混合物であってもよい。

【0055】

上記(1)および(3)にて、ひまし油脂肪酸又はひまし油脂肪酸エステルを精製するにあたっては、蒸留、抽出、晶析などの公知の方法を用いることが出来る。ひまし油脂肪酸の蒸留にあたっては、ひまし油脂肪酸が200程度で熱分解する事、分子内脱水する副反応が起こることから、薄膜蒸発器を用いて180以下の温度で蒸留を行なうことが好ましい。使用する薄膜蒸留装置としては特に限定されないが、回転薄膜式蒸留装置・流下薄膜式蒸留装置等が用いられ特に分子蒸留と呼ばれる高真空下での回転薄膜式蒸留装置が蒸発効率の観点から好ましい。

30

【0056】

ひまし油脂肪酸の抽出については、一般的な溶媒による抽出法が用いられる。使用する溶媒については特に制限はないが、ひまし油脂肪酸の溶解度・抽出後の除去のし易さなどの観点からヘキサンなどが用いられる。ひまし油脂肪酸とヘキサンの任意の割合で混合し任意の温度下で静置分液し、ヘキサン相とひまし油脂肪酸相を分離し、ひまし油脂肪酸に一部溶解するヘキサンを除去することにより高純度のひまし油脂肪酸を得ることが出来る。

【0057】

12-ヒドロキシステアリン酸の高純度化については、広く用いられる晶析法を用いることが出来る。

40

【0058】

上記(1)から得られる脂肪酸としては、リシノレイン酸、12-ヒドロキシステアリン酸などが挙げられる。

【0059】

また、ひまし油由来の原料中に含まれるヒドロキシル基含有脂肪酸エステルは、上記(2)または(3)によって得られる。

【0060】

上記(2)または(3)から得られる脂肪酸としては、リシノレイン酸メチル、リシノ

50

レイン酸エチル、リシノレイン酸プロピル、リシノレイン酸ブチルなどのリシノレイン酸エステル、12-ヒドロキシステアリン酸メチル、12-ヒドロキシステアリン酸エチル、12-ヒドロキシステアリン酸プロピル、12-ヒドロキシステアリン酸ブチルなどの12-ヒドロキシステアリン酸エステル、などが挙げられる。

【0061】

これらの脂肪酸は、単一成分として、ひまし油由来の原料中に、90～100質量%、好ましくは、95～100質量%、さらに好ましくは、97～100質量%含む。このように、ひまし油由来の単一成分の脂肪酸を高純度で含む原料を用いて、ポリウレタン樹脂またはポリウレタンフォームを製造することで、得られる樹脂またはフォームは、より環境負荷の低減に寄与でき、かつ、特に優れた高反発弾性、適度な硬度、優れた耐久性をバランス良く達成することができる。また、原料中の脂肪酸の含量が、90質量%未満であると、水酸基を含まない脂肪酸が多く、ポリオールと該脂肪酸を縮合させてポリエステルポリオールを得る際、水酸基を含まない脂肪酸により、分子鎖末端の水酸基がキャップされ、イソシアネートと反応させてポリウレタン樹脂またはポリウレタンフォームを得る際、非反応性末端がダングリグチェーンを形成し、ポリウレタン樹脂またはポリウレタンフォームの反発弾性を低下させるため好ましくない。さらに、原料中の脂肪酸の含量が、95～100質量%のとき、水酸基を含有しない脂肪酸が少なく、分子末端の水酸基がキャップされる割合が低いため、ポリウレタン樹脂またはウレタンフォームを成形した際に優れた高反発弾性を示すため、最も好ましい。

10

【0062】

なお、ヒドロキシル基含有脂肪酸およびヒドロキシル基含有脂肪酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む原料中に含まれる、ヒドロキシル基含有脂肪酸の割合は、JIS K 1557-1の方法により測定されるヒドロキシル基含有脂肪酸の水酸基価A、JIS K 1557-5の方法により測定されるヒドロキシル基含有脂肪酸の酸価Bの比A/Bにより決定される。

20

【0063】

また、ヒドロキシル基含有脂肪酸およびヒドロキシル基含有脂肪酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む原料中に含まれる、ヒドロキシル基含有脂肪酸エステルの割合は、メチルエステルの場合、 $^1\text{H-NMR}$ による水酸基隣接炭素に結合するプロトンのピーク面積Cとエステル基の酸素原子に隣接する炭素原子に結合するプロトンのピーク面積Fを用いて、 $3C/F$ を計算することによって測定結果とすることが出来る。また、炭素数が2以上のアルコールと、ヒドロキシル基含有脂肪酸とのエステルの場合、水酸基隣接炭素に結合するプロトンのピーク面積Cとエステル基の酸素原子に隣接する炭素原子に結合するプロトンのピーク面積Gを用いて、 $2C/G$ を計算することによって測定結果とすることが出来る。

30

【0064】

また、原料中に含まれる、ヒドロキシル基含有脂肪酸およびヒドロキシル基含有脂肪酸エステルの合計量(純度:%)は、 $^1\text{H-NMR}$ による水酸基隣接炭素に結合するプロトンのピーク面積Cとアルキル末端メチル基のプロトンのピーク面積Dを用いて、 $3C/D$ を計算することによって測定結果とすることが出来る。

40

【0065】

なお、原料中に含まれる、1種のヒドロキシル基含有脂肪酸(i)と、該1種のヒドロキシ基含有脂肪酸(i)から得られるエステルとの混合物の割合も、上記 $^1\text{H-NMR}$ による測定法と同様にして、決定できる。

【0066】

$^1\text{H-NMR}$ にて1種のヒドロキシル基含有脂肪酸(i)の同定が困難な場合は、ガスクロマトグラフィー(GC)の測定により、1種のヒドロキシル基含有脂肪酸の定性および定量が可能である。また、該1種のヒドロキシ基含有脂肪酸(i)から得られるエステルについても同様にGCによる定性および定量が可能である。

【0067】

50

上記のように得られた、ヒドロキシ基含有脂肪酸またはヒドロキシ基含有脂肪酸エステルの中で、ポリオール製造時、ポリオールの粘度が低くなる点で、リシノレイン酸、リシノレイン酸エステルが好ましい。

【0068】

(その他のヒドロキシカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸エステル)

本発明において、ヒドロキシ基含有脂肪酸およびヒドロキシ基含有脂肪酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む原料中には、その他のヒドロキシカルボン酸および/またはヒドロキシカルボン酸エステルが、0~10質量%、好ましくは0~5質量%、さらに好ましくは0~3質量%含まれていても良い。

【0069】

また、これらのヒドロキシカルボン酸および/またはヒドロキシカルボン酸エステルは、前記原料中に含まれるヒドロキシ基含有脂肪酸およびヒドロキシ基含有脂肪酸エステルの合計100mol%に対して、好ましくは50mol%未満、より好ましくは0~30mol%、さらに好ましくは0~20mol%含まれる。これらのヒドロキシカルボン酸および/またはヒドロキシカルボン酸エステルが、合計で50mol%未満であると、ポリエステルポリオールの粘度を低減できるため望ましい。

【0070】

このようなヒドロキシカルボン酸としては、乳酸、グリコール酸、2-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ酪酸、 $\alpha$ -ヒドロキシ酪酸などが挙げられる。また、ヒドロキシカルボン酸エステルとしては、乳酸エステル、グリコール酸エステル、2-ヒドロキシ酪酸エステル、3-ヒドロキシ酪酸エステル、 $\alpha$ -ヒドロキシ酪酸エステルなどが挙げられる。なお、エステル化については、上記と同様に、一般的なエステル化であれば特に制限はなく、たとえば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*iso*-プロパノール、*n*-ブタノール、*tert*-ブタノールなどと、該ヒドロキシカルボン酸とのエステル化が挙げられる。このようなエステル化は、アルカリ触媒存在下で行なうなど、公知の方法を用いることが出来る。

【0071】

なお、本発明において、ヒドロキシカルボン酸として、乳酸および/または乳酸エステルを用いた場合、該原料としては、下記(IV)~(XI)のいずれかを90~100質量%含むものを用いることもできる。ここで、下記(IV)~(XI)において、「1種」および「エステル」についての定義は、上記と同様である。

【0072】

- (IV) 1種のヒドロキシ基含有脂肪酸と乳酸との混合物、
- (V) 1種のヒドロキシ基含有脂肪酸と乳酸エステルとの混合物、
- (VI) 1種のヒドロキシ基含有脂肪酸エステルと乳酸との混合物、
- (VII) 1種のヒドロキシ基含有脂肪酸エステルと乳酸エステルとの混合物、
- (VIII) 1種のヒドロキシ基含有脂肪酸(i)と、該1種のヒドロキシ基含有脂肪酸(i)から得られるエステル、および乳酸との混合物、
- (IX) 1種のヒドロキシ基含有脂肪酸(i)と、該1種のヒドロキシ基含有脂肪酸(i)から得られるエステル、および乳酸エステルとの混合物、
- (X) 1種のヒドロキシ基含有脂肪酸(i)、該1種のヒドロキシ基含有脂肪酸(i)から得られるエステル、乳酸および乳酸エステルから選ばれる少なくとも1種以上の混合物、
- (XI) ヒドロキシ基含有脂肪酸、ヒドロキシ基含有脂肪酸エステル、乳酸および乳酸エステルから選ばれる少なくとも1種以上を含む混合物。

【0073】

(平均官能基数が3を超えて8以下である多価アルコール)

前記原料、特にひまし油由来の原料と共に、ポリエステルポリオール(A)の形成のために用いられる、本発明に係る平均官能基数が3を超えて8以下である多価アルコールは、所望の多価アルコールであれば、ポリウレタンフォームの製造用に一般的に使用される

10

20

30

40

50

ポリオールを用いることができる。

【0074】

ポリウレタン樹脂またはポリウレタンフォームの架橋を十分に進行させ、高反発弾性のポリウレタン樹脂またはポリウレタンフォームを製造しうるポリエステルポリオール(A)を調製するため、多価アルコール(以下、ポリオールと称すこともある)としては、用いられる多価アルコールの平均ヒドロキシル基数(平均官能基数)が3より大きく8以下であることが好ましく、ポリウレタン樹脂またはポリウレタンフォームの架橋度を高め、反発弾性を確保するため、平均ヒドロキシル基数が3.5以上8以下であることがより好ましい。また、平均官能基数が8を超えると、ポリオール粘度が上昇し、ポリウレタンフォーム製造時に発泡機での使用が困難となる点で好ましくなく、ポリウレタン樹脂において、ポリオール粘度上昇による混合不良を招く点で好ましくない。3より大きく8以下のヒドロキシル基を有する多価アルコールとしては、1分子あたり、ヒドロキシル基が4以上8以下である多価アルコール、ポリオキシアルキレンポリオール、ポリエステルポリオールなどが挙げられる。これらの多価アルコールは1種単独で、または複数を併用して用いることができる。

10

【0075】

また、多価アルコールの平均ヒドロキシル基が3以下とならない条件で1分子あたり2もしくは3個のヒドロキシル基を有する多価アルコール、これを開始剤としたポリオキシアルキレンポリオール、ポリエステルポリオールなどを併用してもよい。

【0076】

ヒドロキシル基を1分子あたり4~8個含む多価アルコールとしては、ジグリセリン、ペンタエリスリトール、 $\alpha$ -メチルグルコシド等の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、シュークロース等の糖類およびその誘導体;7~8個含む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。

20

【0077】

ポリオキシアルキレンポリオールは、アルキレンオキサイドを開環重合させて得られたオリゴマーあるいは重合体であり、通常、触媒存在下に活性水素化合物を開始剤としてアルキレンオキサイドを開環重合させて得られる。なお、ポリオキシアルキレンポリオールを製造するに用いられるアルキレンオキサイド化合物としては、たとえば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、1,2-ブチレンオキサイド、2,3-ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、シクロヘキセンオキサイド、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またはフェニルグリシジルエーテル等が挙げられる。これらのアルキレンオキサイド化合物のうち、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、1,2-ブチレンオキサイドまたはスチレンオキサイドが好ましく、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドが更に好ましい。これらは1種単独で、または2種以上を併用して用いることができる。また、ポリオキシアルキレンポリオールは、ポリオキシアルキレンポリエーテルポリオールと呼称されることもある。ポリオキシアルキレンポリオールは、好ましくは水酸基価が100~1800mg KOH/gであり、さらに好ましくは200~1200mg KOH/gであることが望ましい。ポリオキシアルキレンポリオールは1種単独で、または複数を併用して用いることができる。

30

40

【0078】

本発明において、多価アルコールの平均官能基数が3以下とならない範囲で1分子あたり2~3個のヒドロキシル基を有する多価アルコールを、1分子あたり4~8個のヒドロキシル基を持つポリオールと併用できる。1分子当り2~3個のヒドロキシル基を有する多価アルコールとしては、たとえば、エチレングリコール、プロピレングリコール、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

50

ンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジオール等の炭素数2~10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2~10の3価アルコール；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をあげることが出来る。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。

**【0079】**

(ポリエステルポリオール(A))

本発明の水酸基価が15~100mg KOH/gであるポリエステルポリオール(A)は、上記原料中に、特にひまし油由来の、ヒドロキシル基含有脂肪酸、ヒドロキシル基含有脂肪酸エステルと、上記平均官能基数が3を超えて8以下である多価アルコールとを縮合させて得られる。この場合、ヒドロキシル基含有脂肪酸および/またはヒドロキシル基含有脂肪酸エステルを縮合させた後、得られた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、ヒドロキシル基含有脂肪酸および/またはヒドロキシル基含有脂肪酸エステルとを縮合させた後、さらに、ヒドロキシル基含有脂肪酸および/またはヒドロキシル基含有脂肪酸エステルを縮合させてもよい。

10

**【0080】**

ポリエステルポリオールの合成装置は、生成する水、もしくはアルコールを系外に留出させる装置を具備していれば良く、これらの縮合は例えば、窒素ガスなどの不活性ガス下において、無溶剤下高温縮合をしても良いし、溶液重合など他の公知の方法を用いても良い。無溶剤下での高温縮合時の温度は、脱水縮合が起こる温度なら何度でもかまわないが、リシノレイン酸や1,2-ヒドロキシステアリン酸が200程度で分解し、分子内脱水を起こすことを考慮すると、140から200の間で行なうことが好ましく、さらに好ましくは160から180の間で行なうことが好ましい。また、反応中の圧力は常圧、加圧、減圧のいずれでもかまわないが、常圧もしくは減圧下に反応を進めることが反応効率の点から好ましい。また、エステル化触媒として、オクチル酸錫や、ジブチル錫ジラウレートなどの錫触媒、を用いてもよく、他の触媒、例えばチタン触媒などを用いても良い。

20

**【0081】**

また、本発明のポリエステルポリオール(A)の酸価は、0~5mg KOH/g、好ましくは0~3mg KOH/g、さらに好ましくは0~2mg KOH/gである。酸価が5mg KOH/gを超えると、ウレタン化反応を行なうにあたって反応性が遅延するため好ましくなく、反応性制御の観点から、3mg KOH/g以下であることが好ましく、2mg KOH/g以下であることがさらに好ましい。

30

**【0082】**

また、本発明のポリエステルポリオール(A)の水酸基価は15~100mg KOH/g、好ましくは20~80mg KOH/g、さらに好ましくは25~60mg KOH/gである。水酸基価が15mg KOH/g以上であれば、発泡体製造時の硬化が短時間で進むため好ましく、100mg KOH/g以下であれば、高反発弾性軟質ポリウレタンフォームとして適当な反発弾性、硬度を示すため好ましい。

40

**【0083】**

さらに、本発明のポリエステルポリオール(A)は、25での粘度が20000mPa·s以下、好ましくは15000mPa·s以下、さらに好ましくは10000mPa·s以下である。

**【0084】**

上記原料中に、ひまし油由来のヒドロキシル基含有脂肪酸および/またはひまし油由来のヒドロキシル基含有脂肪酸エステルを用いたとき、本発明のポリエステルポリオール(A)を用いて得られるポリウレタンフォームは、フォーム中の植物由来成分の含量を非常に高くすることができるため、より環境負荷の低減に寄与できる。カーボンニュートラル

50

の概念を用いると、植物由来のクルードグリセリンを用いることにより、これを用いて調製されるポリオールおよびポリウレタン発泡体を燃やした場合の二酸化炭素排出量を減ずることができる。なお、ポリマーがバイオマス原料を利用していることは、ASTM D 6866に規定されているように質量数14の炭素の含有量、質量数12および質量数13の炭素の含有量を測定し質量数14の炭素含有割合(14C濃度)を求めることにより判別することができる。

【0085】

具体的には、ASTM(米国標準検査法) D6866 (Standard Test Method for Determining the Biobased Content of Natural Range Materials Using Radiocarbon and Isotope Ratio Mass Spectrometry Analysis)に記載されているように、サンプルを燃焼してCO<sub>2</sub>とし、正確に定量したCO<sub>2</sub>ガスをAMS(Accelerated Mass Spectrometry)装置に入れて質量数14の炭素の含有量、質量数12および質量数13の炭素の含有量を測定し、大気中や石油化学品中に存在する質量数14の炭素の存在率と比較することにより判別できる。

10

【0086】

また、サンプルを燃焼し、得られたCO<sub>2</sub>をCO<sub>2</sub>吸収剤で吸収するか、ベンゼンに変換し、液体シンチレーションカウンターにより質量数14の炭素量を測定し、石油由来のものと比較することにより判別することもできる。

20

【0087】

石油由来原料だけでポリオールが合成される場合、質量数14の炭素は観測されず、植物由来の原料を用いると質量数14の炭素が観測される。二酸化炭素排出量を減ずる効果を得るには、ポリウレタンフォーム中の14C濃度の値が10pMC(Percent Modern Carbon)以上であればよく、好ましくは20pMC以上、さらに好ましくは30pMCであればよい。

【0088】

また、本発明のポリエステルポリオール(A)を用いて得られるポリウレタンフォームは、特に優れた高反発弾性、適度な硬度、優れた耐久性をバランス良く達成することができる。そのため、特に、環境に配慮した車両用シートクッション等のクッション材として、好適に用いることができる。

30

【0089】

また、本発明のポリエステルポリオール(A)は、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として、使用することもできる。

【0090】

本発明のポリエステルポリオール(A)は、さらにラク톤を付加したポリオールとして、使用することもできる。ラク톤としては、 $\epsilon$ -プロピオラクトン等の $\epsilon$ -ラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン等の $\gamma$ -ラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン等の $\delta$ -ラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン等の $\epsilon$ -ラクトン等が挙げられ、 $\epsilon$ -プロピオラクトンおよび $\epsilon$ -カプロラクトンが好ましい。

40

【0091】

本発明のポリエステルポリオール(A)は、ポリエステルポリオール(A)とポリイソシアネートとの反応により得られる、水酸基末端を有するひまし油由来のプレポリマーとして、用いることもできる。本プレポリマーで用いるポリイソシアネートは特に限定されず、従来公知のトリレンジイソシアネート(2,4-体あるいは2,6-体等の異性体比率は特に限定されず、2,4-体/2,6-体が80/20の比率のものが好ましく使用される)、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、トリレンジイソシアネートとポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートの混合物等を好ましく用いることができる。またはそれらポリイソシアネートのウレタン変性体、カルボジイミド変性体、ないし、それらとトリレンジイソシアネートの混合物も好ま

50

しく使用できる。

【0092】

<その他のポリオール>

<(B)低モノオールポリオール>

本発明では、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 $0.035 \text{ meq/g}$ 以下、好ましくは $0.030 \text{ meq/g}$ 以下、より好ましくは $0.025 \text{ meq/g}$ 以下の低モノオールポリオール(B)を用いてもよい。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 $0.001 \text{ meq/g}$ 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。

10

【0093】

低モノオールポリオール(B)は、ポリオール(P)中に、ポリオール(P)全成分100質量%に対して、5~95質量%、好ましくは5~90質量%、さらに好ましくは10~80質量%、最も好ましくは10~50質量%未満含まれる。低モノオールポリオール(B)が、5質量%未満であるとき、成形性の点で好ましくなく、80質量%を超えると、環境負荷の低減に寄与できないという点で好ましくない。

【0094】

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。

20

【0095】

(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。

【0096】

一般に、ポリエーテルポリオールの製造に際し、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。

30

【0097】

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。また、ポリウレタン樹脂の場合も同様に、伸長性、耐久性の低下を招くおそれがある。

40

【0098】

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、Us

50

aka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。また、ポリウレタン樹脂の場合も同様に、架橋密度が低下し、極性溶媒中でのポリウレタン樹脂の膨潤度が增大するおそれがある。

【0099】

したがって、上述したようなポリウレタンフォームまたはポリウレタン樹脂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。

【0100】

(触媒)

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またはポリウレタン樹脂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

10

20

【0101】

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。

【0102】

(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。

30

【0103】

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。

40

【0104】

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。

【0105】

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

50

。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。

【0106】

(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。

10

【0107】

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探ることができる。

【0108】

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。

20

【0109】

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。

30

【0110】

<(PB)ポリマー分散ポリオール>

本発明では、(A)ポリエステルポリオール、あるいは(B)低モノオールポリオールをそのまま使用してもよいが、これらの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、これらのポリオール中に分散したポリマー分散ポリオールとして使用してもよい。また、これらのポリオールと、ポリマー分散ポリオールとを併用してもよい。

【0111】

ポリマー分散ポリオールは、ポリオール(P)中に、ポリオール(P)全成分100質量%に対して、0～80質量%、好ましくは0～50質量%、さらに好ましくは0～30質量%含まれる。ポリマー分散ポリオールが、80質量%を超えると、環境負荷の低減に寄与できないという点で好ましくない。

40

【0112】

ポリマー分散ポリオールとしては、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、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15mg KOH/g以上60mg 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。

【0113】

50

上記ポリマー分散ポリオールは、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(A)ポリエステルポリオール、あるいは(B)低モノオール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、これらの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これらの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。

【0114】

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。

10

【0115】

ポリマー分散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。

【0116】

自動車等の車両用シートパッドなどに適用できる高反発弾性軟質ポリウレタンフォームの製造には、ポリエステルポリオール(A)と共に、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、また、ポリエステルポリオール(A)と共に、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。

20

【0117】

<低モノオールポリオール(B)、ポリマー分散ポリオール以外のポリオール>

本発明のポリウレタンフォーム用組成物には、ポリエステルポリオール(A)、低モノオールポリオール(B)、ポリマー分散ポリオール以外に、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。このようなポリオールとしては、たとえば、総不飽和度が $0.035 \text{ meq/g}$ 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。このようなポリオールは、ポリオール(P)中に、ポリオール(P)全成分100質量%に対して、5~95質量%、好ましくは10~80質量%、さらに好ましくは10~70質量%含まれる。ポリオールが、5質量%未満であるとき、成形性の点で好ましくなく、95質量%を超えると、環境負荷の低減に寄与できないという点で好ましくない。

30

【0118】

(ポリエーテルポリオール(C))

総不飽和度が $0.035 \text{ meq/g}$ 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 $0.035 \text{ meq/g}$ 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

【0119】

(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。

【0120】

(アルキレンオキシド)

50

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。

【0121】

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。

【0122】

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刷槓書店（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。

【0123】

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。

【0124】

（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。

【0125】

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同じさせることにより、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。

【0126】

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。

【0127】

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

【0128】

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2～10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2～10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

10

20

30

40

50

価アルコール、ソルビトール、シヨ糖等の糖類等が挙げられる。

【0129】

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2～10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2～10の酸無水物等が挙げられる。

【0130】

<発泡剤>

本発明に係る発泡剤としては、液化炭酸ガス等の物理発泡剤も使用可能であるが、水を使用することが最も望ましい。

【0131】

発泡剤として水を使用する場合には、ポリオール(P)全成分100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。

【0132】

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(HFC-245fa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。

【0133】

<触媒>

本発明において用いられる触媒は、ポリオール(P)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。

【0134】

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(P)全成分100質量部に対して、0.1～10質量部であることが好ましい。

【0135】

<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。

【0136】

たとえば、東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)製のFV-1013-16、SRX-274C、SF-2969、SF-2961、SF-2962、L-5309、L-3601、L-5307、L-3600、L-5366、SZ-1325、SZ-1328、Y-10366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(P)全成分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。

【0137】

<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。この中で、発泡体を得るためには、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

10

20

30

40

50

使用できる。

【0138】

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。

【0139】

また、ポリウレタン樹脂を得ようとする場合には、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)、ジフェニルメタンジイソシアネート(たとえば、三井化学(株)製コスモネートPH)、キシリレンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、ヘキサメチレンジイソシアネートなどを用いることができる。

10

【0140】

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またはポリウレタン樹脂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。

20

【0141】

<その他の助剤>

本発明のポリウレタン用組成物には、上記成分に加えて、鎖延長剤、架橋剤、連通化剤、消泡剤、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またはポリウレタン樹脂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。

30

【0142】

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。

【0143】

<架橋剤>

後述する、本発明のポリウレタンフォームまたはポリウレタン樹脂には、架橋剤を使用することも可能であるため、本発明のポリウレタン用組成物に架橋剤を添加することもできる。架橋剤を使用する場合には、好ましくは水酸基価が200～1800mg KOH/gである化合物が架橋剤として用いられる。

40

【0144】

このような架橋剤としては、たとえばグリセリン等の脂肪族多価アルコール類;ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン類などが挙げられる。

【0145】

また、水酸基価が200～1800mg KOH/gであるポリオキシアルキレンポリオールも架橋剤として用いることができ、さらに、従来公知の架橋剤も用いることができる。このような架橋剤を使用する場合は、ポリオール(P)全成分100質量部に対して、0.5～10質量部の量を用いることが好ましい。

【0146】

[ポリウレタン樹脂およびその製造方法]

50

本発明に係るポリウレタン樹脂の製造方法は、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、ポリエステルポリオール(A)を含むポリオール(P)を触媒、消泡剤、低モノオールポリオール(B)などのその他のポリオール、その他の助剤、架橋剤など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を混合し、硬化させることによりポリウレタン樹脂を得ることが出来る。また、ポリエステルポリオール(A)を含むポリオール(P)を過剰のイソシアネートと反応させることにより、イソシアネート基を末端に持つプレポリマーを合成し、その後、触媒や必要な架橋剤をプレポリマーと混合することによりポリウレタン樹脂を得ることも出来る。

**【0147】**

本発明のポリウレタン樹脂は、高反発弾性、適度な硬度、ならびに優れた耐久性をバランス良く達成でき、特に、ひまし油由来の原料を用いることで環境負荷低減に寄与することができる。ポリウレタン樹脂は、特に高反発弾性が要求される、接着剤、シーリング剤などの用途に好ましく用いられる。

**【0148】**

上記のポリウレタン樹脂において、ショアーA硬度は、JIS K6253に準ずる条件において、通常30~90の範囲、好ましくは35~90の範囲、さらに好ましくは40~70の範囲にあり、反発弾性率(%)は、JIS K6255に準ずる条件において、通常50%以上、好ましくは60~80%、さらに好ましくは65~80%にあり、最大点応力(MPa)は、JIS K6251に準ずる条件において、通常0.5MPa以上、好ましくは0.8MPa以上であり、最大点伸度(%)は、JIS K6251に準ずる条件において、50~400%、好ましくは60~200%である。

**【0149】**

[ポリウレタンフォームおよびその製造方法]

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。

**【0150】**

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、ポリエステルポリオール(A)を含むポリオール(P)、発泡剤、触媒、整泡剤、低モノオールポリオール(B)などのその他のポリオール、その他の助剤、架橋剤など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。

**【0151】**

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。

**【0152】**

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、発泡剤が水である場合、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2500mPa・s以下であることが好ましい。

**【0153】**

このようにして、ひまし油由来の原料を用いることで環境負荷低減に寄与し、かつ高反

10

20

30

40

50

発弾性、適度な硬度、ならびに優れた耐久性をバランス良く達成するひまし油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反発弾性範囲、適度な硬度範囲、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が、本発明のポリウレタンフォームは、高反発弾性が要求される、自動車などの車輛用シートクッション、シートバックなどの用途に好ましく用いられる。

【0154】

たとえば、一般にコア密度が  $40 \sim 75 \text{ kg/m}^3$  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、 $25\% \text{ILD}$  で、好ましくは  $140 \sim 280 \text{ N/314 cm}^2$ 、より好ましくは  $200 \sim 260 \text{ N/314 cm}^2$  である。適度な反発弾性範囲は、好ましくは  $45 \sim 75\%$ 、より好ましくは  $55 \sim 70\%$ 、最も好ましくは  $60 \sim 70\%$  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。

10

【0155】

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、高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ることを意味する。

【0156】

また、本発明のポリウレタンフォームの伸び率は、 $50 \sim 200\%$ 、好ましくは  $60 \sim 150\%$  である。

【0157】

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。

20

【実施例】

【0158】

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。

【0159】

(1) コア密度 (実施例の表中、コア密度を「Dco」と略記する)

30

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、ポリウレタン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。

【0160】

(2) フォームの硬度 (実施例の表中、「 $25\% \text{ILD}$ 」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  $100 \text{ mm}$  のポリウレタンフォームについて測定した。

【0161】

(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。

40

【0162】

(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  $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$  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。

【0163】

(5) 伸び率

JIS K-6400 記載の方法により測定を実施した。

50

## 【0164】

## (6) 特性のバランス評価

上記で測定した、フォームの硬度、反発弾性および湿熱圧縮永久歪みにおいて、フォームの物性が、フォーム硬度： $140 \sim 280 \text{ N} / 314 \text{ cm}^2$ 、反発弾性： $60 \sim 75\%$ 、湿熱圧縮永久歪み： $14\%$ 以下の範囲にあるとき、フォームの特性バランスを と評価して、これらの物性値が一点でも外れる場合、×と評価した。

## 【0165】

## (7) 酸価

JIS K - 1557 - 5記載の方法により測定を実施した。

## 【0166】

## (8) 水酸基価 (OHV)

JIS K - 1557 - 1記載の方法により測定を実施した。

## 【0167】

## (9) 総不飽和度

JIS K - 1557 - 3記載の方法により測定を実施した。

## 【0168】

(10) 粘度 ( $\text{mPa} \cdot \text{s} / 25$ )

円錐平板型回転粘度計 (E型粘度計) を用い、 $25$  での粘度を測定した。

## 【0169】

## (11) ヒドロキシル基含有脂肪酸の純度測定

ヒドロキシル基含有脂肪酸およびヒドロキシル基含有脂肪酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む原料中に含まれる、ヒドロキシル基含有脂肪酸の割合は、JIS K 1557 - 1の方法により測定されるヒドロキシル基含有脂肪酸の水酸基価A、JIS K 1557 - 5の方法により測定されるヒドロキシル基含有脂肪酸の酸価Bの比  $A/B$  により求めた。

## 【0170】

(12)  $^1\text{H}$ -NMRによるヒドロキシル基含有脂肪酸エステルの純度測定

ヒドロキシル基含有脂肪酸およびヒドロキシル基含有脂肪酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む原料を重クロロホルムに溶解し、日本電子データム(株)製核磁気共鳴装置 AL - 400により、 $^1\text{H}$ -NMR測定を行なった。得られたケミカルシフトのピークを同定し、水酸基に隣接する炭素原子に結合するプロトンのピーク面積Cとアルキル末端メチル基のプロトンのピーク面積Dを比較し、 $3C/D \times 100$ によって、ヒドロキシル基含有脂肪酸とヒドロキシル基含有脂肪酸エステルの合計量の割合(%)を求めた。ここから、前記の方法により求められたヒドロキシル基含有脂肪酸の割合を減じて、ヒドロキシル基含有脂肪酸エステルの割合を求めた。なお、原料中に含まれる、1種のヒドロキシル基含有脂肪酸(i)と、該1種のヒドロキシ基含有脂肪酸(i)から得られるエステルとの混合物の合計量の割合も、上記 $^1\text{H}$ -NMRによる測定法と同様にして行い、該1種のヒドロキシ基含有脂肪酸(i)から得られるエステルの割合は、前記の方法により求められたヒドロキシル基含有脂肪酸の割合を減じて、ヒドロキシル基含有脂肪酸エステルの割合を求めた。また、原料中に含まれる、ヒドロキシル基含有脂肪酸およびヒドロキシル基含有脂肪酸エステルの合計量(純度:%)は、上記(11)と(12)の測定法を用いて算出した。

## 【0171】

## (13) 分子中に含まれる炭素 - 炭素二重結合の割合

ヒドロキシル基含有脂肪酸およびヒドロキシル基含有脂肪酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む原料中に含まれる、炭素 - 炭素二重結合を有するヒドロキシル基含有脂肪酸および/またはヒドロキシル基含有脂肪酸エステルの割合は、上記(12)の純度測定と同様にして、 $^1\text{H}$ -NMR測定により求めた。すなわち、割合(%)は、 $^1\text{H}$ -NMR測定による、炭素 - 炭素二重結合に結合するプロトンのピーク面積Eと、アルキル末端メチル基のプロトンのピーク面積Dを用いて、 $3E/2D \times 100$ を算出するこ

10

20

30

40

50

とにより求めた。

【0172】

(14) ショアー A 硬度

樹脂作成方法記載の方法により得られた硬度測定用サンプルを用い、高分子計器(株)製硬度計を用いて J I S K 6 2 5 3 記載の方法により、測定を実施した。

【0173】

(15) 反発弾性率(%)

樹脂作成方法記載の方法により得られた反発弾性測定用サンプルを用い、J I S K 6 2 5 5 に記載のデュブケ式(デュブケ法)に準拠して上島製作所製反発弾性率装置にて測定した。

10

【0174】

(16) 引張り強度(最大点応力: M P a、最大点伸度: %)

樹脂作成方法記載の方法により得られた引張り強度測定用サンプルを用い、J I S K 6 2 5 1 記載の方法により、J I S 3 号ダンベルにて打ち抜いたサンプルの、引張り強度(最大点応力および最大点伸度)を測定した。

【0175】

< ひまし油脂肪酸の精製 >

(精製例 1)

ヒドロキシル基含有脂肪酸およびヒドロキシル基含有脂肪酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含む原料として、ひまし油より得られる原料であるひまし油脂肪酸を用いた。

20

【0176】

該ひまし油を加水分解することにより得られたひまし油脂肪酸(伊藤製油(株)製: 商品名 C O - F A、純度: 86%)を、蒸発表面の面積が  $0.03\text{ m}^2$  の分子蒸留装置(柴田科学(株)製)を用いて低沸成分である水酸基不含成分を除去し、高純度ひまし油脂肪酸を得た。このときの蒸発条件は装入速度  $200\text{ g/h}$ 、蒸発表面温度  $160^\circ\text{C}$ 、圧力  $15\text{ Pa}$ 、ワイパー回転数  $300\text{ rpm}$  であった。その時得られた高純度ひまし油脂肪酸の酸価は  $180.7\text{ mg KOH/g}$ 、水酸基価は  $172.9\text{ mg KOH/g}$  であり、これらより求めた高純度ひまし油脂肪酸(1)の純度は  $95.7\%$  であった。なお、高純度ひまし油脂肪酸(1)は、リシノレイン酸であることが確認された。

30

【0177】

(精製例 2)

装入速度  $220\text{ g/h}$ 、蒸発面温度  $170^\circ\text{C}$  で実施した以外は精製例 1 と同様の操作を行った。その時得られた高純度ひまし油脂肪酸の酸価は  $176.3\text{ mg KOH/g}$ 、水酸基価は  $173.5\text{ mg KOH/g}$  であり、これらより求めた高純度ひまし油脂肪酸(2)の純度は  $98.4\%$  であった。なお、高純度ひまし油脂肪酸(2)は、リシノレイン酸であることが確認された。

【0178】

(精製例 3)

装入速度  $75\text{ g/h}$ 、蒸発面温度  $150^\circ\text{C}$ 、圧力  $20\text{ Pa}$  で実施した以外は精製例 1 と同様の操作を行い、その時得られた高純度ひまし油脂肪酸の酸価は  $185.3\text{ mg KOH/g}$ 、水酸基価は  $169.6\text{ mg KOH/g}$  であり、これらより求めた高純度ひまし油脂肪酸(3)の純度は  $91.5\%$  であった。なお、高純度ひまし油脂肪酸(3)は、リシノレイン酸であることが確認された。

40

【0179】

(精製例 4)

ひまし油を加水分解した後にエステル交換することにより得られたひまし油脂肪酸エステル(伊藤製油(株)製: 商品名 C O - F A メチルエステル D)を、蒸発表面の面積が  $0.03\text{ m}^2$  の分子蒸留装置(柴田科学(株)製)を用いて低沸成分である水酸基不含成分を除去し、高純度ひまし油脂肪酸メチルエステルを得た。このときの蒸発条件は装入速度 2

50

20 g/h、蒸発表面温度120、圧力7 Pa、ワイパー回転数300 rpmであった。得られた高純度ひまし油脂肪酸メチルエステルをさらに同条件にてさらなる高純度化を行なう操作を3回繰り返し、高純度ひまし油脂肪酸メチルエステル(4)を得た。この高純度ひまし油脂肪酸メチルエステル(4)の純度を<sup>1</sup>H-NMRにより求めたところ、98.6%であった。なお、高純度ひまし油脂肪酸メチルエステル(4)は、リシノレイン酸メチルであることが確認された。

【0180】

(精製例5)

伊藤製油(株)製12-ヒドロキシステアリン酸(12-HSA)400gをブタノール600gに加え、50まで昇温して、完全に12-HSAに溶解させた後、25の室内にて、4時間放置し、12-HSAを結晶化させた。

10

【0181】

これを減圧濾過したのち、固形分を25の真空乾燥機にて24hr乾燥させることにより、高純度12-HSAを得た。この高純度12-HSAの純度を<sup>1</sup>H-NMRにより求めたところ、92.0%であった。

【0182】

<ポリエステルポリオール合成>

(合成例1):ポリエステルポリオールA-1

精製例1で得られた高純度ひまし油脂肪酸(1)とひまし油脂肪酸(伊藤製油(株)製:商品名CO-FA、純度:86%)を純度95.0%になるようにあらかじめ混合した高純度ひまし油脂肪酸を1944g、SOR-400(三井化学ポリウレタン(株)製、ソルビトールにプロピレンオキシドを付加したポリオール、水酸基価400mg KOH/g)を78g、PE-450(三井化学ポリウレタン(株)製、ペンタエリスリトールにプロピレンオキシドを付加したポリオール、水酸基価450mg KOH/g)を97g(以上、多価アルコールの平均官能基数:4.6)、温度計・攪拌装置・生成する水を分離させる装置を具備した2Lのガラス製フラスコに仕込み、窒素気流下、180で縮合反応を実施した。酸価が10mg KOH/g以下になった時点で触媒としてオルトチタン酸テトラブチル(試薬東京化成(株)製)を0.2g添加し引き続き180にて縮合反応を実施し109時間縮合反応を行った。得られたポリエステルポリオールA-1(ポリオールA-1)の水酸基価(OHV)、平均官能基数(計算値)、粘度を表1に示す。

20

30

【0183】

(合成例2~8):ポリエステルポリオールA-2~A-8

高純度ひまし油脂肪酸(1)、(3)、または高純度ひまし油脂肪酸メチルエステル(4)、SOR-400、PE-450、グリセリン(Gly:和光純薬工業(株)社製、特級)の仕込み量、縮合反応条件を、表1に従って変更した以外は、合成例1と同様に行って、ポリオールA-2~A-8を得た。なお、高純度ひまし油脂肪酸、または高純度ひまし油脂肪酸メチルエステルを用いるにあたり、合成例1と同様に、表1に記載の所望の純度となるように、あらかじめひまし油脂肪酸(伊藤製油(株)製:商品名CO-FA、純度:86%)を混合して、調製した。また、合成例A-5~A-7では、ひまし油脂肪酸(CO-FA)を用いて合成した。

40

【0184】

得られたポリエステルポリオールA-2~A-8(ポリオールA-2~A-8)の水酸基価(OHV)、平均官能基数(計算値)、粘度を表1に示す。

【0185】

(合成例9~20):ポリエステルポリオールA-9~A-20

高純度ひまし油脂肪酸(1)~(3)、高純度12-HSA、SOR-400、PE-450の仕込み量、縮合反応条件を、表2または3に従って変更した以外は、合成例1と同様に行って、ポリオールA-9~A-20を得た。なお、高純度ひまし油脂肪酸を用いるにあたり、合成例1と同様に、表2または3に記載の所望の純度となるように、あらかじめひまし油脂肪酸(CO-FA、純度:86%)を混合して、調製した。また、合成例

50

13で用いた、原料中に含まれる、ひまし油脂肪酸および12-ヒドロキシステアリン酸の合計量(純度)は、93%であった。合成例A-20では、12-ヒドロキシステアリン酸(伊藤製油(株)社製、純度:86%)を用いて合成した。

【0186】

得られたポリエステルポリオールA-9~A-20(ポリオールA-9~A-20)の水酸基価(OHV)、平均官能基数(計算値)、粘度を表2および3に示す。

【0187】

【表 1】

	合成例 1	合成例 2	合成例 3	合成例 4	合成例 5	合成例 6	合成例 7	合成例 8
	ポリオールA-1	ポリオールA-2	ポリオールA-3	ポリオールA-4	ポリオールA-5	ポリオールA-6	ポリオールA-7	ポリオールA-8
ヒドロキシ基含有脂肪酸 + ヒドロキシ基含有脂肪酸エステル	高純度 ひまし油脂肪酸(1) + ひまし油脂肪酸	高純度 ひまし油脂肪酸(1) + ひまし油脂肪酸	高純度 ひまし油脂肪酸(3) + ひまし油脂肪酸	高純度ひまし油脂肪酸 + 酸アエステル(4) ひまし油脂肪酸	ひまし油脂肪酸	ひまし油脂肪酸	ひまし油脂肪酸	高純度 ひまし油脂肪酸(1) + ひまし油脂肪酸
ひまし油脂肪酸(エステルの純度 [%])	95	95	95	99	86	86	86	95
12-ヒドロキステアリン酸の純度 [%]	-	-	-	-	-	-	-	-
炭素-炭素2重結合を有するヒドロキシ基含有脂肪酸(エステルの割合 [%])	98	98	98	99	99	99	99	98
多価アルコール	PE450/SOR400	PE450/SOR400	PE450/SOR400	PE450/SOR400	SOR400	SOR400	Gly/PE450	Gly
多価アルコールの平均官能基数	4.6	5.2	5.8	4.9	6	6	3.6	3
OHV [mgKOH/g]	30.3	55.2	33.3	27.5	34	53.9	59.2	57.8
平均官能基数 (計算値)	3.5	4.4	4.4	4.4	3.5	4.4	2.6	2.6
粘度 (mPa·s/25°C)	5640	6570	14000	16300	3780	2620	1830	2250
ヒマシ油脂肪酸量比 (多価アルコール 1 に対して)	11.1	6.5	10.5	15.2	7.7	5.1	6.9	26.8
仕込み量 [g]								
PE-450	97	80	12	49.87			234	
SOR-400	78	202	173	63.12	547	368		
MN-400								
グリセリン (Gly)							32	76
ひまし油脂肪酸、 高純度ひまし油脂肪酸、 高純度ひまし油脂肪酸エステル	1944	1821	1933	1716	4218	1867	1845	2048
高純度12-ヒドロキステアリン酸								
オルトタン酸トリアブチル 縮合反応条件	0.2 180°C×109h	0.2 180°C×84h	0.2 180°C×102h	7.3 180°C×296h	0.5 180°C×94h	0.2 180°C×84h	0.2 180°C×66h	0.2 180°C×57h

10

20

30

40

【表 2】

	合成例 9	合成例 10	合成例 11	合成例 12	合成例 13	合成例 14	合成例 15	合成例 16	合成例 17	合成例 18
	ポリオールA-9	ポリオールA-10	ポリオールA-11	ポリオールA-12	ポリオールA-13	ポリオールA-14	ポリオールA-15	ポリオールA-16	ポリオールA-17	ポリオールA-18
高純度 ひまし油脂肪酸(2) ひまし油脂肪酸	高純度 ひまし油脂肪酸(2) ひまし油脂肪酸	高純度 ひまし油脂肪酸(2) ひまし油脂肪酸	高純度 ひまし油脂肪酸(3) ひまし油脂肪酸	高純度 ひまし油脂肪酸(3) ひまし油脂肪酸	高純度 ひまし油脂肪酸(1) ひまし油脂肪酸 高純度12-HSA	高純度 ひまし油脂肪酸(1) ひまし油脂肪酸	高純度 ひまし油脂肪酸(1) ひまし油脂肪酸	高純度 ひまし油脂肪酸(1) ひまし油脂肪酸	高純度 ひまし油脂肪酸(1) ひまし油脂肪酸	高純度 ひまし油脂肪酸(1) ひまし油脂肪酸
90	90	95	97	95	95	95	92	95	92	-
12-ビドロキシンステアリン酸の純度[%]	-	-	-	-	91	-	-	-	-	92
炭素-炭素2重結合を有するビドロキシン ル基含有脂肪酸の割合[%]	98	98	98	98	49	98	0	88	98	0
多価アルコール 多価アルコールの平均官能基数	PE450/SOR400	PE450/SOR400	PE450/SOR401	PE450/SOR400	PE450/SOR400	PE450/SOR400	PE450/SOR400	PE450/SOR400	PE450/SOR400	PE450/SOR400
OHV [mgKOH/g]	5.6	5.9	4	4.9	5.4	4.7	5.6	5.2	5.6	5.6
平均官能基数(計算値)	34.5	53.1	54.4	50.6	54.3	122	30.4	49.7	52.9	52.9
粘度(mPa.s/25℃)	3.5	4.4	3.5	4.4	4.4	4.5	3.5	4.4	4.4	4.4
ヒマシ油脂肪酸質量比 (多価アルコール 1 に対して)	4280	3410	3130	3730	4750	2120	8400	4550	3600	5000
仕込み量 [g]	8.0	5.3	7.2	7.0	3.0	2.5	9.4	7.2	6.0	5.7
PE-450	76	25	620	274	30	781	199.5	231	140.5	146.7
SOR-400	514	890	26	379	117	710	505	551	1037	984.1
MN-400										
グリセリン (Gly.)										
ひまし油脂肪酸 高純度ひまし油脂肪酸または 高純度ひまし油脂肪酸エステル	4698	4387	4635	4570	447	3765		5662	6736	
高純度12-ビドロキシンステアリン酸					450		6595			6825
オルトタンタン酸トリアブチル 縮合反応条件	0.8 180°C×9h	2.0 180°C×59h	0.5 180°C×72h	2.0 180°C×59h	0.4 180°C×37h	1.0 180°C×41h	2.3 180°C×52h	2.6 180°C×34h	3.2 180°C×45h	3.2 180°C×54h

10

20

30

40

【表 3】

表3

	合成例 19	合成例 20
	ポリオール A-19	ポリオール A-20
ヒドロキシル基含有脂肪酸 ヒドロキシル基含有脂肪酸エステル	高純度 ひまし油脂肪酸(2) + ひまし油脂肪酸	12-HSA
ひまし油脂肪酸の純度 [%]	90	-
12-ヒドロキシステアリン酸の純度 [%]	-	86
炭素-炭素2重結合を有するヒドロキシル 基含有脂肪酸の割合 [%]	98	0
多価アルコール	PE450/SOR400	SOR400
多価アルコールの平均官能基数	5.9	6
OHV [mgKOH/g]	52.0	53.3
平均官能基数 (計算値)	4.4	4.2
粘度 (mPa·s/25°C)	3100	4110
ヒマシ油脂肪酸質量比 (多価アルコール 1 に対して)	5.2	4.9
仕込み量 [g]		
PE-450	30	
SOR-400	505	379
ひまし油脂肪酸 高純度ひまし油脂肪酸または 高純度ひまし油脂肪酸エステル	2791	
12-ヒドロキシステアリン酸		1841
オルトチタン酸テトラブチル	0.3	0.2
縮合反応条件	180°C × 117h	180°C × 66h

10

20

30

## 【0190】

&lt; 低モノオールポリオールの合成 &gt;

(合成例 21) : ポリエーテルポリオール (B1-1)

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/cm<sup>2</sup> 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/cm<sup>2</sup>  
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 (B  
1-1) の総不飽和度は 0.025 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。

40

## 【0191】

(合成例 22) : ポリエーテルポリオール (C1-1)

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/cm<sup>2</sup>  
で付加重合させた。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/cm<sup>2</sup> で付加重合させてポリエーテルポリオール (C1-1) を得た。このポリオ  
ール (C1-1) の総不飽和度は 0.062 meq/g、水酸基価は 28 mg KOH/g  
、末端オキシエチレン基含有率は 15 質量%であった。

## 【0192】

50

(合成例 23) : ポリエーテルポリオール (C1 - 2)

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/cm<sup>2</sup> で付加重合させた。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/cm<sup>2</sup> で付加重合させてポリエーテルポリオール (C1 - 2) を得た。このポリオール (C1 - 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有率は 15 質量%であった。

【0193】

< ポリマーポリオールの合成 >

(合成例 24) : ポリマーポリオール (PB1 - 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 21 で得られた水酸基価 24 mg KOH/g のポリエーテルポリオール (B1 - 1) 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 - 1)、ラジカル重合開始剤、アクリロニトリル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 400 kPa、滞留時間 50 分の条件で、アクリロニトリル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。

【0194】

ポリエーテルポリオール (B1 - 1) : 7200 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 : 50 g

アクリロニトリル : 1800 g

また、ラジカル重合開始剤は、以下のものを使用した。

【0195】

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)

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を行なって、未反応のアクリロニトリル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 19 mg KOH/g のポリマーポリオール (PB1 - 1) を得た。このポリマーポリオール (PB1 - 1) のビニルポリマー含量は、20 質量% (アクリロニトリルの総使用量が、ポリエーテルポリオール (B1 - 1)、アクリロニトリルの総使用量 100 質量% に対して 20 質量%) であった。

【0196】

(合成例 25) : ポリマーポリオール (PC1 - 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 23 で得られた水酸基価 34 mg KOH/g のポリエーテルポリオール (C1 - 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 (C1 - 2)、ラジカル重合開始剤、アクリロニトリル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 400 kPa、滞留時間 50 分の条件で、アクリロニトリル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。

【0197】

ポリエーテルポリオール (C1 - 2) : 7800 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 : 80 g

アクリロニトリル : 3000 g

また、ラジカル重合開始剤は、以下のものを使用した。

【0198】

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)

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を行なって、未反応のアクリロニトリル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

10

20

30

40

50

3 mg KOH / g のポリマーポリオール (PC1-1) を得た。このポリマーポリオール (PC1-1) のビニルポリマー含量は、30 質量% (アクリロニトリルの総使用量が、ポリエーテルポリオール (C1-2)、アクリロニトリルの総使用量 100 質量% に対して 30 質量%) であった。

【0199】

<ポリウレタンフォームの調製>

(実施例 1)

合成例 1 で得られたポリエステルポリオール (A-1) 58 部と、合成例 2 1 にて合成した低モノオールポリオール (B-1) 30 部、合成例 2 4 にて合成したポリマーポリオール (PB1-1) 12 部、架橋剤：アクトコール KL-210 (三井化学ポリウレタン (株) 製) 2.0 部、連通化剤：アクトコール EP-505S (三井化学ポリウレタン (株) 製) 2.5 部、整泡剤：FV-1013-16 (東レ・ダウコーニング (株) 社製) 0.7 部、水：2.3 部、触媒：R-9000 (活材ケミカル (株) 製) 1.2 部を混合し、レジンプレミックスを調製した。これとポリイソシアネート (三井化学ポリウレタン (株) 社製、商品名コスモネート TM-20、NCO インデックス 1.00) 32 部を混合し、直ちにあらかじめ 60 に調整した内寸 300 mm × 300 mm × 100 mm の金型へ注入し、ふたを閉めて発泡させた。金型を 60 に保ったまま 8 分間硬化反応を進めた後、金型より軟質ポリウレタンフォームを取り出し、各種物性を測定した。得られた軟質ポリウレタンフォームの物性を表 4 に示す。

10

【0200】

(実施例 2 ~ 4、比較例 1 ~ 4)

合成例 2 ~ 8 で得られたポリエステルポリオール (A-2 ~ A-8)、低モノオールポリオール (B-1)、ポリマーポリオール (PB1-1)、架橋剤 (アクトコール KL-210)、連通化剤 (アクトコール EP-505S)、整泡剤 (FV-1013-16)、水、触媒 (R-9000)、整泡剤 (GE 東芝シリコン (株) 社製、商品名 Y-10366) の仕込み量を、表 4 に従って変更した以外は、実施例 1 と同様に行って、軟質ポリウレタンフォーム (実施例 2 ~ 4、比較例 1 ~ 4) 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 に示す。

20

【0201】

(実施例 5 ~ 12、比較例 5 ~ 7)

合成例 9 ~ 14、16、18 で得られたポリエステルポリオール (A-9 ~ A-14、A-16、A-18)、低モノオールポリオール (B-1)、低モノオールポリオール (C-1)、ポリマーポリオール (PB1-1)、ポリマーポリオール (PC1-1)、架橋剤 (アクトコール KL-210)、架橋剤 (グリセリン、和光純薬 (株) 社製)、連通化剤 (アクトコール EP-505S)、整泡剤 (FV-1013-16)、水、触媒 (R-9000)、触媒 (ジブチルチンジラウレート：DBTDL (Neostam U-100、日東化成 (株) 社製)、触媒 (ビス (2-ジメチルアミノエチル) エーテルの 70% ジプロピレングリコール溶液：NIA X A-1、モメンティブ (株) 社製)、整泡剤 (Y-10366) の仕込み量を、表 5 に従って変更した以外は、実施例 1 と同様に行って、軟質ポリウレタンフォーム (実施例 5 ~ 12、比較例 5 ~ 7) を得た。得られた軟質

30

40

【0202】

【表 4】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
ポリエステルポリオール種別	ポリオールA-1	ポリオールA-2	ポリオールA-3	ポリオールA-4	ポリオールA-5	ポリオールA-6	ポリオールA-7	ポリオールA-8
ヒドロキシ基含有脂肪酸 ヒドロキシ基含有脂肪酸エステル	高純度 ひまし油脂肪酸(1) + ひまし油脂肪酸	高純度 ひまし油脂肪酸(1) + ひまし油脂肪酸	高純度 ひまし油脂肪酸(3) + ひまし油脂肪酸	高純度ひまし油脂肪酸 ヒマシエステル(4) + ひまし油脂肪酸	ひまし油脂肪酸	ひまし油脂肪酸	ひまし油脂肪酸	高純度 ひまし油脂肪酸(1) + ひまし油脂肪酸
ひまし油脂肪酸(エステル)純度 [%]	95	95	95	99	86	86	86	95
1,2-ヒドロキシステアリン酸の純度 [%]								
炭素-炭素2重結合を有するヒドロキシ 基含有脂肪酸の割合 [%]	98	98	98	99	99	99	99	98
多価アルコール 多価アルコールの平均官能基数	PE450/SOR400 4.6	PE450/SOR400 5.2	PE450/SOR400 5.8	PE450/SOR400 4.9	SOR400 6	SOR400 6	Gly/PE450 3.6	Gly 3
OHV [mgKOH/g]	30.9	55.2	33.3	27.5	34	53.9	59.2	57.8
平均官能基数 (計算値)	3.5	4.4	4.4	4.4	3.5	4.4	2.6	2.6
ヒマシ油脂肪酸質量比 (多価アルコール 1)に対して)	11.1	6.5	10.5	15.2	7.7	5.1	6.9	26.8
仕込み量 [g]								
ポリイソシアネート	32	34	32	32	32	34	34	34
NCO Index	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
ポリエステルポリオール種別	ポリオールA-1	ポリオールA-2	ポリオールA-3	ポリオールA-4	ポリオールA-5	ポリオールA-6	ポリオールA-7	ポリオールA-8
ポリエステルポリオール	58	58	58	58	58	58	58	58
ポリエーテルポリオールB1-1	30	42	30	30	10	30	30	30
ポリマーポリオールPB1-1	12	0	12	12	32	12	12	12
ポリマーポリオールPC1-1								
KL-210	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
グリセリン								
EP-505S	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
水	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
Y-10386	1	1	1	1	1	1	1	1
FV-1013-16	0.7	-	0.5	-	0.5	-	0.7	0.7
DBTDL								
A-1								
R-9000	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
Deco (kg/cm <sup>3</sup> )	60.0	60.8	59.5	59	57.6	60.7	61.7	60.8
BR (%)	80	62	65	65	54	56	50	54
25%LD (N/314cm <sup>2</sup> ) 伸び率 (%)	218	233	237	233	220	268	207	218
WS (%)	74	63	78	61	78	73	62	69
WS (%)	12.2	7.9	8.8	10.9	9.2	8.3	6.3	7.1
特性パラメータ (硬度、BR、WS)	○	○	○	○	×	×	×	×

10

20

30

40

【 0 2 0 3 】

【表 5】

実施例	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 14	実施例 18	実施例 14	実施例 6	実施例 7
ポリエーテルポリアル種別	ポリオールA-9	ポリオールA-10	ポリオールA-11	ポリオールA-12	ポリオールA-13	ポリオールA-16	ポリオールA-16	ポリオールA-18	ポリオールA-14	ポリオールA-18	ポリオールA-14	ポリオールA-6	ポリオールA-6
ヒドロキシル基含有脂肪酸エステル	高純度 ひまし油脂肪酸 (2) + ひまし油脂肪酸	高純度 ひまし油脂肪酸 (2) + ひまし油脂肪酸	高純度 ひまし油脂肪酸 (1) + ひまし油脂肪酸	高純度 ひまし油脂肪酸 (3) + ひまし油脂肪酸	高純度 ひまし油脂肪酸 (1) + ひまし油脂肪酸	高純度 ひまし油脂肪酸 (1) + ひまし油脂肪酸	高純度 ひまし油脂肪酸 (1) + ひまし油脂肪酸	高純度 ひまし油脂肪酸 (1) + ひまし油脂肪酸	高純度 ひまし油脂肪酸 (1) + ひまし油脂肪酸	高純度 ひまし油脂肪酸 (1) + ひまし油脂肪酸	高純度 ひまし油脂肪酸 (1) + ひまし油脂肪酸	高純度 ひまし油脂肪酸 (1) + ひまし油脂肪酸	高純度 ひまし油脂肪酸 (1) + ひまし油脂肪酸
ヒドロキシル基含有脂肪酸エステル	高純度 ひまし油脂肪酸 (2) + ひまし油脂肪酸	高純度 ひまし油脂肪酸 (2) + ひまし油脂肪酸	高純度 ひまし油脂肪酸 (1) + ひまし油脂肪酸	高純度 ひまし油脂肪酸 (3) + ひまし油脂肪酸	高純度 ひまし油脂肪酸 (1) + ひまし油脂肪酸	高純度 ひまし油脂肪酸 (1) + ひまし油脂肪酸	高純度 ひまし油脂肪酸 (1) + ひまし油脂肪酸	高純度 ひまし油脂肪酸 (1) + ひまし油脂肪酸	高純度 ひまし油脂肪酸 (1) + ひまし油脂肪酸	高純度 ひまし油脂肪酸 (1) + ひまし油脂肪酸	高純度 ひまし油脂肪酸 (1) + ひまし油脂肪酸	高純度 ひまし油脂肪酸 (1) + ひまし油脂肪酸	高純度 ひまし油脂肪酸 (1) + ひまし油脂肪酸
12-ヒドロキシアリジン酸の純度 [%]	90	90	95	97	95	95	95	92	95	92	95	86	86
炭素-炭素結合を有するヒドロキシル基含有脂肪酸の割合 [%]	98	98	98	98	49	98	98	0	98	0	98	99	99
多価アルコールの平均官能基数	PE450/SOR400	PE450/SOR400	PE450/SOR400	PE450/SOR400	PE450/SOR400	PE450/SOR400	PE450/SOR400	PE450/SOR400	PE450/SOR400	PE450/SOR400	PE450/SOR400	SOR400	SOR400
OHV [mgKOH/g]	5.6	5.9	4.1	4.9	5.4	5.2	5.2	5.6	4.7	5.6	4.7	6	6
平均官能基数 (計算値)	34.3	53.1	54.4	50.6	54.3	49.7	49.7	52.9	122	52.9	122	53.9	53.9
ヒマン脂肪酸含有率	3.5	4.4	3.5	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.5	4.4	4.5	4.4	4.4
(多価アルコール 1に対して)	8.0	5.3	7.2	7.0	3.0	7.2	7.2	6.0	2.5	6.0	2.5	5.1	5.1
仕込み量 [g]	33	34	34	34	35	38	38	34	41	34	41	38	38
ポリインデックスト	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
ポリエーテルポリアル種別	ポリオールA-9	ポリオールA-10	ポリオールA-11	ポリオールA-12	ポリオールA-13	ポリオールA-16	ポリオールA-16	ポリオールA-18	ポリオールA-14	ポリオールA-18	ポリオールA-14	ポリオールA-6	ポリオールA-6
ポリエーテルポリアルB1-1	58	58	58	58	58	31	31	58	58	58	58	31	31
ポリエーテルポリアルPB1-1	42	42	30	42	42	31	31	42	42	42	42	42	42
ポリエーテルポリアルPC1-1	1.2	2.0	2.0	2.0	1.2	1.0	1.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
KL-210	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	0.5	0.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.0	2.0
EP-305S	2.5	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
Y-10306	1.2	0.5	0.7	1.0	0.7	0.8	0.7	0.7	0.2	0.7	0.2	0.7	0.7
FY-1013-16	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	0.05	0.05	1.2	0.05	1.2	0.05	0.05	0.05
DIETDL	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	0.7	0.7	1.2	0.7	1.2	0.7	0.7	0.7
NIJAX A-1	56.5	61.3	61.4	60.2	58.7	62.2	61.2	61.7	57.7	61.7	57.7	57.7	59
R-9060	60	60	60	63	60	71	64	61	61	61	61	59	58
Doc. (kg/cm <sup>3</sup> )	195	216	279	239	245	227	267	215	237	215	237	265	265
25%LD (N/314cm <sup>2</sup> )	72	58	75	54	65	83	86	73	87	73	86	86	86
伸び率 (%)	10.7	9	7.7	9.2	8.8	6.3	11.2	8.6	12.8	8.6	12.8	13.1	13.1
特性バランスト	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×	×	×
(標準、BR、WS)													

10

20

30

40

50

【 0 2 0 4 】

< ポリウレタン樹脂の調製 >

( 実施例 1 3 )

40 に温調したポリオール ( A - 1 9 ) と 50 に温調したコスモネート PH ( M D I - P H : 三井化学 ( 株 ) 製 ) を NCO インデックス 1 . 0 0 で 1 分間、攪拌翼がついた攪拌装置にて混合後、1分間減圧脱泡し、物性測定用のモールド ( シート型 ; 厚さ 2 mm

× 12 mm × 32 mm、硬度測定用および反発弾性測定用ボタン；厚さ 11 mm × 直径 28 mm) にて 80 × 24 時間の硬化を行った。硬化後サンプルの IR 測定にて未反応 NCO がいないことを確認した。得られたポリウレタン樹脂の物性を表 6 に示す。

【 0 2 0 5 】

( 実施例 14 および 15、比較例 8 および 9 )

合成例 2、合成例 4、合成例 7 および合成例 20 にて得られたポリオール ( A - 2、A - 4、A - 7 および A - 20 ) を表 6 に示したように用いた以外は実施例 13 と同様に行って、硬化後のサンプルを得た。各々の硬化後サンプルは IR 測定にて未反応 NCO がいないことを確認した。得られたポリウレタン樹脂の物性を表 6 に示す。

【 0 2 0 6 】

【表6】

	実施例 13	実施例 14	実施例 15	比較例 8	比較例 9
ポリエステルポリオール種別	ポリオールA-19	ポリオールA-2	ポリオールA-4	ポリオールA-7	ポリオールA-20
ヒドロキシル基含有脂肪酸 ヒドロキシル基含有脂肪酸エステル	高純度 ひまし油脂肪酸(2) + ひまし油脂肪酸	高純度 ひまし油脂肪酸(1) + ひまし油脂肪酸	高純度ひまし油脂肪 酸アエステル(4) + ひまし油脂肪酸	ひまし油脂肪酸	12-HSA
ひまし油脂肪酸(エステル)の純度 [%]	90	95	99	86	
12-ヒドロキシアリニン酸の純度 [%]					86
ヒドロキシル基含有脂肪酸 ヒドロキシル基含有脂肪酸エステル 炭素-炭素2重結合 [%]	98	98	99	99	0
多価アルコール 官能基数	PE450/SOR400	PE450/SOR400	PE450/SOR400	SOR400	SOR400
OHV	5.9	5.2	4.9	6	6
平均官能基数	52.0	55.2	27.5	53.9	53.3
ヒマシ油脂肪酸質量比(多価アルコール 1:1に対して)	4.4	4.4	4.4	4.4	4.2
	5.3	6.5	15.2	5.1	4.9
仕込み量 [g]					
ポリイソシアネート(MDI-PH) NCO Index	18.6 1.00	19.6 1.00	9.8 1.00	18.3 1.00	19.0 1.00
ポリエステルポリオール種別	ポリオールA-19	ポリオールA-2	ポリオールA-4	ポリオールA-7	ポリオールA-20
ポリエステルポリオール	160	160	160	160	160
ショア-A硬度	51	56	42	46	45
反発弾性率 [%]	69	71	73	67	57
引張り強度	1.1	1.2	1.0	0.6	0.9
最大点応力 (MPa)	60.5	75.0	94.0	36.7	56.2
最大点伸度 (%)					

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2009/063423
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> C08G63/00(2006.01)i, C08G18/42(2006.01)i  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G63/00-63/91, C08G18/42  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2009 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2006/118995 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES, INC.), 09 November 2006 (09.11.2006), claims; page 12, line 3 to page 13, line 22; examples & JP 2008-539324 A & EP 1877463 A1	1-12
A	WO 2007/020905 A1 (Mitsui Chemicals Polyurethanes, Inc.), 22 February 2007 (22.02.2007), claims; paragraphs [0038] to [0042], [0045] to [0061] & US 2009/0143495 A1 & EP 1921099 A1	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 19 October, 2009 (19.10.09)		Date of mailing of the international search report 27 October, 2009 (27.10.09)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2009/063423

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-308658 A (Dai Nippon Toryo Co., Ltd.), 29 November 2007 (29.11.2007), claims; paragraphs [0011] to [0012] (Family: none)	1-12
E, A	JP 2009-203365 A (DIC Corp., National Research Institute of Brewing), 10 September 2009 (10.09.2009), claims; paragraphs [0020] to [0034] (Family: none)	1-12

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2009/063423									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08G63/00(2006.01)i, C08G18/42(2006.01)i											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08G63/00-63/91, C08G18/42											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2009年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2009年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2009年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2009年	日本国実用新案登録公報	1996-2009年	日本国登録実用新案公報	1994-2009年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2009年										
日本国実用新案登録公報	1996-2009年										
日本国登録実用新案公報	1994-2009年										
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号									
A	WO 2006/118995 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES, INC.) 2006.11.09, 特許請求の範囲, 第12頁第3行-第13頁第22行, 実施例 & JP 2008-539324 A & EP 1877463 A1	1-12									
A	WO 2007/020905 A1 (三井化学ポリウレタン株式会社) 2007.02.22, 特許請求の範囲, 段落【0038】-【0042】, 【0045】-【0061】 & US 2009/0143495 A1 & EP 1921099 A1	1-12									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。											
* 引用文献のカテゴリー		の日の後に公表された文献									
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの		「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの									
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの		「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの									
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)		「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの									
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献									
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願											
国際調査を完了した日 19.10.2009		国際調査報告の発送日 27.10.2009									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 藤本 保	4 J   9552								
		電話番号 03-3581-1101 内線 3457									

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 9 / 0 6 3 4 2 3
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2007-308658 A (大日本塗料株式会社) 2007. 11. 29, 特許請求の 範囲, 段落【0011】 - 【0012】 (ファミリーなし)	1-12
E, A	JP 2009-203365 A (D I C株式会社, 独立行政法人酒類総合研究所) 2009. 09. 10, 特許請求の範囲, 段落【0020】 - 【0034】 (ファミリーなし)	1-12

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 松本 信介

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

(72)発明者 森下 佳奈恵

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

Fターム(参考) 4J029 AA07 AB02 AD03 AE01 AE17 BF25 BF27 BF28 EA01 EA05  
 FC03 GA51 JF321  
 4J034 BA08 CA05 CB04 CB07 CC03 DA01 DB05 DB07 DH02 DH07  
 HA01 HA07 HA11 HA13 HB11 HC03 HC08 HC12 HC17 HC22  
 HC44 HC46 HC52 HC61 HC64 HC65 HC67 HC68 HC70 HC71  
 HC73 NA03 NA05 QC01 RA12 RA15

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。