

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年8月3日(03.08.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/130998 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 18/64 (2006.01) *C08G 18/40* (2006.01)
C08G 18/00 (2006.01) *C08G 101/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/002444
- (22) 国際出願日: 2017年1月25日(25.01.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-012671 2016年1月26日(26.01.2016) JP
- (71) 出願人: アドバンスト・ソフトマテリアルズ株式会社 (ADVANCED SOFTMATERIALS INC.) [JP/JP]; 〒2770882 千葉県柏市柏の葉5丁目4番地6 Chiba (JP). 雪ヶ谷化学工業株式会社 (YUKIGAYA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1400011 東京都品川区東大井5丁目12番10号 大井朝陽ビル6階 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 林 佑樹(HAYASHI, Yuki); 〒2770882 千葉県柏市柏の葉5丁目4番地6 アドバンスト・ソフトマテリアルズ株式会社内 Chiba (JP). 高岡 正信(TAKAOKA, Masanobu); 〒2770882 千葉県柏市柏の葉5丁目4番地6 アドバンスト・ソフトマテリアルズ株式会社内 Chiba (JP). 小松崎 正道(KOMATSUZAKI, Masamichi); 〒3001424 茨城県稲敷市下太田4663番地1 雪ヶ谷化学工業株式会社つくば事業所内 Ibaraki (JP). ウォンナク ラウィワン(WONGNAK, Rawiwan); 〒3001424 茨城県稲敷市下太田466
- 3番地1 雪ヶ谷化学工業株式会社つくば事業所内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 紺野 昭男, 外(KONNO, Akio et al.); 〒1000006 東京都千代田区有楽町1丁目7番1号 有楽町電気ビル北館19階 不二法律特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: COMPOSITION FOR POLYURETHANE FOAM CONTAINING POLYROTAXANE, POLYURETHANE FOAM DERIVED FROM COMPOSITION, AND METHOD FOR PRODUCING POLYURETHANE FOAM

(54) 発明の名称: ポリロタキサンを含有するポリウレタンフォーム用組成物、該組成物由来のポリウレタンフォーム及びポリウレタンフォームの製造方法

(57) Abstract: The present invention provides: a polyurethane foam having excellent viscoelastic characteristics and/or excellent feeling; a composition for the polyurethane foam; and a method for producing the polyurethane foam. The present invention provides a composition for a polyurethane foam, the composition containing: (A) a polyol having three or more OH groups; (B) a compound having two or more isocyanate groups; and (C) a polyrotaxane obtained as a result of arranging, on both ends of a pseudo-polyrotaxane formed through skewering-like inclusion of a linear molecule through the openings of cyclic molecules, stopper groups so that the cyclic molecules do not dissociate from the pseudo-polyrotaxane.

(57) 要約: 本発明は、優れた粘弾特性、及び／又は優れた感触を有するポリウレタンフォーム、該ポリウレタンフォーム用の組成物、及び該ポリウレタンフォームの製造方法を提供する。本発明は、(A) OH基を3以上有するポリオール; (B) イソシアネート基を2以上有する化合物; 及び (C) 環状分子の開口部が直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる擬ポリロタキサンの両端に前記環状分子が脱離しないように封鎖基を配置してなるポリロタキサン; を含有するポリウレタンフォーム用組成物を提供する。



WO 2017/130998 A1

明 細 書

発明の名称：

ポリロタキサンを含有するポリウレタンフォーム用組成物、該組成物由来のポリウレタンフォーム及びポリウレタンフォームの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリロタキサンを含有するポリウレタンフォーム用組成物、該組成物由来のポリウレタンフォーム、及びポリウレタンフォームの製造方法に関する。

背景技術

[0002] ポリウレタンフォームは、従来、洗浄用具、化粧用パフ、緩衝材、工業用資材、産業用資材など、種々の材料として用いられている。

ポリウレタンフォームは、該ポリウレタンフォームが用いられる状況に応じて要求される特性が異なる。該特性を実現するためには、ポリウレタンフォームを調製する原材料と加工方法との双方について、適切な選択を行う必要がある。

また、ポリウレタンフォームは、均一系の硬化性材料と異なって、気体と固体の不均一分散系であるため、用いる原材料の選択又はその配合比率と、用いる加工方法における反応とによって得られる物性バランスの制御が難しく、ときにはいかなる組合せであっても所望の特性が得られない場合がある。

[0003] 特許文献1は、加水分解性、熱、紫外線による劣化などの欠点を有するポリウレタンフォームの、該欠点の克服を目的として、ポリイソシアネートとポリカーボネートポリオールから製造されるポリウレタンフォーム及びその製造方法を開示する。

また、特許文献2は、メカニカルフロス法による軟質ポリウレタンフォームの製法の欠点、例えば高密度となり高硬度となりすぎる点、柔軟性に欠ける点などを改良した、メカニカルフロス法による軟質ポリウレタンフォーム

の製造方法を開示する。

しかしながら、特許文献1又は特許文献2に開示されるポリウレタンフォームは、所望の特性、特に緩衝材、化粧用パフなどに用いる際の粘弾特性を有していない。したがって、所望の粘弾特性、特に低減した圧縮残留ひずみを有し、且つ向上した耐久性、向上した柔軟性を有するポリウレタンフォームのニーズが高まっている。

[0004] 一方、ポリロタキサンは、該ポリロタキサンを構成する環状分子が直鎖状分子上を移動することによりポリロタキサン同士の架橋体、ポリロタキサン以外のポリマーとポリロタキサンとの架橋体などに優れた粘弾特性が生じる。このため、ポリロタキサンは、種々の応用が期待され、その研究開発が盛んに行われている。

[0005] 例えば、特許文献3は、均一系のポリウレタン配合にポリロタキサンを併用することで、柔らかさと伸張率の優れたポリウレタンを開示する。

しかしながら、特許文献3は、均一な反応系であって、フォーム材料、即ち発泡材料について一切開示がない。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2005-060643号公報。

特許文献2：特開2011-038005号公報。

特許文献3：WO2010/024431号公報。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] そこで、本発明の目的は、ポリロタキサンを含有するポリウレタンフォーム用組成物、該組成物由来のポリウレタンフォーム、及びポリウレタンフォームの製造方法を提供することにある。

具体的には、本発明の目的は、優れた粘弾特性を有するポリウレタンフォーム、特に低減した圧縮残留ひずみ、向上した耐久性、向上した柔軟性を有

するポリウレタンフォーム、該ポリウレタンフォーム用の組成物、及び該ポリウレタンフォームの製造方法を提供することにある。

また、本発明の目的は、上記目的に加えて、又は上記目的の他に、肌触り・肌当たりがよく、コシの強いポリウレタンフォーム、該ポリウレタンフォーム用の組成物、及び該ポリウレタンフォームの製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、次の発明を見出した。

＜１＞ （Ａ）ＯＨ基を３以上有するポリオール；

（Ｂ）イソシアネート基を２以上有する化合物；及び

（Ｃ）環状分子の開口部が直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる擬ポリロタキサンの両端に前記環状分子が脱離しないように封鎖基を配置してなるポリロタキサン；

を含有するポリウレタンフォーム用組成物。

[0009] ＜２＞ 上記＜１＞において、（Ａ）ＯＨ基を３以上有するポリオールは、その平均分子量が２５０～８０００、好ましくは８００～６０００、より好ましくは１０００～４０００であるのがよい。なお、平均分子量は、数平均分子量又は重量平均分子量であることを特記していない限り、 $(m \times 1000 \times 56 / OHV)$ で定められ値である。ここで、 OHV ($mg KOH / g$) は、 $JIS K 0070$ に準じて測定される水酸基価であり、 m は官能数を表す。

＜３＞ 上記＜１＞又は＜２＞において、ポリウレタンフォーム組成物は、（Ａ）ＯＨ基を３以上有するポリオール；を含有するポリオール混合物を有するのがよい。

＜４＞ 上記＜３＞において、（Ａ）ＯＨ基を３以上有するポリオールは、ポリオール混合物１００重量部中、２０～９０重量部、好ましくは３０～８５重量部、より好ましくは４０～８０重量部であるのがよい。

[0010] ＜５＞ 上記＜３＞又は＜４＞において、（Ｃ）ポリロタキサンは、ポリ

オール混合物 100 重量部に対して、1.0～15.0 重量部、好ましくは 3.0～12.0 重量部、より好ましくは 4.0～11.0 重量部、最も好ましくは 5.0～10.0 重量部であるのがよい。

<6> 上記<3>～<5>のいずれかにおいて、(B) イソシアネート基を 2 以上有する化合物のイソシアネート基のモル数とポリウレタンフォーム用組成物中の活性水素のモル数との比率（（(B) イソシアネート基を 2 以上有する化合物のイソシアネート基のモル数）／（ポリウレタンフォーム用組成物中の活性水素のモル数））が、0.50～1.80、好ましくは 0.70～1.60、より好ましくは 0.80～1.20 であるのがよい。

[0011] <7> 上記<1>～<6>のいずれかに記載のポリウレタンフォーム用組成物由来のポリウレタンフォーム。

<8> 上記<7>において、ポリウレタンフォームのみかけ密度が 50～180 kg/m³、好ましくは 70～160 kg/m³、より好ましくは 80～140 kg/m³であるがよい。

<9> 上記<6>又は<7>において、ポリウレタンフォームの圧縮残留ひずみが 40%以下、好ましくは 35%以下、より好ましくは 20%以下であるのがよい。なお、本願において、「圧縮残留ひずみ」は、JIS K 6400-4 に準拠して、70℃、圧縮率 50%、22 時間で測定したものをいう。

[0012] <10> 上記<7>～<9>のいずれかに記載のポリウレタンフォームを有して形成される材料。または、上記<7>～<9>のいずれかに記載のポリウレタンフォームから本質的になる材料。または、上記<7>～<9>のいずれかに記載のポリウレタンフォームのみからなる材料。

<11> 上記<10>において、材料は、化粧用スポンジであるのがよい。

<12> 上記<10>において、材料は、緩衝材料であるのがよい。

[0013] <13> 1) (A) OH 基を 3 以上有するポリオールを準備する工程
;

- 2) (B) イソシアネート基を2以上有する化合物を準備する工程；
- 3) (C) 環状分子の開口部が直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる擬ポリロタキサンの両端に前記環状分子が脱離しないように封鎖基を配置してなるポリロタキサンを準備する工程；及び
- 4) (A) OH基を3以上有するポリオール、(B) イソシアネート基を2以上有する化合物、(C) ポリロタキサン、発泡剤、及び整泡剤を混合して、発泡させ、反応させる工程；
- を有することにより、ポリウレタンフォームを得る、ポリウレタンフォームの製造方法。

発明の効果

[0014] 本発明により、優れた粘弾特性を有するポリウレタンフォーム、特に低減した圧縮残留ひずみ、向上した耐久性、向上した柔軟性を有するポリウレタンフォーム、該ポリウレタンフォーム用の組成物、及び該ポリウレタンフォームの製造方法を提供することができる。

また、本発明により、上記効果に加えて、又は上記効果の他に、肌触り・肌当たりがよく、コシの強いポリウレタンフォーム、該ポリウレタンフォーム用の組成物、及び該ポリウレタンフォームの製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本願に記載する発明を詳細に説明する。

本願は、ポリロタキサンを含有するポリウレタンフォーム用組成物、該組成物由来のポリウレタンフォーム及びポリウレタンフォームの製造方法を開示する。以下、順に説明する。

<ポリウレタンフォーム用組成物>

- 本願は、(A) OH基を3以上有するポリオール；
- (B) イソシアネート基を2以上有する化合物；及び
- (C) 環状分子の開口部が直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる擬ポリロタキサンの両端に前記環状分子が脱離しないように封鎖基を配置し

てなるポリロタキサン；

を含有するポリウレタンフォーム用組成物、を開示する。

以下、各成分（A）～（C）について説明する。

[0016] <<（A）OH基を3以上有するポリオール>>

本願において、ポリオールとは、OH基を2以上有し且つ繰返単位を2以上有する物質をいう。

ポリオールとして、ポリカーボネートポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリオレフィンポリオール、複数の種類のポリオールのブロック共重合体又はグラフト体（例えば、ポリエーテルポリオールにポリエステルをブロック重合したポリオール）などを挙げることができるが、これらに限定されない。

[0017] ポリカーボネートポリオールの例として、エチレンカーボネートとジオールのエステル交換反応による重縮合物からなるポリカーボネートジオール（ジオール成分として、エチレングリコール、1，3-プロパンジオール、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、1，7-ヘプタンジオール、1，8-オクタンジオール、1，9-ノナンジオール、1，10-デカンジオール、1，11-ウンデカンジオール、1，12-ドデカンジオール、2-エチル-1，6-ヘキサンジオール、2-メチル-1，3-プロパンジオール、3-メチル-1，5-ペンタンジオールおよび2，4-ジエチル-1，5-ペンタンジオール、2，2-ジメチル-1，3-プロパンジオール、1，4-ジヒドロキシエチルシクロヘキサン、イソソルビド、スピログリコール、2，5-ビス（ヒドロキシメチル）テトラヒドロフラン、4，4'-イソプロピリデンジシクロヘキサノール、m- または p-キシリレングリコール、ビスフェノールA、などを挙げられる）などのポリカーボネートジオール；上記のエステル交換反応時に、水酸基が3つ有する化合物も併用することで得られるポリカーボネートトリオール；上記のエステル交換反応時に、水酸基が4つ有する化合物も併用することで得られるポリカーボネートтетラオール；などが挙げられる。水酸

基が3つ有する化合物として、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン、トリー（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートなどを用いることができる。水酸基が4つ有する化合物として、ペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパンなどを用いることができる。

[0018] ポリエーテルポリオール为例として、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、芳香族ポリエーテルエーテルケトン、及びそれらの共重合体などが挙げられる。

[0019] ポリエステルポリオール为例として、ポリカプロラクトングポリオール、ポリ乳酸ポリオール、ポリエチレンアジペートポリオール、ポリブチレンアジペートポリオール、及びそれらの共重合体などが挙げられる。

ポリオレフィンポリオール为例として、ポリブタジエンポリオール、ポリイソプレンポリオール、及びそれらの共重合体などが挙げられる。

[0020] 本発明のポリウレタンフォーム用組成物は、ポリオールのうち、（A）OH基を3以上有するポリオールを有する。

OH基を3以上有するポリオールは、1種のみであってもよく、複数種を併用してもよい。

OH基を3以上有するポリオールは、OH基を3以上有するポリカーボネートポリオール、OH基を3以上有するポリエーテルポリオールであるのがよい。

[0021] また、本発明のポリウレタンフォーム用組成物は、（A）OH基を3以上有するポリオール；を含有するポリオール混合物を有するのがよい。

ポリオール混合物は、（A）OH基を3以上有するポリオール；を少なくとも1種有し、その他のポリオールを有するのがよい。なお、その他のポリオールは、上述したものから選択することができる。

本発明のポリウレタンフォーム用組成物において、ポリオール混合物を用いる場合、（A）OH基を3以上有するポリオールは、ポリオール混合物100重量部中、20～90重量部、好ましくは30～85重量部、より好ましくは40～80重量部であるのがよい。

[0022] 本発明のポリウレタンフォーム用組成物に含有する（A）OH基を3以上有するポリオール；及び／又はその他のポリオールは、液状であることが好ましい。特に、ポリウレタンフォームを形成する際の発泡成形温度で液状であるのがよく、具体的には20～60℃、好ましくは25～50℃、より好ましくは30～45℃において液状であるのがよい。

[0023] 本発明のポリウレタンフォーム用組成物に含有する（A）OH基を3以上有するポリオール；及びその他のポリオールは、その平均分子量が250～8000、好ましくは800～6000、より好ましくは1000～4000であるのがよい。

なお、平均分子量は、数平均分子量又は重量平均分子量であることを本明細書に特記しない限り、 $(m \times 1000 \times 56 / OHV)$ で定められ値である。ここで、OHV (mg KOH/g) (以降、OHVの単位は、特記しない限り、mg KOH/gである) は、JIS K 0070に準じて測定される水酸基価であり、mはポリオール1分子当たりのOH基の数を表す。

[0024] <<（B）イソシアネート基を2以上有する化合物>>

本発明のポリウレタンフォーム用組成物は、（B）イソシアネート基を2以上有する化合物；を有する。

該化合物として、公知の脂肪族、脂環族及び芳香族のイソシアネートを用いても、別途、新規に合成したものを用いてもよい。

[0025] イソシアネート基を2以上有する化合物の例として、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、ドデカメチレンジイソシアネート、2，2，4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンイソシアネート、2，6-ジイソシアナトメチルカプロエート、ビス（2-イソシアナトエチル）フマレート、ビス（2-イソシアナトエチル）カーボネート、2-イソシアナトエチル-2，6-ジイソシアナトヘキサノエートイソホロンジイソシアネート（IPDI）、ジシクロヘキシルメタン-4，4'-ジイソシアネート（水添MDI）、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート（水添TDI）、ビス（2-イソシアナトエチル

) -4-シクロヘキセン1, 3-および/または1, 4-フェニレンジイソシアネート、2, 4-および/または2, 6-トルエンジイソシアネート (TDI)、粗製TDI、2, 4'-および/または4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、4, 4'-ジイソシアナトビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジイソシアナトビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジイソシアナトジフェニルメタン、粗製MDI、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、m-および/またはp-キシリレンジイソシアネート(XDI)、 α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート(TM XD I)など、並びに、これらの誘導体又は多量体などを挙げることができるがこれらに限定されない。

[0026] イソシアネート基を2以上有する化合物として、2, 4-および/または2, 6-トルエンジイソシアネート(TDI)、粗製TDI、2, 4'-および/または4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、粗製MDI、m-および/またはp-キシリレンジイソシアネート(XDI)であるのが好ましい。

[0027] イソシアネート基を2以上有する化合物は、その量が次のような範囲であるのがよい。

イソシアネート基を2以上有する化合物のイソシアネート基のモル数とポリウレタンフォーム用組成物中の活性水素のモル数との比率、即ち((B)イソシアネート基を2以上有する化合物のイソシアネート基のモル数)/(ポリウレタンフォーム用組成物中の活性水素のモル数)が、0.50~1.80、好ましくは0.70~1.60、より好ましくは0.80~1.20となるように、イソシアネート基を2以上有する化合物の量、ポリウレタンフォーム用組成物の量及び/又はポリオール混合物の量を調整するのがよい。

なお、比率((B)イソシアネート基を2以上有する化合物のイソシアネート基のモル数)/(ポリウレタンフォーム用組成物中の活性水素のモル数)は、「NCOインデックス」として表される場合もある。

[0028] ポリウレタンフォーム用組成物中の活性水素とは、「(B) イソシアネート基を2以上有する化合物」を除くポリウレタンフォーム用組成物中に含まれる、イソシアネート基と反応し得る水素のことをいう。

具体的には、ポリオールに存在するOH基の水素、ポリロタキサンに存在するOH基の水素などを挙げることができる。また、OH基由来の水素に限らず、ポリオール混合物のポリオール及びポリロタキサンに存在する「OH基」以外の基に存在するイソシアネート基と反応し得る水素、より具体的にはチオール基、一級アミノ基、二級アミノ基、カルボン酸基などの水素も活性水素として作用するため、それらの合計モル数が「ポリウレタンフォーム用組成物中の活性水素のモル数」となる。

活性水素がOH基のみに由来する場合、その活性水素の量は、水酸基価OHVで表すことができる。なお、活性水素がOH基のみに由来する場合、ポリウレタンフォーム用組成物中に含まれる、イソシアネート基と反応し得る水素を有する各成分の量と各成分のOHV値とから、「ポリウレタンフォーム用組成物中の活性水素のモル数」を得ることができる。

[0029] <<(C) ポリロタキサン>>

本発明のポリウレタンフォーム用組成物は、(C) ポリロタキサン；を有する。

(C) ポリロタキサンは、環状分子の開口部が直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる擬ポリロタキサンの両端に前記環状分子が脱離しないように封鎖基を配置してなる。

(C) ポリロタキサンは、例えばWO2005/080469、WO2010/024431などに記載された方法により調製することができる。

(C) ポリロタキサンは、ポリオール混合物100重量部に対して、1.0～15.0重量部、好ましくは3.0～12.0重量部、より好ましくは4.0～11.0重量部、最も好ましくは5.0～10.0重量部であるのがよい。

以下、(C) ポリロタキサンの構成要素である、環状分子、直鎖状分子、

封鎖基について、説明する。

[0030] < C - 1 . 環状分子 >

(C) ポリロタキサンの環状分子は、環状であり、開口部を有し、直鎖状分子によって串刺し状に包接されるものであれば、特に限定されない。

環状分子は、1) 疎水性修飾基；及び2) $-OH$ 、 $-NH_2$ 及び $-SH$ からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基；を有するのがよい。

[0031] 1) 疎水性修飾基として、アセチル基、ブチルエステル基、ヘキシルエステル基、オクタデシルエステル基、ポリカプロラクトン基、ポリ(δ -バレロラクトン)基、ポリ乳酸基、ポリアルキレンカーボネート基、ポリプロピレングリコール基、ポリテトラメチレングリコール基、ポリアクリル酸メチル基、ポリアクリル酸エチルヘキシル基などの疎水性基を有する基を挙げることができるがこれらに限定されない。これらのうち、ポリカプロラクトン基、ポリアルキレンカーボネート基であるのが好ましい。

[0032] 環状分子は、上記「1) 疎水性修飾基」の他に、2) $-OH$ 、 $-NH_2$ 及び $-SH$ からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有するのがよい。

この官能基は、環状分子に直接結合していても、「1) 疎水性修飾基」を介して結合していてもよい。

1) 疎水性修飾基がカプロラクトン由来の疎水性修飾基であり、且つ2) 官能基が $-OH$ であるのがよい。

[0033] 環状分子として、例えば、 α -シクロデキストリン、 β -シクロデキストリン及び γ -シクロデキストリンからなる群から選択されるのがよい。

上記B 1) 疎水性修飾基；及び／又はB 2) 官能基は、 α -シクロデキストリンなどの $-OH$ 基の一部を、直接又は他の連結基を介して、置換することにより、有するのがよい。

なお、他の連結基として、アルキレン基、ヒドロキシアルキレン基などを挙げることができるがこれらに限定されない。

[0034] < C - 2 . 直鎖状分子 >

(C) ポリロタキサンの直鎖状分子は、用いる環状分子の開口部に串刺し

状に包接され得るものであれば、特に限定されない。

例えば、直鎖状分子として、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリ（メタ）アクリル酸、セルロース系樹脂（カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等）、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリビニルアセタール系樹脂、ポリビニルメチルエーテル、ポリアミン、ポリエチレンイミン、カゼイン、ゼラチン、でんぷん等及び／またはこれらの共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、およびその他オレフィン系単量体との共重合樹脂などのポリオレフィン系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリスチレンやアクリロニトリル-スチレン共重合樹脂等のポリスチレン系樹脂、ポリメチルメタクリレートや（メタ）アクリル酸エステル共重合体、アクリロニトリル-メチルアクリレート共重合樹脂などのアクリル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、ポリビニルブチラール樹脂等；及びこれらの誘導体又は変性体、ポリイソブチレン、ポリテトラヒドロフラン、ポリアニリン、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体（ABS樹脂）、ナイロンなどのポリアミド類、ポリイミド類、ポリイソプレン、ポリブタジエンなどのポリジエン類、ポリジメチルシロキサンなどのポリシロキサン類、ポリスルホン類、ポリイミン類、ポリ無水酢酸類、ポリ尿素類、ポリスルフィド類、ポリフォスファゼン類、ポリケトン類、ポリフェニレン類、ポリハロオレフィン類、並びにこれらの誘導体からなる群から選ばれるのがよい。例えばポリエチレングリコール、ポリイソプレン、ポリイソブチレン、ポリブタジエン、ポリプロピレングリコール、ポリテトラヒドロフラン、ポリジメチルシロキサン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルアルコール及びポリビニルメチルエーテルからなる群から選ばれるのがよい。特にポリエチレングリコールであるのがよい。

[0035] 直鎖状分子は、その重量平均分子量が1,000以上、好ましくは3,000～100,000、より好ましくは6,000～50,000であるの

がよい。

ポリロタキサンにおいて、（環状分子、直鎖状分子）の組合せが、（ α -シクロデキストリン由来、ポリエチレングリコール由来）であるのがよい。

[0036] < C - 3. 封鎖基 >

（C）ポリロタキサンの封鎖基は、擬ポリロタキサンの両端に配置され、用いる環状分子が脱離しないように作用する基であれば、特に限定されない。

例えば、封鎖基として、ジニトロフェニル基類、シクロデキストリン類、アダマンタン基類、トリチル基類、フルオレセイン類、シルセスキオキサン類、ピレン類、置換ベンゼン類（置換基として、アルキル、アルキルオキシ、ヒドロキシ、ハロゲン、シアノ、スルホニル、カルボキシル、アミノ、フェニルなどを挙げることができるがこれらに限定されない。置換基は1つ又は複数存在してもよい。）、置換されていてもよい多核芳香族類（置換基として、上記と同じものを挙げることができるがこれらに限定されない。置換基は1つ又は複数存在してもよい。）、及びステロイド類からなる群から選ばれるのがよい。なお、ジニトロフェニル基類、シクロデキストリン類、アダマンタン基類、トリチル基類、フルオレセイン類、シルセスキオキサン類、及びピレン類からなる群から選ばれるのが好ましく、より好ましくはアダマンタン基類又はシクロデキストリン類であるのがよい。

[0037] <<その他の成分>>

本発明のポリウレタンフォーム用組成物は、上述のとおり、（A）OH基を3以上有するポリオール；（B）イソシアネート基を2以上有する化合物；及び（C）ポリロタキサン；を含有するが、必要により、該（A）～（C）以外に「その他の成分」を含有してもよい。

その他の成分として、発泡剤、整泡剤、触媒、酸化防止剤、界面活性剤、難燃剤、紫外線吸収剤、着色剤、各種充填剤などを挙げることができるがこれらに限定されない。

[0038] （A）ポリオール及び／又は（C）ポリロタキサンと（B）イソシアネー

ト基を2以上有する化合物との反応を促進するのに用いられる触媒として、公知である各種ウレタン化触媒を用いることができる。例えば、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、ジメチルベンジルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルヘキサメチレンジアミン、N, N, N', N', N''-ペンタメチルジエチレントリアミン、ビス-(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、N, N-ジメチルエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、1, 8-ジアザビスクロ[5. 4. 0]ウンデセン-7、1, 5-ジアザビスクロ[4. 3. 0]ノネン-5、1, 5-ジアザビスクロ[4. 4. 0]デセン-5等の三級アミン類；酢酸カリウム、オクチル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、ジブチルチンジラウレート、ジオクチルチンバーサテート、ジオクチルチンジラウレート、ナフテン酸亜鉛、ビスマストリオクテート(2-エチルヘキサン酸)、オクチル酸アルミニウム等の有機金属化合物等が挙げられる。これらのうち少なくとも1種の触媒を、本発明のポリウレタンフォーム用組成物に添加したほうが好ましい。添加量は、ポリオール混合物に対して、0. 01~5. 0質量%であるのがよい。

[0039] また、その他の成分として、ポリオキシエチレン(18)オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレントリオレイン酸ソルビタン、ポリオキシエチレン(10)ドコシルエーテル、アルキルスルホン酸塩、テトラアルキルベンジルアンモニウム塩、グリセリン脂肪酸エステルなどの帯電防止剤；パラジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシル、サリチル酸2-エチルヘキシル、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクチルベンゾフェノン、2-(2'-ヒドロキシ-5'-t-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、パラメトキシケイ皮酸2エチルヘキシル、パラメトキシケイ皮酸イソプロピル、メトキシケイ皮酸オクチルなどのUV吸収剤；銀、亜鉛、銅化合物または錯体及びそのイオン；有機ケイ素化合物；有機リン化合物などの抗菌剤；フェノール系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤

、リン系酸化防止剤などの酸化防止剤；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、1、5－ペンタンジオール、などの鎖延長剤；ペンタブロモジフェニルエーテル、デカブロモジフェニルエーテル、テトラブロモビスフェノールA、ヘキサブロモシクロドデカン、ヘキサブロモベンゼン、トリフェニルホスフェート、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムなどの難燃剤；などを挙げることができるがこれらに限定されない。

また、本願のポリウレタンフォーム用組成物は、用途に依存して、溶媒を有してもよい。製造工程後、溶媒を除去するのが好ましい。

溶媒として、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、酢酸ブチルなどを挙げることができるが、これらに限定されない。

[0040] <発泡剤、整泡剤>

上記「その他の成分」のうち、特に発泡剤及び整泡剤は、本発明のポリウレタンフォーム用組成物に含めて、ウレタンを発泡させてフォームを形成するのがよい。

ここで、発泡剤は、ポリウレタンフォームの空孔となる気体を発生させる作用を有するものである。発泡剤として一般的には水が使用される。

なお、水以外に発泡剤として、ギ酸、二酸化炭素、炭化水素化合物、ハロゲン化アルカン化合物又はその混合物を挙げることができるがこれらに限定されない。

発泡剤として水を用いる場合、水の量は、ポリオール化合物100重量部に対し0.5～10、好ましくは1～5重量部で使用するのがよい。

発泡剤として炭化水素化合物、ハロゲン化アルカン化合物を用いる場合、それらの量は、ポリオール化合物100重量部に対し5～75重量部で使用するのがよい。特に水、二酸化炭素、シクロペンタンは地球環境に対する負荷が低く好ましい。

[0041] 整泡剤は、発泡剤で発生した泡を安定化させる作用を有するものである。

整泡剤は、該作用を有するものであれば、特に限定されない。

整泡剤として、ポリウレタンフォーム製造に用いられるポリエーテルポリシロキサンなどの整泡剤が必要に応じて適宜用いることができる。

例えば、モメンティブ製のL-5340、L-5420、L-5421、L-6900、L-580、東レ・ダウコーニング製のSZ-1142、SZ-1642、SZ-1605、SZ-1649、SZ-1919、SH-190、SH-192、SH-193、SF-2945F、SF-2940F、SF-2936F、SF-2938F、SRX-294A、信越化学工業製のF-305、F-341、F-343、F-374、F-345、F-348、エボニック製のB-2470F、B-2370F、B-8404、B-8407、B-8465、B-8444、B-8467、B-8433、B-8466、B-8870、B-8450、B-8516などのシリコン系界面活性剤が挙げることができるが、これらに限定されない。添加量は、ポリオール混合物に対して、0.05～5.0質量%であるのがよい。

[0042] <ポリウレタンフォーム>

本願は、ポリウレタンフォーム、特に、上述のポリウレタンフォーム用組成物から形成されるポリウレタンフォームを開示する。

本発明のポリウレタンフォームは、上述のポリウレタンフォーム用組成物を原料として、公知の方法又は新規な方法を用いて、発泡させ、硬化することにより作製することができる。

本発明のポリウレタンフォームは、そのみかけ密度が $50 \sim 180 \text{ kg/m}^3$ 、好ましくは $70 \sim 160 \text{ kg/m}^3$ 、より好ましくは $80 \sim 140 \text{ kg/m}^3$ であるがよい。

なお、みかけ密度は、ポリウレタンフォームから直方体を切り出し、その重量 $W \text{ (kg)}$ と縦、横、高さの3辺の長さ L 、 M 、 $H \text{ (m)}$ を測定し、次の式から算出する。

$$\text{みかけ密度 (kg/m}^3\text{)} = W / (L \times M \times H)$$

[0043] 本発明のポリウレタンフォームは、その圧縮残留ひずみが40%以下、好

ましくは35%以下、より好ましくは20%以下であるのがよい。

本願において、「圧縮残留ひずみ」は、JIS K6400-4に準拠して、70℃、圧縮率50%、22時間で測定したものをいう。なお、圧縮残留ひずみは、従来公知の装置により測定することができる。

本発明のポリウレタンフォームは、その反発弾性が35%以下、好ましくは30%以下、より好ましくは28%以下、最も好ましくは26%以下であるのがよい。

なお、本願において、反発弾性は、JIS K6400-3:2011に準じて測定された値をいう。具体的には試験片を準備し、該試験片から500mmの高さに銅球を置き、そこから該銅球を落下させ銅球の跳ね返った高さを測定し、(銅球の跳ね返った高さ) / 500mm × 100を反発弾性(%)とする。

本発明のポリウレタンフォームは、好ましくは、「みかけ密度」、「圧縮残留ひずみ」及び「反発弾性」の3つの特性のうち2つ以上の特性を有するのがよく、より好ましくは、上記3つの特性をすべて有するのがよい。なお、2つ以上の特性を有する場合又は3つの特性をすべて有する場合、その組合せにおいて、各々の特性の数値は上記範囲であるのがよい。

[0044] <材料>

本願は、上述のポリウレタンフォームを有して形成される材料、上述のポリウレタンフォームから本質的になる材料、又は上述のポリウレタンフォームのみからなる材料を開示する。

ここで、「上述のポリウレタンフォームを有して形成される」材料とは、材料が「上述のポリウレタンフォーム」を有して形成されるが、材料はそれ以外の成分を有してもよいことを意味する。

また、「上述のポリウレタンフォームのみからなる」材料とは、文字とおり、材料が「上述のポリウレタンフォーム」だけから形成され、「上述のポリウレタンフォーム」以外の成分は含まないことを意味する。

さらに、「上述のポリウレタンフォームから本質的になる」材料とは、材

料の主な成分は「上述のポリウレタンフォーム」であり、「上述のポリウレタンフォーム」由来の特性を損なわない範囲で「上述のポリウレタンフォーム」以外の成分を含んでもよいことを意味する。

[0045] 本発明のポリウレタンフォームは、優れた粘弾特性を有し、具体的には上述のみかけ密度及び／又は圧縮残留ひずみ及び／又は反発弾性の特性を有し、向上した耐久性、向上した柔軟性を有する。したがって、該ポリウレタンフォームを有して形成されるか、該ポリウレタンフォームから本質的になるか、又は該ポリウレタンフォームのみからなる材料は、該特性を有し、種々の応用が存在する。

本発明の材料の応用例として、緩衝材を挙げることができる。該緩衝材として、具体的には、自動車、航空機、鉄道などの輸送機のシート、床天井等吸音・制振材、内装材；マットレス、枕、ソファ、肘掛、クッションなどの寝具、家具用材料；パッキング、シーリングを含む工業用、電化製品用緩衝材；肩パッド、スキー靴、運動靴、ブーツ、防寒材ライナーなどの靴、衣類用緩衝材；スピーカー支持体、イヤホンなど音響機器の緩衝材、吸音材；カーペット、フローリングの下張材、壁の緩衝材、保温・断熱材などの建築用材料；ヘルメット、研磨用担体、清掃用スポンジ、スポーツ用品、プロテクター用パッド・シート、各種フィルター、玩具、梱包材などを挙げることができるがこれらに限定されない。

また、本発明の材料は、優れた感触や肌触りを有することから、各種化粧用スポンジ、例えばファンデーションの塗布具、チークやアイシャドーなどのアプリケーションとして、用いることができる。

ファンデーションの塗布用の化粧用スポンジとして用いるには、厚みが4～20mmとした円形、四角形、楕円形、卵形などの平面形状に加工して使用するのがよい。平面形状の端部は研磨加工を施しまるみを付けるのが好ましい。また、みかけ密度を上述の範囲、特に70～160kg/m³、好ましくは80～140kg/m³とすることができ、コシが強く、肌触り・肌当たりが良く、使用感と化粧料の塗布性が良い塗布具とすることができる。

アイシャドーアプリケーターとして用いるには、厚さ1～3mmのシートとし、2枚を熱加工により溶着溶断し、袋状のチップを作成し、これに把手を接着して使用してもよい。本発明の材料によれば、コシが強く、肌触り・肌当たりが良く、使用感が良いことに加え、溶着強度が高く、溶断面の溶融物が少なく耐久性があり、溶着部で肌に傷を付けるおそれがない。

[0046] ＜ポリウレタンフォームの製造方法＞

上述したように、本発明のポリウレタンフォームは、上述のポリウレタンフォーム用組成物から、公知の方法により、形成することができる。

本発明のポリウレタンフォームは、具体的には次の方法で製造することができる。

- 1) (A) OH基を3以上有するポリオールを準備する工程；
 - 2) (B) イソシアネート基を2以上有する化合物を準備する工程；
 - 3) (C) 環状分子の開口部が直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる擬ポリロタキサンの両端に前記環状分子が脱離しないように封鎖基を配置してなるポリロタキサンを準備する工程；及び
 - 4) (A) OH基を3以上有するポリオール、(B) イソシアネート基を2以上有する化合物、(C) ポリロタキサン、発泡剤、及び整泡剤を混合して、発泡させ、反応させる工程；
- を有することにより、ポリウレタンフォームを製造することができる。

以下、工程1)～工程4)について、説明する。

[0047] ＜＜工程1)＞＞

工程1)は、(A) OH基を3以上有するポリオールを準備する工程である。

ここで、「(A) OH基を3以上有するポリオール」は、上述と同じ定義を有し、上述した「ポリオール」を用いるのがよい。

上述したように、「ポリオール」は、「ポリオール混合物」を用いるのが好ましい。

「(A) OH基を3以上有するポリオール」、ポリオール混合物中の「(

A) OH基を3以上有するポリオール」以外のポリオールは、市販されているものを用いても、新たに合成したものを用いてもよい。

[0048] <<工程2)>>

工程2)は、(B) イソシアネート基を2以上有する化合物を準備する工程である。

ここで、「(B) イソシアネート基を2以上有する化合物」は、上述と同じ定義を有し、上述した「(B) イソシアネート基を2以上有する化合物」を用いるのがよい。

「(B) イソシアネート基を2以上有する化合物」は、市販されているものを用いても、新たに合成したものを用いてもよい。

[0049] <<工程3)>>

工程3)は、(C) ポリロタキサンを準備する工程である。

ここで、「(C) ポリロタキサン」は、上述と同じ定義を有し、上述した「(C) ポリロタキサン」を用いるのがよい。

「(C) ポリロタキサン」は、市販されているものを用いても、新たに合成したものを用いてもよい。

なお、工程1)～3)は、その順序を問わない。工程1)～3)を並列的に行っても、逐次的に行ってもよく、逐次的に行う場合にはその順序はどのようなものであってもよい。

[0050] <<工程4)>>

工程4)は、(A) OH基を3以上有するポリオール、(B) イソシアネート基を2以上有する化合物、(C) ポリロタキサン、発泡剤、及び整泡剤を混合して、発泡させ、反応させる工程である。

工程4)において、(B) イソシアネート基を2以上有する化合物を最後に混合するのがよい。

工程4)は、従来公知の手法により行うことができる。

工程4)のうち、混合工程は、必要に応じて、溶媒の存在下で行ってもよい。なお、溶媒としては、上述した溶媒を挙げることができるがこれらに限

定されない。

また、混合工程は、従来公知の手法における温度、圧力の下で行うことができる。なお、混合には従来公知の攪拌機を使用することができる。混合方法として、常圧と高圧方法を使用することができる。

[0051] 工程４）のうち、発泡させ、反応させる工程は、従来公知の手法における温度、圧力、時間の下で行うことができる。

温度として、２０～６０℃であるのがよい。

上述したように、（Ｂ）イソシアネート基を２以上有する化合物を最後に混合するのがよいが、（Ｂ）イソシアネート基を２以上有する化合物を混合した後は、短時間で混合を行うのがよい。具体的には、イソシアネート基を２以上有する化合物が混合されてから注型に至るまで３０秒以内、好ましくは１０秒以内、より好ましくは５秒以内であるのがよい。なお、具体的な装置及び／又は方法について、限定されるものではないが、例えば（Ｂ）イソシアネート基を２以上有する化合物以外の成分と、イソシアネート基を２以上有する化合物とを連続的に供給し、混合し、排出する装置又は方法を採用するのが好ましい。

[0052] 工程４）において、上述した成分以外の「その他の成分」を、所望により、混合してもよい。なお、「その他の成分」として、本発明の「ポリウレタンフォーム用組成物」で上述した「その他の成分」を挙げることができるがこれらに限定されない。

以下、実施例に基づいて、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は本実施例に限定されるものではない。

実施例

[0053] ＜Ａ．ポリロタキサンの準備＞

ポリロタキサンは、市販品（商品名：セルムスーパーポリマーＳＨ１３１０Ｐ（アドバンスト・ソフトマテリアルズ社製）、重量平均分子量１８００００、ＯＨＶ＝８５）を用いた。なお、該市販品ポリロタキサンは、直鎖状分子：ポリエチレングリコール（重量平均分子量：１１０００）；環状分子

：修飾 α -シクロデキストリン（水酸基の一部をヒドロキシプロピル基で置換した後、カプロラクトン基を付加した）；封鎖基：アダマンタン基；を用いていた。

[0054] ＜ポリオール＞

ポリオールとして、次のものを用いた。

ポリオキシアルキレンポリオール（官能基数3、OHV=50、分子量3360、SANNIX FA-103（三洋化成工業製））；

ポリプロピレングリコール（官能基数2、OHV=56、分子量2000、SANNIX PP-2000（三洋化成工業製））。

[0055] （実施例1）

ポリオール配合液としての、ヒドロキシル基を両末端に有する線状ポリプロピレングリコール（官能基数2、OHV=56、分子量2000、SANNIX PP-2000（三洋化成工業製）60重量部；及びポリオキシアルキレンポリオール（官能基数3、OHV=50、分子量3360、SANNIX FA-103（三洋化成工業製））40重量部；鎖長剤としてのエチレングリコール（換算OHV=1806）6重量部；上述のポリロタキサン（OHV=85）10重量部；発泡剤としての水0.8重量部；反応触媒としてのスタナスオクトエート0.6重量部；シリコーン整泡剤2.0重量部；をそれぞれ計量した。これらを、インペラ式ミキサーを装着した混合容器に入れ攪拌し均一に分散させ、ポリオールを含有する液とした。液温は25℃に温度調節した。

[0056] ポリオールを含有する液に、イソシアネートとして、キシリレンジイソシアネート37重量部（NCOインデックス=1.0）を液温25℃で加え、5秒間高速モードにて攪拌混合した。

その直後に、30℃に温度調節し且つ上面が開放している金型に注ぎ、外気温25℃にて反応を行った。

反応が進むにつれ、気泡が発生し液面が上昇するライズ現象が起こることを確認した。また、樹脂化が進行し液状から固体状のポリウレタンフォーム

UF-1が形成された。フォームUF-1の断面は略四角形であり、フォームの歩留まりが高いものであった。

その後、フォームを金型から取り出し、40℃に温度調節した電気乾燥機にて3日間養生した。表面のスキンを漉き落とし、直方体のフォームUF-1Aを得た。このフォームUF-1Aは、気泡が細かく純白であり、弾性に富んでいた。

[0057] フォームUF-1Aを厚さ10mmにスライスし、みかけ密度、圧縮残留ひずみを測定した。なお、みかけ密度は、34mm×27mm×10mmの直方体を切り出し、上述の方法で測定した。また、圧縮残留ひずみは、上述したとおり、JIS K6400-4に準拠して、70℃、圧縮率50%、22時間で測定した。

また、フォームUF-1Aを100mm×100mm角に切り出し、反発弾性試験の試験片とした。反発弾性試験は、JIS K6400-3:2011に準じて、試験片に500mmの高さから銅球を落下させ、跳ね返った高さから反発弾性を求めた。

みかけ密度、圧縮残留ひずみ、及び反発弾性の測定結果を表1に示す。

フォームUF-1Aを、別途、直径65mmの円盤状に切り出し、端部を砥石によりR加工を施し化粧用のファンデーション塗布具UF-1Bとした。ファンデーション塗布具UF-1Bは、気泡の細かさと弾性から肌触り・肌当たりがよかった。また、ファンデーション塗布具UF-1Bは、コシも強く、肌触り・肌当たり及びコシの強さの面において、化粧用スポンジとして優れたものであった。また、実際にパウダーファンデーションを塗布して化粧をしたところ、均一にムラなく塗布することができ、化粧用スポンジとして大変優れたものであった。なお、肌触り・肌当たり、コシの強さ、及び塗布の均一性は、後述の実施例2、実施例3、比較例1で得られたファンデーション塗布具と比較した、相対的な官能試験に基づくものである。

肌触り・肌当たり及びコシの強さの官能試験の結果も表1に示す。

[0058]

[表1]

表 1. 実施例 1 ～ 3 及び比較例 1 の組成とその特性

組 成	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
2 官能性ポリオール PPG2000	6 0	6 0	6 0	6 0
3 官能性ポリオール FA-103	4 0	4 0	4 0	4 0
エチレングリコール	6	6	6	6
ポリロタキサン	1 0	6	3	0
水	0. 8	0. 8	0. 8	0. 8
スタナスオクトエート	0. 6	0. 6	0. 6	0. 6
シリコーン整泡剤	2	2	2	2
キシリレンジイソシアネート	3 7	3 6. 5	3 6	3 5. 5
ポリウレタンフォームの特性				
みかけ密度 (k g/m ³)	1 1 7	1 1 6	1 1 5	1 1 1
圧縮残留ひずみ (%)	1. 5	1 6	3 8	4 2
反発弾性 (%)	2 6	2 6	2 8	3 1
肌触り・肌当たり	◎	◎	○	△
コシの強さ	◎	○	○	△

◎：とても良い

○：良い

△：やや悪い

×：非常に悪い

[0059] (実施例 2)

実施例 2 において、実施例 1 のポリロタキサンの量：1 0 重量部を 6 重量部とし且つ NCO インデックスが 1. 0 0 となるようキシリレンジイソシアネートを 3 6. 5 重量部とした以外、実施例 1 と同様の方法により、ポリウレタンフォーム UF-2 を調製し、その特性（みかけ密度、圧縮残留ひずみ及び反発弾性）を測定した。その結果を表 1 に示す。

また、実施例 2 のポリウレタンフォーム UF-2 から、実施例 1 と同様に、ファンデーション塗布具 UF-2 B を得たところ、実施例 1 のファンデーション塗布具 UF-1 B と比較するとコシの強さの点で多少劣るものの、それと同様に、化粧用スポンジとして大変優れたものであった。

[0060] (実施例 3)

実施例 3 において、実施例 1 のポリロタキサンの量：1 0 重量部を 3 重量部とし且つ NCO インデックスが 1. 0 0 となるようキシリレンジイソシアネートを 3 6 重量部とした以外、実施例 1 と同様の方法により、ポリウレタンフォーム UF-3 を調製し、その特性（みかけ密度、圧縮残留ひずみ及び

反発弾性)を測定した。その結果を表1に示す。

また、実施例3のポリウレタンフォームUF-3から、実施例1と同様に、ファンデーション塗布具UF-3Bを得たところ、実施例1のファンデーション塗布具UF-1Bと比較すると肌触り・肌当たり及びコシの強さの点で多少劣るものの、それと同様に、化粧用スポンジとして優れたものであった。

[0061] (比較例1)

比較例1において、実施例1のポリロタキサンの量：10重量部を0重量部とし且つNCOインデックスが1.00となるようキシリレンジイソシアネートを35.5重量部とした以外、実施例1と同様の方法により、ポリウレタンフォームUF-C1を調製し、その特性(みかけ密度及び圧縮残留ひずみ)を測定した。その結果を表1に示す。

また、比較例1のポリウレタンフォームUF-C1から、実施例1と同様に、ファンデーション塗布具UF-C1Bを得たところ、実施例1のファンデーション塗布具UF-1Bとは異なり、肌触り・肌当たりが良好ではなく、コシの強さの点で劣り、ファンデーションの塗布具合も一部スジを引くという現象が観察され良好ではなく、化粧用スポンジとして劣ったものであった。

[0062] 表1、特に表1における実施例1と比較例1とを比較すると次のことがわかる。

即ち、本発明のポリウレタンフォーム組成物から作製したポリウレタンフォーム(特に実施例1のものは、同程度のみかけ密度を有する従来のポリウレタンフォーム(特に比較例1)より、低反発弾性でありながら、優れた圧縮残留ひずみを有する、即ちへたりが小さく、耐久性がよい、という特性を有する。また、本実施例で作製したポリウレタンフォームは、比較例1で作製したポリウレタンフォームと比較して、コシが強く、肌触り・肌当たりのよい特性を発現することがわかる。

請求の範囲

- [請求項1] (A) OH基を3以上有するポリオール；
(B) イソシアネート基を2以上有する化合物；及び
(C) 環状分子の開口部が直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる擬ポリロタキサンの両端に前記環状分子が脱離しないように封鎖基を配置してなるポリロタキサン；
を含有するポリウレタンフォーム用組成物。
- [請求項2] 前記(A) OH基を3以上有するポリオールは、その平均分子量が250～8000である請求項1記載の組成物。
- [請求項3] 前記ポリウレタンフォーム用組成物は、前記(A) OH基を3以上有するポリオール；を含有するポリオール混合物を有する請求項1又は2記載の組成物。
- [請求項4] 前記(A) OH基を3以上有するポリオールは、前記ポリオール混合物100重量部中、20～90重量部である請求項3記載の組成物。
- [請求項5] 前記(C) ポリロタキサンは、前記ポリオール混合物100重量部に対して、1.0～15.0重量部である請求項3又は4記載の組成物。
- [請求項6] 前記(B) イソシアネート基を2以上有する化合物のイソシアネート基のモル数と前記ポリウレタンフォーム用組成物中の活性水素のモル数との比率（（(B) イソシアネート基を2以上有する化合物のイソシアネート基のモル数）／（ポリウレタンフォーム用組成物中の活性水素のモル数））が、0.50～1.80である請求項3～5のいずれか1項記載の組成物。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか1項記載のポリウレタンフォーム用組成物由来のポリウレタンフォーム。
- [請求項8] 前記ポリウレタンフォームのみかけ密度が50～180 kg/m³である請求項7記載のポリウレタンフォーム。

- [請求項9] 前記ポリウレタンフォームの圧縮残留ひずみが40%以下である請求項7又は8記載のポリウレタンフォーム。
- [請求項10] 請求項7～9のいずれか1項記載のポリウレタンフォームを有して形成される材料。
- [請求項11] 前記材料が、化粧用スポンジである請求項10記載の材料。
- [請求項12] 前記材料が、緩衝材料である請求項10記載の材料。
- [請求項13] 1) (A) OH基を3以上有するポリオールを準備する工程；
2) (B) イソシアネート基を2以上有する化合物を準備する工程；
3) (C) 環状分子の開口部が直鎖状分子によって串刺し状に包接されてなる擬ポリロタキサンの両端に前記環状分子が脱離しないように封鎖基を配置してなるポリロタキサンを準備する工程；及び
4) 前記(A) OH基を3以上有するポリオール、前記(B) イソシアネート基を2以上有する化合物、前記(C) ポリロタキサン、発泡剤、及び整泡剤を混合して、発泡させ、反応させる工程；
を有することにより、ポリウレタンフォームを得る、ポリウレタンフォームの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/002444

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G18/64(2006.01)i, C08G18/00(2006.01)i, C08G18/40(2006.01)i, C08G101/00(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G18/64, C08G18/00, C08G18/40, C08G101/00

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2005/047360 A1 (Bridgestone Corp.), 26 May 2005 (26.05.2005), claim 1; paragraphs [0001], [0001], [0002], [0031], [0037] & US 2006/0247325 A1 claim 1; paragraphs [0002], [0003], [0038]; table 1 & EP 1688449 A1 & KR 10-2006-0118544 A & CN 1878813 A	1-13
Y	WO 2013/099842 A1 (Advanced Softmaterials Inc.), 04 July 2013 (04.07.2013), claim 1; paragraphs [0044], [0107], [0108] & CN 104024278 A	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ 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
24 February 2017 (24.02.17)

Date of mailing of the international search report
07 March 2017 (07.03.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/002444

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-241401 A (Advanced Softmaterials Inc.), 01 December 2011 (01.12.2011), claim 1; paragraphs [0009], [0041], [0105] & WO 2012/165402 A1	1-13
Y	WO 2015/174187 A1 (Ube Industries, Ltd.), 19 November 2015 (19.11.2015), claim 1; paragraphs [0013], [0140] (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G18/64(2006.01)i, C08G18/00(2006.01)i, C08G18/40(2006.01)i, C08G101/00(2006.01)n

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. C08G18/64, C08G18/00, C08G18/40, C08G101/00

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

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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
Y	WO 2005/047360 A1 (株式会社ブリヂストン) 2005.05.26, 請求項[1], 段落[0001], [0002], [0031], [0037] & US 2006/0247325 A1, 請求項 1, 段落[0002], [0003], [0038], 表 1 & EP 1688449 A1 & KR 10-2006-0118544 A & CN 1878813 A	1-13
Y	WO 2013/099842 A1 (アドバンスト・ソフトラマテリアルズ株式会社) 2013.07.04, [請求項 1], 段落[0044], [0107], [0108] & CN 104024278 A	1-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ 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

「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

「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

「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)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「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

「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

「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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24.02.2017

国際調査報告の発送日

07.03.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

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)

小森 勇

4 J

4770

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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
Y	JP 2011-241401 A (アドバンスト・ソフトラテリアルズ株式会社) 2011.12.01, [請求項 1], 段落[0009], [0041], [0105] & WO 2012/165402 A1	1-13
Y	WO 2015/174187 A1 (宇部興産株式会社) 2015.11.19, [請求項 1], 段落[0013], [0140] (ファミリーなし)	1-13