

(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
2020年9月3日(03.09.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/175324 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 101/00 (2006.01) C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/40 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/006856

(22) 国際出願日: 2020年2月20日(20.02.2020)

(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 2019-031866 2019年2月25日(25.02.2019) JP

(71) 出願人: 三洋化成工業株式会社
(SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/
JP]; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野
本町 1 1 番地の 1 Kyoto (JP).

(72) 発明者: 田原 拓真 (TAHARA, Takuma);
〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町
1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内
Kyoto (JP). 平野 智寿 (HIRANO, Tomohisa);
〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町 1

1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto
(JP). 佐藤 智 (SATO, Tomo); 〒6050995 京都府
京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三
洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事
務所(YASUTOMI & ASSOCIATES); 〒5320003
大阪府大阪市淀川区宮原 3 丁目 5
番 3 6 号 Osaka (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, JO, 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,

(54) Title: POLYOL COMPOSITION FOR PRODUCING FLEXIBLE POLYURETHANE FOAM, AND FLEXIBLE POLYURETHANE FOAM

(54) 発明の名称: 軟質ポリウレタンフォーム製造用ポリオール組成物及び軟質ポリウレタンフォーム

(57) Abstract: A purpose of the present invention is to provide a polyol composition that manifests excellent low impact resilience at room temperature and is capable of producing a flexible polyurethane foam with good breathability. The present invention is a polyol composition (C) for producing a flexible polyurethane foam that contains a polyester polyol (A) and a polyether polyol (B) and satisfies (1)-(4). (1) The ester group concentration in the polyol composition (C) is 0.4-4.0 mmol/g based on the weight of the polyol composition (C); (2) the content of oxyethylene group units in the polyol composition (C) is 15-40 wt% based on the weight of the polyol composition (C); (3) the polyester polyol (A) contains a polyester polyol (A1) having 2-4 hydroxyl groups per molecule obtained by polymerizing a raw material including a polyvalent hydroxyl group-containing compound (a) and a polycarboxylic acid or an acid anhydride thereof; (4) the polyether polyol (B) contains a polyether polyol (B1) having an oxyethylene group.

(57) 要約: 本発明の目的は、室温で優れた低反発弾性を発現し、かつ通気性が良好な軟質ポリウレタンフォームが製造できるポリオール組成物を提供することである。本発明は、ポリエステルポリオール(A)及びポリエーテルポリオール(B)を含有してなり、下記(1)~(4)を満たしてなる軟質ポリウレタンフォーム製造用ポリオール組成物(C)である。(1)前記ポリオール組成物(C)中のエステル基濃度が、ポリオール組成物(C)の重量に基づいて0.4~4.0 mmol/gである;(2)前記ポリオール組成物(C)中のオキシエチレン基単位の含有量が、ポリオール組成物(C)の重量に基づいて15~40重量%である;(3)前記ポリエステルポリオール(A)が、多価水酸基含有化合物(a)とポリカルボン酸又はその酸無水物とを含んだ原料を重合してなる1分子あたり2~4個の水酸基を有するポリエステルポリオール(A1)を含有する;(4)前記ポリエーテルポリオール(B)が、オキシエチレン基を有するポリエーテルポリオール(B1)を含有する。

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, 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:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

軟質ポリウレタンフォーム製造用ポリオール組成物及び軟質ポリウレタンフォーム

技術分野

[0001] 本発明は軟質ポリウレタンフォーム製造用ポリオール組成物及びこれを用いた軟質ポリウレタンフォームに関する。詳しくは、低反発弾性と通気性に優れた軟質ポリウレタンフォームとそれに適した軟質ポリウレタンフォーム製造用ポリオール組成物に関する。

背景技術

[0002] 軟質ポリウレタンフォームは、家具や寝具用マットレス、自動車用シートクッション、衣料用等に広く使用されている。特に寝具用の枕やマットレスには、通気性が高く、かつ低反発弾性のものが好まれている。

[0003] 軟質ポリウレタンフォームとしては、ポリエステルトリオールを含有するポリオール組成物を用いて、有機ポリイソシアネート、発泡剤、触媒、及び整泡剤の存在下に反応させて得られる軟質ポリウレタンフォームが知られている（例えば特許文献１）。

[0004] しかし、特許文献１に記載のポリウレタンフォーム用のポリオール組成物では室温で優れた低反発弾性を発現しているが、通気性が十分ではないという課題がある。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献１：特開２０１４－１８５３３５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、室温で優れた低反発弾性を発現し、かつ通気性が良好な軟質ポリ

ウレタンフォームが製造できるポリオール組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記の目的を達成するべく検討を行った結果、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、ポリエステルポリオール（A）及びポリエーテルポリオール（B）を含有してなり、下記（1）～（4）を満たしてなる軟質ポリウレタンフォーム製造用ポリオール組成物（C）；及びこの軟質ポリウレタンフォーム製造用ポリオール組成物（C）、有機ポリイソシアネート（D）、発泡剤（E）、触媒（F）及び整泡剤（G）を含む混合物の反応物からなる軟質ポリウレタンフォームである。

（1）前記ポリオール組成物（C）中のエステル基濃度が、ポリオール組成物（C）の重量に基づいて0.4～4.0 mmol/gである；

（2）前記ポリオール組成物（C）中のオキシエチレン基単位の含有量が、ポリオール組成物（C）の重量に基づいて15～40重量%である；

（3）前記ポリエステルポリオール（A）が、多価水酸基含有化合物（a）とポリカルボン酸又はその酸無水物とを含んだ原料を重合してなる1分子あたり2～4個の水酸基を有するポリエステルポリオール（A1）を含有する；

（4）前記ポリエーテルポリオール（B）が、オキシエチレン基を有するポリエーテルポリオール（B1）を含有する。

発明の効果

[0008] 本発明の軟質ポリウレタンフォーム製造用ポリオール組成物を使用することにより、優れた低反発弾性と通気性を両立する軟質ポリウレタンフォームが製造できる。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明の軟質ポリウレタンフォーム製造用ポリオール組成物（C）は、ポリエステルポリオール（A）及びポリエーテルポリオール（B）を含有してな

り、下記（１）～（４）を満たす。

（１）エステル基濃度がポリオール組成物（Ｃ）の重量に基づいて 0.4～4.0 mmol/g である；

（２）オキシエチレン基単位の含有量がポリオール組成物（Ｃ）の重量に基づいて 15～40 重量％である；

（３）ポリエステルポリオール（Ａ）が、多価水酸基含有化合物（ａ）とポリカルボン酸又はその酸無水物とを含んだ原料を重合してなる 1 分子あたり 2～4 個の水酸基を有するポリエステルポリオール（Ａ１）を含有する；

（４）ポリエーテルポリオール（Ｂ）が、オキシエチレン基を有するポリエーテルポリオール（Ｂ１）を含有する。

[0010] ポリエステルポリオール（Ａ）としては、多価水酸基含有化合物（ａ）とポリカルボン酸又はその酸無水物とを含んだ原料を重合してなる 1 分子あたり 2～4 個の水酸基を有するポリエステルポリオール（Ａ１）と、ポリエステルポリオール（Ａ１）以外のポリエステルポリオール（Ａ２）が挙げられ、ポリエステルポリオール（Ａ１）は必須成分である。

[0011] 多価水酸基含有化合物（ａ）とポリカルボン酸又はその酸無水物とを含んだ原料を重合してなる 1 分子あたり 2～4 個の水酸基を有するポリエステルポリオール（Ａ１）とは、多価水酸基含有化合物（ａ）とポリカルボン酸又はその酸無水物とを含んだ原料を重合してなる反応生成物であり、1 分子あたり 2～4 個の水酸基を有するポリエステルポリオールである。ポリエステルポリオール（Ａ１）1 分子あたりの水酸基が 2 個未満では発泡時にフォームが崩壊し、4 個を超えるとフォームが収縮するため、良質な軟質ポリウレタンフォームを製造することができない。

[0012] ポリエステルポリオール（Ａ１）としては、多価水酸基含有化合物（ａ）とポリカルボン酸又はその酸無水物の縮合反応生成物〔多価水酸基含有化合物（ａ）とポリカルボン酸の低級アルキルエステルとのエステル交換反応生成物を含む〕（Ａ１１）、多価水酸基含有化合物（ａ）にアルキレンオキサイド（以下、ＡＯと略す）を付加したポリエーテルポリオールにさらにカルボ

ン酸又はその酸無水物を付加したエステル基含有反応生成物（A 1 2）及びこれらの（A 1 1）～（A 1 2）に更にA Oを付加した反応物（A 1 3）等が挙げられる。

ポリエステルポリオール（A 1）は、1種を単独で用いても、複数種を併用してもよい。

[0013] 多価水酸基含有化合物（a）としては、多価アルコール（a 1）及び多価アルコール（a 1）以外の多価水酸基含有化合物（a 2）が挙げられる。

多価アルコール（a 1）としては、炭素数2～20の2価アルコール、炭素数3～20の3価アルコール及び炭素数4～20の4～8価アルコール等が挙げられる。

炭素数2～20の2価アルコールとしては、脂肪族ジオール（エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-又は1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサングリコール及びネオペンチルグリコール等）及び脂環式ジオール（シクロヘキサングリコール及びシクロヘキサングリメタノール等）等が挙げられる。

[0014] 炭素数3～20の3価アルコールとしては、脂肪族トリオール（グリセリン及びトリメチロールプロパン等）等が挙げられる。

炭素数4～20の4～8価の多価アルコールとしては、脂肪族ポリオール（ペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニトール、ソルビタン、ジグリセリン及びジペンタエリスリトール等）及び糖類（ショ糖、グルコース、マンノース、フルクトース、メチルグルコシド及びその誘導体等）等が挙げられる。

[0015] 多価アルコール（a 1）以外の多価水酸基含有化合物（a 2）としては、多価フェノール（ヒドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、1, 3, 6, 8-テトラヒドロキシナフタレン、アントロール、1, 4, 5, 8-テトラヒドロキシアントラセン及び1-ヒドロキシピレン等）、ポリブタジエンポリオール、ひまし油系ポリオール、水酸基含有単量体の重合体〔水酸基数が2～100のヒドロキシアルキル（メタ）アク

リレートの（共）重合体及びポリビニルアルコール等]、フェノールとホルムアルデヒドとの縮合物（ノボラック等）及び米国特許 3 2 6 5 6 4 1 号明細書に記載のポリフェノール等が挙げられる。

なお、（メタ）アクリレートとは、メタクリレート及び／又はアクリレートを意味し、以下において同様である。

[0016] 多価水酸基含有化合物（a）としては、多価アルコール（a 1）が好ましく、更に好ましくはプロピレングリコール及びグリセリンであり、特に好ましいのはグリセリンである。

[0017] ポリカルボン酸及びその酸無水物としては、脂肪族ポリカルボン酸、芳香族ポリカルボン酸及びこれらの分子内で脱水縮合して生成した環状酸無水物が挙げられる。

[0018] 脂肪族ポリカルボン酸としては、コハク酸、フマル酸、セバシン酸及びアジピン酸等が挙げられる。

芳香族ポリカルボン酸としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、2, 2' -ビベンジルジカルボン酸、トリメリット酸、ヘミリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、ナフタレン-1, 4ジカルボン酸、ナフタレン-2, 3, 6-トリカルボン酸、ジフェン酸、2, 3-アントラセンジカルボン酸、2, 3, 6-アントラセントリカルボン酸及びピレンジカルボン酸等の炭素数 8 ~ 18 の芳香族ポリカルボン酸が挙げられる。

[0019] ポリカルボン酸及びその酸無水物としては、耐加水分解性の観点から、芳香族ジカルボン酸及びその酸無水物が好ましく、更に好ましいのは無水フタル酸である。

[0020] ポリカルボン酸の低級アルキルエステルとしては、脂肪族ポリカルボン酸又は芳香族ポリカルボン酸と炭素数 1 ~ 4 の脂肪族アルコールとのエステル等が挙げられる。

ポリカルボン酸の低級アルキルエステルにおける炭素数 1 ~ 4 の脂肪族アルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール及びブタノールが挙げられ、ポリカルボン酸の低級アルキルエステルの具体例としては、フタ

ル酸ジメチルエステル及びテレフタル酸ジメチルエステル等が挙げられる。

[0021] ポリエステルポリオール（A 1）の製造に用いるAOとしては炭素数2～4のAO、例えば、エチレンオキサイド（以下、EOと略す）、1，2－プロピレンオキサイド（以下、POと略す）、1，3－プロピレンオキサイド、1，2－ブチレンオキサイド及び1，4－ブチレンオキサイドが挙げられ、反応性の観点から、EO及びPOが好ましく、更に好ましいのはPOである。AOを2種以上使用する場合の付加形式としては、ブロック付加であってもランダム付加であってもよく、これらの併用であってもよい。

AOの付加モル数は、ポリエステルポリオール（A 1）の粘度の観点から、多価水酸基含有化合物（a）が有する1つの水酸基に対して、3～16モルが好ましい。

[0022] これらのポリエステルポリオール（A 1）のうち、フォーム硬さの観点から、3官能のポリエーテルポリオールに芳香族ジカルボン酸無水物とPOとを付加した反応生成物が好ましい。

[0023] ポリエステルポリオール（A 1）以外のポリエステルポリオール（A 2）としては、ポリラクトンポリオール（A 2 1）〔例えば前記の多価アルコール（a 1）を開始剤としてラクトン（ε－カプロラクトン等）を開環重合させることにより得られるもの〕、ポリカーボネートポリオール（A 2 2）〔例えば前記の多価アルコール（a 1）とアルキレンカーボネートとの反応物〕、及びこれらの（A 2 1）～（A 2 2）にさらにAOを付加した反応物等が挙げられる。

ポリエステルポリオール（A 2）は、1種を単独で用いても、複数種を併用してもよい。

[0024] ポリエステルポリオール（A 1）以外のポリエステルポリオール（A 2）に用いられるAOとしては、（A 1）で用いたものと同様のものが挙げられる。

[0025] ポリエステルポリオール（A）の水酸基価は、ポリエステルポリオール（A）のハンドリングの観点から、25～150mg KOH/gが好ましく、更

に好ましくは40～100 mg KOH/gである。

本明細書における水酸基価とは、試料1 gをアセチル化した場合に、水酸基と結合した酢酸を中和するのに必要とする水酸化カリウムのmg数であり、「JIS K 1557-1 プラスチックーポリウレタン原料ポリオール 試験方法ー第1部：水酸基価の求め方」に記載の方法で測定される。

[0026] ポリエステルポリオール（A）のエステル基濃度は、ポリエステルポリオール（A）のハンドリングの観点から、ポリエステルポリオール（A）の重量に基づいて0.5～10.0 mmol/gが好ましく、更に好ましくは0.5～7.0 mmol/gである。

なお、ポリエステルポリオール（A）中のエステル基濃度は、ポリエステルポリオール（A）の赤外線分光分析（IR）を測定し、エステル基に由来するピークの強度と、エステル基濃度が既知のサンプルを用いて作成したピーク強度とエステル基濃度との検量線とを用いて算出することができる。

ポリオール組成物（C）中のポリエステルポリオール（A1）の含有量は、ポリオール組成物（C）の合計重量を基準として、7～65重量%が好ましい。

[0027] ポリエーテルポリオール（B）としては、オキシエチレン基を有するポリエーテルポリオール（B1）及び前記（B1）以外のポリエーテルポリオール（B2）が挙げられ、ポリエーテルポリオール（B1）は必須成分である。本発明において、ポリエーテルポリオール（B）は、エステル基を有する化合物を含まない。

本発明のポリエーテルポリオール（B）としては、活性水素基含有化合物（b）のAO付加物が挙げられ、AOとして少なくともエチレンオキサイドを含む反応物がポリエーテルポリオール（B1）、エチレンオキไซด์を含まない反応物がポリエーテルポリオール（B2）である。

[0028] 活性水素基含有化合物（b）としては、多価アルコール（b1）、多価アルコール（b1）以外の多価水酸基含有化合物（b2）、アミノ基含有化合物（b3）、チオール基含有化合物（b4）及びリン酸基含有化合物（b5）

などが挙げられる。

なお、活性水素とは、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子等に結合した水素原子を意味し、活性水素基含有化合物とは、分子内に活性水素含有官能基（水酸基、アミノ基、チオール基及びリン酸基等）を有する化合物を意味する。ポリエーテルポリオール（B）は、1種を単独で用いても、複数種を併用してもよい。

[0029] 多価アルコール（b 1）としては、前記多価アルコール（a 1）と同様のものが挙げられる。

多価アルコール（b 1）以外の多価水酸基含有化合物（b 2）としては、前記多価アルコール（a 1）以外の多価水酸基含有化合物（a 2）と同様のものが挙げられる。

[0030] アミノ基含有化合物（b 3）としては、アンモニア、アミン、ポリアミン及びアミノアルコール等が挙げられる。具体的には、アンモニア、炭素数1～20のアルキルアミン（ブチルアミン等）、アニリン、脂肪族ポリアミン（エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン及びジエチレントリアミン等）、複素環式ポリアミン（ピペラジン及びN-アミノエチルピペラジン等）、脂環式ポリアミン（ジシクロヘキシルメタンジアミン及びイソホロンジアミン等）、芳香族ポリアミン（フェニレンジアミン、トリレンジアミン及びジフェニルメタンジアミン等）、アルカノールアミン（モノエタノールアミン、ジエタノールアミン及びトリエタノールアミン等）、ジカルボン酸と過剰のポリアミンとの縮合により得られるポリアミドポリアミン、ポリエーテルポリアミン、ヒドラジン（ヒドラジン及びモノアルキルヒドラジン等）、ジヒドラジッド（コハク酸ジヒドラジッド及びテレフタル酸ジヒドラジッド等）、グアニジン（ブチルグアニジン及び1-シアノグアニジン等）及びジシアンジアミド等が挙げられる。

[0031] チオール基含有化合物（b 4）としては、ポリチオール化合物が挙げられる。ポリチオールとしては、2～8価の多価チオールが挙げられる。具体的にはエタンジチオール及び1, 6-ヘキサンジチオール等が挙げられる。

[0032] リン酸基含有化合物（b 5）としてはリン酸、亜リン酸及びホスホン酸等が挙げられる。

[0033] 活性水素基含有化合物（b）に付加重合させるAOとしては炭素数2～4のAO、例えば、EO、PO、1, 3-プロピレンオキサイド、1, 2-ブチレンオキサイド及び1, 4-ブチレンオキサイドが挙げられる。

AOを2種以上使用する場合の付加形式としては、ブロック付加であってもランダム付加であってもよく、これらの併用であってもよい。

必須成分であるポリエーテルポリオール（B 1）の場合は、フォームの通気性の観点から、少なくとも必ずEOを含み、EO及びPOを含むものが好ましい。

ポリエーテルポリオール（B 2）の場合は、POを含むものが好ましい。

[0034] ポリエーテルポリオール（B 1）のAOの付加モル数は、ポリエーテルポリオール（B 1）の粘度の観点から、多価水酸基含有化合物（b）が有する1つの水酸基に対して、15～70モルが好ましい。ポリエーテルポリオール（B 1）のEOの付加モル数は、10～65モルが好ましい。

ポリエーテルポリオール（B 2）のAOの付加モル数は、ポリエーテルポリオール（B 2）の粘度の観点から、多価水酸基含有化合物（b）が有する1つの水酸基に対して、3～90モルが好ましい。

[0035] ポリエーテルポリオール（B）の水酸基価は、反発弾性率の観点から、20～500mg KOH/gが好ましく、更に好ましくは30～300mg KOH/gである。

[0036] ポリエーテルポリオール（B）としては、フォーム硬さの観点から、2官能のポリエーテルポリオール又は3官能のポリエーテルポリオールを含有することが好ましく、フォーム硬さ及びフォームの戻り時間の観点から、2官能のポリエーテルポリオール及び3官能のポリエーテルポリオールを含有することが更に好ましい。

ポリオール組成物（C）中のポリエーテルポリオール（B 1）の含有量は、ポリオール組成物（C）の合計重量を基準として、20～55重量%が好ま

しい。

[0037] 本発明の軟質ポリウレタンフォーム製造用ポリオール組成物（C）は、前記ポリエステルポリオール（A）及び前記ポリエーテルポリオール（B）以外のその他のポリオールを含有してもよい。

その他のポリオールとしては、ポリマーポリオール（P）等が挙げられる。

その他のポリオールは、1種を単独で用いても、複数種を併用してもよい。

[0038] 本発明で用いるポリマーポリオール（P）とは、エチレン性不飽和化合物を構成単量体とする重合体粒子（J）を含むポリマーポリオールである。重合体粒子（J）の体積平均粒子径は、ポリマーポリオール（P）の粘度の観点から、0.1～1.5 μm が好ましく、更に好ましくは0.3～1.1 μm 、特に好ましくは0.4～0.9 μm である。

[0039] 重合体粒子（J）を構成するエチレン性不飽和化合物としては、アクリロニトリル、スチレン及びその他のエチレン性不飽和化合物等が挙げられる。これらの内、フォーム硬さの観点から、スチレン及びアクリロニトリルを必須成分とすることが好ましい。エチレン性不飽和化合物としては、重合体粒子（J）の硬度及び分散性の観点から、スチレン及びアクリロニトリルの合計含有量が、重合体粒子（J）を構成するエチレン性不飽和化合物の重量を基準として、80～100重量%であることが好ましい。

重合体粒子（J）の含有量は、ポリオール組成物（C）全体の重量を基準として、0～10重量%が好ましい。

[0040] ポリマーポリオール（P）は、ポリオール中でラジカル重合開始剤の存在下でエチレン性不飽和化合物を重合させて得られる。ポリマーポリオール（P）のポリオールとしては、例えばポリエステルポリオール（A）、ポリエーテルポリオール（B）等が挙げられる。ポリオール中の重合体粒子（J）の均質・分散性の観点から、ポリエーテルポリオール（B）中でエチレン性不飽和化合物を重合することが好ましい。

[0041] ポリマーポリオール（P）のポリオールがポリエステルポリオール（A）である場合、ポリマーポリオール（P）のポリオールの重量は、ポリオール組

成物（C）中のポリエステルポリオール（A）として扱う。

ポリマーポリオール（P）のポリオールがポリエーテルポリオール（B）である場合、ポリマーポリオール（P）のポリオールの重量は、ポリオール組成物（C）中のポリエーテルポリオール（B）として扱う。

[0042] ポリマーポリオール（P）は、1種を単独で用いても、複数種を併用してもよい。

[0043] 本発明におけるポリオール組成物（C）は、ポリエステルポリオール（A）、ポリエーテルポリオール（B）及びその他のポリオールを混合することにより容易に得られる。

混合する際の混合方法は公知の混合装置（攪拌装置付き容器等）を用いることができる。

ポリオール組成物（C）が重合体粒子を含む場合は、重合体粒子としてはポリマーポリオール（P）に含まれる重合体粒子（J）を用い、ポリマーポリオール（P）として他の原料と混合し、軟質ポリウレタンフォーム製造用ポリオール組成物（C）を製造することが好ましい。

また、保存安定性等の観点から、混合する際には容器内部の酸素濃度を下げておくことが好ましい。

[0044] 本発明におけるポリオール組成物（C）中のエステル基濃度は、ポリオール組成物（C）の重量に基づいて0.4～4.0 mmol/gであり、ポリオール組成物（C）のハンドリングの観点から、0.4～2.0 mmol/gが好ましい。0.4 mmol/g未満であるとポリウレタンフォームの反発弾性が高く、4.0 mmol/gを超えるとポリウレタンフォームの通気性が悪化する。

[0045] なお、ポリオール組成物（C）中のエステル基濃度は、ポリオール組成物（C）の赤外線分光分析（IR）を測定し、エステル基に由来するピークの強度と、エステル基濃度が既知のサンプルを用いて作成したピーク強度とエステル基濃度との検量線とを用いて算出することができる。

[0046] ポリオール組成物（C）中のオキシエチレン基単位の含有量は、通気性及び

反応性の観点から、ポリオール組成物（C）の合計重量に基づいて15～40重量%であり、好ましくは15～30重量%である。15重量%未満であるとポリウレタンフォームの通気性が悪化し、40重量%を超えるとポリウレタンフォームの成形性が悪化する。

ポリオール組成物（C）中のオキシエチレン基単位を有するものとしては、ポリエーテルポリオール（B）以外にも、ポリエステルポリオール（A）及びその他のポリオール等であって、オキシエチレン基単位を有するポリオールも含まれる。

[0047] なお、ポリオール組成物（C）中のオキシエチレン基単位の含有量は、ポリオール組成物（C）中の各ポリオール成分をGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）を用いて分取し、各ポリオールについてプロトン核磁気共鳴分析（ $^1\text{H-NMR}$ ）を測定して以下に記載の式より算出した各ポリオールのオキシエチレン基単位の含有量に、ポリオール組成物（C）中の各ポリオールの重量比による含有比率を掛け算して得られた値の合計値（相加平均値）として算出することができる。

$$\text{各ポリオール中のオキシエチレン基単位の含有量（重量％）} = 44\alpha \times 100 / (44\alpha + 58)$$

ただし、

$$\alpha = \{ (B/A - 1) \times 3 - 58\beta \} / (4 + 44\beta)$$

$$\beta = H / (M - S)$$

A：0.0～2.0ppmのピーク積分比（ $-\text{CH}_3$ ）

B：2.5～6.4ppmのピーク積分比（ $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}-$ ）

M：各ポリオールの分子量

H：各ポリオールのスタート物質の水素原子の数

S：各ポリオールのスタート物質の分子量

ここで「各ポリオールのスタート物質」とは、各ポリオールを構成するAO以外の化合物を指す。例えば、ポリエステルポリオール（A）のスタート物質は、多価水酸基含有化合物（a）及びポリカルボン酸又はその酸無水物で

ある。ポリエーテルポリオール（B）のスタート物質は、活性水素基含有化合物（b）である。

[0048] ポリオール組成物（C）の水酸基価は、好ましくは80～200mg KOH/gであり、更に好ましくは95～138mg KOH/gである。この範囲にあると25℃のポリウレタンフォームの反発弾性が低く、また0℃でもフォームが硬くならずフォーム硬さの温度依存性が低くなる。

[0049] ポリオール組成物（C）の水酸基価は、ポリエステルポリオール（A）、ポリエーテルポリオール（B）、ポリマーポリオール（P）及びその他の水酸基を含む化合物のそれぞれの水酸基価にそれぞれの重量比による含有比率を掛け算して得られた値の合計値（相加平均値）である。なお、ポリマーポリオール（P）の重量には重合体粒子（J）の重量も含める。

具体的には、前記の「JIS K 1557-1 プラスチックーポリウレタン原料ポリオール試験方法―第1部：水酸基価の求め方」に準拠して測定される。

[0050] ポリオール組成物（C）に含まれるポリオールの数平均官能基数は、ポリウレタンフォームの通気性及び耐久性の観点から2.6～4.0が好ましく、更に好ましくは2.7～3.8である。

数平均官能基数は、ポリオール組成物（C）に含まれるポリエステルポリオール（A）、ポリエーテルポリオール（B）及びその他のポリオールのそれぞれの官能基数にそれぞれのモル比による含有比率を掛け算して得られた値の合計値（相加平均値）である。

また、ポリオール組成物（C）の数平均官能基数は、ポリオール組成物（C）中の各ポリオール成分を、GPCを用いて分取し、各ポリオールについて核磁気共鳴分析¹³C-NMRを測定することにより算出することができる。

[0051] 前記のポリオール組成物（C）、有機ポリイソシアネート（D）、発泡剤（E）、触媒（F）及び整泡剤（G）を含む混合物の反応物からなる軟質ポリウレタンフォームもまた、本発明の一つである。

[0052] 有機ポリイソシアネート（D）としては、軟質ポリウレタンフォームに使用

される公知の有機ポリイソシアネートはすべて使用でき、芳香族ポリイソシアネート（D 1）、脂肪族ポリイソシアネート（D 2）、脂環式ポリイソシアネート（D 3）、芳香脂肪族ポリイソシアネート（D 4）、これらの変性物である変性ポリイソシアネート（D 5）（ウレタン基、カルボジイミド基、アロファネート基、ウレア基、ビュレット基、イソシアヌレート基及びオキサゾリドン基含有変性物等）及びこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

[0053] 芳香族ポリイソシアネート（D 1）としては、イソシアネート基中の炭素を除く炭素数（以下のポリイソシアネートにおいて、炭素数と記載した場合にはイソシアネート基中の炭素を除くものとする）が6～16の芳香族ジイソシアネート、炭素数6～20の芳香族トリイソシアネート及びこれらのイソシアネートの粗製物等が挙げられる。具体例としては、1, 3-又は1, 4-フェニレンジイソシアネート、2, 4-又は2, 6-トリレンジイソシアネート（以下、TD Iと略す）、粗製TD I、2, 4'-又は4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（以下、MD Iと略す）、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート（以下、粗製MD Iと略す）、ナフチレン-1, 5-ジイソシアネート及びトリフェニルメタン-4, 4', 4''-トリイソシアネート等が挙げられる。

[0054] 脂肪族ポリイソシアネート（D 2）としては、炭素数6～10の脂肪族ジイソシアネート等が挙げられる。具体例としては、1, 6-ヘキサ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及びリジンジイソシアネート等が挙げられる。

[0055] 脂環式ポリイソシアネート（D 3）としては、炭素数6～16の脂環式ジイソシアネート等が挙げられる。具体例としては、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート及びノルボルナンジイソシアネート等が挙げられる。

[0056] 芳香脂肪族イソシアネート（D 4）としては、炭素数8～12の芳香脂肪族

ジイソシアネート等が挙げられる。具体例としては、キシリレンジイソシアネート及び α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート等が挙げられる。

変性ポリイソシアネート(D5)としてはウレタン基、カルボジイミド基、アロファネート基、ウレア基、ビューレット基、イソシアヌレート基及びオキサゾリドン基の変性が挙げられ、具体例としては、カルボジイミド変性MDI等が挙げられる。

[0057] これらの有機ポリイソシアネート(D)の中で、反応性及び反発弾性の観点から、芳香族ポリイソシアネート(D1)が好ましく、更に好ましくはTDI、粗製TDI、MDI、粗製MDI及びこれらのイソシアネートの変性物であり、特に好ましくはTDI、MDI及び粗製MDIである。

[0058] ポリウレタンフォームは、ポリオール組成物(C)と有機ポリイソシアネート(D)とを反応することで得られ、用いられる有機ポリイソシアネート(D)の量は原料中の活性水素原子に対するイソシアネート基(以下、NCO基と略す)の割合を調整することでポリウレタンフォームの物性が調整される。

軟質ポリウレタンフォームの製造に際してのイソシアネート指数(インデックス) [(NCO基/活性水素原子含有基)の当量比 $\times 100$]は、反発弾性の観点から、70~150が好ましく、更に好ましくは75~130、特に好ましくは80~120である。

[0059] 発泡剤(E)としては、水、液化炭酸ガス及び沸点が $-5\sim 70^{\circ}\text{C}$ の低沸点化合物等が挙げられる。

[0060] 低沸点化合物としては、水素原子含有ハロゲン化炭化水素及び低沸点炭化水素等が挙げられる。水素原子含有ハロゲン化炭化水素及び低沸点炭化水素の具体例としては、塩化メチレン、HCFC(ハイドロクロロフルオロカーボン)(HCFC-123、HCFC-141b及びHCFC-142b等); HFC(ハイドロフルオロカーボン)(HFC-134a、HFC-152a、HFC-356mff、HFC-236ea、HFC-245ca、

HFC-245fa及びHFC-365mfc等)、ブタン、ペンタン及びシクロペンタン等が挙げられる。

これらのうち、成形性の観点から、水、液化炭酸ガス、塩化メチレン、シクロペンタン、HFC-141b、HFC-134a、HFC-356mff、HFC-236ea、HFC-245ca、HFC-245fa、HFC-365mfc、及びこれらの2種以上の混合物を発泡剤(E)として使用するのが好ましい。

[0061] 発泡剤(E)としての水の使用量は、フォーム密度の観点から、ポリウレタンフォーム製造時に使用するポリオール組成物(C)100重量部に対して、1.0～8.0重量部が好ましく、更に好ましくは1.5～4.0重量部である。

低沸点化合物の使用量は、成形性の観点から、ポリオール組成物(C)100重量部に対して、30重量部以下が好ましく、更に好ましくは5～25重量部である。

液化炭酸ガスの使用量は、ポリオール組成物(C)100重量部に対して、30重量部以下が好ましく、更に好ましくは1～25重量部である。

[0062] 触媒(F)としては、ウレタン化反応を促進するすべての触媒を使用できるが、成形性の観点から、3級アミン{トリエチレンジアミン、N-エチルモルフォリン、N,N-ジメチルアミノエタノール、ビスジメチルアミノエチルエーテル及びN-(N', N', -2-ジメチルアミノエチル)モルフォリン等}及びカルボン酸金属塩(酢酸カリウム、オクチル酸カリウム、オクチル酸第一スズ、ジラウリル酸ジブチル第二スズ及びオクチル酸鉛等)が挙げられる。

これらの中でフォーム硬さ及び反発弾性率の観点から、トリエチレンジアミン、オクチル酸第一スズ及びジラウリル酸ジブチル第二スズが好ましい。

[0063] 触媒(F)の使用量は、成形性の観点から、ポリウレタンフォーム製造時に使用するポリオール組成物(C)100重量部に対して、0.01～5.0重量部が好ましく、更に好ましくは0.05～2.0重量部である。触媒(

F) は 1 種を単独で用いても 2 種以上を併用してもよい。

[0064] 整泡剤 (G) としては、ポリウレタンフォームの製造に用いられる公知の整泡剤 (シリコン系整泡剤及び非シリコン系整泡剤等) が使用でき、東レ・ダウコーニング (株) 製の「SZ-1959」、「SF-2904」、「SZ-1142」、「SZ-1720」、「SZ-1675t」、「SF-2936F」、「SZ-3601」、「SRX-294A」、「SH-193」、日本ユニカー (株) 製の「L-540」、「L-3601」、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製の「L-595」「L-598」「L-626」、エボニックデグサジャパン (株) 製「B8715 LF2」等として市場から入手できるものが挙げられる。

[0065] 整泡剤 (G) の使用量は、成形性及び反発弾性の観点から、ポリオール組成物 (C) 100 重量部に対して、0.4~5.0 重量部が好ましく、更に好ましくは 0.4~3.0 重量部である。整泡剤 (G) は、1 種を単独で用いても 2 種以上を併用してもよい。

[0066] 本発明の軟質ポリウレタンフォームは、さらに以下に述べるその他の助剤を用いてウレタン化反応を行ったフォームでもよい。

その他の助剤としては、着色剤 (染料及び顔料)、可塑剤 (フタル酸エステル及びアジピン酸エステル等)、有機充填剤 (合成短繊維、熱可塑性又は熱硬化性樹脂からなる中空微小球等)、難燃剤 (リン酸エステル及びハロゲン化リン酸エステル等)、老化防止剤 (トリアゾール及びベンゾフェノン等) 及び酸化防止剤 (ヒンダードフェノール及びヒンダードアミン等) 等の公知の補助成分が挙げられる。

[0067] これら助剤の添加量としては、ポリオール組成物 (C) 100 重量部に対して、着色剤は、1 重量部以下が好ましい。可塑剤は、10 重量部以下が好ましく、更に好ましくは 5 重量部以下である。有機充填剤は、50 重量部以下が好ましく、更に好ましくは 30 重量部以下である。難燃剤は、30 重量部以下が好ましく、更に好ましくは 2~20 重量部である。老化防止剤は、1 重量部以下が好ましく、更に好ましくは 0.01~0.5 重量部である。酸

化防止剤は、1重量部以下が好ましく、更に好ましくは0.01～0.5重量部である。助剤の合計使用量は、50重量部以下が好ましく、更に好ましくは0.2～30重量部である。

[0068] 本発明の軟質ポリウレタンフォームは公知の方法で製造できる。

一例を示せば、まず、ポリオール組成物（C）、発泡剤（E）、触媒（F）、整泡剤（G）並びに必要によりその他の助剤を所定量混合し、混合物を得る。

次いで、ポリウレタンフォーム発泡機又は攪拌機を使用して、この混合物と有機ポリイソシアネート（D）とを急速混合する。

得られた混合液（発泡原液）を連続発泡して軟質ポリウレタンフォームを得ることができる。

また、密閉型又は開放型のモールド（金属製又は樹脂製）に発泡原液を注入し、ウレタン化反応を行わせ、所定時間硬化後、脱型して軟質ポリウレタンフォームを得ることもできる。

[0069] 本発明の軟質ポリウレタンフォームの25℃での反発弾性率は、ポリウレタンフォームの弾性の観点から5～12%が好ましく、更に好ましくは6～10%である。この範囲であるとフォーム硬さが良好であり、制振性に優れるポリウレタンフォームとすることができる。

本発明におけるポリウレタンフォームの反発弾性率は、JIS K6400に準拠して測定した値である。

[0070] 本発明の軟質ポリウレタンフォームの通気性は、 $20\text{ cc}/\text{cm}^2/\text{s}$ 以上が好ましく、更に好ましくは $30\text{ cc}/\text{cm}^2/\text{s}$ 以上である。

本発明におけるポリウレタンフォームの通気性は、JIS K6400に準拠して測定した値である。

[0071] 本発明の軟質ポリウレタンフォーム製造用ポリオール組成物（C）を用いて得られる軟質ポリウレタンフォームは、家具や寝具用枕、寝具用マットレス、自動車用シートクッション及び衣料用等に使用される。

実施例

[0072] 以下、実施例及び比較例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下、特に定めない限り、％は重量％、部は重量部を示す。

[0073] 製造例 1 <ポリエステルポリオール (A 1-1) の製造>

反応容器でグリセリン 100 重量部 (1 モル) と水酸化カリウム 5 重量部を触媒として用いて反応温度 95℃～130℃にて PO 1817 重量部 (27.7 モル) を付加した後、吸着剤 (合成ケイ酸マグネシウム) 処理、濾過を行い、水酸化カリウムを除去することで、水酸基価が 95 mg KOH/g であるグリセリンの PO 付加物を得た。

次いで、無水フタル酸 965 重量部 (6 モル) を加えてエステル化反応を 1 時間行った。さらに PO 373 重量部を加えて付加反応を行い、ポリエステルトリオール (A 1-1) を得た。水酸基価は 56 mg KOH/g、エステル基濃度は 4.0 mmol/g であった。

[0074] 製造例 2 <ポリエステルポリオール (A 1-2) の製造>

製造例 1 において、グリセリン 100 重量部 (1 モル) に付加する PO を 713 重量部 (11.3 モル) に代える以外は製造例 1 と同様にして、ポリエステルトリオール (A 1-2) を得た。水酸基価は 84 mg KOH/g、エステル基濃度は 6.0 mmol/g であった。

[0075] 製造例 3 <ポリエステルポリオール (A 1-3) の製造>

製造例 1 において、無水フタル酸 965 重量部 (6 モル) を無水マレイン酸 639 重量部 (6 モル) に代える以外は製造例 1 と同様にして、ポリエステルトリオール (A 1-3) を得た。水酸基価は 62 mg KOH/g、エステル基濃度は 4.4 mmol/g であった。

[0076] 製造例 4 <ポリエステルポリオール (A 1-4) の製造>

製造例 1 において、無水フタル酸 965 重量部 (6 モル) を無水トリメリット酸 209 重量部 (1 モル) に、エステル化反応後に付加する PO を 379 重量部に代える以外は製造例 1 と同様にして、ポリエステルポリオール (A 1-4) を得た。水酸基価は 108 mg KOH/g、エステル基濃度は 1.

4 mmol/g であった。

[0077] 製造例 5 <ポリエーテルポリオール (B 1-1) の製造>

反応容器でグリセリン 100 重量部 (1 モル) に対して PO 391 重量部 (6.2 モル) と EO 1143 重量部 (23.9 モル) を、水酸化カリウム 5 重量部を触媒として反応温度 95℃~130℃にて反応付加した後、吸着剤 (合成ケイ酸マグネシウム) 処理、濾過を行い、水酸化カリウムを除去することでポリエーテルポリオール (B 1-1) を得た。水酸基価 112 mg KOH/g であり、オキシエチレン基単位の重量割合が 70 重量%であるグリセリンの PO 6.2 モル・EO 23.9 モルランダム付加物であった。

[0078] 製造例 6 <ポリエーテルポリオール (B 1-2) の製造>

製造例 5 において、PO を 902 重量部 (14.3 モル) に、EO を 2660 重量部 (55.6 モル) に代える以外は製造例 5 と同様にして、ポリエーテルポリオール (B 1-2) を得た。水酸基価 50 mg KOH/g であり、オキシエチレン基単位の重量割合が 73 重量%であるグリセリンの PO 14.3 モル・EO 55.6 モルランダム付加物であった。

[0079] 製造例 7 <ポリエーテルポリオール (B 1-3) の製造>

製造例 5 において、グリセリンをプロピレングリコールに、PO を 298 重量部 (3.9 モル) に、EO を 926 重量部 (16.0 モル) に代える以外は製造例 5 と同様にして、ポリエーテルポリオール (B 1-3) を得た。水酸基価 111 mg KOH/g であり、オキシエチレン基単位の重量割合が 70 重量%であるプロピレングリコールの PO 3.9 モル・EO 16.0 モルランダム付加物であった。

[0080] 製造例 8 <ポリエーテルポリオール (B 2-1) の製造>

製造例 5 において、EO を使用せず、PO を 713 重量部 (11.3 モル) に代える以外は製造例 5 と同様にして、ポリエーテルポリオール (B 2-1) を得た。水酸基価 225 mg KOH/g であるグリセリンの PO 11.3 モル付加物であった。

[0081] 製造例 9 <ポリエーテルポリオール (B 2-2) の製造>

製造例 5 において、EO を使用せず、PO を 3161 重量部（50.1 モル）に代える以外は製造例 5 と同様にして、ポリエーテルポリオール（B2-2）を得た。水酸基価 56 mg KOH/g であるグリセリンの PO 50.1 モル付加物であった。

[0082] 製造例 10 <ポリエーテルポリオール（B2-3）の製造>

製造例 5 において、EO を使用せず、PO を 5287 重量部（83.8 モル）に代える以外は製造例 5 と同様にして、ポリエーテルポリオール（B2-3）を得た。水酸基価 34 mg KOH/g であるグリセリンの PO 83.8 モル付加物であった。

[0083] 製造例 11 <ポリエーテルポリオール（B2-4）の製造>

反応容器でプロピレングリコール 100 重量部（1 モル）に対して PO 452 重量部（5.9 モル）を、水酸化カリウム 5 重量部を触媒として、反応温度 95℃～130℃にて反応付加した後、吸着剤（合成ケイ酸マグネシウム）処理、濾過を行い、水酸化カリウムを除去することでポリエーテルポリオール（B2-4）を得た。水酸基価 270 mg KOH/g であるプロピレングリコールの PO 5.9 モル付加物であった。

[0084] 製造例 12 <ポリエーテルポリオール（B2-5）の製造>

製造例 11 において、PO を 5269 重量部（69.0 モル）に代える以外は製造例 10 と同様にして、ポリエーテルポリオール（B2-5）を得た。水酸基価 27 mg KOH/g であるプロピレングリコールの PO 69.0 モル付加物であった。

[0085] 製造例 13 <ポリマーポリオール（P-1）の製造>

製造例 5 において、PO を 2940 重量部に代え、EO を 220 重量部追加する以外は製造例 5 と同様にして、ポリエーテルポリオール（P'-1）を得た。得られたポリエーテルポリオール（P'-1）の水酸基価が 56 mg KOH/g であり、オキシエチレン基単位の重量割合が 7 重量%であるグリセリンの PO・EO ランダム付加物であった。

このポリエーテルポリオール（P'-1）中でスチレンとアクリロニトリル

(スチレン／アクリロニトリルの重量比＝70／30)を共重合させてポリマーポリオール(P-1)を得た。得られた重合体ポリオール(重合体含量44.0重量%)の重合体粒子の体積平均粒子径は0.5～0.7 μm であった。

[0086] <ポリオール組成物(C)の作製>

表1～2に記載の各成分を混合容器中で均一に混合し、実施例1～15及び比較例1～5のポリオール組成物を作製した。

[0087]

[表1]

軟質ウレタンフォーム		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
ポリオール組成物 (C)	ポリエステルポリオール (A)	11	20	—	11	24	—	—	—	—	—
	(A1-1)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(A1-2)	—	—	11	—	—	60	16	—	—	50
	(A1-3)	—	—	—	—	—	—	—	20	—	—
ポリエーテルポリオール (B)	(A1-4)	—	—	—	—	—	—	—	—	30	—
	(B1-1)	24	24	24	—	24	23	48	28	—	50
	(B1-2)	—	—	—	30	—	—	—	—	24	—
	(B1-3)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ポリマーポリオール (P)	(B2-1)	38	38	35	45	28	17	27	38	34	—
	(B2-2)	3	5	6	—	—	—	9	—	—	—
	(B2-3)	14	13	14	14	—	—	—	14	12	—
	(B2-4)	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—
有機ポリイソシアネート (D) (イソシアネート指数)	(B2-5)	—	—	—	—	14	—	—	—	—	—
	(P-1)	10	—	10	—	—	—	—	—	—	—
	発泡剤 (E)	86	86	86	86	88	88	88	88	88	88
	(F-1)	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
触媒 (F)	(F-2)	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
	(F-3)	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	整泡剤 (G)	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
	(C)中のエステル基濃度 (mmol/g)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
(C)中のオキシエチレン単位の含有量 (重量%)	(C)中の数平均官能基数	0.44	0.80	0.66	0.44	0.96	3.60	0.96	0.88	0.42	3.00
	(C)の水酸基価 (mgKOH/g)	17.8	17.3	17.8	21.6	16.8	16.1	33.6	19.6	17.3	35.0
	反発弾性率 (%)	3.0	3.0	3.0	3.0	2.7	3.0	3.0	3.0	3.2	3.0
	通気性 (cc/cm ² /s)	128	131	132	127	134	114	133	134	125	98
物性値	戻り時間 (s)	7	6	6	8	6	6	9	8	7	6
		121	76	84	110	90	105	114	96	80	77
		2	3	3	2	6	2	2	3	1	2

[表2]

軟質ウレタンフォーム		実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
ポリオール組成物(C)	(A1-1)	30	30	—	—	20	3	—	11	11	11
	(A1-2)	—	—	10	8	—	—	70	—	—	—
	(A1-3)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(A1-4)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ポリエーテルポリオール (B)	(B1-1)	30	25	25	22	—	24	23	5	15	57
	(B1-2)	10	15	—	—	—	—	—	—	—	—
	(B1-3)	—	—	—	—	24	—	—	—	—	—
	(B2-1)	—	7	35	40	38	38	7	44	41	22
	(B2-2)	30	23	—	—	5	11	—	16	9	—
	(B2-3)	—	—	—	—	13	14	—	14	14	—
	(B2-4)	—	—	30	30	—	—	—	—	—	—
	(B2-5)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ポリマーポリオール(P) 有機ポリイソシアネート(D) (イソシアネート指数)	(P-1)	—	—	—	—	—	10	—	10	10	10
		88	88	88	88	86	86	86	86	86	86
	発泡剤(E)	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
		0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
触媒(F)	(F-1)	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	(F-2)	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
	(F-3)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(C)中のエステル基濃度(mmol/g) (C)中のオキシエチレン単位の含有量(重量%) (C)中の数平均官能基数 (C)の水酸基価(mgKOH/g)	整泡剤(G)	1.20	1.20	0.60	0.48	0.80	0.12	4.20	0.44	0.44	0.44
		28.2	28.3	17.5	15.4	16.8	17.8	16.6	4.1	11.3	41.5
		3.0	3.0	2.5	2.5	2.7	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
		72	81	196	202	131	128	101	128	128	123
物性値	反発弾性率(%)	13	12	5	4	6	16	物性可測定	6	6	物性可測定
	通気性(cc/cm ² /s)	54	80	77	49	82	100	物性可測定	3	5	物性可測定
	戻り時間(s)	1	1	7	7	6	3	物性可測定	2	2	物性可測定

[0089] 表1～2に記載した実施例1～15及び比較例1～5に用いる各成分はそれ

ぞれ下記の通りである。

ポリエステルポリオール（A）、ポリエーテルポリオール（B）及びポリマーポリオール（P）：上記の製造例1～13で製造したもの。

[0090] 有機ポリイソシアネート（D）：2，4－トルエンジイソシアネートと2，6－トルエンジイソシアネートの混合物（混合比率：80／20）（TDI）〔製品名：東ソー（株）製「コロネートT－80」（イソシアネート基含有量＝48.3重量％）〕

[0091] 発泡剤（E）：水

[0092] ＜触媒（F）＞

触媒（F－1）：エアプロダクツジャパン（株）製トリエチレンジアミン、「DABCO－33LX」

触媒（F－2）：エアプロダクツジャパン（株）製ビスジメチルアミノエチルエーテル、「DABCO－BL22」

触媒（F－3）：日東化成（株）製オクチル酸第一スズ「ネオスタンU－28」

[0093] 整泡剤（G）：モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製シリコーン整泡剤「Niax Silicone L－598」

[0094] ＜軟質ポリウレタンフォームの作製＞

表1～2に示した配合処方に従って配合した混合物を、下記の発泡条件により発泡して軟質ポリウレタンフォームを作製した。

なお、表1～2の配合処方における有機ポリイソシアネート以外の原料の数値は重量部数を意味し、有機ポリイソシアネートは配合処方に示したイソシアネート指数となる量を用いた。

[0095] ＜発泡条件＞

型サイズ ：250mm×250mm×250mm

材質 ：木材

ミキシング方法 ：ハンドミキシング（必要試薬を所定の容器に必要量仕込んだ後、攪拌羽を容器中に挿入し、回転数5000回転／分で6～20秒間

攪拌させる発泡方法)

ミキシング時間 : 6 ~ 20 秒

攪拌羽回転数 : 5000 回転/分

[0096] 得られた軟質ポリウレタンフォームを温度 25℃、湿度 50% にて 24 時間静置した後、それぞれの軟質ポリウレタンフォームの反発弾性率、通気性、及び戻り時間を下記測定方法に基づいて測定し、結果を表 1 ~ 2 に示した。

[0097] <軟質ポリウレタンフォームの物性値の試験方法>

各項目の測定方法は下記の通りである。

通気性 : JIS K6400 に準拠して測定した (単位は $\text{cc}/\text{cm}^2/\text{s}$)。

反発弾性率 : JIS K6400 に準拠して測定した (単位は%)。

戻り時間 : JIS K6500-1 に準拠して準備した $50 \times 200 \times 200$ (mm) の試験片を、先端が鋭利な試験棒 (長さ 10 cm、直径 25 mm) によって最大圧縮した後に、負荷を取り除いてから元の厚さに復元するまでの時間を測定した (単位は秒)。

[0098] 表 1 ~ 2 から明らかなように、実施例 1 ~ 15 の軟質ポリウレタンフォームはいずれも室温での反発弾性率が低く、通気性も良好であった。

その一方、ポリオール組成物 (C) 中のエステル基濃度が 0.4 mmol/g 未満の比較例 1 のポリウレタンフォームは反発弾性率が不良であり、ポリオール組成物 (C) 中のエステル基濃度が 4.0 mmol/g を超える比較例 2 では発泡後の静置中にフォームが収縮し、ポリウレタンフォームとしての物性測定が行えなかった。

ポリオール組成物 (C) 中のオキシエチレン基単位の含有量が 15 重量% 未満の比較例 3 と比較例 4 のポリウレタンフォームは室温での反発弾性率は良好であったが、通気性が $5 \text{ cc}/\text{cm}^2/\text{s}$ 以下と不良であった。

一方、オキシエチレン基単位の含有量が 40 重量% を超える比較例 5 では一度は発泡による見掛け体積の増加はあったが直ぐに潰れてしまったため、軟質ウレタンフォームが崩壊し、物性値の測定が行えなかった。

産業上の利用可能性

[0099] 本発明の軟質ポリウレタンフォーム製造用ポリオール組成物（C）を用いて得られる軟質ポリウレタンフォームは、室温での反発弾性率が低く、通気性が良好なため、シートクッション、寝具（マットレス及び枕等）及び家具等に適する。

請求の範囲

- [請求項1] ポリエステルポリオール（A）及びポリエーテルポリオール（B）を含有してなり、下記（1）～（4）を満たしてなる軟質ポリウレタンフォーム製造用ポリオール組成物（C）：
- （1）前記ポリオール組成物（C）中のエステル基濃度が、ポリオール組成物（C）の重量に基づいて0.4～4.0 mmol/gである；
- （2）前記ポリオール組成物（C）中のオキシエチレン基単位の含有量が、ポリオール組成物（C）の重量に基づいて15～40重量％である；
- （3）前記ポリエステルポリオール（A）が、多価水酸基含有化合物（a）とポリカルボン酸又はその酸無水物とを含んだ原料を重合してなる1分子あたり2～4個の水酸基を有するポリエステルポリオール（A1）を含有する；
- （4）前記ポリエーテルポリオール（B）が、オキシエチレン基を有するポリエーテルポリオール（B1）を含有する。
- [請求項2] 前記ポリオール組成物（C）の水酸基価が80～200 mg KOH/gである請求項1に記載の軟質ポリウレタンフォーム製造用ポリオール組成物（C）。
- [請求項3] 請求項1又は2に記載の軟質ポリウレタンフォーム製造用ポリオール組成物（C）、有機ポリイソシアネート（D）、発泡剤（E）、触媒（F）及び整泡剤（G）を含む混合物の反応物からなる軟質ポリウレタンフォーム。
- [請求項4] 25℃での反発弾性率が5～12％である請求項3に記載の軟質ポリウレタンフォーム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/006856

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 101/00 (2006.01)n; C08G 18/40 (2006.01)i; C08G 18/48 (2006.01)i
FI: C08G18/40 018; C08G18/48 033; C08G101:00

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)

C08G101/00; C08G18/40; C08G18/48

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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.
X	JP 2018-178099 A (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 15.11.2018 (2018-11-15) claims, examples	1-4
X	JP 2014-5441 A (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 16.01.2014 (2014-01-16) claims, examples	1-4
X	JP 10-218968 A (NIPPON POLYURETHANE INDUSTRY CO., LTD.) 18.08.1998 (1998-08-18) claims, examples	1-4
X	WO 2011/132424 A1 (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 27.10.2011 (2011-10-27) claims, examples	1-4
A	JP 2010-202761 A (MITSUI CHEMICALS POLYURETHANES INC.) 16.09.2010 (2010-09-16)	1-4
A	JP 2012-57060 A (BRIDGESTONE CORPORATION) 22.03.2012 (2012-03-22)	1-4
A	JP 2014-185335 A (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 02.10.2014 (2014-10-02)	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.	☒ See patent family annex.
---	--

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 01 May 2020 (01.05.2020)	Date of mailing of the international search report 19 May 2020 (19.05.2020)
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

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/006856

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2018-178099 A	15 Nov. 2018	(Family: none)	
JP 2014-5441 A	16 Jan. 2014	(Family: none)	
JP 10-218968 A	18 Aug. 1998	(Family: none)	
WO 2011/132424 A1	27 Oct. 2011	US 2013/0030140 A1 claims, examples EP 2562193 A1 CN 102858833 A TW 201206974 A	
JP 2010-202761 A	16 Sep. 2010	(Family: none)	
JP 2012-57060 A	22 Mar. 2012	(Family: none)	
JP 2014-185335 A	02 Oct. 2014	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 101/00(2006.01)n; C08G 18/40(2006.01)i; C08G 18/48(2006.01)i FI: C08G18/40 018; C08G18/48 033; C08G101:00														
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）） C08G101/00; C08G18/40; C08G18/48														
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 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020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 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020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 - 2020年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020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												
X	JP 2018-178099 A（三洋化成工業株式会社）15.11.2018（2018 - 11 - 15） 特許請求の範囲，実施例	1-4												
X	JP 2014-5441 A（三洋化成工業株式会社）16.01.2014（2014 - 01 - 16） 特許請求の範囲，実施例	1-4												
X	JP 10-218968 A（日本ポリウレタン工業株式会社）18.08.1998（1998 - 08 - 18） 特許請求の範囲，実施例	1-4												
X	WO 2011/132424 A1（三洋化成工業株式会社）27.10.2011（2011 - 10 - 27） 請求の範囲，実施例	1-4												
A	JP 2010-202761 A（三井化学ポリウレタン株式会社）16.09.2010（2010 - 09 - 16）	1-4												
A	JP 2012-57060 A（株式会社ブリヂストン）22.03.2012（2012 - 03 - 22）	1-4												
A	JP 2014-185335 A（三洋化成工業株式会社）02.10.2014（2014 - 10 - 02）	1-4												
☐ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 01.05.2020	国際調査報告の発送日 19.05.2020													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 久保 道弘 4J 4514 電話番号 03-3581-1101 内線 3457													

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/006856

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2018-178099	A	15.11.2018	(ファミリーなし)	
JP	2014-5441	A	16.01.2014	(ファミリーなし)	
JP	10-218968	A	18.08.1998	(ファミリーなし)	
WO	2011/132424	A1	27.10.2011	US 2013/0030140	A1
				CLAIMS, EXAMPLES	
				EP 2562193	A1
				CN 102858833	A
				TW 201206974	A
JP	2010-202761	A	16.09.2010	(ファミリーなし)	
JP	2012-57060	A	22.03.2012	(ファミリーなし)	
JP	2014-185335	A	02.10.2014	(ファミリーなし)	