

(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  
2023年3月23日(23.03.2023)



(10) 国際公開番号

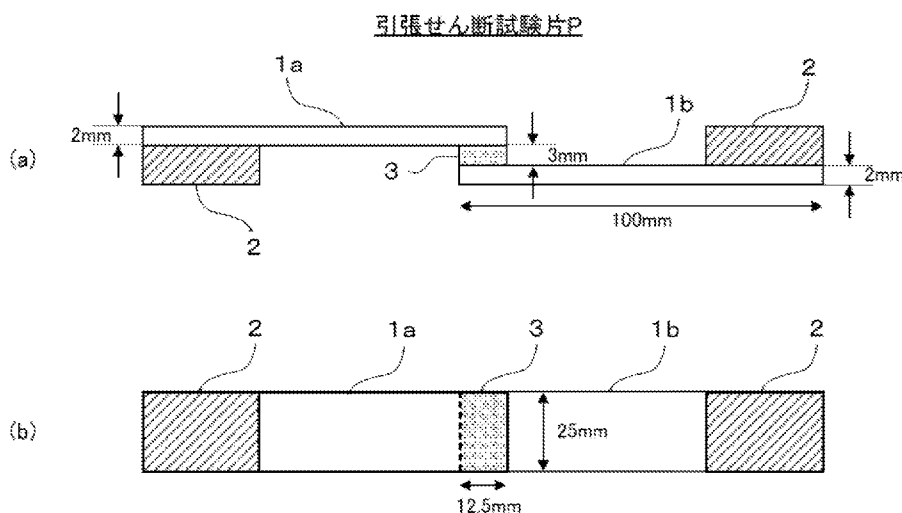
WO 2023/042923 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08G 18/00 (2006.01) C08F 220/18 (2006.01)  
B32B 5/18 (2006.01) C08F 220/26 (2006.01)  
B32B 27/40 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/034979
- (22) 国際出願日: 2022年9月20日(20.09.2022)
- (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 2021-152684 2021年9月17日(17.09.2021) JP
- (71) 出願人: 楠本化成株式会社 (KUSUMOTO CHEMICALS, LTD.) [JP/JP]; 〒1010047 東京
- 都千代田区内神田一丁目11番13号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 大岩 康弘(OIWA, Yasuhiro); 〒3400004 埼玉県草加市弁天四丁目18番6号 楠本化成株式会社研究所内 Saitama (JP). 鬼澤 卓暉(ONIZAWA, Tsunaki); 〒3400004 埼玉県草加市弁天四丁目18番6号 楠本化成株式会社研究所内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 東田 潔(TOHTA, Kiyoshi); 〒1600004 東京都新宿区四谷2-12-5 四谷 I S Y ビル3階 P D I 特許商標事務所 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,

(54) Title: FOAM STABILIZER FOR POLYURETHANE FOAM, POLYURETHANE FOAM, AND POLYURETHANE FOAM LAMINATE, AND METHODS FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: ポリウレタンフォーム用整泡剤、ポリウレタンフォームおよびポリウレタンフォーム積層体、ならびにこれらの製造方法

[図1]



P Tensile-shear test piece

(57) Abstract: [Problem] To provide: a foam stabilizer that is for polyurethane foam, and that has, without using a silicone-based foam stabilizer, a foam stabilizing ability comparable to or better than that of a silicone-based foam stabilizer, and can provide, to a polyurethane foam, a sufficient adhesive strength with respect to even a hardly-adhesive base



WO 2023/042923 A1

CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, 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, 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))

material such as polypropylene resins; a polyurethane foam obtained by using said foam stabilizer; a polyurethane foam laminate obtained by laminating said polyurethane foam on the surface of a base material; and methods for producing same. [Solution] This foam stabilizer is for a polyurethane foam and is to be mixed with a polyisocyanate and a polyol for use in production of a polyurethane foam. The foam stabilizer contains a copolymer including 5-95 mass% of a structural unit derived from a polymerizable unsaturated monomer (A) that includes an ether group and 5-95 mass% of a structural unit derived from a polymerizable unsaturated monomer (B) that includes a hydrophobic group.

(57) 要約 : [課題] シリコーン系整泡剤を使用せずに、シリコーン系整泡剤と同等以上の整泡能を有し、かつ、ポリプロピレン樹脂等の難接着基材に対しても十分な接着力をポリウレタンフォームに付与できるポリウレタンフォーム用整泡剤、この整泡剤を用いて得られたポリウレタンフォーム、およびこのポリウレタンフォームが基材表面に積層されたポリウレタンフォーム積層体、ならびにこれらの製造方法を提供する。 [解決手段] ポリイソシアネートおよびポリオールと混合され、ポリウレタンフォームの製造に使用されるポリウレタンフォーム用整泡剤であって、エーテル基を含有する重合性不飽和モノマー (A) から誘導される構成単位を5~95質量%、および疎水基を有する重合性不飽和モノマー (B) から誘導される構成単位を5~95質量%含む共重合体を含有している。

## 明 細 書

発明の名称：

ポリウレタンフォーム用整泡剤、ポリウレタンフォームおよびポリウレタンフォーム積層体、ならびにこれらの製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、ポリウレタンフォーム用整泡剤、ポリウレタンフォームおよびポリウレタンフォーム積層体、ならびにこれら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、NCO（イソシアネート）基を有するポリイソシアネートとOH（ヒドロキシル）基を有するポリオールとを、触媒、発泡剤、整泡剤等と一緒に混合し、泡化反応と樹脂化反応を同時に行わせることにより得られる、均一なプラスチック発泡体である。ポリウレタンフォームは、軟質ポリウレタンフォーム（以下、「軟質ウレタンフォーム」と記載する。）と硬質ポリウレタンフォーム（以下、「硬質ウレタンフォーム」と記載する。）に大別される。

[0003] ポリウレタンフォームの製造に使用される整泡剤としては、一般に、シリコンオイル等のシリコン系整泡剤が使用される（例えば、特許文献1を参照）。特許文献1には、少なくともオルガノヒドロジェンポリシロキサンとアシル基含有ポリオキシアルキレン化合物とのヒドロシリル化反応により合成されるポリエーテル変性シリコン化合物を含有してなるポリウレタンフォーム用整泡剤が開示されている。

[0004] また、硬質ウレタンフォームには、自己接着性という優れた特徴がある。この自己接着性により、金属、合板、コンクリート等の対象物（基材）の表面において、ポリイソシアネート、ポリオール、触媒、発泡剤、整泡剤等の混合物を直接発泡させて硬質ウレタンフォームを生成させることにより、接着剤を使わなくとも、対象物に強く接着した断熱層を形成することができる。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0005] 特許文献1：特開2007-186557号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂、フッ素樹脂、シリコン樹脂等の基材や、ワックスが表面に塗布された基材等の難接着基材の表面に、硬質ウレタンフォームを自己接着性により接着させようとしても、十分な接着力が得られない。その原因としては、本発明者らが検討したところによれば、ほとんどのポリウレタンフォームに使用されているシリコン系の整泡剤が一因と判明した。

[0007] また、シリコン系整泡剤に含有されている環状シロキサンが気中に拡散することによって、電気電子回路への障害が発生したり、半導体製造ラインへ影響したりすることなどが懸念されている。さらに、環状シロキサンは、欧米では、環境汚染物質として排出量の削減や使用の制限が検討されている。

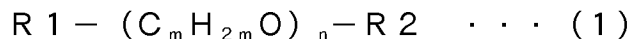
[0008] そこで、本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、シリコン系整泡剤を使用せずに、シリコン系整泡剤と同等以上の整泡能を有し、かつ、ポリプロピレン樹脂等の難接着基材に対しても十分な接着力をポリウレタンフォームに付与できるポリウレタンフォーム用整泡剤、この整泡剤を用いて得られたポリウレタンフォーム、およびこのポリウレタンフォームが基材表面に積層されたポリウレタンフォーム積層体、ならびにこれらの製造方法を提供することを目的とする。

#### 課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、エーテル基を有する特定の重合性不飽和モノマーと、疎水基を有する特定の重合性不飽和モノマーとの共重合体を整泡剤として用いることにより、シリコン

系整泡剤と同等以上の整泡能を有し、かつ、ポリプロピレン樹脂等の難接着基材に対しても十分な接着力をポリウレタンフォームに付与できるポリウレタンフォーム用整泡剤が得られることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成させた。

[0010] すなわち、本発明は、ポリイソシアネートおよびポリオールと混合され、ポリウレタンフォームの製造に使用されるポリウレタンフォーム用整泡剤であって、重合性不飽和モノマー（A）から誘導される構成単位を5～95質量%、および重合性不飽和モノマー（B）から誘導される構成単位を5～95質量%含む共重合体を含む含有しており、前記重合性不飽和モノマー（A）は、下記一般式（1）で表される少なくとも1種のエーテル基含有モノマーであり、前記重合性不飽和モノマー（B）は、前記一般式（1）を満足せず、かつ、疎水基を有する重合性不飽和モノマー群より選ばれる少なくとも1種のモノマーである、ポリウレタンフォーム用整泡剤である。



（前記一般式（1）において、R1は、（メタ）アクリル基であり、R2は、水素原子、（メタ）アクリル基、または炭素数1～22のアルキル基もしくはアリール基であり、mは、2～4の自然数であり、nは、1～100の自然数である。）

[0011] 本発明の他の態様において、前記ポリウレタンフォーム用整泡剤のSP値が、前記ポリオールのSP値よりも1.0～3.1低いことが好ましい。

[0012] 本発明の一態様において、前記共重合体の重量平均分子量が、1000～500000であってもよい。

[0013] 本発明の他の態様において、前記共重合体が、前記重合性不飽和モノマー（A）として、前記一般式（1）におけるR1が（メタ）アクリル基である重合性不飽和モノマーのみを含むことが好ましい。

[0014] 本発明の他の態様において、前記重合性不飽和モノマー（B）の疎水基が、直鎖状、分岐鎖状または環状の炭化水素基であってもよい。

[0015] 本発明の他の態様において、前記重合性不飽和モノマー（B）の疎水基が

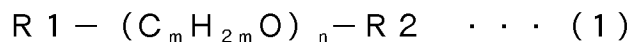
、酸素原子、窒素原子、フッ素原子およびケイ素原子を含まなくてもよい。

[0016] また、本発明は、ポリイソシアネートと、ポリオールと、上述したポリウレタンフォーム用整泡剤とを少なくとも含むウレタン原料混合物Muを発泡および硬化させることにより得られ、前記ウレタン原料混合物Muは、前記整泡剤を0.1質量%~5.0質量%含む、ポリウレタンフォームである。

[0017] 本発明の一態様において、前記整泡剤のSP値が、前記ポリオールのSP値よりも1.0~3.1低いことが好ましい。

[0018] また、本発明は、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂、フッ素樹脂およびシリコン樹脂からなる群より選ばれる基材、または、ワックスが塗布された基材と、上述したポリウレタンフォームとが積層された、ポリウレタンフォーム積層体である。

[0019] また、本発明は、ポリイソシアネートおよびポリオールと混合され、ポリウレタンフォームの製造に使用されるポリウレタンフォーム用整泡剤の製造方法であって、重合性不飽和モノマー(A)を5~95質量%と、重合性不飽和モノマー(B)を5~95質量%とを含有するモノマー混合物Mmを共重合させた共重合体を得る重合工程を含み、前記重合性不飽和モノマー(A)は、下記一般式(1)で表される少なくとも1種のエーテル基含有モノマーであり、前記重合性不飽和モノマー(B)は、前記一般式(1)を満足せず、かつ、疎水基を有する重合性不飽和モノマー群より選ばれる少なくとも1種のモノマーである、ポリウレタンフォーム用整泡剤の製造方法である。



(前記一般式(1)において、R1は、(メタ)アクリル基であり、R2は、水素原子、(メタ)アクリル基または炭素数1~22のアルキル基もしくはアリール基であり、mは、2~4の自然数であり、nは、1~100の自然数である。)

[0020] 本発明の他の態様において、前記整泡剤のSP値が、前記ポリオールのSP値よりも1.0~3.1低いことが好ましい。

[0021] 本発明の一態様において、前記共重合体の重量平均分子量が、1000~

500000であってもよい。

- [0022] 本発明の他の態様において、前記共重合体が、前記重合性不飽和モノマー（A）として、前記一般式（1）におけるR1が（メタ）アクリル基である重合性不飽和モノマーのみを含むことが好ましい。
- [0023] 本発明の他の態様において、前記重合性不飽和モノマー（B）の疎水基が、直鎖状、分岐鎖状または環状の炭化水素基であってもよい。
- [0024] 本発明の他の態様において、前記重合性不飽和モノマー（B）の疎水基が、酸素原子、窒素原子、フッ素原子およびケイ素原子を含まなくてもよい。
- [0025] また、本発明は、ポリオールと、上述したポリウレタンフォーム用整泡剤とを混合し、ポリオール混合物M<sub>0</sub>を得る整泡剤混合工程と、前記ポリオール混合物M<sub>0</sub>と、ポリイソシアネートとを混合しながら発泡および硬化させ、ポリウレタンフォームを得る発泡体生成工程と、を含む、ポリウレタンフォームの製造方法である。
- [0026] また、本発明は、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂、フッ素樹脂およびシリコン樹脂からなる群より選ばれる基材、または、ワックスが塗布された基材と、ポリウレタンフォームとを積層する積層工程を含み、前記積層工程において、前記ポリウレタンフォームは、上述したポリウレタンフォームの製造方法により得られた発泡体である、ポリウレタンフォーム積層体の製造方法である。

### 発明の効果

- [0027] 本発明によれば、エーテル基を有する特定の重合性不飽和モノマーと、疎水基を有する特定の重合性不飽和モノマーとの共重合体を、ポリウレタンフォームを製造する際の整泡剤として用いることにより、シリコン系整泡剤と同等以上の整泡能を有するポリウレタンフォーム用整泡剤を得ること、および、ポリプロピレン樹脂等の難接着基材に対しても十分な接着力をポリウレタンフォームに付与することが可能となる。

### 図面の簡単な説明

- [0028] [図1]実施例における引張せん断試験片の形状を示す模式図である。

## 発明を実施するための形態

[0029] 以下、図面を参照しながら、本発明の好適な実施の形態について詳細に説明する。なお、本発明において、「(メタ)アクリル基」は「アクリル基」および「メタクリル基」から選ばれる少なくとも1種をいい、「(メタ)アクリレート」は「アクリレート」および「メタクリレート」から選ばれる少なくとも1種をいう。

### [0030] [ポリウレタンフォーム用整泡剤]

本発明の好適な実施形態に係るポリウレタンフォーム用整泡剤は、ポリイソシアネート、ポリオールおよびその他の成分（触媒、発泡剤等）と混合され、ポリウレタンフォームの製造に使用される。本発明に係る整泡剤は、重合性不飽和モノマー（A）から誘導される構成単位A、および重合性不飽和モノマー（B）から誘導される構成単位Bを含む共重合体Xを必須成分として含有する。この共重合体Xは、より具体的には、重合性不飽和モノマー（B）に由来する疎水性幹ポリマーと、重合性不飽和モノマー（A）に由来するエーテル基を有する親水性枝ポリマーとを分子骨格とするグラフト共重合体である。このように、本発明に係る整泡剤が共重合体Xを含有することにより、シリコン系整泡剤と同等以上の整泡能を有するポリウレタンフォーム用整泡剤を得ることができるとともに、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂等の難接着基材に対しても十分な接着力をポリウレタンフォームに付与することが可能となる。

[0031] ここで、本明細書における「整泡能」とは、以下に述べる整泡剤の役割を十分に発揮させる性能、具体的には、ポリウレタンフォームの発泡容積を大きく、かつ、ポリウレタンフォームの気泡径を小さくできる性能のことを意味することとする。ポリウレタンフォームの製造における整泡剤の役割は、ポリウレタン原料の各成分（ポリイソシアネート、ポリオール等）の相溶性を高めるとともに、ポリウレタン原料の混合溶液の表面張力を低下させることである。これにより、混合溶液に巻き込まれるガスの分散が容易になるため、発泡体中の気泡を均一化および安定化させ、気泡の粗大化や不均一化を

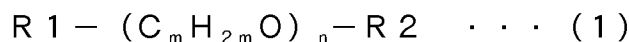


抑制できる。その結果、製造されたポリウレタンフォームの発泡容積（気泡を含む発泡体の容積）や気泡径を制御することが可能となる。これらのポリウレタンフォームの発泡容積や気泡径は、ポリウレタンフォームの物性（例えば、断熱性、耐水性、耐熱性、クッション性、衝撃吸収性、吸音性、重量等）にも大きな影響を及ぼす。

[0032] また、本明細書において「難接着基材」とは、硬質ポリウレタンフォームの自己接着性を利用した接着、あるいは、一般的な接着剤を用いたポリウレタンフォームとの接着が困難な基材のことをいう。難接着基材としては、例えば、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂、フッ素樹脂、シリコーン樹脂等の基材や、ワックスが表面に塗布された基材が挙げられる。さらに、本明細書における「接着力」は、硬質ポリウレタンフォームの自己接着性に基づく接着力、および、一般的な接着剤を用いたポリウレタンフォームとの接着力のいずれをも含む。以下、本発明に係る整泡剤に含まれる必須成分および任意成分について詳細に述べる。

[0033] （重合性不飽和モノマー（A））

重合性不飽和モノマー（A）は、下記一般式（1）で表される少なくとも1種のエーテル基を有する重合性不飽和モノマーである。なお、本発明における「重合性不飽和モノマー」とは、「重合可能な不飽和炭化水素基（炭素炭素間の二重結合または三重結合）を有するモノマー」を意味する。



[0034] 上記一般式（1）において、R1は、（メタ）アクリル基であり、R2は、水素原子、（メタ）アクリル基または炭素数1～22のアルキル基もしくはアリール基であり、mは、2～4の自然数であり、nは、1～100の自然数である。

[0035] 重合性不飽和モノマー（A）としては、例えば、（メタ）アクリレート類、アリルエーテル類、ビニルエーテル類等が挙げられる。

[0036] （メタ）アクリレート類としては、例えば、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリ（エチレン-プロピレン）グリコールモノ（メ

タ) アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリテトラメチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、メトキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシポリ (エチレン-プロピレン) グリコール (メタ) アクリレート、メトキシポリ (エチレン-テトラメチレングリコール (メタ) アクリレート、ブトキシポリ (エチレン-プロピレングリコール) (メタ) アクリレート、オクトキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、ラウロキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、ステアロキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、ベヘニロキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、フェノキシポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、エトキシレートポリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、3-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート等が挙げられる。

[0037] アリルエーテル類としては、例えば、ポリエチレングリコールモノアリルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアリルエーテル、メトキシポリエチレングリコールアリルエーテル、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノアリルエーテル、ブトキシポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノアリルエーテル、ポリエチレングリコールジアリルエーテル、ポリプロピレングリコールジアリルエーテル等が挙げられる。

[0038] ビニルエーテル類としては、例えば、ポリエチレングリコールモノビニルエーテル、ポリプロピレングリコールモノビニルエーテル等が挙げられる。

[0039] 上述したモノマーは、1種を単独で用いてもよく、あるいは2種以上を併用してもよい。

- [0040] これらのモノマーの中でも、重合性不飽和モノマー（A）としては、一般式（1）のR<sub>2</sub>が、（メタ）アクリル基、炭素数1～22のアルキル基または炭素数1～22のアリール基であることが好ましく、炭素数1～22のアルキル基であることがより好ましい。このような重合性不飽和モノマー（A）を用いることにより、ポリウレタンフォームに十分な基材への接着力を付与する効果を高めることができる。
- [0041] 本発明に係る共重合体Xの構成モノマーとしては、一般式（1）のR<sub>1</sub>が（メタ）アクリル基であるエーテル基含有重合性不飽和モノマー（A）を使用することが必須である。ただし、共重合体Xの構成モノマーとして、一般式（1）のR<sub>1</sub>がビニルエーテル基またはアリル基であるエーテル基含有重合性不飽和モノマーを、R<sub>1</sub>が（メタ）アクリル基である重合性不飽和モノマー（A）と併用してもよい。ただし、共重合体Xの構成モノマーとしては、R<sub>1</sub>が（メタ）アクリル基である重合性不飽和モノマー（A）を単独で用いることが好適である。これにより、R<sub>1</sub>が（メタ）アクリル基以外（例えば、ビニルエーテル基、アリル基等）の重合性不飽和モノマー（A）と併用した場合よりも、難接着基材に対する接着力を高めることができる。
- [0042] また、本発明に係る共重合体Xの構成モノマーとしては、一般式（1）のR<sub>2</sub>が水素原子、（メタ）アクリル基または炭素数1～22のアルキル基もしくはアリール基であるエーテル基含有重合性不飽和モノマー（A）を使用することが必須である。ただし、共重合体Xの構成モノマーとして、一般式（1）のR<sub>2</sub>がビニルエーテル基またはアリル基であるエーテル基含有重合性不飽和モノマーを、R<sub>2</sub>が水素原子、（メタ）アクリル基または炭素数1～22のアルキル基もしくはアリール基である重合性不飽和モノマー（A）と併用してもよい。
- [0043] 重合性不飽和モノマー（A）のエーテル鎖におけるアルキル鎖長mは、2以上4以下の自然数である。mが5以上となると、極性基としての効果、すなわち、共重合体Xへの親水性付与効果を期待できなくなる恐れがある。なお、mが5以上の一般式（1）を満足するエーテル基含有重合性不飽和モノ

マーの入手は、一般に困難である。

[0044] 重合性不飽和モノマー（A）のエーテル鎖長  $n$  は、1 以上 100 以下の自然数であり、4 以上 50 以下であることが好ましく、4 以上 23 以下であることがより好ましい。 $n$  が 100 を超えると、ポリウレタンフォームに十分な基材への接着力を付与する効果が得られなくなる恐れがある。なお、 $n$  が 100 超の一般式（1）を満足するエーテル基含有重合性不飽和モノマーの入手は、一般に困難である。

[0045] 重合性不飽和モノマー（A）から誘導される構成単位 A の含有割合は、構成単位 A と構成単位 B の合計質量を 100 質量%としたときに、5 質量%以上 95 質量%以下である。構成単位 A の含有割合が 5 質量%未満であると、難接着基材への接着力が不足する。一方、構成単位 A の含有割合が 95 質量%を超えると、整泡剤による整泡能が悪化する。難接着基材への接着力を高めるためには、構成単位 A の含有割合は、10 質量%以上であることが好ましい。また、整泡能を高めるためには、構成単位 A の含有割合は、90 質量%以下であることが好ましい。

[0046] （重合性不飽和モノマー（B））

重合性不飽和モノマー（B）は、上記一般式（1）を満足せず、かつ、疎水基を有する重合性不飽和モノマー群より選ばれる少なくとも 1 種のモノマーである。すなわち、重合性不飽和モノマー（B）は、重合性不飽和モノマー（A）とは異なり、かつ、疎水基を有する重合性不飽和モノマーである。

[0047] 重合性不飽和モノマー（B）が有する疎水基は、例えば、直鎖状、分岐鎖状または環状の炭化水素基である。また、この疎水基は、酸素原子、窒素原子、フッ素原子およびケイ素原子のいずれの原子をも含まないことが好ましい。重合性不飽和モノマー（B）の疎水基が上記のような官能基であることにより、整泡能と難接着基材に対する接着力を高いレベルで両立させることができる。

[0048] 重合性不飽和モノマー（B）としては、例えば、（メタ）アクリレート類、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、マレイン酸ジアルキルエステル類

、フマル酸ジアルキルエステル類、イタコン酸ジアルキルエステル類、芳香族炭化水素系ビニル化合物、 $\alpha$ -オレフィン化合物等が挙げられる。

[0049] (メタ) アクリレート類としては、例えば、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、ノルマルプロピル (メタ) アクリレート、イソプロピル (メタ) アクリレート、ノルマルブチル (メタ) アクリレート、イソブチル (メタ) アクリレート、ターシャリーブチル (メタ) アクリレート、ヘキシル (メタ) アクリレート、ノルマルオクチル (メタ) アクリレート、イソオクチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、イソノニル (メタ) アクリレート、ノルマルデシル (メタ) アクリレート、イソデシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート、イソステアリル (メタ) アクリレート、オレイル (メタ) アクリレート、ベヘニル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート等が挙げられる。

[0050] ビニルエーテル類としては、例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ノルマルプロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、ノルマルブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、ターシャリーブチルビニルエーテル、ノルマルオクチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテル、ステアリルビニルエーテル、ベヘニルビニルエーテル等が挙げられる。また、ビニルエステル類としては、例えば、酢酸ビニル、ネオノナン酸ビニル、2, 2-ジメチルオクタン酸ビニル、およびネオウンデカン酸ビニル等が挙げられる。

[0051] マレイン酸ジアルキルエステル類としては、例えば、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジイソプロピル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジ2-エチルヘキシル、マレイン酸ジラウリル、マレイン酸ジステアリル等が挙げられる。また、フマル酸ジアルキルエステル類としては、例えば、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジイソプロピル、

フマル酸ジブチル、フマル酸ジ2-エチルヘキシル、フマル酸ジラウリル、フマル酸ジステアリル等が挙げられる。さらに、イタコン酸ジアルキルエステル類としては、例えば、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジブチル、イタコン酸ジ2-エチルヘキシル、イタコン酸ジラウリル、イタコン酸ジステアリル等が挙げられる。

[0052] 芳香族炭化水素系ビニル化合物としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロロスチレン、ビニルトルエン等が挙げられる。また、 $\alpha$ -オレフィン化合物としては、例えば、1-ヘキセン、1-オクテン、1-ドデセン等が挙げられる。

[0053] 上述したモノマーは、1種を単独で用いてもよく、あるいは2種以上を併用してもよい。

[0054] また、整泡能および難接着基材への接着力の付与効果をバランスよく発揮させるため、重合性不飽和モノマー(B)が有する疎水基の炭素数は、2以上22以下であることが好ましく、4以上18以下であることがより好ましい。

[0055] 重合性不飽和モノマー(B)から誘導される構成単位Bの含有割合は、構成単位Aと構成単位Bの合計質量を100質量%としたときに、5質量%以上95質量%以下である。構成単位Bの含有割合が5質量%未満であると、整泡剤による整泡能が悪化する。一方、構成単位Bの含有割合が95質量%を超えると、難接着基材への接着力が不足する。整泡能を高めるためには、構成単位Bの含有割合は、10質量%以上であることが好ましい。また、難接着基材への接着力を高めるためには、構成単位Bの含有割合は、90質量%以下であることが好ましい。

[0056] なお、全体的な傾向として、重合性不飽和モノマー(B)の疎水基の炭素数が多い方、または重合性不飽和モノマー(B)の配合量が多い方が整泡能は高くなるが、接着力は低下する。また、重合性不飽和モノマー(B)の疎水基に分岐があることにより、疎水基が表面に配向しやすくなるため、整泡能が高くなるが、接着力は低下する。

[0057] (共重合性不飽和モノマー (C))

本発明に係る共重合体Xは、上述した共重合性不飽和モノマー (A) および共重合性不飽和モノマー (B) のいずれとも異なる共重合性不飽和モノマー (C) から誘導される構成単位Cをさらに含有していてもよい。

[0058] ここで、重合性不飽和モノマー (A) の配合量が多いほど難接着基材への接着力が良好になるが、整泡能は低下する傾向にある。一方、重合性不飽和モノマー (B) の配合量が多いほど整泡能が良好になるが、難接着基材への接着力は低下する傾向にある。このように、重合性不飽和モノマー (A) と重合性不飽和モノマー (B) とはトレードオフの関係にある。そこで、このトレードオフの解消のために、本発明では、共重合体Xを合成する際のモノマー混合物M<sub>m</sub>に重合性不飽和モノマー (C) をさらに配合してもよい。また、重合性不飽和モノマー (C) を配合することで、界面活性能 (表面張力を低下させる性能) や基材との親和性 (接着性) を向上させることも可能となる。

[0059] 共重合性不飽和モノマー (C) としては、例えば、(メタ) アクリル酸と炭素数2~8の2価アルコールとのモノエステル化物である水酸基含有の(メタ) アクリレート類、グリコール(メタ) アクリレート類、アクリルアミドまたはメタクリルアミド類、親水性ビニル化合物類、カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー類、エーテル基含有重合性不飽和モノマー類、メタクリロイルオキシ基を有する反応性シリコーン、フッ素含有(メタ) アクリレートモノマー類、多官能性不飽和モノマー類等が挙げられる。

[0060] (メタ) アクリル酸と炭素数2~8の2価アルコールとのモノエステル化物である水酸基含有の(メタ) アクリレート類としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ) アクリレート、2-ヒドロキシ-1-メチルエチル(メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ) アクリレート、3-ヒドロキシ-2, 2-ジメチルプロピル(メタ) アクリレート等が挙げられる。また、グリコール(メタ) アクリレート類としては、例えば、メトキシポリエチレングリコール(メ

タ) アクリレート、メトキシプロピレングリコール (メタ) アクリレート、フェノキシエチレングリコール (メタ) アクリレート、フェノキシプロピレングリコール (メタ) アクリレート等が挙げられる。

[0061] アクリルアミドまたはメタクリルアミド類としては、例えば、アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドブチルエーテル、N-メチロールメタクリルアミドブチルエーテル、N-エチルアクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-n-プロピルアクリルアミド、N-n-プロピルメタクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N-イソプロピルメタクリルアミド、N-シクロプロピルアクリルアミド、N-シクロプロピルメタクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、ダイアセトンメタクリルアミド、N-ヒドロキシメチルアクリルアミド、N-ヒドロキシメチルメタクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルメタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N,N-ジエチルメタクリルアミド、N-メチル、N-エチルアクリルアミド、N-メチル、N-エチルメタクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドメチルエーテル、N-メチロールメタクリルアミドメチルエーテル、N-メチロールアクリルアミドエチルエーテル、N-メチロールメタクリルアミドエチルエーテル、N-メチロールアクリルアミドプロピルエーテル、N-メチロールメタクリルアミドプロピルエーテル、アクリロイルモルホリン、メタクリロイルモルホリン等が挙げられる。

[0062] 親水性ビニル化合物類としては、例えば、N-ビニル-2-ピロリドンが挙げられる。また、カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー類としては、例えば、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、 $\beta$ -カルボキシエチルアクリレート等が挙げられる。さらに、エーテル基含有不飽和モノマー類 (一般式 (1) を満足しないモノマー) としては



、例えば、テトラヒドロフルフルル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、（3-エチルオキセタン-3-イル）メチル（メタ）アクリレート、環状トリメチロールプロパンホルマール（メタ）アクリレート、（2-メチル-2-エチル-1,3-ジオキサラン-4-イル）メチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0063] メタクリロイルオキシ基を有する反応性シリコーンの市販品としては、例えば、JNC株式会社製のサイラプレーンFM-0711、FM-0721、FM-0725およびTM-0701T、東亜合成会社製のAK-5およびAK-30、信越シリコーン株式会社製のX22-164A、X22-164BおよびX22-164C等がある。

[0064] フッ素含有（メタ）アクリレートモノマーとしては、例えば、トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、テトラフルオロプロピル（メタ）アクリレート、オクタフルオロペンチル（メタ）アクリレート、トリデカフルオロオクチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0065] 多官能性不飽和モノマー類としては、例えば、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラメチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサメチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0066] これらのモノマーは、1種を単独で用いてもよく、あるいは2種以上を併用してもよい。

[0067] 重合性不飽和モノマー（C）から誘導される構成単位Cの含有割合は、重合性不飽和モノマー（A）および重合性不飽和モノマー（B）の合計質量を100質量部としたときに、50質量部以下であることが好ましい。構成単位Cの含有割合が50質量部を超えると、整泡能、難接着基材に対する接着力およびポリウレタンフォームの安定性等に悪影響を与える可能性がある。

[0068] （共重合体Xの重量平均分子量）

本発明に係る共重合体Xの重量平均分子量 $M_w$ は、1000以上5000

00以下であることが好ましく、5000以上500000以下であることがより好ましく、5000以上100000以下であることがさらに好ましい。重量平均分子量 $M_w$ が上記範囲内であることにより、实用レベル以上の難接着基材への接着力を保持したまま、高い整泡能を発揮できる。整泡能をさらに高めるという観点からは、重量平均分子量が5000以上40000以下であることが好ましい。なお、重量平均分子量 $M_w$ が500000を超えると、高い整泡能は有するものの、分散不良物（未分散凝集物）が発生し、整泡剤の効果が十分に発揮されない場合があるため、重量平均分子量 $M_w$ は500000以下であることが好ましい。

[0069] 本明細書において、重量平均分子量 $M_w$ は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）で測定したクロマトグラムから標準ポリスチレンの分子量を基準にして算出した値である。なお、後述する実施例における重量平均分子量 $M_w$ の測定では、GPCの測定機器として、「HLC8320GPC」（東ソー株式会社製、商品名）を使用し、カラムとして、「TSKgel GMHxL」×2本、「TSKgel G-2500HxL」、「TSKgel G-2000HxL」（いずれも東ソー株式会社製、商品名）の合計4本を用い、移動相をテトラヒドロフランとし、検出器をRIとし、測定温度40℃、流速1cc/分の条件で測定を実施した。

[0070] （整泡剤のSP値）

また、本発明に係る整泡剤の溶解性パラメータ（以下、「SP値」と記載する。）は、ポリウレタンフォームを製造する際の原料となるポリオール（ポリオール）のSP値よりも低く、かつ、その差（SP差）は、1.0以上3.1以下の範囲内であることが好ましい。SP差を1.0以上3.1以下の範囲内とすることにより、ポリウレタンフォームの難接着基材への十分な接着力を保持したまま、整泡剤の整泡能を上記の範囲外の場合よりもさらに高めることができる。一方、SP差が1.0未満（ $>0$ ）であると、整泡剤がポリウレタンフォーム原料の混合溶液中に溶解してしまい、整泡剤の添加効果（整泡能が十分に発揮される効果）が得られなくなる場合がある。また、SP差が3.

1を超えると、整泡剤がポリウレタンフォーム原料の混合溶液中に微分散できなくなり、気泡を安定化させるよりも破泡させてしまう（消泡剂的な働きをしてしまう）傾向がある。整泡剤の添加効果を高めるという観点からは、SP差は1.3以上であることがより好ましく、1.5以上であることがさらに好ましい。また、気泡を安定化させるという観点からは、SP差は2.9以下であることがより好ましく、2.8以下であることがさらに好ましく、2.0以下であることがさらに一層好ましい。

[0071] 本明細書において、ポリオールのSP値は濁点滴定法により測定された値であり、整泡剤のSP値はFedorovの計算法により算出された値である。

[0072] 濁点滴定法によるSP値は、次の方法により測定できる（SUH、CLARK、J. P. S. A-1、5、1671~1681（1967）を参照）。まず、SP値の測定対象となるポリオールまたは整泡剤0.5gを100mlビーカーに秤量し、このビーカー内に、アセトン10mlをホールピペットを用いて加え、マグネティックスターラーにより溶解したものをサンプル溶液として使用する。このサンプル溶液に対して測定温度20℃で、50mlビュレットを用いて貧溶剤を滴下し、濁りが生じた点を滴下量（濁点）とする（濁点滴定）。貧溶剤については、高SP値を有する貧溶剤（以下、「高SP貧溶剤」と略記する。）としてイオン交換水を使用し、低SP値を有する貧溶剤（以下、「低SP貧溶剤」と略記する。）としてn-ヘキサンを使用し、それぞれの貧溶剤を別々に用いた濁点滴定を行う。ポリオールまたは整泡剤のSP値 $\delta$ は、下記計算式（2）によって算出される。

$$\delta = (V_{ml}^{1/2} \delta_{ml} + V_{mh}^{1/2} \delta_{mh}) / (V_{ml}^{1/2} + V_{mh}^{1/2}) \quad (2)$$

[0073] 上記式（2）において、 $V_{ml}$ は、低SP貧溶剤を用いて滴定した場合の濁点における貧溶剤（本明細書ではn-ヘキサン）の分子容（=分子量/密度）[mL/mol]、 $\delta_{ml}$ は、低SP貧溶剤を用いて滴定した場合の貧溶剤（本明細書ではn-ヘキサン）のSP値、 $V_{mh}$ は、高SP貧溶剤を用

いて滴定した場合の濁点における貧溶剤（本明細書ではイオン交換水）の分子容  $[mL/mol]$ 、 $\delta m h$ は、高SP貧溶剤を用いて滴定した場合の貧溶剤（本明細書ではイオン交換水）のSP値をそれぞれ示す。

[0074] 式（2）における $V m l$ 、 $V m h$ 、 $\delta m l$ および $\delta m h$ は、各貧溶剤で滴定した滴定量を用いて、以下の式（2 a）および（2 b）により算出できる。

$$V m = V 1 V 2 / (\phi 1 V 2 + \phi 2 V 1) \quad (2 a)$$

$$\delta m = \phi 1 \delta 1 + \phi 2 \delta 2 \quad (2 b)$$

[0075] 上記式（2 a）、（2 b）において、 $V m$ は、 $V m l$ または $V m h$ 、 $\delta m$ は、 $\delta m l$ または $\delta m h$ 、 $V 1$ は、濁点におけるサンプル溶液の溶剤（本明細書ではアセトン）の分子容  $[mL/mol]$ 、 $V 2$ は、濁点における貧溶剤（本明細書ではイオン交換水または $n$ -ヘキサン）の分子容  $[mL/mol]$ 、 $\phi 1$ は、濁点におけるサンプル溶液の溶剤（本明細書ではアセトン）の体積分率、 $\phi 2$ は、濁点における貧溶剤（本明細書ではイオン交換水または $n$ -ヘキサン）の体積分率をそれぞれ示す。

[0076] なお、後述する実施例においては、上述した濁点滴定法によりポリオールのSP値を測定した。

[0077] また、Fedorsの計算法によるSP値は、R. F. Fedorsにより著された「Polymer Engineering and Science」14（2），147（1974）に記載の計算方法により、算出できる。Fedorsの計算法では、SP値は、対象となる化合物が有する置換基（原子または原子団）の凝集エネルギーおよび分子容に基づき、算出される。

[0078] なお、後述する実施例においては、このFedorsの計算法により合成例および比較合成例の整泡剤のSP値を算出した。

[0079] （整泡剤の用途）

本発明に係る整泡剤の用途は、ポリウレタンフォームの製造の際に、発泡体の発泡容積や気泡径等を制御するために用いられる整泡剤としての用途で

あれば特に制限されるものではないが、硬質ポリウレタンフォーム用の整泡剤として特に好適に使用できる。

[0080] [整泡剤の製造方法]

上述した本発明に係るポリウレタンフォーム用整泡剤の製造方法は、上述した共重合体Xを得る重合工程を含む。重合工程において、共重合体Xは、上述した重合性不飽和モノマー(A)を5～95質量%と、上述した重合性不飽和モノマー(B)を5～95質量%とを含有するモノマー混合物Mmを共重合させることにより合成される。共重合体Xの合成に用いるモノマー混合物Mmには、必要に応じて、上述した重合性不飽和モノマー(C)を所定量配合してもよい。

[0081] (重合法)

本発明に係る共重合体Xを合成する方法は特に制限されるものではなく、溶液重合法、分散重合法、塊状重合法、乳化重合法、懸濁重合法、リビングラジカル重合法等の公知の重合法が用いられる。また、重合開始剤としては、公知のアゾ重合開始剤、過酸化物等を用いることができ、重合反応の種類によって適切な開始剤を使用すればよい。

[0082] (重合性不飽和モノマー(A)の配合量)

重合性不飽和モノマー(A)の配合量は、重合性不飽和モノマー(A)と重合性不飽和モノマー(B)の合計質量を100質量%としたときに、5質量%以上95質量%以下である。重合性不飽和モノマー(A)の配合量が5質量%未満であると、難接着基材への接着力が不足する。一方、重合性不飽和モノマー(A)の配合量が95質量%を超えると、整泡剤による整泡能が悪化する。難接着基材への接着力を高めるためには、重合性不飽和モノマー(A)の配合量は、10質量%以上であることが好ましい。また、整泡能を高めるためには、重合性不飽和モノマー(A)の配合量は、90質量%以下であることが好ましい。

[0083] (重合性不飽和モノマー(B)の配合量)

また、重合性不飽和モノマー(B)の配合量は、重合性不飽和モノマー(

A) と重合性不飽和モノマー (B) の合計質量を 100 質量%としたときに、5 質量%以上 95 質量%以下である。重合性不飽和モノマー (B) の配合量が 5 質量%未満であると、整泡剤による整泡能が悪化する。一方、重合性不飽和モノマー (B) の配合量が 95 質量%を超えると、難接着基材への接着力が不足する。整泡能を高めるためには、重合性不飽和モノマー (B) の配合量は、10 質量%以上であることが好ましい。また、難接着基材への接着力を高めるためには、重合性不飽和モノマー (B) の配合量は、90 質量%以下であることが好ましい。

[0084] (重合性不飽和モノマー (C) の配合量)

さらに、重合性不飽和モノマー (C) の配合量は、重合性不飽和モノマー (A) および重合性不飽和モノマー (B) の合計質量を 100 質量部としたときに、50 質量部以下であることが好ましい。重合性不飽和モノマー (C) の配合量が 50 質量部を超えると、整泡能、難接着基材に対する接着力およびポリウレタンフォームの安定性等に悪影響を与える可能性がある。

[0085] [ポリウレタンフォーム]

本発明に係るポリウレタンフォームは、ポリイソシアネートと、ポリオールと、上述したポリウレタンフォーム用整泡剤とを含むウレタン原料混合物 Mu (ポリウレタンフォーム原料としての混合溶液) を発泡および硬化させることにより得られる発泡体である。本発明に係るポリウレタンフォームとしては、硬質ポリウレタンフォーム、軟質ポリウレタンフォーム、半硬質ポリウレタンフォームのすべてが含まれる。

[0086] これらのうち、硬質ポリウレタンフォームには、他の断熱材料にはない自己接着性という優れた特徴がある。これは、接着剤を使わなくても、金属、合板、コンクリート、樹脂等の対象物表面に上記混合溶液を直接発泡させることにより、対象物に強く接着した層を形成することができるという性質である。この性質を利用して、対象物へスプレーにより混合溶液を塗布し、各種対象物の表面で混合溶液を発泡および硬化させるだけで、複合パネル、ラミネートボード等のような対象物 (基材) 表面にポリウレタンフォームが積

層されたポリウレタンフォーム積層体を製造できる。なお、対象物（基材）の表面に、予めプライマー塗布等をしておけば、ポリウレタンフォームをさらに強力に対象物表面に接着させることが可能である。

[0087] （整泡剤の含有量）

本発明に係る整泡剤の含有量は、上記ウレタン原料混合物M u（ポリウレタンフォーム原料としての混合溶液）中に、0.1質量%以上5.0質量%以下であることが好適である。整泡剤の含有量が0.1質量%未満であると、整泡能が低下する恐れがある。一方、整泡剤の含有量が5.0質量%を超えると、ポリウレタンフォームの機械物性の低下、ならびに、べたつきや汚染の原因となる可能性がある。整泡能を高めるという観点からは、整泡剤の含有量が0.3質量%以上であることがより好ましく、0.7質量%以上であることがさらに好ましく、1.5質量%以上であることがさらに一層好ましい。また、接着力を高めるという観点からは、整泡剤の含有量が2.5質量%以下であることがより好ましく、1.5質量%以下であることがさらに好ましく、0.7質量%以下であることがさらに一層好ましい。

[0088] （整泡剤のSP値）

上述したように、本発明に係る整泡剤のSP値は、ポリウレタンフォームを製造する際の原料となるポリオールのSP値よりも1.0～3.1低い、すなわち、ポリオールのSP値よりも低く、かつ、その差（SP差）は、1.0以上3.1以下の範囲内であることが好ましい。

[0089] （ポリウレタンフォームの用途）

本発明のポリウレタンフォームは、建材、石油およびガス運搬用船舶、ならびに冷蔵庫等の電化製品における保温材、断熱材等として好適に使用できる。特に、鉄筋コンクリート造の建築等では、断熱施工が容易であるため、吹付工法用の発泡体として用いることができる。

[0090] [ポリウレタンフォームの製造方法]

上述した本発明に係るポリウレタンフォームの製造方法は、整泡剤混合工程と、発泡体生成工程と、を含む。

## [0091] (整泡剤混合工程)

整泡剤混合工程では、ポリオールと、上述したポリウレタンフォーム用整泡剤とを混合し、ポリオール混合物M○が得られる。本発明のポリオール混合物M○には、ポリオールおよび整泡剤に加え、発泡剤、触媒、その他の添加剤等が添加されてもよい。ポリオール混合物M○における各原料の混合方法としては公知の方法を用いることができ、例えば、ディスパーを用いた攪拌などにより各原料を混合できる。以下、ポリオール混合物M○中の各成分について詳述する。

## [0092] (ポリオール)

ポリオールは、本発明に係るポリウレタンフォームの製造における硬化剤として配合される。本発明のポリウレタンフォームの製造方法で用いられるポリオールとしては、一般にポリウレタンフォームの製造に使用されるものであれば特に制限されず、例えば、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエーテルエステルポリオール、ポリラクトンポリオール、ポリカーボネートポリオール、芳香族ポリオール、脂環族ポリオール、脂肪族ポリオール、ポリマーポリオール等が挙げられる。これらのうち、本発明のポリオールとしては、ポリエステルポリオールおよびポリエーテルポリオールが好適である。

[0093] ポリエステルポリオールとしては、例えば、多塩基酸と多価アルコールとを脱水縮合して得られる重合体、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\alpha$ -メチル- $\epsilon$ -カプロラクトン、メチルバレロラクトン等のラクトンを開環重合して得られる重合体、ヒドロキシカルボン酸と上記多価アルコール等との縮合物等が挙げられる。上記多塩基酸としては、例えば、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、マロン酸、コハク酸、ナフタレンジカルボン酸等が挙げられる。また、ポリエステルポリオールの合成に使用される多価アルコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、オクタンジオ



ール、ノナンジオール、ビスフェノールA等が挙げられる。さらに、ヒドロキシカルボン酸としては、例えば、ひまし油、ひまし油とエチレングリコールの反応生成物等が挙げられる。

[0094] ポリエーテルポリオールとしては、例えば、多価アルコールのアルキレンオキサイド付加物等が挙げられる。ポリエーテルポリオールの合成に使用される多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、ソルビトール等が挙げられる。また、上記アルキレンオキサイドとしては、例えば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等が挙げられる。

[0095] ポリエーテルエステルポリオールとしては、例えば、上述したポリエーテルポリオールと多塩基酸とを反応させてエステル化したもの、または、1分子内にポリエーテルとポリエステル製の両方のセグメントを有するもの等が挙げられる。

[0096] ポリラクトンポリオールとしては、例えば、ポリプロピオラクトングリコール、ポリカプロラクトングリコール、ポリバレロラクトングリコール等が挙げられる。また、ポリカーボネートポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、オクタンジオール、ノナンジオール等の水酸基含有化合物と、ジエチレンカーボネート、ジプロピレンカーボネート等との脱アルコール反応により得られるポリオール等が挙げられる。

[0097] 芳香族ポリオールとしては、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、フェノールノボラック、クレゾールノボラック等が挙げられる。また、脂環族ポリオールとしては、例えば、シクロヘキサジオール、メチルシクロヘキサジオール、イソホロンジオール、ジシクロヘキシルメタンジオール、ジメチルジシクロヘキシルメタンジオール等が挙げられる。さらに、脂肪族ポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコ

ール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール等が挙げられる。

[0098] これらのポリオールは、1種を単独で用いてもよく、あるいは2種以上を併用してもよい。また、これらのポリオールの水酸基価は、10～600 mg KOH/gであることが好ましく、30～500 mg KOH/gであることがより好ましい。本発明における水酸基価は、JIS-K0070に準じて測定した値である。

[0099] ポリオールの配合量は、ポリウレタンフォーム原料の合計を100質量%としたときに、20～80質量%であることが好ましい。

[0100] (整泡剤)

本発明に係る整泡剤は、上述したように、ポリウレタン原料の各成分（ポリイソシアネート、ポリオール等）の相溶性を高めるとともに、ポリウレタン原料の混合溶液の表面張力を低下させるために配合される。これにより、混合溶液に巻き込まれるガスの分散が容易になるため、発泡体中の気泡を均一化および安定化させ、気泡構造（発泡容積、気泡径等）を調整することができる。この気泡構造が、ポリウレタンフォームの物性に大きな影響を与えることとなる。このような整泡剤として、本発明では、上述したポリウレタンフォーム用整泡剤が用いられる。

[0101] 本発明に係る整泡剤の配合量は、上記ウレタン原料混合物Mu（ポリウレタンフォーム原料としての混合溶液）中に、0.1質量%以上5.0質量%以下であることが好適である。整泡剤の配合量が0.1質量%未満であると、整泡能が低下する恐れがある。一方、整泡剤の配合量が5.0質量%を超えると、ポリウレタンフォームの機械物性の低下、ならびに、べたつきや汚染の原因となる可能性がある。整泡能を高めるという観点からは、整泡剤の配合量が0.3質量%以上であることがより好ましく、0.7質量%以上であることがさらに好ましく、1.5質量%以上であることがさらに一層好ましい。また、接着力を高めるという観点からは、整泡剤の配合量が2.5質量%以下であることがより好ましく、1.5質量%以下であることがさらに

好ましく、0.7質量%以下であることがさらに一層好ましい。

[0102] (発泡剤)

発泡剤は、ポリイソシアネート（第1液）とそれ以外との成分（第2液）とを混合して発泡体（ポリウレタンフォーム）を形成する際の発泡作用を良好にする。具体的には、ウレタン樹脂の発泡を促進するために配合される。

[0103] 発泡剤としては、例えば、水、炭化水素、塩素化脂肪族炭化水素、フッ素化合物、ハイドロクロロフルオロカーボン、ハイドロフルオロカーボン、ハイドロフルオロオレフィン、エーテル類、もしくは、これらの混合物等の有機系物理発泡剤、または、窒素ガス、酸素ガス、アルゴンガス、二酸化炭素ガス等の無機系物理発泡剤等が挙げられる。これらの発泡剤は、1種を単独で用いてもよく、あるいは、2種以上を併用してもよい。

[0104] ここで、上記炭化水素としては、例えば、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン等が挙げられる。塩素化脂肪族炭化水素としては、例えば、ジクロロエタン、プロピルクロリド、イソプロピルクロリド、ブチルクロリド、イソブチルクロリド、ペンチルクロリド、イソペンチルクロリド等が挙げられる。フッ素化合物としては、例えば、 $\text{CHF}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{F}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{F}$ 等が挙げられる。ハイドロクロロフルオロカーボンとしては、例えば、トリクロルモノフルオロメタン、トリクロルトリフルオロエタン、ジクロロモノフルオロエタン、（例えば、 $\text{HCFC 141b}$ （1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタン）、 $\text{HCFC 22}$ （クロロジフルオロメタン）、 $\text{HCFC 142b}$ （1-クロロ-1, 1-ジフルオロエタン））等が挙げられる。ハイドロフルオロカーボンとしては、例えば、 $\text{HFC-245fa}$ （1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン）、 $\text{HFC-365mfc}$ （1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン）等が挙げられる。ハイドロフルオロオレフィンとしては、例えば、 $\text{HFO-1233zd}$ （(E)-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン）等が挙げられる。エーテル類としては、例えば、ジイソプロピルエーテル等が挙げられる。

[0105] 発泡剤の配合量は、ポリオール100質量部に対して、0.1～50質量部であることが好ましい。

[0106] (触媒)

本発明に係るポリウレタンフォームの製造方法で用いられる触媒としては、主に、三量化触媒が挙げられる。また、触媒として、泡化触媒や樹脂化触媒を使用してもよい。

[0107] <三量化触媒>

三量化触媒は、後述するポリイソシアネートに含まれるイソシアネート基を反応させて三量化させ、イソシアヌレート環の生成を促進するために配合される。三量化触媒としては、公知のものを使用でき、例えば、トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、2,4-ビス(ジメチルアミノメチル)フェノール、2,4,6-トリス(ジアルキルアミノアルキル)ヘキサヒドロ-S-トリアジン等の窒素含有芳香族化合物、酢酸カリウム、2-エチルヘキサン酸カリウム、オクチル酸カリウム等のカルボン酸アルカリ金属塩、トリメチルアンモニウム塩、トリエチルアンモニウム塩、トリフェニルアンモニウム塩等の3級アンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム、テトラフェニルアンモニウム塩等の4級アンモニウム塩等が挙げられる。

[0108] 三量化触媒の配合量は、ポリウレタンフォーム原料の合計を100質量%としたときに、0.5～20質量%であることが好ましい。

[0109] <泡化触媒>

泡化触媒は、ポリイソシアネートと水との反応を促進する。具体的には、ポリイソシアネートと水との反応により生成する炭酸ガスによりポリウレタンフォーム原料の混合溶液の泡化を促進するために配合される。泡化触媒としては、公知のものを使用でき、例えば、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、N,N-ジメチルアルキルアミン、テトラメチルエチレンジアミン等の鎖状第3級アミン、3級アミン樹脂組成物がカルボン酸で中和された酸ブロック型の触媒等が挙げられる。

[0110] 泡化触媒の配合量は、ポリウレタンフォーム原料の合計を100質量%としたときに、0.1～10質量%であることが好ましい。

[0111] <樹脂化触媒>

樹脂化触媒（金属触媒）は、ポリイソシアネートとポリオールとの反応を促進するために配合される。樹脂化触媒としては、公知のものを使用でき、例えば、鉛、錫、ビスマス、銅、亜鉛、コバルト、ニッケル等からなる金属塩が挙げられる。これらのうち、鉛、錫、ビスマス、銅、亜鉛、コバルト、ニッケル等からなる有機酸金属塩が、樹脂化触媒として好適である。

[0112] 樹脂化触媒の配合量は、ポリウレタンフォーム原料の合計を100質量%としたときに、0.1～10質量%であることが好ましい。

[0113] （その他の添加剤）

本発明のポリオール混合物M<sub>0</sub>には、本発明の効果を阻害しない範囲で、難燃剤、分散剤、架橋剤、鎖延長剤、充填剤、染料、顔料、酸化防止剤、紫外線吸収剤、抗菌剤等の公知の添加剤が配合されてもよい。

[0114] 難燃剤は、本発明に係るポリウレタンフォームに難燃性を付与するために配合される。ただし、本発明においては、難燃剤として赤リンは含まない。本発明のポリウレタンフォーム原料として赤リンを使用すると、難接着基材に対する十分な接着力が得られない。本発明者らは、その理由を以下のように考えている。赤リンは、水と反応してリン酸を生成する。生成されたリン酸はポリウレタン樹脂を浸食しながら樹脂表面まで穴を開ける場合がある。この場合、ポリウレタンフォームの機械的強度が低下する。その結果、ポリウレタンフォームの基材に対する接着力の低下を引き起こす可能性がある。したがって、本発明では難接着基材に対する十分な接着力を得るため、難燃剤として赤リンを含まない。

[0115] 分散剤は、ポリウレタンフォーム原料の混合溶液中での難燃剤等の添加剤の分散性を良好にするために配合される。また、架橋剤は、ポリウレタンフォームの硬さを調整するために配合される。

[0116] （発泡体生成工程）

発泡体生成工程では、整泡剤混合工程で得られたポリオール混合物M〇と、ポリイソシアネートとを混合しながら発泡および硬化させることで、ポリウレタンフォームが得られる。発泡体生成工程におけるポリオール混合物M〇とポリイソシアネートとの混合方法および発泡方法としては公知の方法を用いることができ、例えば、手攪拌などによりポリオール混合物M〇とポリイソシアネートとを攪拌しながら混合することで、発泡および樹脂の硬化反応が進行する。以下、本発明で使用可能なポリイソシアネートについて詳述する。

[0117] (ポリイソシアネート)

ポリイソシアネートは、本発明に係るポリウレタンフォームの製造における主剤として配合される。本発明のポリウレタンフォームの製造方法で用いられるポリイソシアネートとしては、一般にポリウレタンフォームの製造に使用されるものであれば特に制限されず、例えば、芳香族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート等が挙げられる。

[0118] ここで、上記芳香族ポリイソシアネートとしては、例えば、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ジメチルジフェニルメタンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、ナフタレ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等が挙げられる。

[0119] また、上記脂環族ポリイソシアネートとしては、例えば、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、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ジメチルジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等が挙げられる。

[0120] さらに、上記脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、メチレンジイソシアネート、エチレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等が挙げられる。

[0121] これらのポリイソシアネートは、1種を単独で用いてもよく、あるいは2種以上を併用してもよい。

[0122] ここで、本発明で用いられるポリウレタンフォームのイソシアネートインデックスは、100～600であることが好ましい。なお、イソシアネートインデックスは、ポリオールとポリイソシアネートの配合割合を示す指標として用いられ、ポリイソシアネートにおけるイソシアネート基(NCO)のモル数をポリウレタンフォームの原料中におけるすべての活性水素基の合計モル数で除した値に100を乗じた値であり、 $[(\text{ポリウレタンフォーム原料中のNCO当量} / \text{ポリウレタンフォーム原料中の活性水素の当量}) \times 100]$ で計算される。

[0123] ポリイソシアネートの配合量は、ポリウレタンフォーム原料の合計を100質量%としたときに、20～80質量%であることが好ましい。

[0124] [ポリウレタンフォーム積層体]

本発明に係るポリウレタンフォーム積層体は、基材の表面に、上述したポリウレタンフォームが積層された積層体である。本発明のポリウレタンフォームが積層される基材は、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂、フッ素樹脂およびシリコン樹脂からなる群より選ばれる基材、または、ワックスが塗布された基材等の難接着基材である。「難接着基材」とは、上述したように、硬質ポリウレタンフォームの自己接着性を利用した接着、あるいは、一般的な接着剤を用いたポリウレタンフォームとの接着が困難な基材のことをいう。また、本発明における「ワックス」としては、特に制限されず、例えば、ろう、パラフィンろう、マイクロワックスを主成分としたつや出し剤等の公知のワックスを使用できる。

[0125] ここで、一般に、ポリウレタンフォームを製造する際の整泡剤としては、シリコン系の整泡剤が使用されている。本発明者らが検討したところによれば、上記の難接着基材に対してポリウレタンフォームの十分な接着力が得られないのは、シリコン系整泡剤の使用に起因するものと考えられる。この理由を、以下のように本発明者らは推測している。界面で接している物体

1と物体2とを引き離す仕事のことを示す接着仕事という概念がある。物体1と物体2の表面自由エネルギーをそれぞれ $\gamma_1$ と $\gamma_2$ とし、物体1と物体2との界面における界面自由エネルギーを $\gamma_{12}$ とすると、接着仕事 $W_a$ は、以下の式で表され、この式はデュプレ式と呼ばれている。

$$W_a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}$$

[0126] このデュプレ式から、各物体の表面自由エネルギー $\gamma_1$ 、 $\gamma_2$ が高いほど接着仕事 $W_a$ が大きくなり、物体1と物体2とは剥離し難くなる（接着力が高くなる）。シリコン系整泡剤は、ポリウレタンフォームの表面自由エネルギーを低下させるため、接着仕事 $W_a$ が小さくなる。その結果、難接着基材に対する十分な接着力が得られない。

[0127] そこで、本発明においては、整泡剤として、シリコン系整泡剤を使用せずに、上述したようなエーテル基含有重合性不飽和モノマー（A）と、疎水基を有する重合性不飽和モノマー（B）を含むモノマー混合物 $M_m$ を共重合させて得られる共重合体 $X$ を整泡剤として使用している。これにより、シリコン系整泡剤と同等以上の整泡能を有するポリウレタンフォーム用整泡剤を得ること、および、上記のような難接着基材に対しても十分な接着力をポリウレタンフォームに付与することが可能となる。この理由を、以下のように本発明者らは推測している。すなわち、本発明に係る整泡剤は、シリコン系整泡剤ほどポリウレタンフォームの表面自由エネルギーを低下させることなく整泡能を発揮することができる。そのため、本発明に係る整泡剤を使用して得られたポリウレタンフォームは、シリコン系整泡剤を使用した場合よりも接着仕事 $W_a$ が大きくなるため、難接着基材に対しても十分な接着力をポリウレタンフォームに付与できる。

[0128] [ポリウレタンフォーム積層体の製造方法]

本発明に係るポリウレタンフォーム積層体の製造方法は、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂、フッ素樹脂およびシリコン樹脂からなる群より選ばれる基材、または、ワックスが塗布された基材（難接着基材）と、上述した製造方法により得られた発泡体であるポリウレタンフォームとを積層す



る積層工程を含む。本発明におけるポリウレタンフォーム積層体の製造方法には、基材にポリウレタンフォーム原料の混合溶液を塗布し、基材の表面で直接発泡および硬化させることにより、基材の表面にポリウレタンフォームの層を積層する場合だけでなく、ポリウレタンフォームを予め作製した後に、作製されたポリウレタンフォームを、接着剤等を用いて基材と接着させる場合も含まれる。前者の場合は、主に硬質ポリウレタンフォームの自己接着性を利用して、ポリウレタンフォームを基材と接着させる。

[0129] 硬質ポリウレタンフォームの自己接着性を利用してポリウレタンフォームを基材と接着させる場合には、対象物となる基材へスプレー等によりポリウレタンフォーム原料の混合溶液を塗布し、基材の表面で混合溶液を発泡および硬化させるだけで、複合パネル、ラミネートボード等のような対象物表面にポリウレタンフォームが積層されたポリウレタンフォーム積層体を製造できる。この際、予めポリオール混合物M<sub>0</sub>とポリイソシアネートとを、ポリウレタンフォーム原料の塗布（発泡体の施工）の直前に、スプレーなどの吹付装置内で混合して用いることができる。

[0130] なお、対象物（基材）の表面に、予めプライマー塗布等を施しておけば、ポリウレタンフォームをさらに強力に対象物表面に接着させることが可能となる。

[0131] 以上、本発明の好適な実施の形態について説明したが、本発明は上述した形態に限定されない。すなわち、特許請求の範囲に記載された発明の範囲内で当業者が想到し得る他の形態または各種の変更例についても本発明の技術的範囲に属するものと理解される。

## 実施例

[0132] 以下、本発明について、実施例を挙げて具体的に説明する。なお、本発明はこれらの実施例に何ら制約されるものではない。また、実施例中の「%」および「部」は特に断らない限り、「質量%」および「質量部」を示す。

[0133] [整泡剤の合成]

まず、以下のようにして、合成例1～60ならびに整泡剤比較例1および

2の整泡剤を合成した。また、整泡剤比較例3および4として、市販のシリコン系整泡剤を準備した。以下、整泡剤の合成方法および市販品の詳細を述べる。

[0134] (合成例1)

攪拌装置、還流冷却器、滴下ポンプおよび容器、ならびに、温度計および窒素ガス導入管を備えた1000mlの反応容器に、溶剤(a-1)としてプロピレングリコールモノメチルエーテル200.0部を仕込んだ。その後、窒素ガス気流下で攪拌しながら内温を100℃まで昇温した。上記滴下容器に滴下溶液(b-1)としてエチルアクリレート237.5部、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート(商品名 NKエステルM-40G:新中村化学株式会社製)12.5部、プロピレングリコールモノメチルエーテル100.0部およびターシャリーアミルパーオキシ-2-エチルヘキサノイト50%溶液40.0部からなる混合物を仕込んだ。次に、反応容器の内温を100℃に維持しながら、上記滴下溶液(b-1)を90分間かけて均一に滴下した。滴下終了後、100℃で60分間反応温度を維持した後、ターシャリーアミルパーオキシ-2-エチルヘキサノイト50%溶液3.0部を加え、120分間にわたり100℃を維持し、反応を行った。反応終了後、エバポレーターにて脱溶剤を行い、合成例1の整泡剤としての共重合体を得た。合成した共重合体の重量平均分子量は2700であり、SP値は10.2であった。

[0135] (合成例2)

合成例1の滴下溶液(b-1)の代わりに滴下溶液(b-2)としてエチルアクリレート175.0部、ジブチルフマレート62.5部、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート(商品名 NKエステルM-40G:新中村化学株式会社製)12.5部、プロピレングリコールモノメチルエーテル100.0部およびターシャリーアミルパーオキシ-2-エチルヘキサノイト50%溶液45.0部を用い、滴下時の反応温度を125℃に設定した以外は、合成例1と同様の手法により、合成例2の整泡剤としての

共重合体を得た。合成した共重合体の重量平均分子量は1900であり、SP値は10.1であった。

[0136] (合成例3)

合成例1の滴下溶液(b-1)の代わりに滴下溶液(b-3)としてエチルアクリレート212.5部、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート(商品名 NKエステルM-40G:新中村化学株式会社製)37.5部、プロピレングリコールモノメチルエーテル50.0部およびターシャリーアミルパーオキシ-2-エチルヘキサノイト50%溶液10.0部を用いた以外は、合成例1と同様の手法により合成例3の整泡剤としての共重合体を得た。合成した共重合体の重量平均分子量は13500であり、SP値は10.1であった。

[0137] (合成例4)

合成例1の溶剤(a-1)の代わりに溶剤(a-2)としてブチルアセテート200部を用いて、滴下溶液(b-1)の代わりに滴下溶液(b-4)としてイソステアリルアクリレート12.5部、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート(商品名 NKエステルM-40G:新中村化学株式会社製)237.5部、ブチルアセテート50.0部およびターシャリーアミルパーオキシ-2-エチルヘキサノイト50%溶液2.0部を用いた以外は、合成例1と同様の手法により、合成例4の整泡剤としての共重合体を得た。合成した共重合体の重量平均分子量は246100であり、SP値は9.5であった。

[0138] (合成例5)

合成例1の溶剤(a-1)の代わりに溶剤(a-2)としてブチルアセテート150部を用いて、滴下溶液(b-1)の代わりに滴下溶液(b-5)として2-エチルヘキシルアクリレート60.0部、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート(商品名 NKエステルM-40G:新中村化学株式会社製)120.0部、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート(商品名 NKエステルM-450G:新中村化学株式会社製)20.0

部、ブチルアセテート100.0部およびターシャリーアミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエイト50%溶液 4.0部を用い、滴下時の反応温度を120℃に設定した以外は、合成例1と同様の手法により、合成例5の整泡剤としての共重合体を得た。合成した共重合体の重量平均分子量は14300であり、SP値は9.4であった。

[0139] (合成例6)

合成例1の溶剤(a-1)の代わりに溶剤(a-2)としてブチルアセテート120部を用いて、滴下溶液(b-1)の代わりに滴下溶液(b-6)として2,2-ジメチルオクタン酸ビニル(商品名 ベオバ10:HEXON製)87.5部、メトキシポリエチレングリコールアクリレート(商品名 ブレンマーAME-400:株式会社日油製)162.5部、ブチルアセテート50.0部およびターシャリーアミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエイト50%溶液 5.0部を用い、滴下時の反応温度を130℃に設定した以外は、合成例1と同様の手法により、合成例6の整泡剤としての共重合体を得た。合成した共重合体の重量平均分子量は12000であり、SP値は9.4であった。

[0140] (合成例7)

合成例1の溶剤(a-1)の代わりに溶剤(a-2)としてブチルアセテート120部を用いて、滴下溶液(b-1)の代わりに滴下溶液(b-7)としてブチルアクリレート25.0部、シリコーン変性メタクリレート(商品名 サイラプレーンTM-0701T:株式会社 JNC製)25.0部、メトキシポリエチレングリコールアクリレート(商品名 ブレンマーAME-400:株式会社日油製)200.0部、ブチルアセテート50.0部およびターシャリーアミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエイト50%溶液 6.5部を用い、滴下時の反応温度を130℃に設定した以外は、合成例1と同様の手法により、合成例7の整泡剤としての共重合体を得た。合成した共重合体の重量平均分子量は11000であり、SP値は9.4であった。

## [0141] (合成例8)

合成例1の溶剤(a-1)の代わりに溶剤(a-2)としてブチルアセテート120部を用いて、滴下溶液(b-1)の代わりに滴下溶液(b-8)として2-エチルヘキシルアクリレート75.0部、スチレン25.0部、メトキシポリエチレングリコールアクリレート(商品名 ブレンマーAME-400:株式会社日油製)150.0部、ブチルアセテート50.0部およびターシャリー-アミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエイト50%溶液5.0部を用い、滴下時の反応温度を130℃に設定した以外は、合成例1と同様の手法により、合成例8の整泡剤としての共重合体を得た。合成した共重合体の重量平均分子量は11100であり、SP値は9.6であった。

## [0142] (合成例9)

合成例1の溶剤(a-1)の代わりに溶剤(a-2)としてブチルアセテート120部を用いて、滴下溶液(b-1)の代わりに滴下溶液(b-9)として2-エチルヘキシルアクリレート75.0部、アクリル酸12.5部、メトキシポリエチレングリコールアクリレート(商品名 ブレンマーAME-400:株式会社日油製)162.5部、ブチルアセテート50.0部およびターシャリー-アミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエイト50%溶液5.0部を用い、滴下時の反応温度を130℃に設定した以外は、合成例1と同様の手法により、合成例9の整泡剤としての共重合体を得た。合成した共重合体の重量平均分子量は11200であり、SP値は9.6であった。

## [0143] (合成例10)

合成例1の溶剤(a-1)の代わりに溶剤(a-2)としてブチルアセテート120部を用いて、滴下溶液(b-1)の代わりに滴下溶液(b-10)としてイソブチルアクリレート100.0部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート12.5部、メトキシポリエチレングリコールアクリレート(商品名 ブレンマーAME-400:株式会社日油製)137.5部、ブチル

アセテート50.0部およびターシャリーーアミルパーオキシー2-エチルヘキサノイト50%溶液 5.0部を用い、滴下時の反応温度を130℃に設定した以外は、合成例1と同様の手法により、合成例10の整泡剤としての共重合体を得た。合成した共重合体の重量平均分子量は16000であり、SP値は9.6であった。

[0144] (合成例11)

合成例1の溶剤(a-1)の代わりに溶剤(a-2)としてブチルアセテート250部を用いて、滴下溶液(b-1)の代わりに滴下溶液(b-11)として2-エチルヘキシルアクリレート60.0部、ポリエチレングリコールジアクリレート(商品名 ミラマーM280:MIWON製)70.0部、メトキシポリエチレングリコールアクリレート(商品名 ブレンマーAME-400:株式会社日油製)70.0部、ブチルアセテート83.3部およびターシャリーーアミルパーオキシー2-エチルヘキサノイト50%溶液 10.0部を用い、滴下時の反応温度を130℃に設定した以外は、合成例1と同様の手法により、合成例11の整泡剤としての共重合体を得た。合成した共重合体の重量平均分子量は21500であり、SP値は9.7であった。

[0145] (合成例12)

合成例1の滴下溶液(b-1)の代わりに滴下溶液(b-12)としてエチルアクリレート30.0部、ステアロキシポリエチレングリコールメタクリレート(商品名 ブレンマーPSE-1300:株式会社日油製)70.0部、プロピレングリコールモノメチルエーテル200.0部およびターシャリーーアミルパーオキシー2-エチルヘキサノイト50%溶液 6.0部を用いた以外は、合成例1と同様の手法により、合成例12の整泡剤としての共重合体を得た。合成した共重合体の重量平均分子量は15500であり、SP値は9.4であった。

[0146] (合成例13)

合成例1の溶剤(a-1)の代わりに溶剤(a-2)としてブチルアセテ

ート120部を用いて、滴下溶液（b-1）の代わりに滴下溶液（b-13）として2-エチルヘキシルアクリレート50.0部、イソブチルビニルエーテル25.0部、メトキシポリエチレングリコールアクリレート（商品名 ブレンマーAME-400：株式会社日油製）175.0部、ブチルアセテート50.0部およびターシャリーアミルパーオキシ-2-エチルヘキサノイト50%溶液 2.0部を用いた以外は、合成例1と同様の手法により、合成例13の整泡剤としての共重合体を得た。合成した共重合体の重量平均分子量は9600であり、SP値は9.4であった。

[0147]（合成例14）

合成例1の溶剤（a-1）の代わりに溶剤（a-2）としてブチルアセテート120部を用いて、滴下溶液（b-1）の代わりに滴下溶液（b-14）としてブチルアクリレート222.84部、メトキシポリエチレングリコールアクリレート（商品名 NKエステルAM-230G：新中村化学株式会社製）148.56部、ブチルアセテート100.0部およびターシャリーアミルパーオキシ-2-エチルヘキサノイト50%溶液 5.6部を用い、滴下時の反応温度を110℃に設定した以外は、合成例1と同様の手法により、合成例14の整泡剤としての共重合体を得た。合成した共重合体の重量平均分子量は68100であり、SP値は9.7であった。

[0148]（合成例15）

合成例1の溶剤（a-1）の代わりに溶剤（a-2）としてブチルアセテート120部を用いて、滴下溶液（b-1）の代わりに滴下溶液（b-15）として2-エチルヘキシルアクリレート148.56部、メトキシポリエチレングリコールアクリレート（商品名 NKエステルAM-230G：新中村化学株式会社製）222.84部、ブチルアセテート120.0部およびターシャリーアミルパーオキシ-2-エチルヘキサノイト50%溶液 3.7部を用い、滴下時の反応温度を110℃に設定した以外は、合成例1と同様の手法により、合成例15の整泡剤としての共重合体を得た。合成した共重合体の重量平均分子量は19200であり、SP値は9.4であっ

た。

[0149] (合成例 16)

合成例 1 の溶剤 (a-1) の代わりに溶剤 (a-2) としてブチルアセテート 120 部を用いて、滴下溶液 (b-1) の代わりに滴下溶液 (b-16) としてラウリルメタクリレート 176.0 部、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート (商品名 ミラマー M193 : MIWON 社製) 264.0 部、ブチルアセテート 50.0 部およびターシャリーアミルパーオキシ-2-エチルヘキサノイト 50% 溶液 6.6 部を用い、滴下時の反応温度を 125℃ に設定した以外は、合成例 1 と同様の手法により、合成例 16 の整泡剤としての共重合体を得た。合成した共重合体の重量平均分子量は 35100 であり、SP 値は 9.3 であった。

[0150] (合成例 17)

合成例 1 の溶剤 (a-1) の代わりに溶剤 (a-2) としてブチルアセテート 120 部を用いて、滴下溶液 (b-1) の代わりに滴下溶液 (b-17) としてラウリルアクリレート 132.0 部、メトキシポリエチレングリコールアクリレート (商品名 NK エステル AM-130G : 新中村化学株式会社製) 308.0 部、ブチルアセテート 50.0 部およびターシャリーアミルパーオキシ-2-エチルヘキサノイト 50% 溶液 6.6 部を用い、滴下時の反応温度を 125℃ に設定した以外は、合成例 1 と同様の手法により、合成例 17 の整泡剤としての共重合体を得た。合成した共重合体の重量平均分子量は 14400 であり、SP 値は 9.4 であった。

[0151] (合成例 18)

合成例 1 の溶剤 (a-1) の代わりに溶剤 (a-2) としてブチルアセテート 120 部を用いて、滴下溶液 (b-1) の代わりに滴下溶液 (b-18) としてラウリルメタクリレート 132.0 部、メトキシポリエチレングリコールアクリレート (商品名 NK エステル AM-130G : 新中村化学株式会社製) 308.0 部、ブチルアセテート 50.0 部およびターシャリーアミルパーオキシ-2-エチルヘキサノイト 50% 溶液 6.6 部を用



い、滴下時の反応温度を125℃に設定した以外は、合成例1と同様の手法により、合成例18の整泡剤としての共重合体を得た。合成した共重合体の重量平均分子量は16100であり、SP値は9.4であった。

[0152] (合成例19)

合成例1の溶剤(a-1)の代わりに溶剤(a-2)としてブチルアセテート120部を用いて、滴下溶液(b-1)の代わりに滴下溶液(b-19)としてラウリルメタクリレート132.0部、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート(商品名 ミラマーM193:MIWON社製)308.0部、ブチルアセテート50.0部およびターシャリーアミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエイト50%溶液 6.6部を用い、滴下時の反応温度を125℃に設定した以外は、合成例1と同様の手法により、合成例19の整泡剤としての共重合体を得た。合成した共重合体の重量平均分子量は32300であり、SP値は9.3であった。

[0153] (合成例20)

合成例1の溶剤(a-1)の代わりに溶剤(a-2)としてブチルアセテート120部を用いて、滴下溶液(b-1)の代わりに滴下溶液(b-20)としてイソステアリルアクリレート87.9部、メトキシポリエチレングリコールアクリレート(商品名 ブレンマーAME-400:株式会社日油製)205.1部、ブチルアセテート50.0部およびターシャリーアミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエイト50%溶液 20.0部を用い、滴下時の反応温度を130℃に設定した以外は、合成例1と同様の手法により、合成例20の整泡剤としての共重合体を得た。合成した共重合体の重量平均分子量は6300であり、SP値は9.0であった。

[0154] (合成例21)

合成例1の溶剤(a-1)の代わりに溶剤(a-2)としてブチルアセテート120部を用いて、滴下溶液(b-1)の代わりに滴下溶液(b-21)としてイソステアリルアクリレート58.6部、メトキシポリエチレングリコールアクリレート(商品名 ブレンマーAME-400:株式会社日油

製) 234.4部、ブチルアセテート50.0部およびターシャリーーアミルパーオキシー2-エチルヘキサノエイト50%溶液 1.5部を用い、滴下時の反応温度を130℃に設定した以外は、合成例1と同様の手法により、合成例21の整泡剤としての共重合体を得た。合成した共重合体の重量平均分子量は10400であり、SP値は9.2であった。

[0155] (合成例22)

合成例1の溶剤(a-1)の代わりに溶剤(a-2)としてブチルアセテート120部を用いて、滴下溶液(b-1)の代わりに滴下溶液(b-22)としてイソステアリルアクリレート29.3部、メトキシポリエチレングリコールアクリレート(商品名 ブレンマーAME-400:株式会社日油製)263.7部、ブチルアセテート50.0部およびターシャリーーアミルパーオキシー2-エチルヘキサノエイト50%溶液 1.5部を用い、滴下時の反応温度を110℃に設定した以外は、合成例1と同様の手法により、合成例22の整泡剤としての共重合体を得た。合成した共重合体の重量平均分子量は15500であり、SP値は9.4であった。

[0156] (合成例23)

合成例1の溶剤(a-1)の代わりに溶剤(a-2)としてブチルアセテート120部を用いて、滴下溶液(b-1)の代わりに滴下溶液(b-23)としてイソステアリルアクリレート50.0部、メトキシエチルアクリレート(商品名 2-MTA:大阪有機化学工業株式会社製)100.0部、メトキシポリエチレングリコールアクリレート(商品名 ブレンマーAME-400:株式会社日油製)100.0部、ブチルアセテート50.0部およびターシャリーーアミルパーオキシー2-エチルヘキサノエイト50%溶液 5.0部を用い、滴下時の反応温度を130℃に設定した以外は、合成例1と同様の手法により、合成例23の整泡剤としての共重合体を得た。合成した共重合体の重量平均分子量は12100であり、SP値は9.4であった。

[0157] (合成例24)

合成例1の溶剤(a-1)の代わりに溶剤(a-2)としてブチルアセテート120部を用いて、滴下溶液(b-1)の代わりに滴下溶液(b-24)としてイソステアリルアクリレート42.1部、イソボルニルメタクリレート42.1部、メトキシポリエチレングリコールアクリレート(商品名ブレンマーAME-400:株式会社日油製)198.8部、ブチルアセテート50.0部およびターシャリーアミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエイト50%溶液4.0部を用い、滴下時の反応温度を130℃に設定した以外は、合成例1と同様の手法により、合成例24の整泡剤としての共重合体を得た。合成した共重合体の重量平均分子量は9500であり、SP値は9.3であった。

[0158] (合成例25)

合成例1の溶剤(a-1)の代わりに溶剤(a-2)としてブチルアセテート120部を用いて、滴下溶液(b-1)の代わりに滴下溶液(b-25)としてC18~24アルキルメタクリレート(ブレンマーVMA-70:株式会社日油製)29.3部、メトキシポリエチレングリコールアクリレート(商品名ブレンマーAME-400:株式会社日油製)263.7部、ブチルアセテート200.0部およびターシャリーアミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエイト50%溶液6.7部を用い、滴下時の反応温度を130℃に設定した以外は、合成例1と同様の手法により、合成例25の整泡剤としての共重合体を得た。合成した共重合体の重量平均分子量は9200であり、SP値は9.2であった。

[0159] (合成例26)

合成例1の溶剤(a-1)の代わりに溶剤(a-3)としてイソブチルアセテート400部を用いて、滴下溶液(b-1)の代わりに滴下溶液(b-26)としてラウリルメタクリレート46.9部、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート(商品名NKエステルM-40G:新中村化学株式会社製)109.4部、イソブチルアセテート100.0部およびターシャリーアミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエイト50%溶液0.2

部を用い、滴下時の反応温度を85℃に設定した以外は、合成例1と同様の手法により、合成例26の整泡剤としての共重合体を得た。合成した共重合体の重量平均分子量は365200であり、SP値は9.4であった。

[0160] (合成例27)

合成例1の溶剤(a-1)の代わりに溶剤(a-3)としてイソブチルアセテート400部を用いて、滴下溶液(b-1)の代わりに滴下溶液(b-27)としてラウリルメタクリレート46.9部、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート(商品名 NKエステルM-40G:新中村化学株式会社製)109.4部、イソブチルアセテート100.0部およびターシャリーアミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエイト50%溶液0.2部を用い、滴下時の反応温度を85℃に設定し、追加分のターシャリーアミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエイト50%溶液を加えない以外は、合成例1と同様の手法により、合成例27の整泡剤としての共重合体を得た。合成した共重合体の重量平均分子量は590700であり、SP値は9.4であった。

[0161] (合成例28)

合成例1の溶剤(a-1)の代わりに溶剤(a-2)としてブチルアセテート150部を用いて、滴下溶液(b-1)の代わりに滴下溶液(b-28)としてラウリルメタクリレート40.0部、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート(商品名 ミラマーM193:MIWON社製)360.0部、ブチルアセテート50.0部およびターシャリーアミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエイト50%溶液6.0部を用い、滴下時の反応温度を130℃に設定した以外は、合成例1と同様の手法により、合成例28の整泡剤としての共重合体を得た。合成した共重合体の重量平均分子量は17700であり、SP値は9.3であった。

[0162] (合成例29)

合成例1の溶剤(a-1)の代わりに溶剤(a-2)としてブチルアセテート150部を用いて、滴下溶液(b-1)の代わりに滴下溶液(b-29

）として2-エチルヘキシルアクリレート75.0部、テトラヒドロフルフリルアクリレート（商品名 ビスコート#150：大阪有機化学工業株式会社製）25.0部、メトキシポリエチレングリコールアクリレート（商品名 ブレンマーAME-400：株式会社日油製）150.0部、ブチルアセテート50.0部およびターシャリーアミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエイト50%溶液 6.0部を用い、滴下時の反応温度を130℃に設定した以外は、合成例1と同様の手法により、合成例29の整泡剤としての共重合体を得た。合成した共重合体の重量平均分子量は10300であり、SP値は9.3であった。

[0163]（合成例30）

合成例1の溶剤（a-1）の代わりに溶剤（a-2）としてブチルアセテート120部を用いて、滴下溶液（b-1）の代わりに滴下溶液（b-30）として2-エチルヘキシルアクリレート75.0部、ジメチルアミノエチルメタクリレート（商品名 アクリエステルDM：三菱ケミカル株式会社製）25.0部、メトキシポリエチレングリコールアクリレート（商品名 ブレンマーAME-400：株式会社日油製）150.0部、ブチルアセテート50.0部およびターシャリーアミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエイト50%溶液 6.0部を用い、滴下時の反応温度を130℃に設定した以外は、合成例1と同様の手法により、合成例30の整泡剤としての共重合体を得た。カチオン性基を有しているため、合成した共重合体の重量平均分子量は測定できなかった。また、合成した共重合体のSP値は9.2であった。

[0164]（合成例31）

合成例1の溶剤（a-1）の代わりに溶剤（a-2）としてブチルアセテート120部を用いて、滴下溶液（b-1）の代わりに滴下溶液（b-31）として2-エチルヘキシルアクリレート75.0部、アクリロイルモルフオリン（商品名 ACMO：KJケミカルズ株式会社製）25.0部、メトキシポリエチレングリコールアクリレート（商品名 ブレンマーAME-4

00：株式会社日油製）150.0部、ブチルアセテート50.0部およびターシャリーーアミルパーオキシ−2−エチルヘキサノエイト50%溶液6.0部を用い、滴下時の反応温度を130℃に設定した以外は、合成例1と同様の手法により、合成例31の整泡剤としての共重合体を得た。合成した共重合体の重量平均分子量は13900であり、SP値は9.3であった。

[0165]（合成例32）

合成例1の溶剤（a−1）の代わりに溶剤（a−2）としてブチルアセテート120部を用いて、滴下溶液（b−1）の代わりに滴下溶液（b−32）として2−エチルヘキシルアクリレート75.0部、フェノキシエチルアクリレート（商品名 ビスコート#192：大阪有機化学工業株式会社製）25.0部、メトキシポリエチレングリコールアクリレート（商品名 ブレンマーAME−400：株式会社日油製）150.0部、ブチルアセテート50.0部およびターシャリーーアミルパーオキシ−2−エチルヘキサノエイト50%溶液6.0部を用い、滴下時の反応温度を130℃に設定した以外は、合成例1と同様の手法により、合成例32の整泡剤としての共重合体を得た。合成した共重合体の重量平均分子量は10600であり、SP値は9.3であった。

[0166]（合成例33）

合成例1の溶剤（a−1）の代わりに溶剤（a−2）としてブチルアセテート120部を用いて、滴下溶液（b−1）の代わりに滴下溶液（b−33）として2−エチルヘキシルアクリレート87.5部、2,2,2−トリフルオロエチルアクリレート（商品名 ビスコート3F：大阪有機化学工業株式会社製）12.5部、メトキシポリエチレングリコールアクリレート（商品名 ブレンマーAME−400：株式会社日油製）150.0部、ブチルアセテート50.0部およびターシャリーーアミルパーオキシ−2−エチルヘキサノエイト50%溶液6.0部を用い、滴下時の反応温度を130℃に設定した以外は、合成例1と同様の手法により、合成例33の整泡剤とし

ての共重合体を得た。合成した共重合体の重量平均分子量は10100であり、SP値は9.2であった。

[0167] (合成例34)

合成例1の溶剤(a-1)の代わりに溶剤(a-2)としてブチルアセテート120部を用いて、滴下溶液(b-1)の代わりに滴下溶液(b-34)としてラウリルアクリレート75.0部、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート(商品名 ミラマーM193:MIWON社製)175.0部、ブチルアセテート50.0部およびターシャリーアミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエイト50%溶液10.0部を用い、滴下時の反応温度を130℃に設定した以外は、合成例1と同様の手法により、合成例34の整泡剤としての共重合体を得た。合成した共重合体の重量平均分子量は9300であり、SP値は9.2であった。

[0168] (合成例35)

合成例1の溶剤(a-1)の代わりに溶剤(a-2)としてブチルアセテート120部を用いて、滴下溶液(b-1)の代わりに滴下溶液(b-35)として2-エチルヘキシルアクリレート75.0部、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート(商品名 ミラマーM193:MIWON社製)175.0部、ブチルアセテート50.0部およびターシャリーアミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエイト50%溶液11.0部を用い、滴下時の反応温度を130℃に設定した以外は、合成例1と同様の手法により、合成例35の整泡剤としての共重合体を得た。合成した共重合体の重量平均分子量は10000であり、SP値は9.3であった。

[0169] (合成例36)

合成例1の溶剤(a-1)の代わりに溶剤(a-2)としてブチルアセテート120部を用いて、滴下溶液(b-1)の代わりに滴下溶液(b-36)としてラウリルアクリレート176.0部、メトキシポリエチレングリコールアクリレート(商品名 NKエステルAM-130G:新中村化学株式会社製)264.0部、ブチルアセテート50.0部およびターシャリー-

アミルパーオキシ-2-エチルヘキサノイト50%溶液 6.6部を用い、滴下時の反応温度を130℃に設定した以外は、合成例1と同様の手法により、合成例36の整泡剤としての共重合体を得た。合成した共重合体の重量平均分子量は15400であり、SP値は9.4であった。

[0170] (合成例37)

合成例1の滴下溶液(b-1)の代わりに滴下溶液(b-37)としてエチルアクリレート212.5部、ポリエチレングリコールモノアクリレート(商品名 ブレンマーAE-400:株式会社日油製)37.5部、プロピレングリコールモノメチルエーテル50.0部およびターシャリーアミルパーオキシ-2-エチルヘキサノイト50%溶液 12.5部を用い、滴下時の反応温度を120℃に設定した以外は、合成例1と同様の手法により、合成例37の整泡剤としての共重合体を得た。合成した共重合体の重量平均分子量は7200であり、SP値は10.2であった。

[0171] (合成例38)

合成例1の溶剤(a-1)の代わりに溶剤(a-2)としてブチルアセテート120部を用いて、滴下溶液(b-1)の代わりに滴下溶液(b-38)として2,2-ジメチルオクタン酸ビニル(商品名 ベオバ10:HEXON製)50.0部、メトキシポリエチレングリコールアクリレート(商品名 ブレンマーAME-400:株式会社日油製)200.0部、ブチルアセテート50.0部およびターシャリーアミルパーオキシ-2-エチルヘキサノイト50%溶液 5.5部を用い、滴下時の反応温度を130℃に設定した以外は、合成例1と同様の手法により、合成例38の整泡剤としての共重合体を得た。合成した共重合体の重量平均分子量は9200であり、SP値は9.2であった。

[0172] (合成例39)

合成例1の溶剤(a-1)の代わりに溶剤(a-3)としてイソブチルアセテート120部を用いて、滴下溶液(b-1)の代わりに滴下溶液(b-39)として2-エチルヘキシルアクリレート50.0部、ジエチレングリ



コールモノビニルエーテル 25.0部、メトキシポリエチレングリコールアクリレート（商品名 ブレンマーAME-400：株式会社日油製）175.0部、イソブチルアセテート50.0部およびターシャリーアミルパーオキシ-2-エチルヘキサノイト50%溶液 2.0部を用い、滴下時の反応温度を105℃に設定した以外は、合成例1と同様の手法により、合成例39の整泡剤としての共重合体を得た。合成した共重合体の重量平均分子量は11900であり、SP値は9.5であった。

[0173]（合成例40）

合成例1の溶剤（a-1）の代わりに溶剤（a-3）としてイソブチルアセテート120部を用いて、滴下溶液（b-1）の代わりに滴下溶液（b-40）として2-エチルヘキシルアクリレート50.0部、ブトキシポリエチレングリコールポリプロピレングリコールアリルエーテル（商品名 ユニセーフPKA-5015：株式会社日油製）25.0部、メトキシポリエチレングリコールアクリレート（商品名 ブレンマーAME-400：株式会社日油製）175.0部、イソブチルアセテート50.0部およびターシャリーアミルパーオキシ-2-エチルヘキサノイト50%溶液 6.0部を用い、滴下時の反応温度を130℃に設定した以外は、合成例1と同様の手法により、合成例40の整泡剤としての共重合体を得た。合成した共重合体の重量平均分子量は9200であり、SP値は9.2であった。

[0174]（合成例41）

合成例1の溶剤（a-1）の代わりに溶剤（a-3）としてイソブチルアセテート350部を用いて、滴下溶液（b-1）の代わりに滴下溶液（b-41）として2-エチルヘキシルアクリレート60.0部、ポリエチレングリコールジアクリレート（商品名 ミラマーM280：MIWON製）140.0部、イソブチルアセテート116.7部およびターシャリーアミルパーオキシ-2-エチルヘキサノイト50%溶液 20.0部を用い、滴下時の反応温度を130℃に設定した以外は、合成例1と同様の手法により、合成例41の整泡剤としての共重合体を得た。合成した共重合体の重量平

均分子量は10800であり、SP値は9.5であった。

[0175] (合成例42)

合成例1の溶剤(a-1)の代わりに溶剤(a-3)としてイソブチルアセテート120部を用いて、滴下溶液(b-1)の代わりに滴下溶液(b-42)として2-エチルヘキシルアクリレート75.0部、2,2,2-トリフルオロエチルアクリレート(商品名 ビスコート3F:大阪有機化学工業株式会社製)25.0部、メトキシポリエチレングリコールアクリレート(商品名 ブレンマーAME-400:株式会社日油製)150.0部、イソブチルアセテート50.0部およびターシャリーアミルパーオキシ-2-エチルヘキサノイト50%溶液 6.0部を用い、滴下時の反応温度を130℃に設定した以外は、合成例1と同様の手法により、合成例42の整泡剤としての共重合体を得た。合成した共重合体の重量平均分子量は10500であり、SP値は9.7であった。

[0176] (合成例43)

合成例1の溶剤(a-1)の代わりに溶剤(a-3)としてイソブチルアセテート120部を用いて、滴下溶液(b-1)の代わりに滴下溶液(b-43)として2-エチルヘキシルアクリレート50.0部、メトキシポリエチレングリコールアクリレート(商品名 ブレンマーAME-400:株式会社日油製)200.0部、イソブチルアセテート50.0部およびターシャリーアミルパーオキシ-2-エチルヘキサノイト50%溶液 6.0部を用い、滴下時の反応温度を130℃に設定した以外は、合成例1と同様の手法により、合成例43の整泡剤としての共重合体を得た。合成した共重合体の重量平均分子量は9100であり、SP値は9.3であった。

[0177] (合成例44)

合成例1の溶剤(a-1)の代わりに溶剤(a-3)としてイソブチルアセテート120部を用いて、滴下溶液(b-1)の代わりに滴下溶液(b-44)としてステアリルアクリレート50.0部、メトキシポリエチレングリコールアクリレート(商品名 ブレンマーAME-400:株式会社日油

製) 200.0部、イソブチルアセテート50.0部およびターシャリーアミルパーオキシ-2-エチルヘキサノイト50%溶液 6.0部を用い、滴下時の反応温度を130℃に設定した以外は、合成例1と同様の手法により、合成例44の整泡剤としての共重合体を得た。合成した共重合体の重量平均分子量は7900であり、SP値は9.2であった。

[0178] (合成例45)

合成例1の滴下溶液(b-1)の代わりに滴下溶液(b-45)としてエチルアクリレート212.5部、フェノキシエチルアクリレート(商品名ビスコート#192:大阪有機化学工業株式会社製)37.5部、プロピレングリコールモノメチルエーテル100.0部およびターシャリーアミルパーオキシ-2-エチルヘキサノイト50%溶液 25.0部を用い、滴下時の反応温度を105℃に設定した以外は、合成例1と同様の手法により、合成例45の整泡剤としての共重合体を得た。合成した共重合体の重量平均分子量は3400であり、SP値は10.2であった。

[0179] (合成例46)

合成例1の溶剤(a-1)の代わりに溶剤(a-3)としてイソブチルアセテート120部を用いて、滴下溶液(b-1)の代わりに滴下溶液(b-46)としてブチルアクリレート90.0部、メトキシポリエチレングリコールアクリレート(商品名NKエステルAM-230G:新中村化学株式会社製)210.0部、イソブチルアセテート100.0部およびターシャリーアミルパーオキシ-2-エチルヘキサノイト50%溶液 4.4部を用い、滴下時の反応温度を130℃に設定した以外は、合成例1と同様の手法により、合成例46の整泡剤としての共重合体を得た。合成した共重合体の重量平均分子量は14400であり、SP値は9.5であった。

[0180] (合成例47)

合成例1の溶剤(a-1)の代わりに溶剤(a-4)としてトルエン200部を用いて、滴下溶液(b-1)の代わりに滴下溶液(b-47)としてラウリルメタクリレート18.8部、メトキシポリエチレングリコールメタ

クリレート（商品名 NKエステルM-40G：新中村化学株式会社製）43.8部、トルエン50.0部およびターシャリーアミルパーオキシ-2-エチルヘキサノイト50%溶液 0.4部を用い、滴下時の反応温度を90℃に設定した以外は、合成例1と同様の手法により、合成例47の整泡剤としての共重合体を得た。合成した共重合体の重量平均分子量は67700であり、SP値は9.4であった。

[0181]（合成例48）

合成例1の溶剤（a-1）の代わりに溶剤（a-4）としてトルエン400部を用いて、滴下溶液（b-1）の代わりに滴下溶液（b-48）としてラウリルメタクリレート37.5部、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート（商品名 NKエステルM-40G：新中村化学株式会社製）87.5部、トルエン100.0部およびターシャリーアミルパーオキシ-2-エチルヘキサノイト50%溶液 0.4部を用い、滴下時の反応温度を90℃に設定した以外は、合成例1と同様の手法により、合成例48の整泡剤としての共重合体を得た。合成した共重合体の重量平均分子量は88300であり、SP値は9.4であった。

[0182]（合成例49）

合成例1の溶剤（a-1）の代わりに溶剤（a-3）としてイソブチルアセテート400部を用いて、滴下溶液（b-1）の代わりに滴下溶液（b-49）としてラウリルメタクリレート46.9部、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート（商品名 NKエステルM-40G：新中村化学株式会社製）109.4部、イソブチルアセテート68.7部およびターシャリーアミルパーオキシ-2-エチルヘキサノイト50%溶液 0.4部を用い、滴下時の反応温度を90℃に設定した以外は、合成例1と同様の手法により、合成例49の整泡剤としての共重合体を得た。合成した共重合体の重量平均分子量は177100であり、SP値は9.4であった。

[0183]（合成例50）

合成例1の溶剤（a-1）の代わりに溶剤（a-3）としてイソブチルア

セテート400部を用いて、滴下溶液（b-1）の代わりに滴下溶液（b-50）としてラウリルメタクリレート46.9部、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート（商品名 NKエステルM-40G：新中村化学株式会社製）109.4部、イソブチルアセテート100.0部およびターシャリーアミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエイト50%溶液 0.3部を用い、滴下時の反応温度を85℃に設定した以外は、合成例1と同様の手法により、合成例50の整泡剤としての共重合体を得た。合成した共重合体の重量平均分子量は296000であり、SP値は9.4であった。

[0184]（合成例51）

合成例1の溶剤（a-1）プロピレングリコールモノメチルエーテル400部を用いて、滴下溶液（b-1）の代わりに滴下溶液（b-51）としてイソステアリルアクリレート25.0部、2-ヒドロキシエチルアクリレート140.0部、ヒドロキシプロピルアクリレート60.0部、メトキシポリエチレングリコールアクリレート（商品名 ブレンマーAME-400：株式会社日油製）25.0部、プロピレングリコールモノメチルエーテル150.0部およびターシャリーアミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエイト50%溶液 15.0部を用い、滴下時の反応温度を120℃に設定した以外は、合成例1と同様の手法により、合成例51の整泡剤としての共重合体を得た。合成した共重合体の重量平均分子量は2800であり、SP値は11.5であった。

[0185]（合成例52）

合成例1の滴下溶液（b-1）の代わりに滴下溶液（b-52）としてイソステアリルアクリレート68.2部、2-ヒドロキシエチルアクリレート95.5部、ヒドロキシプロピルアクリレート40.9部、メトキシポリエチレングリコールアクリレート（商品名 ブレンマーAME-400：株式会社日油製）68.2部、プロピレングリコールモノメチルエーテル100.0部およびターシャリーアミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエイト50%溶液 10.0部を用い、滴下時の反応温度を120℃に設定した以

外は、合成例 1 と同様の手法により、合成例 5 2 の整泡剤としての共重合体を得た。合成した共重合体の重量平均分子量は 4 7 0 0 であり、S P 値は 1 0. 4 であった。

[0186] (合成例 5 3)

合成例 1 の滴下溶液 (b-1) の代わりに滴下溶液 (b-53) としてイソステアリルアクリレート 1 2 5. 0 部、2-ヒドロキシエチルアクリレート 1 2. 5 部、ヒドロキシプロピルアクリレート 5. 0 部、メトキシポリエチレングリコールアクリレート (商品名 ブレンマー AME-400 : 株式会社日油製) 1 0 7. 5 部、プロピレングリコールモノメチルエーテル 1 0 0. 0 部およびターシャリーアミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエイト 5 0 % 溶液 1 5. 0 部を用い、滴下時の反応温度を 1 2 0 °C に設定した以外は、合成例 1 と同様の手法により、合成例 5 3 の整泡剤としての共重合体を得た。合成した共重合体の重量平均分子量は 2 9 0 0 であり、S P 値は 8. 8 であった。

[0187] (合成例 5 4)

合成例 1 の滴下溶液 (b-1) の代わりに滴下溶液 (b-54) としてイソステアリルアクリレート 1 0 0. 0 部、2-ヒドロキシエチルアクリレート 1 2. 5 部、ヒドロキシプロピルアクリレート 5. 0 部、メトキシポリエチレングリコールアクリレート (商品名 ブレンマー AME-400 : 株式会社日油製) 1 3 2. 5 部、プロピレングリコールモノメチルエーテル 1 0 0. 0 部および 2, 2-ジ (ターシャリーアミルパーオキシ) ブタン 5 5 % 溶液 1 4. 0 部を用い、滴下時の反応温度を 1 2 0 °C に設定した以外は、合成例 1 と同様の手法により、合成例 5 4 の整泡剤としての共重合体を得た。合成した共重合体の重量平均分子量は 3 8 0 0 であり、S P 値は 8. 9 であった。

[0188] (合成例 5 5)

合成例 1 の溶剤 (a-1) プロピレングリコールモノメチルエーテル 4 0 0 部を用いて、滴下溶液 (b-1) の代わりに滴下溶液 (b-55) として

イソステアリルアクリレート 37.5部、2-ヒドロキシエチルアクリレート 112.5部、ヒドロキシプロピルアクリレート 50.0部、メトキシポリエチレングリコールアクリレート（商品名 ブレンマーAME-400：株式会社日油製） 50.0部、プロピレングリコールモノメチルエーテル 150.0部および2,2-ジ（ターシャリーアミルパーオキシ）ブタン 55%溶液 15.0部を用い、滴下時の反応温度を120℃に設定した以外は、合成例1と同様の手法により、合成例55の整泡剤としての共重合体を得た。合成した共重合体の重量平均分子量は3500であり、SP値は10.9であった。

[0189]（合成例56）

合成例1の溶剤（a-1）の代わりに溶剤（a-2）としてブチルアセテート 200部を用いて、滴下溶液（b-1）の代わりに滴下溶液（b-56）としてラウリルメタクリレート 75.0部、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート（商品名 NKエステルM-40G：新中村化学株式会社製） 175.0部、ブチルアセテート 100.0部およびターシャリーアミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエイト 50%溶液 20.0部を用い、滴下時の反応温度を120℃に設定した以外は、合成例1と同様の手法により、合成例56の整泡剤としての共重合体を得た。合成した共重合体の重量平均分子量は9200であり、SP値は9.4であった。

[0190]（合成例57）

合成例1の溶剤（a-1）プロピレングリコールモノメチルエーテル 400部を用いて、滴下溶液（b-1）の代わりに滴下溶液（b-57）としてイソステアリルアクリレート 50.0部、2-ヒドロキシエチルアクリレート 97.5部、ヒドロキシプロピルアクリレート 40.0部、メトキシポリエチレングリコールアクリレート（商品名 ブレンマーAME-400：株式会社日油製） 62.5部、プロピレングリコールモノメチルエーテル 150.0部およびターシャリーアミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエイト 50%溶液 15.0部を用い、滴下時の反応温度を120℃に設定した

以外は、合成例 1 と同様の手法により、合成例 5 7 の整泡剤としての共重合体を得た。合成した共重合体の重量平均分子量は 2 5 0 0 であり、S P 値は 1 0 . 6 であった。

[0191] (合成例 5 8)

合成例 1 の溶剤 ( a - 1 ) プロピレングリコールモノメチルエーテル 4 0 0 部を用いて、滴下溶液 ( b - 1 ) の代わりに滴下溶液 ( b - 5 8 ) としてイソステアリルアクリレート 7 5 . 0 部、2-ヒドロキシエチルアクリレート 6 2 . 5 部、ヒドロキシプロピルアクリレート 2 5 . 0 部、メトキシポリエチレングリコールアクリレート (商品名 ブレンマー A M E - 4 0 0 : 株式会社日油製) 8 7 . 5 部、プロピレングリコールモノメチルエーテル 1 5 0 . 0 部およびターシャリーアミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエイト 5 0 % 溶液 1 5 . 0 部を用い、滴下時の反応温度を 1 2 0 ° C に設定した以外は、合成例 1 と同様の手法により、合成例 5 8 の整泡剤としての共重合体を得た。合成した共重合体の重量平均分子量は 2 6 0 0 であり、S P 値は 9 . 9 であった。

[0192] (合成例 5 9)

合成例 1 の溶剤 ( a - 1 ) プロピレングリコールモノメチルエーテル 2 5 0 部を用いて、滴下溶液 ( b - 1 ) の代わりに滴下溶液 ( b - 5 9 ) としてイソステアリルアクリレート 8 7 . 5 部、2-ヒドロキシエチルアクリレート 3 5 . 0 部、ヒドロキシプロピルアクリレート 1 5 . 0 部、メトキシポリエチレングリコールアクリレート (商品名 ブレンマー A M E - 4 0 0 : 株式会社日油製) 1 1 2 . 5 部、プロピレングリコールモノメチルエーテル 1 0 0 . 0 部およびターシャリーアミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエイト 5 0 % 溶液 1 5 . 0 部を用い、滴下時の反応温度を 1 2 0 ° C に設定した以外は、合成例 1 と同様の手法により、合成例 5 9 の整泡剤としての共重合体を得た。合成した共重合体の重量平均分子量は 2 9 0 0 であり、S P 値は 9 . 4 であった。

[0193] (合成例 6 0)



合成例1の溶剤(a-1)プロピレングリコールモノメチルエーテル250部を用いて、滴下溶液(b-1)の代わりに滴下溶液(b-60)としてイソステアリルアクリレート85.0部、2-ヒドロキシエチルアクリレート17.5部、ヒドロキシプロピルアクリレート7.5部、メトキシポリエチレングリコールアクリレート(商品名 ブレンマーAME-400:株式会社日油製)140.0部、プロピレングリコールモノメチルエーテル50.0部およびターシャリー-アミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエイト50%溶液15.0部を用い、滴下時の反応温度を120℃に設定した以外は、合成例1と同様の手法により、合成例60の整泡剤としての共重合体を得た。合成した共重合体の重量平均分子量は2700であり、SP値は9.1であった。

[0194] (整泡剤比較例1)

合成例1の溶剤(a-1)の代わりに溶剤(a-2)としてブチルアセテート150部を用いて、滴下溶液(b-1)の代わりに滴下溶液(b-h1)としてイソステアリルアクリレート293.0部、ブチルアセテート30.0部およびターシャリー-アミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエイト50%溶液2.0部を用い、滴下時の反応温度を130℃に設定した以外は、合成例1と同様の手法により、整泡剤比較例1の整泡剤としての共重合体を得た。合成した共重合体の重量平均分子量は4600であり、SP値は8.2であった。

[0195] (比較合成例2)

合成例1の溶剤(a-1)プロピレングリコールモノメチルエーテル400部を用いて、滴下溶液(b-1)の代わりに滴下溶液(b-h2)として2-ヒドロキシエチルアクリレート175.0部、ヒドロキシプロピルアクリレート75.0部、プロピレングリコールモノメチルエーテル150.0部およびターシャリー-アミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエイト50%溶液15.0部を用い、滴下時の反応温度を130℃に設定した以外は、合成例1と同様の手法により、整泡剤比較例2の整泡剤としての共重合体

を得た。合成した共重合体の重量平均分子量は2400であり、SP値は12.3であった。

[0196] (整泡剤比較例3)

整泡剤比較例3の整泡剤として、シリコーン系整泡剤(商品名 SH193 : ダウ・東レ株式会社製)を準備した。

[0197] (整泡剤比較例4)

整泡剤比較例4の整泡剤として、シリコーン系整泡剤(商品名 L-3184J : モメンティブ社製)を準備した。

[0198] 以上のようにして合成した合成例1~60および整泡剤比較例1~2の組成および物性を表1に示す。

[0199]





[表3]

表1. 整泡剤の合成例(モ3)

合成例	成分	割合 (%)															整泡剤比較例	
		45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59		60
モ3 (A)	ポリブタジエン	2	1	0%														
	ポリブタジエン	2	4	0%								70						
	ポリブタジエン	2	9	0%														
	ポリブタジエン	2	13	0%			10											
	ポリブタジエン	2	18	0%														
	ポリブタジエン	2	23	0%														
	ポリブタジエン	2	28	0%		70												
	ポリブタジエン	2	33	0%														
	ポリブタジエン	2	38	0%														
	ポリブタジエン	2	43	0%														
	ポリブタジエン	2	48	0%														
	ポリブタジエン	2	53	0%														
	ポリブタジエン	2	58	0%														
	ポリブタジエン	2	63	0%														
	ポリブタジエン	2	68	0%														
	モ3 (B)	ポリブタジエン	2	35														
	ポリブタジエン	2	40															
ポリブタジエン	2	45																
ポリブタジエン	2	50																
ポリブタジエン	2	55																
ポリブタジエン	2	60																
ポリブタジエン	2	65																
ポリブタジエン	2	70																
ポリブタジエン	2	75																
ポリブタジエン	2	80																
モ3 (C)	ポリブタジエン	2	15															
ポリブタジエン	2	20																
ポリブタジエン	2	25																
ポリブタジエン	2	30																
ポリブタジエン	2	35																
ポリブタジエン	2	40																
ポリブタジエン	2	45																
ポリブタジエン	2	50																
ポリブタジエン	2	55																
ポリブタジエン	2	60																
ポリブタジエン	2	65																
ポリブタジエン	2	70																
ポリブタジエン	2	75																
ポリブタジエン	2	80																
モ3 (D)	ポリブタジエン	2	10															
ポリブタジエン	2	20																
ポリブタジエン	2	30																
ポリブタジエン	2	40																
ポリブタジエン	2	50																
ポリブタジエン	2	60																
ポリブタジエン	2	70																
ポリブタジエン	2	80																

\*1 大原有機化学工業株式会社製 \*2 新中村化学株式会社製 \*3 株式会社日油製 \*4 MOWCON製 \*5 MEXCEL製 \*6 JHC株式会社製 \*7 三菱化成工業株式会社製 \*8 KJエスエル株式会社製

[0202] [ポリウレタンフォームの作製]

次に、上述したようにして得られた合成例1~60および整泡剤比較例1

～4の整泡剤を用い、下記表2に示すポリウレタンフォーム原料の配合にて、実施例および比較例のポリウレタンフォームを作製した。なお、後述する試験例1～3において、それぞれ、整泡剤を含有しない「blank」としてのポリウレタンフォームも作製した。具体的には、以下のようにしてポリウレタンフォームを作製した。

[0203] [表4]

表2 ポリウレタンフォーム配合

			水酸基価 (mgKOH/g)	OH当量	質量部
A	ポリエステルポリオール	RFK-505	250	224.40	13.75
	ポリエステルポリオール	FLEXOREZ A308	260	215.77	17.00
	発泡剤	水			0.60
	発泡剤	シクロペンタン			4.00
	三量化触媒	TOYOCAT TR-20			0.70
	三量化触媒	2-エチルヘキサン酸カリウム			0.50
	樹脂化触媒	K-KAT 348			0.10
	泡化触媒	テトラメチルエチレンジアミン			0.60
	整泡剤				0

			NCO含有率 (%)	NCO当量	質量部
B	ポリイソシアネート	イソシアネートMF-200(ポリMDI)	31	135.48	105.70

[0204] (原料)

表2に示すように、ポリオールとしては、2種類のポリエステルポリオール、具体的には、川崎化成工業株式会社製のRFK-505（水酸基価：250mgKOH/g、OH当量：224.40）13.75部と、King Industries社製のFLEXOREZ A308（水酸基価：260mgKOH/g、OH当量：215.77）17.00部を用いた。これらのポリオール（混合物）のSP値は、11.9（濁点滴定法による測定値）であった。

[0205] また、発泡剤として、水 0.60部およびシクロペンタン（東京化成工業株式会社製）4.00部を用いた。

[0206] また、三量化触媒として、東ソー株式会社製のTOYOCAT TR-20 0.70部と、東京化成工業株式会社製の2-エチルヘキサン酸カリウ

ム 0.50部を用い、樹脂化触媒（金属触媒）として、King Industries社製のK-KAT 348 0.10部を用い、泡化触媒として、東京化成工業株式会社製のテトラメチルエチレンジアミン 0.60部を用いた。

[0207] さらに、ポリイソシアネートとしては、ポリMDI（ジフェニルメタンジイソシアネート）である東ソー株式会社製のミリオネートMR-200（NCO含有率：31%、NCO当量：135.48）を用いた。

[0208] なお、表2に示す配合で得られるポリウレタンフォームのイソシアネートインデックスは450である。

[0209] （作製方法）

表2のパートAに記載の各原料および合成例1～60および整泡剤比較例1～4のいずれかの整泡剤を順次加え、ラボディスパーを用いて攪拌しながら混合した。次に、表2のパートAに記載の各原料を合計で18.6gおよび上記の整泡剤（ポリオール混合物Mo）と、表2のパートBに記載のポリイソシアネート 52.9gを順次ポリカップに加え、手攪拌により攪拌しながら混合した。なお、整泡剤は、ポリウレタンフォーム原料の合計量（パートAに記載の各原料とパートBに記載のポリイソシアネートと整泡剤の合計量）を基準として、後述する表3～表5に記載された添加量（質量%）で配合した。

[0210] [整泡能および接着力の付与効果評価方法]

上述したようにして作製したポリウレタンフォームについて、発泡剤の整泡能およびポリウレタンフォームへの接着力の付与効果を評価した。

[0211] （整泡能の評価）

上述したようにして得られたポリウレタンフォームの嵩高さ（発泡容積）および気泡径を測定することにより、合成例および整泡剤比較例の整泡剤の整泡能を評価した。ポリウレタンフォームの嵩高さが高いほど、また、ポリウレタンフォームの気泡径が小さいほど整泡能に優れた整泡剤となる。ポリウレタンフォームの嵩高さおよび気泡径は、具体的には、以下の基準で評

価した。なお、ポリウレタンフォームの気泡径は、得られたポリウレタンフォームのサンプル断面の顕微鏡観察により測定した。

<ポリウレタンフォームの嵩高さ（フォーム嵩）>

- 5 発泡容積が1200 mL以上
- 4 発泡容積が1000 mL以上1200 mL未満
- 3 発泡容積が800 mL以上1000 mL未満
- 2 発泡容積が600 mL以上800 mL未満
- 1 発泡容積が600 mL未満

<ポリウレタンフォームの気泡径>

- 5 気泡径が0.5 mm未満
- 4 気泡径が0.5 mm以上1.0 mm未満
- 3 気泡径が1.0 mm以上2.0 mm未満
- 2 気泡径が2.0 mm以上3.0 mm未満
- 1 気泡径が3.0 mm以上

[0212] (接着力の評価)

図1に示すように、ポリウレタンフォームを接着させる厚さ2 mmの基材1 a、1 b（2枚）を、スペーサ2を介して所定の間隙を有するように治具（図示せず。）に設置した。次に、治具に設置した2枚の基材間、上述したようにして得られたポリウレタンフォーム原料のウレタン原料混合物M u（混合溶液）を注入し、基材1 aと基材1 bとをポリウレタンフォーム3により貼り合わせることで、引張せん断試験片Pを作製した。この試験片を20℃で2日間静置した後、引張せん断接着強さを測定した。なお、図1（a）は、引張せん断試験片Pの側面図であり、図1（b）は、引張せん断試験片Pの上面図である。また、実際には、引張せん断試験片Pの上面からポリウレタンフォーム3を視認することはできないが、図1（b）においては、ポリウレタンフォーム3の位置を示すため、ポリウレタンフォーム3を破線にて模式的に示している。

[0213] 引張せん断接着強さは、テンシロンRTE-1210引張試験機（株式会



社エー・アンド・デイ社製)を用いて測定した。具体的には、試験片Pの両端を上記の引張試験機に固定し、引張速度10mm/min(移動速度一定)にて引っ張り、試験片Pが破壊されるまでの最大荷重F(N)を測定した。この最大荷重F(N)を試験片Pの断面積A(mm<sup>2</sup>)で除し、下記式(3)により接着強さS(kPa)を求めた。

$$S = F / A \cdot 10^3 \quad (3)$$

[0214] 以上のようにして求めた接着強さS(kPa)に基づき、以下の基準でポリウレタンフォームの基材に対する接着力を評価した。

- 5 接着強さSが140kPa以上
- 4 接着強さSが120kPa以上140kPa未満
- 3 接着強さSが100kPa以上120kPa未満
- 2 接着強さSが80kPa以上100kPa未満
- 1 接着強さSが80kPa未満

[0215] [試験例1：ポリウレタンフォームをポリプロピレン樹脂基材に接着した例]

試験例1は、合成例1～60および整泡剤比較例1～4の整泡剤を下記表3に記載の配合量(質量%)で配合したポリウレタンフォーム原料のウレタン原料混合物Muを用いて作製された実施例1-1～1-64および比較例1-1～1-4のポリウレタンフォームの性能を評価した例である。本試験例では、上述した方法により実施例1-1～1-64および比較例1-1～1-4で用いた整泡剤の整泡能を評価するとともに、上記引張せん断試験片Pの基材1a、1bとしてポリプロピレン(PP)樹脂を用い、ポリウレタンフォーム3の基材1a、1bに対する接着力を評価した。これらの評価結果を表3に示す。

[0216]

[表5]

表3 整泡能およびポリプロピレン樹脂基材に対する接着力の評価(その1)

No.	整泡剤	配合量 (質量%)	高さ (発泡容積)	気泡径	接着強さ
blank	無添加	-	2	1	5
実施例1-1	合成例1	0.7	5	4	5
実施例1-2	合成例2	0.7	4	4	4
実施例1-3	合成例3	0.7	5	3	3
実施例1-4	合成例4	0.7	5	3	5
実施例1-5	合成例5	0.7	5	4	4
実施例1-6	合成例6	0.7	5	4	2
実施例1-7	合成例7	0.7	5	4	4
実施例1-8	合成例8	0.7	5	3	5
実施例1-9	合成例9	0.7	5	4	5
実施例1-10	合成例10	0.7	5	4	4
実施例1-11	合成例11	0.7	4	3	4
実施例1-12	合成例12	0.7	5	3	3
実施例1-13	合成例13	0.7	4	4	5
実施例1-14	合成例14	0.7	5	4	2
実施例1-15	合成例15	0.7	5	5	4
実施例1-16	合成例16	0.7	5	5	3
実施例1-17	合成例17	0.7	5	4	3
実施例1-18	合成例18	0.7	5	5	2
実施例1-19	合成例19	0.7	5	5	3
実施例1-20	合成例20	0.7	5	3	3
実施例1-21	合成例21	0.7	4	5	5
実施例1-22	合成例22	0.7	4	4	5
実施例1-23	合成例23	0.7	4	5	4
実施例1-24	合成例24	0.7	5	4	5
実施例1-25	合成例25	0.7	4	3	4
実施例1-26	合成例26	0.7	3	4	3
実施例1-27	合成例27	0.7	3	5	2
実施例1-28	合成例28	0.7	5	3	4
実施例1-29	合成例29	0.7	5	4	2
実施例1-30	合成例30	0.7	5	4	3
実施例1-31	合成例31	0.7	5	4	4
実施例1-32	合成例32	0.7	5	3	3
実施例1-33	合成例33	0.7	5	4	3
実施例1-34	合成例34	0.7	5	5	5

\*:未分散凝集物有り

[0217]

[表6]

表3 整泡能およびポリプロピレン樹脂基材に対する接着力の評価(その2)

No.	整泡剤	配合量 (質量%)	嵩高さ (発泡容積)	気泡径	接着強さ
実施例1-35	合成例35	0.7	5	4	2
実施例1-36	合成例36	0.1	5	4	2
実施例1-37	合成例37	0.7	5	5	2
実施例1-38	合成例38	0.7	4	4	4
実施例1-39	合成例39	0.7	4	3	4
実施例1-40	合成例40	0.7	4	3	4
実施例1-41	合成例41	0.7	5	5	3
実施例1-42	合成例42	0.7	5	4	2
実施例1-43	合成例43	0.7	4	3	5
実施例1-44	合成例44	0.7	5	5	2
実施例1-45	合成例45	0.7	3	3	2
実施例1-46	合成例46	0.7	4	3	5
実施例1-47	合成例47	0.7	4	4	2
実施例1-48	合成例48	0.7	4	4	3
実施例1-49	合成例49	0.7	3	4	3
実施例1-50	合成例50	0.7	3	4	3
実施例1-51	合成例51	0.7	3	2	3
実施例1-52	合成例52	0.7	5	4	3
実施例1-53	合成例53	0.7	3	2	2
実施例1-54	合成例54	0.7	3	3	2
実施例1-55	合成例55	0.7	3	3	3
実施例1-56	合成例56	0.7	5	5	2
実施例1-57	合成例57	0.7	4	4	4
実施例1-58	合成例58	0.7	5	5	3
実施例1-59	合成例59	0.7	4	4	3
実施例1-60	合成例60	0.7	4	4	3
実施例1-61	合成例22	0.3	3	4	5
実施例1-62	合成例22	1.5	5	4	4
実施例1-63	合成例22	3.0	5	5	2
実施例1-64	合成例22	5.0	4	5	3
比較例1-1	整泡剤比較例1	0.7	1	1	1
比較例1-2	整泡剤比較例2	0.7	3	1	4
比較例1-3	整泡剤比較例3	0.7	5	4	1
比較例1-4	整泡剤比較例4	0.7	4	4	1

[0218] 表3に示すように、実施例1-1~1-64のポリウレタンフォームについては、いずれも、実用レベル（評価2以上）の整泡能および接着力を有していた。

[0219] ここで、実施例1-39、1-40および1-43の比較から、重合性不飽和モノマー（A）として、一般式（1）のR1がアクリル基である重合性

不飽和モノマーを単独で用いた場合、R1がアクリル基である重合性不飽和モノマーとR1がビニルエーテル基である重合性不飽和モノマーを併用した場合、およびR1がアクリル基である重合性不飽和モノマーとR1がアリル基である重合性不飽和モノマーを併用した場合のいずれも、優れた整泡能を有し、かつ、PP樹脂のような難接着基材に対しても高い接着力を有することがわかる。これらの中でも、重合性不飽和モノマー（A）として、一般式（1）のR1がアクリル基である重合性不飽和モノマーを単独で用いた場合に、他の重合性不飽和モノマーと併用した場合よりも難接着基材に対する高い接着力を有していた。

[0220] 次に、実施例1-43と1-44との比較から、重合性不飽和モノマー（B）が有する疎水基の炭素数が大きい方が、整泡能が高くなる一方で、接着力が低下することがわかる。また、実施例1-21と1-44との比較から、重合性不飽和モノマー（B）が有する疎水基が分岐鎖を有することにより、整泡能がやや低下する一方で、接着力が高くなることがわかる。これは、直鎖の疎水基の方がPP樹脂のような難接着基材の表面との親和性が低下することに起因すると推測される。

[0221] 次に、実施例1-22および1-61～64の比較から、整泡剤の配合量が多くなるほど、整泡能は高くなる一方で、接着力が低下することがわかる。整泡能を高めるという観点からは、整泡剤の配合量が0.7質量%以上であることが好ましく、1.5質量%以上であることがより好ましい。また、接着力を高めるという観点からは、整泡剤の配合量が2.5質量%以下であることが好ましく、1.5質量%以下であることがより好ましく、0.7質量%以下であることがさらに好ましい。

[0222] 次に、実施例1-51～55および1-57～60の比較から、整泡剤のSP値は、ポリオールのSP値よりも低く、かつ、そのSP値の差は1.0以上2.8以下である場合に、良好な（評価3以上の）接着力を保持したまま、整泡能を高めることができる。整泡能をさらに高めるという観点からは、SP値の差が1.3以上であることがより好ましく、1.5以上2.0以

下であることがさらに好ましい。

[0223] 次に、実施例 1-26、1-27、1-47~50 および 1-56 の比較から、整泡剤として用いる共重合体の重量平均分子量は、5000~500000 のときに、実用レベル以上の難接着基材への接着力を保持したまま、高い整泡能を有することがわかる。なお、重量平均分子量が 500000 を超えると、高い整泡能は有するものの、分散不良物（未分散凝集物）が発生し（実施例 1-27 を参照）、整泡剤の効果が十分に発揮されない可能性があるため、重量平均分子量は 500000 以下であることが好ましい。

[0224] 実施例 6 は、重合性不飽和モノマー（B）として疎水基に分岐部が多いものを使用した例である。このように、疎水基に分岐部を多く有すると、疎水基が表面に配向しやすくなるため、難接着基材への接着力が比較的低いものとなった。これに対して、実施例 38 は、実施例 6 と同じ重合性不飽和モノマー（B）を用い、かつ、重合性不飽和モノマー（B）の配合量を実施例 6 よりも少なくした例である。その結果、整泡能はやや低下したが、難接着基材への接着力が大幅に改善されていることがわかる。

[0225] 実施例 14 は、重合性不飽和モノマー（B）の配合量が 60% と多い例である。そのため、実施例 14 は、整泡能は高いものの、難接着基材への接着力が比較的低い結果となった。これに対して、実施例 46 は、実施例 14 と同じ重合性不飽和モノマー（B）を用い、かつ、重合性不飽和モノマー（B）の配合量を実施例 14 よりも少なくした例である。その結果、整泡能はやや低下したが、難接着基材への接着力が大幅に改善されていることがわかる。

[0226] 一方、重合性不飽和モノマー（A）を配合せずに合成した整泡剤を使用した比較例 1-1 は、整泡能および難接着基材への接着力のいずれも劣る結果となった。また、重合性不飽和モノマー（B）を配合せずに合成した整泡剤を使用した比較例 1-2 は、整泡能に劣る結果となった。さらに、シリコーン系整泡剤を使用した比較例 1-3 および 1-4 は、難接着基材への接着力に劣る結果となった。

[0227] [試験例2：ポリウレタンフォームをポリエチレン樹脂基材に接着した例]

試験例2は、合成例2、5、7、9、10、13、15、21、22、25、28、34および整泡剤比較例1、3の整泡剤を下記表4に記載の配合量（質量%）で配合したポリウレタンフォーム原料のウレタン原料混合物Muを用いて作製された実施例2-1～2-12および比較例2-1～2-2のポリウレタンフォームの性能を評価した例である。本試験例では、上述した方法により実施例2-1～2-12および比較例2-1～2-2について、上記引張せん断試験片Pの基材1a、1bとしてポリエチレン（PE）樹脂を用い、ポリウレタンフォーム3の基材1a、1bに対する接着力を評価した。これらの評価結果を表4に示す。

[0228] [表7]

表4 ポリエチレン樹脂基材に対する接着力の評価

No.	整泡剤	配合量 (質量%)	接着強さ
blank	無添加	-	4
実施例2-1	合成例2	0.7	3
実施例2-2	合成例5	0.7	3
実施例2-3	合成例7	0.7	3
実施例2-4	合成例9	0.7	4
実施例2-5	合成例10	0.7	3
実施例2-6	合成例13	0.7	3
実施例2-7	合成例15	0.7	2
実施例2-8	合成例21	0.7	3
実施例2-9	合成例22	0.7	4
実施例2-10	合成例25	0.7	3
実施例2-11	合成例28	0.7	3
実施例2-12	合成例34	0.7	4
比較例2-1	整泡剤比較例1	0.7	1
比較例2-2	整泡剤比較例3	0.7	1

[0229] 表4に示すように、PE樹脂を基材として用いた場合は、PP樹脂を基材として用いた場合（試験例1）と比較して全体的に難接着基材への接着力が劣っていたが、試験例1の場合とほぼ同様の傾向を示していた。

[0230] [試験例3：ポリウレタンフォームをポリアセタール樹脂基材に接着した参考例]

試験例3は、合成例16、21、25、34および整泡剤比較例3、4の

整泡剤を下記表5に記載の配合量（質量％）で配合したポリウレタンフォーム原料のウレタン原料混合物Muを用いて作製された参考例3-1～3-6のポリウレタンフォームの性能を評価した例である。本試験例では、上述した方法により参考例3-1～3-6について、上記引張せん断試験片Pの基材1a、1bとしてポリアセタール（POM）樹脂を用い、ポリウレタンフォーム3の基材1a、1bに対する接着力を評価した。これらの評価結果を表5に示す。なお、表5に示す接着強さとしては、上述した評価基準に基づく指標ではなく、引張せん断試験における接着強さS（kPa）の実測値を示している。

[0231] [表8]

表5 ポリアセタール樹脂基材に対する接着力の評価

No.	整泡剤	配合量 (質量%)	接着強さ 実測値(kPa)
blank	無添加	-	307
参考例3-1	合成例16	0.7	253
参考例3-2	合成例21	0.7	265
参考例3-3	合成例25	0.7	261
参考例3-4	合成例34	0.7	283
参考例3-5	整泡剤比較例3	0.7	178
参考例3-6	整泡剤比較例4	0.7	167

[0232] 表5に示すように、基材としてPOM樹脂を用いた場合、シリコーン系整泡剤を使用した参考例3-5および3-6においても、基材への接着力が高かった。これに対して、合成例16、21、25および34の整泡剤を使用した参考例3-1～3-4においては、シリコーン系整泡剤を使用した参考例3-5および3-6の接着力よりもはるかに高い結果となった。このように、シリコーン系整泡剤を使用した場合にポリウレタンフォームとの接着力に問題がない基材であっても、本発明の整泡剤を使用することにより、シリコーン系整泡剤を使用した場合よりも、基材への接着力が高められることが示唆された。

## 請求の範囲

- [請求項1]           ポリイソシアネートおよびポリオールと混合され、ポリウレタンフォームの製造に使用されるポリウレタンフォーム用整泡剤であって、  
                          重合性不飽和モノマー（A）から誘導される構成単位を5～95質量%、および重合性不飽和モノマー（B）から誘導される構成単位を5～95質量%含む共重合体を含有しており、  
                          前記重合性不飽和モノマー（A）は、下記一般式（1）で表される少なくとも1種のエーテル基含有モノマーであり、  
                          
$$R1 - (C_m H_{2m} O)_n - R2 \quad \dots \quad (1)$$
  
                          （前記一般式（1）において、R1は、（メタ）アクリル基であり、R2は、水素原子、（メタ）アクリル基または炭素数1～22のアルキル基もしくはアリアル基であり、mは、2～4の自然数であり、nは、1～100の自然数である。）  
                          前記重合性不飽和モノマー（B）は、前記一般式（1）を満足せず、かつ、疎水基を有する重合性不飽和モノマー群より選ばれる少なくとも1種のモノマーであることを特徴とする、ポリウレタンフォーム用整泡剤。
- [請求項2]           前記整泡剤のSP値が、前記ポリオールのSP値よりも1.0～3.1低いことを特徴とする、請求項1に記載のポリウレタンフォーム用整泡剤。
- [請求項3]           前記共重合体の重量平均分子量が、1000～500000であることを特徴とする、請求項1または2に記載のポリウレタンフォーム用整泡剤。
- [請求項4]           前記共重合体が、前記重合性不飽和モノマー（A）として、前記一般式（1）におけるR1が（メタ）アクリル基である重合性不飽和モノマーのみを含むことを特徴とする、請求項1～3のいずれか一項に記載のポリウレタンフォーム用整泡剤。
- [請求項5]           前記重合性不飽和モノマー（B）の疎水基が、直鎖状、分岐鎖状ま



たは環状の炭化水素基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ウレタンフォーム用整泡剤。

[請求項6] 前記重合性不飽和モノマー (B) の疎水基が、酸素原子、窒素原子、フッ素原子およびケイ素原子を含まないことを特徴とする、請求項 1～5 のいずれか一項に記載のポリウレタンフォーム用整泡剤。

[請求項7] ポリイソシアネートと、ポリオールと、請求項 1～6 のいずれか一項に記載のポリウレタンフォーム用整泡剤とを少なくとも含むウレタン原料混合物を発泡および硬化させることにより得られ、

前記ウレタン原料混合物は、前記整泡剤を 0.1 質量%～5.0 質量%含むことを特徴とする、ポリウレタンフォーム。

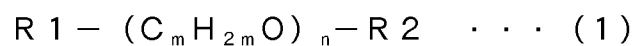
[請求項8] 前記整泡剤の S P 値が、前記ポリオールの S P 値よりも 1.0～3.1 低いことを特徴とする、請求項 7 に記載のポリウレタンフォーム。

[請求項9] ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂、フッ素樹脂およびシリコーン樹脂からなる群より選ばれる基材、または、ワックスが塗布された基材と、請求項 7 または 8 に記載のポリウレタンフォームとが積層された、ポリウレタンフォーム積層体。

[請求項10] ポリイソシアネートおよびポリオールと混合され、ポリウレタンフォームの製造に使用されるポリウレタンフォーム用整泡剤の製造方法であって、

重合性不飽和モノマー (A) を 5～95 質量%と、重合性不飽和モノマー (B) を 5～95 質量%とを含有するモノマー混合物を共重合させた共重合体を得る重合工程を含み、

前記重合性不飽和モノマー (A) は、下記一般式 (1) で表される少なくとも 1 種のエーテル基含有モノマーであり、



(前記一般式 (1) において、R1 は、(メタ) アクリル基であり、R2 は、水素原子、(メタ) アクリル基または炭素数 1～22 のアル

キル基もしくはアリール基であり、 $m$ は、2～4の自然数であり、 $n$ は、1～100の自然数である。）

前記重合性不飽和モノマー（B）は、前記一般式（1）を満足せず、かつ、疎水基を有する重合性不飽和モノマー群より選ばれる少なくとも1種のモノマーであることを特徴とする、ポリウレタンフォーム用整泡剤の製造方法。

[請求項11] 前記整泡剤のSP値が、前記ポリオール（A）のSP値よりも1.0～3.1低いことを特徴とする、請求項10に記載のポリウレタンフォーム用整泡剤の製造方法。

[請求項12] 前記共重合体の重量平均分子量が、1000～500000であることを特徴とする、請求項10または11に記載のポリウレタンフォーム用整泡剤の製造方法。

[請求項13] 前記共重合体が、前記重合性不飽和モノマー（A）として、前記一般式（1）におけるR1が（メタ）アクリル基である重合性不飽和モノマーのみを含むことを特徴とする、請求項10～12のいずれか一項に記載のポリウレタンフォーム用整泡剤の製造方法。

[請求項14] 前記重合性不飽和モノマー（B）の疎水基が、直鎖状、分岐鎖状または環状の炭化水素基であることを特徴とする、請求項10～13のいずれか一項に記載のポリウレタンフォーム用整泡剤の製造方法。

[請求項15] 前記重合性不飽和モノマー（B）の疎水基が、酸素原子、窒素原子、フッ素原子およびケイ素原子を含まないことを特徴とする、請求項10～14のいずれか一項に記載のポリウレタンフォーム用整泡剤の製造方法。

[請求項16] ポリオールと、請求項1～6のいずれか一項に記載のポリウレタンフォーム用整泡剤とを混合し、ポリオール混合物を得る整泡剤混合工程と、

前記ポリオール混合物と、ポリイソシアネートとを混合しながら発泡および硬化させ、ポリウレタンフォームを得る発泡体生成工程と、

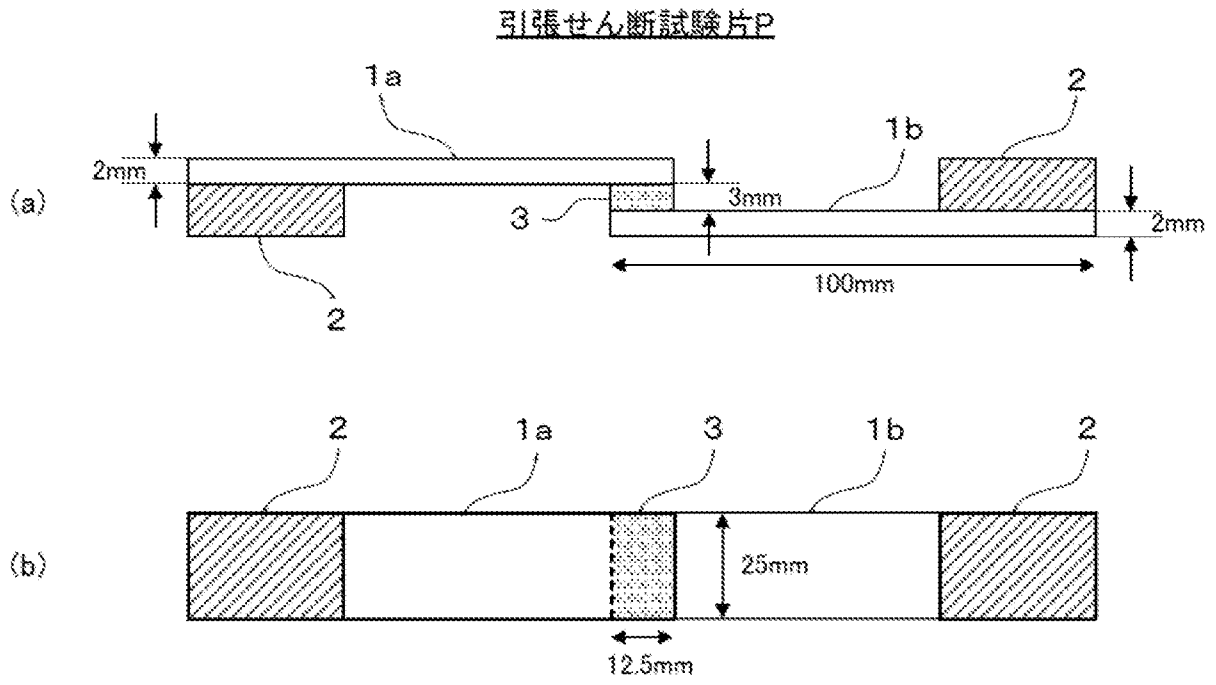
を含むことを特徴とする、ポリウレタンフォームの製造方法。

[請求項17]

ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂、フッ素樹脂およびシリコン樹脂からなる群より選ばれる基材、または、ワックスが塗布された基材と、ポリウレタンフォームとを積層する積層工程を含み、

前記積層工程において、前記ポリウレタンフォームは、請求項16に記載のポリウレタンフォームの製造方法により得られた発泡体であることを特徴とする、ポリウレタンフォーム積層体の製造方法。

[図1]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/034979

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C08G 18/00</i> (2006.01)i; <i>B32B 5/18</i> (2006.01)i; <i>B32B 27/40</i> (2006.01)i; <i>C08F 220/18</i> (2006.01)i; <i>C08F 220/26</i> (2006.01)i FI: C08G18/00 F; B32B27/40; B32B5/18; C08G18/00 G; C08F220/26; C08F220/18		
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) C08G18/00; B32B5/18; B32B27/40; C08F220/18; C08F220/26		
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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
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	JP 60-199015 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 08 October 1985 (1985-10-08) claims	1-17
A	JP 2010-536965 A (BAYER MATERIALSCIENCE AG) 02 December 2010 (2010-12-02) claims	1-17
A	JP 2009-167285 A (BRIDGESTONE CORP.) 30 July 2009 (2009-07-30) claims	1-17
A	WO 2018/074257 A1 (DOW CORNING TORAY CO., LTD.) 26 April 2018 (2018-04-26) claims	1-17
A	JP 2007-186557 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 26 July 2007 (2007-07-26) claims	1-17
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" 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 <b>11 November 2022</b>		Date of mailing of the international search report <b>22 November 2022</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2022/034979**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	60-199015	A	08 October 1985	(Family: none)	
JP	2010-536965	A	02 December 2010	US 2009/0054542	A1
				claims	
				US 2016/0235880	A1
				WO 2009/024266	A1
				EP 2028223	A1
				KR 10-2010-0058498	A
				CN 101784593	A
JP	2009-167285	A	30 July 2009	(Family: none)	
WO	2018/074257	A1	26 April 2018	US 2020/0048427	A1
				claims	
				EP 3530703	A1
				CN 110072943	A
				TW 201827491	A
JP	2007-186557	A	26 July 2007	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））                  C08G 18/00(2006.01)i; B32B 5/18(2006.01)i; B32B 27/40(2006.01)i; C08F 220/18(2006.01)i;                  C08F 220/26(2006.01)i                  FI: C08G18/00 F; B32B27/40; B32B5/18; C08G18/00 G; C08F220/26; C08F220/18</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p>										
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））                  C08G18/00; B32B5/18; B32B27/40; C08F220/18; C08F220/26</p>										
<p>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</p> <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 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022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 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022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 - 2022年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年									
<p>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）</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
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 60-199015 A（ダイキン工業株式会社）08.10.1985（1985 - 10 - 08） 特許請求の範囲	1-17								
A	JP 2010-536965 A（バイエル・マテリアルサイエンス・アクチェンゲゼルシャフト） 02.12.2010（2010 - 12 - 02） 特許請求の範囲	1-17								
A	JP 2009-167285 A（株式会社ブリヂストン）30.07.2009（2009 - 07 - 30） 特許請求の範囲	1-17								
A	WO 2018/074257 A1（東レ・ダウコーニング株式会社）26.04.2018（2018 - 04 - 26） 請求の範囲	1-17								
A	JP 2007-186557 A（信越化学工業株式会社）26.07.2007（2007 - 07 - 26） 特許請求の範囲	1-17								
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
<p>* 引用文献のカテゴリー                  “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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                  “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                  “&amp;” 同一パテントファミリー文献</p>										
国際調査を完了した日	11.11.2022	国際調査報告の発送日 22.11.2022								
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）  常見 優 4J 3340  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/JP2022/034979

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 60-199015 A	08.10.1985	(ファミリーなし)	
JP 2010-536965 A	02.12.2010	US 2009/0054542 A1 Claims US 2016/0235880 A1 WO 2009/024266 A1 EP 2028223 A1 KR 10-2010-0058498 A CN 101784593 A	
JP 2009-167285 A	30.07.2009	(ファミリーなし)	
WO 2018/074257 A1	26.04.2018	US 2020/0048427 A1 Claims EP 3530703 A1 CN 110072943 A TW 201827491 A	
JP 2007-186557 A	26.07.2007	(ファミリーなし)	