

(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  
2022年12月29日(29.12.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/269684 A1

(51) 国際特許分類:

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

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/023397

(22) 国際出願日: 2021年6月21日(21.06.2021)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人: ダウ・東レ株式会社(DOW TORAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1408617 東京都品川区東品川二丁目2番24号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 田村 誠基(TAMURA Seiki); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸2番2 ダウ・東レ株式会社内 Chiba (JP). 稲垣 裕之(INAGAKI Hiroyuki); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸2番2 ダウ・東レ株式会社内 Chiba (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, IT, 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))

(54) Title: FOAM BOOSTER, PREMIX SOLUTION INCLUDING SAME, COMPOSITION FOR POLYURETHANE FOAM MOLDING INCLUDING THESE, AND POLYURETHANE FOAM WITH IMPROVED HYDROPHOBICITY

(54) 発明の名称: 泡増強剤、これを含むプレミックス溶液、これらを含むポリウレタン発泡体形成用組成物、および疎水性が改善されたポリウレタン発泡体

(57) Abstract: [Problem] To provide a foam booster, etc., endowed with major advantages not found in the prior art such as having excellent stability, handling workability, and foamability of a premix liquid, having excellent cost and work efficiency in building applications, etc., having a fine cell structure of the foam obtained, that is suitable for applications such as insulating materials, and that can markedly improve the hydrophobicity of a polyurethane foam in comparison to conventional foam boosters. [Solution] Provided are: a foam booster containing a silicone polyether copolymer having a specific structure for a water-foamed polyurethane spray foam system including a) a specific polyether polyol, b) a polyisocyanate, c) a curing catalyst, and d) water, which is the major foaming agent; a premix solution including the same; a composition for polyurethane foam molding including these; and a polyurethane foam having improved hydrophobicity and the use thereof.

(57) 要約: [課題] プレミックス液の安定性、取り扱い作業性、発泡性に優れ、建築現場において、少量の使用であっても大容積の発泡体を形成できるため、建造物用途等におけるコスト面、作業効率に優れ、得られる発泡体が微細なセル構造を有し、断熱材等の用途に適合しており、かつ、従来の泡増強剤に比べて、ポリウレタン発泡体の疎水性を顕著に改善可能であるという、従来技術にはない主要な利点を兼ね備えた泡増強剤等を提供する。[解決手段] a) 特定のポリエーテルポリオール、b) ポリイソシアネート、c) 硬化触媒、およびd) 主要発泡剤である水を含む水発泡型ポリウレタンスプレーフォームシステム用の特定の構造を有するシリコンポリエーテル共重合体を含む泡増強剤、これを含むプレミックス溶液、これらを含むポリウレタン発泡体形成用組成物、および疎水性が改善されたポリウレタン発泡体およびその用途を提供する。



WO 2022/269684 A1

## 明 細 書

発明の名称：

泡増強剤、これを含むプレミックス溶液、これらを含むポリウレタン発泡体形成用組成物、および疎水性が改善されたポリウレタン発泡体

### 技術分野

[0001] 本発明は、a) 特定のポリエーテルポリオール、b) ポリイソシアネート、c) 硬化触媒、およびd) 主要発泡剤である水を含む水発泡型ポリウレタンスプレーフォームシステム用の特定の構造を有するシリコンポリエーテル共重合体を含む泡増強剤等に関し、当該泡増強剤は、同システムにより得られるポリウレタン発泡体、特に、軟質ポリウレタン発泡体に対して優れた疎水性改善効果を有する。以下の説明において、「フォーム」とは、特に異なる説明がない限り、ポリウレタンの発泡体を意味するものである。

### 背景技術

[0002] 従来から住宅や冷凍保温倉庫、タンク設備など各種建造物の断熱施工部分に、断熱層を現場発泡により施工する方法が行われている。近年は、更に低コスト化のニーズが強まり、発泡倍率の高い（すなわち水の使用部数の多い）低密度フォーム処方広がってきた。こうした発泡ポリウレタンシステムの販売者は、cost-in-useの視点から同一使用量でより大きな体積のフォームを形成できる整泡剤を求める傾向にあり、現在、汎用の軟質スラブフォーム向け整泡剤の市販品が、住宅用の断熱スプレーフォームシステムにも適するとして利用されている。

[0003] このような発泡ポリウレタン断熱層は、通常は住宅等の外壁と室内側の内壁との間に位置する。従って、冬季など寒い時期には、室内側の湿気を含んだ暖かい空気が断熱層の内部に移行した際、外壁側から冷やされて結露を生じる可能性がある。結露はカビ発生の原因となる懸念があることに加えてポリウレタンの劣化にもつながるため、透湿性或いは吸水性のより低い発泡ポリウレタンシステムの開発が望まれていた。なお、このような発泡ポリウレタ

ン断熱層は、住宅の階上床と階下天井部との間に位置させることにより、階上での衝撃音を効果的に吸収する吸音層としても活用できる。これは、当該発泡ポリウレタンが独立気泡タイプではなく開放セル構造に基づく連通タイプであるため、音がセル内に進入し易くなって該セル内で効率良く減衰するため、防音性が高くなることによる。

[0004] 一方、ポリエーテル変性シリコーンは、様々な構造や平均分子量の設計が可能であり、ポリエーテル部のEO wt. %やサイズ、シリコーン主鎖への親油基の導入、シリコーン主鎖構造のバリエーションや変性基の導入部位、異なる2以上のポリエーテル基による変性等によっても、界面活性能や発泡剤への適合性、ウレタンフォームシステムへの親和性等をコントロールすることができる。従って、ポリエーテル変性シリコーンは、硬質フォーム、半硬質フォーム、HR（高弾性）フォーム（以下、単に「HRフォーム」ということがある）、軟質フォーム、マイクロセルラーフォーム等全てのポリウレタンフォーム処方で、気泡コントロール或いは気泡安定用の界面活性剤（整泡剤）として有用であることが古くから知られており、現在まで数多くの品種が商業的に製造・販売されており、ポリウレタンフォーム産業の発展に大きく貢献している。

[0005] しかしながら、水の添加部数の多い建造物断熱用の現場発泡スプレーフォームは、ポリウレタンフォーム産業の長い歴史の中では比較的新しい技術分野と考えられる。すなわち、本発明者らの調査した範囲では、ポリエーテル変性シリコーン整泡剤の化学構造、当該スプレーフォーム処方での整泡剤の性能、得られたフォーム特性との相関等について、これまで詳細な報告は為されていなかった（特許文献1～10）。具体的には、特許文献1～2には、末端が水酸基であるポリエーテル鎖で変性されたシリコーン整泡剤は示されていなかった。特許文献3～10には、PO wt. %が大きく末端が水酸基であるポリエーテル鎖で変性されたシリコーンが幾つか例示され、様々なフォーム処方への適用が試行されていたが、比較例として扱われるなど、性能不良が報告されていた事例が多かった。或いは、当該シリコーンを含む組

成物の調製は行われたが、現実の発泡評価による性能確認が行われなかった事例もあった。また、どの先行文献においてもスプレーフォームに関する言及は無く、実施されたフォーム処方や得られたフォームは、スプレー用処方・それにより得られるフォームとは全く異なっていた。例えば、水を主要な発泡剤とする100倍発泡スプレーフォーム処方では、水の使用部数がポリオール100部に対して通常10~40部と極めて多く、低密度フォームが得られるのが特徴であるが、先行文献の各種フォームタイプの処方で用いられた水の添加部数の範囲は1.0~6.5部に留まっており、本願発明とは内容が大きく異なる。また、現在、住宅用の断熱スプレーフォームシステムに転用されている軟質スラブフォーム向け汎用整泡剤は、フォーム体積を稼ぐのには適しているが、フォームの透湿性或いは吸水性を低くするニーズに応えることができていない。更には、これら先行文献において、ウレタンフォーム用整泡剤として利用されるポリエーテル変性シリコーンに関して特定の化学構造を選択することにより、ウレタンフォーム自体の疎水性を向上できるという本発明の知見について、一切の言及も試験も確認もされていない。

[0006] 以上の通り、特許文献1~10ではスプレーフォーム処方についての説明がなく、従って水の添加部数が多く、軟質ウレタンフォーム用ポリオールを利用することを特徴とする、建造物断熱用の現場発泡スプレーフォーム処方での検討も為されていなかった。従って、ポリエーテル変性シリコーン整泡剤の化学構造、当該スプレーフォーム処方での整泡剤の性能、得られたフォーム特性との相関等について何ら記載も示唆もなされていなかった。さらに、当該用途では、1) プレミクス系との相溶性、2) より大きなフォーム体積の付与、3) より微細な開放セル構造の付与、が一般に整泡剤に期待される性能と考えられるが、今般求められている4) フォーム自体の透湿性又は吸水性をより低くする（或いはフォームの疎水性を向上する）手法については、何ら記載も示唆もされていない。このため、当業者が、整泡剤の化学構造の選択によってウレタンフォームの疎水性を改善する有効なアプローチが既

存技術には存在せず、その技術的効果も予測が困難であった。

[0007] このような背景技術の下、上記の技術的課題を解決し、さらに、特定の原料／発泡／硬化システムを使用し、かつ、得られるポリウレタン発泡体が上記の要求事項を満たす技術が必要とされている。また、ポリウレタン発泡体の疎水性を有効に改善する技術が必要とされている。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0008] 特許文献1：米国特許第3817822号明細書  
特許文献2：米国特許第3398104号明細書  
特許文献3：米国特許第3669913号明細書  
特許文献4：米国特許第4478957号明細書  
特許文献5：米国特許第4529743号明細書  
特許文献6：特許第3135318号明細書（特開平5-117352号公報）  
特許文献7：米国特許第5489617号明細書  
特許文献8：米国特許第6071977号明細書（特許第4366470号明細書）  
特許文献9：米国特許第8436064号明細書（特許第5743544号明細書）  
特許文献10：欧州特許出願公開3530703号公報（国際公開2018-074257号公報）

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、上記課題を解決すべくなされたものであり、水の添加部数が多く、少量の整泡剤（泡増強剤）の使用により、建築現場等で大容積の発泡体を形成可能な、水発泡型ポリウレタンスプレーフォームシステムに特に適合しており、プレミックス系との相溶性に優れ、少量の使用で建造物断熱用途等

に適した大容積の発泡体を形成でき、得られる発泡体が微細なセル構造を有し、かつ、得られる発泡体の疎水性を顕著に向上させることができる泡増強剤を提供することを目的とする。本課題において、当該発泡体は、特に、軟質ウレタンフォームであることが好ましい。

[0010] さらに、本発明は、当該泡増強剤を含み、水発泡型ポリウレタンスプレーフォームシステムに適したプレミックス溶液、当該泡増強剤を含むポリウレタン発泡体形成用組成物、および当該泡増強剤の使用により得られ、特に疎水性が顕著に改善されたポリウレタン発泡体（特に、軟質ポリウレタンフォーム）およびその用途（断熱材／吸音材等）を提供する事を目的とする。

[0011] さらに、本発明は、シリコンポリエーテル共重合体の化学構造の選択によってウレタンフォームの疎水性が顕著に向上するという予期せぬ発見に基づき、当該シリコンポリエーテル共重合体を含有する泡増強剤の使用による、特定のスプレーフォームシステムに限定されない、ポリウレタン発泡体の疎水性の改善方法、疎水性の向上方法を提供することを目的とする。

[0012] 本発明は上記課題を解決するものであるが、さらに、本発明者らは、ポリウレタン発泡体形成組成物、およびこれにより調製されるポリウレタン発泡体について、新たな課題を発見した。すなわち、近年のポリウレタン発泡体（以下、「ウレタンフォーム」または「フォーム」と略称することがある）材料の市場ニーズとして、低排出性、すなわち、「Low Emission 特性」の需要が高まっている。これは、ポリウレタン発泡体から発生乃至揮発する化学物質等の成分が量的に少ないことを特徴とする要求特性であり、具体的には、フォームから発生する揮発成分が少ない（=Low VOC (Volatile Organic Compound)）、シックハウス・アレルギーなどを予防するため、経時でフォームから外部に放出される化学物質の量が少ない（=Low Emission Of Chemical Compound）、自動車の内部に使用されたフォームから揮発した成分が付着して窓ガラスなどに曇りを生じる現象が起こり難い（=Low Fogging）などの要求として表現されることがあるが、化学物質の種類や

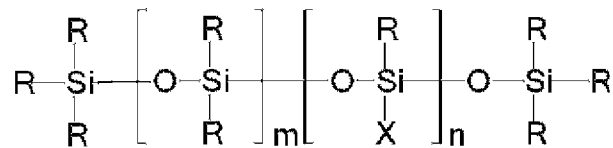
性質の相違を除けば、フォームに由来する排出成分が少ないという点において実質的な意味はほぼ同じである。

[0013] 本発明は、このようなLow Emission/Low VOCの要求を充足し、且つ前記ポリウレタンスプレーフォーム形成用組成物から得られる、軟質のポリウレタンフォームを提供することを更なる目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0014] 鋭意検討の結果、本発明者らは、一般式(1)：

[化1]



{式中、Rは各々独立にアルキル、アリール、アラルキル基から選択される炭素原子数1～16の1価の炭化水素基を表し、

Xは、各々独立に式： $-\text{C}_k\text{H}_{2k}\text{O}-$  ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ )<sub>p</sub> ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ )<sub>q</sub> ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ )<sub>r</sub>-Yで示される1種類または2種類以上のポリエーテル基を表し、

Yは、100モル%がH基であるか、75モル%以上のH基と25モル%以下のC1～C4アルキル又はアセチル基から選ばれるその他の基からなり、

m、n、k、p、q、rは以下の条件を満たす数である。

$$12 \leq (m+n) \leq 230、$$

$$10 \leq m、$$

$$2 \leq n、$$

$$n \leq m、$$

$$3 \leq k \leq 4、$$

p、q、rは、Xで表されるポリエーテル基部分の式量が1400～4000の範囲内にあり、

{ ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ )<sub>q</sub>で表されるオキシプロピレン基部分および ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ )<sub>r</sub>で表されるオキシブチレン基部分の式量の和} / { ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ )<sub>p</sub>で表されるオキシエチレン基部分の式量の和} である比の値Zが、

(51/49) ≤ Z ≤ (95/5) の条件を満たす数である。

ただし、式中のXにおいて、 $1 \leq p$ かつ $q = r = 0$ である構造を有するポリエーテル基は除く。}

で表されるシリコンポリエーテル共重合体を含有する泡増強剤により、上記課題を解決できる事を見出し、本発明に到達した。当該泡増強剤は、特定の構成を有する水発泡型ポリウレタンスプレーフォームシステムにおける使用に、特に適しており、かつ、特定のスプレーフォームシステムに限定されない、ポリウレタン発泡体の疎水性を顕著に改善することができる。

[0015] さらに、本発明者らは、上記泡増強剤を含む水発泡型ポリウレタンスプレーフォームシステム用のプレミックス液、これらを含むポリウレタン発泡体形成用組成物、およびこれにより調製される疎水性の向上した軟質ポリウレタン発泡体、Low Emission/Low VOC特性を有する軟質ポリウレタンフォーム、あるいは断熱材/吸音材により、上記課題を好適に解決できることを見出し、本発明に到達した。

### 発明の効果

[0016] 本発明によれば、水の添加部数が多く、軟質ウレタンフォーム用ポリオールを用いる建造物断熱用途等に適した現場発泡スプレーフォーム処方向けの、プレミックス系との相溶性に優れ、少量の使用で建造物断熱用途等に適した大容積の発泡体を形成でき、得られる発泡体が微細なセル構造を有し、かつ、得られる発泡体の疎水性を顕著に向上させることができる泡増強剤を提供することができる。また、当該泡増強剤を含有するポリウレタンスプレーフォームシステム用のプレミックス液、ポリウレタンスプレーフォーム形成用組成物を提供する事ができる。

[0017] また、本発明により、前記ポリウレタンスプレーフォーム形成用組成物から得られる疎水性の向上した軟質ポリウレタン発泡体およびその用途、特に、Low Emission/Low VOC特性を有する前記軟質ポリウレタン発泡体、これらからなる断熱材又は吸音材を提供する事ができる。

[0018] さらに、本発明により、水発泡ポリウレタンスプレーフォーム以外のウレタ



ンフォーム製造において、フォームの疎水性向上のために前記泡増強剤を利用し、ポリウレタン発泡体の疎水性を顕著に改善する方法を提供することができる。

[0019] なお、本発明の泡増強剤は、品質と環境適合性に優れていると共に、現在、水発泡スプレーフォーム向けに転用されている軟質スラブフォーム用整泡剤と比較して、低コストでの製造が可能である。従って、本発明により、整泡剤の製造業者は従来よりも低価格で大量に市場に供給する選択肢を持つことができ、一方でプレミクスやフォームシステムの製造業者はcost-in-useと特性に優れたポリウレタンスプレーフォームシステム用のプレミクス液、ポリウレタンスプレーフォーム形成用組成物とを末端顧客や市場に提供することができ、両者ともに、社会及び産業の健全な発展への貢献と適正な利潤の追求とを両立できる自由度が高まる。

#### 発明を実施するための形態

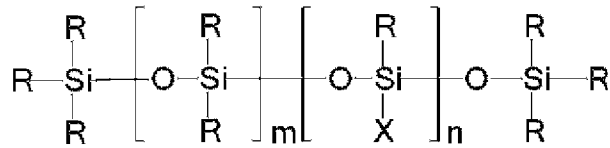
[0020] [シリコーンポリエーテル共重合体、およびそれを含む泡増強剤]

まず、本発明にかかる泡増強剤の主要な成分である、シリコーンポリエーテル共重合体について詳細に説明する。前記の通り、本発明は、シリコーンポリエーテル共重合体の化学構造の選択によってウレタンフォームの疎水性が顕著に向上するという予期せぬ発見、および、当該シリコーンポリエーテル共重合体が、特定の構成を有する水発泡型ポリウレタンスプレーフォームシステムにおける使用に、特に適していることを見出したことに基づくものであり、シリコーンポリエーテル共重合体の構造は、本発明の特徴的な構成の一つである。

[0021] より具体的には、本発明にかかるシリコーンポリエーテル共重合体は、下記の一般式（1）で表される。

一般式（1）：

[化2]



[0022] 一般式(1)において、Xは、各々独立に式： $-\text{C}_k\text{H}_{2k}\text{O}-$  ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ )<sub>p</sub> ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ )<sub>q</sub> ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ )<sub>r</sub>-Yで示される1種類または2種類以上のポリエーテル基を表し、

Yは、100モル%がH基であるか、75モル%以上のH基と25モル%以下のC1~C4アルキル又はアセチル基から選ばれるその他の基からなり、m、n、k、p、q、rは以下の条件を満たす数である。

$$12 \leq (m+n) \leq 230、$$

$$10 \leq m、$$

$$2 \leq n、$$

$$n \leq m、$$

$$3 \leq k \leq 4、$$

p、q、rは、Xで表されるポリエーテル基部分の式量が1400~4000の範囲内にあり、

{ ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ )<sub>q</sub>で表されるオキシプロピレン基部分および ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ )<sub>r</sub>で表されるオキシブチレン基部分の式量の和} / { ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ )<sub>p</sub>で表されるオキシエチレン基部分の式量の和} } である比の値Zが、

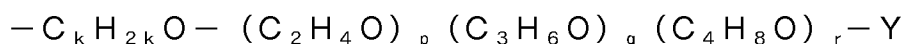
$$(51/49) \leq Z \leq (95/5) \text{ の条件を満たす数である。}$$

ただし、式中のXにおいて、 $1 \leq p$ かつ $q=r=0$ である構造を有するポリエーテル基は含まない。すなわち、式中のXで表されるポリエーテル基部分は、2以上の異なる平均化学構造のポリエーテル鎖の混合体であってよいが、ポリオキシアルキレン部がポリオキシエチレン基のみから構成される基は含まない。後述する通り、本発明におけるポリエーテル部分のオキシエチレン単位由来の部分の割合が高いと、本発明の技術的效果を発揮できないためである。

[0023] なお、式量とは化学式や組成式に基づいて原子量と原子数の積の総和を求めた値であるが、ここでは、シリコンポリエーテル共重合体の反応原料である不飽和基含有ポリエーテル化合物の平均化学構造（主に $13\text{C}$ および $1\text{H}$ を核種とする核磁気共鳴分析により同定される構造）に基づいて計算される、 $X$ で表されるポリエーテル基部分、オキシプロピレン基部分、およびオキシエチレン基部分の式量およびそれらの和である。

[0024] 上記の一般式（1）において、 $R$ は好適には、各々独立に炭素原子数 $1\sim 10$ のアルキル基、アリール基、アラルキル基から選択され、メチル、エチル、 $n$ -プロピル、 $n$ -ブチル、 $i$ -ブチル、 $n$ -ペンチル、 $i$ -ペンチル、 $2$ -メチルブチル、 $n$ -ヘキシル、 $n$ -オクチル等の直鎖状又は分岐状のアルキル基；フェニル基；フェネチル基或いはフェニルイソプロピル基などが例示される。工業的に特に好適には、 $R$ はメチル基である。

[0025] 一般式（1）において、 $X$ はケイ素原子に結合したポリオキシアルキレン構造を有するポリエーテル基であり、式：



で定義される。ここで、 $k$ はケイ素原子に結合するアルキレン基の炭素原子数であり、工業的実用性の面から $3 \leq k \leq 4$ であり、 $k = 3$ がより好ましい。

[0026]  $Y$ はポリオキシアルキレン構造の末端基であり、 $100$ モル％が $\text{H}$ 基（水素原子）であるか、 $75$ モル％以上の $\text{H}$ 基と $25$ モル％以下の $\text{C}1\sim\text{C}4$ アルキル又はアセチル基から選ばれるその他の基からなる。好適には、 $Y$ は $100$ モル％が水素原子である。

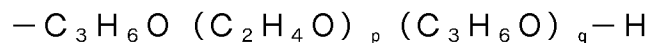
[0027] 前記の $X$ で表されるポリエーテル基部分において、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ は、ポリオキシアルキレン構造を構成するオキシエチレン単位、オキシプロピレン単位、およびオキシブチレン単位の平均の個数であり、前記 $X$ 基の式量が $1400\sim 4000$ の範囲内にあり、且つ  $\{ (\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_q$ で表されるオキシプロピレン基部分および  $(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_r$ で表されるオキシブチレン基部分の式量の和  $\} / \{ (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_p$ で表されるオキシエチレン基部分の式量の和  $\}$  で

ある比の値Zが、

$(51/49) \leq Z \leq (95/5)$  の条件を満たす数である。

[0028] ここで、比の値Zが  $(95/5)$  を超える値の場合、 $(C_3H_6O)_q$  で表されるオキシプロピレン基部分および  $(C_4H_8O)_r$  で表されるオキシブチレン基部分に由来する疎水性が過剰となり、シリコーンポリエーテル共重合体によりポリエーテルポリオールと多量の水とを親和させることが困難となり、プレミクス液の安定性不良やフォーム不良を生じやすい傾向にある。逆に、比の値Zが  $(51/49)$  未満、すなわち、オキシエチレン単位数が、オキシプロピレン単位およびオキシブチレン単位の和に対して等しいか、より高い比率となる場合、建造物断熱用の現場発泡スプレーフォーム処方で利用される軟質ウレタンフォーム用ポリオールとの相溶性が不十分となり、安定なプレミクス液を得ることが困難となり易く、望ましい整泡効果も得られない結果となり、本発明の技術的効果が達成できなくなる場合がある。なお、Xで表されるポリエーテル基部分は、2以上の異なる平均化学構造のポリエーテル鎖の混合体であってよいが、末端に水酸基を有し且つオキシエチレン部のみから構成されるポリエーテル基を含有することは無い。このような高極性の親水基は前記ポリオールとの相溶性が更に悪いため、不適である。

[0029] より好適には、X基はオキシブチレン単位を含まず、式：



で表され、X基の式量が1500~2500の範囲内にあり、前記の比Zが  $(54/46) \leq Z \leq (80/20)$  の条件を満たすものである。

[0030] なお、ポリエーテル基Xに含まれるオキシエチレン単位、オキシプロピレン単位、およびオキシブチレン単位は、ブロック型の共重合体構造をとっても良いしランダム型の共重合体構造をとっても良いが、ランダム型の構造がより好適である。

[0031] なお、ケイ素原子に結合するアルキレン基であって炭素原子数3~4のもの、オキシプロピレン単位またはオキシブチレン単位を構成するアルキレン部分については、直鎖アルキレン基であっても、イソプロピレン基またはイソ

ブチレン基のような、分岐したイソアルキレン基であってもよい。

[0032] 上記の一般式(1)において、 $m$ 、 $n$ は、側鎖(Rake)型シリコンポリエーテル共重合体の各シロキサン単位の重合度であり、 $12 \leq (m+n) \leq 230$ 、 $10 \leq m$ 、 $2 \leq n$ 、 $n \leq m$ の範囲の数である。特に、 $40 \leq m \leq 90$ 、 $2 \leq n \leq 8$ の範囲の数であることが好ましい。

[0033] 本発明に係るシリコンポリエーテル共重合体は、上記の構造(特に、好適な構造)の選択により、

i)軟質ウレタンフォーム用ポリオールとの相溶性に優れ、安定したプレミックス溶液を形成できる

ii)発泡性に優れ、建造物の製造現場において、少量の使用であっても大容積の発泡体(=フォーム体積)を形成できるため、建造物用途等におけるコスト面、作業効率に優れる

iii)得られる発泡体が微細なセル構造を有し、断熱材/吸音材等の用途に適合している

iv)従来の泡増強剤に比して、ポリウレタン発泡体(特に、軟質ポリウレタンフォーム)の疎水性を顕著に改善可能である

という、従来技術にはない主要な利点を兼ね備え、かつ、近年、特に建造物用途における重要度が高い、Low Emission/Low VOCの要求を充足できるものである。

[0034] 具体的には、上記の好適なシリコンポリエーテル共重合体にあつては、ポリエーテル部全体の式量に対して、オキシプロピレン単位或いはオキシブチレン単位由来の親油部分の割合が高いため、建造物断熱用の現場発泡スプレーフォーム処方で利用される軟質ウレタンフォーム用ポリオールとの相溶性に優れる。従って、プレミックス液の安定性向上による利便性拡大、大きなフォーム体積や微細セル構造の付与などの望ましい整泡効果を得る上で有利となる。

[0035] また、上記の好適なシリコンポリエーテル共重合体は、ポリエーテル部全体の式量に対して、オキシエチレン単位由来の部分の割合が低いことから、

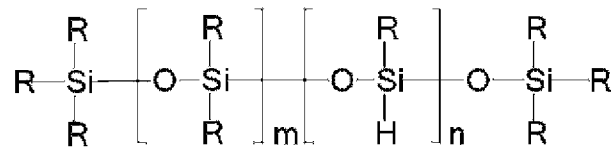
低温下でも固化を起こすことがなく、粘度もあまり高くなり過ぎず、製造後のハンドリング性も改善される。更に、上記の好適なシリコンポリエーテル共重合体を前記スプレーフォームの整泡剤として使用すると、泡増強効果に加えて得られたウレタンフォームの疎水性を顕著に向上することができる。

[0036] [シリコンポリエーテル共重合体の合成]

このようなシリコンポリエーテル共重合体は、分子鎖の片末端にアルケニル基を有するポリエーテル化合物とオルガノヒドロジェンポリシロキサンを任意の溶媒の存在下または不存在下でヒドロシリル化反応させる公知の方法により合成することができる。

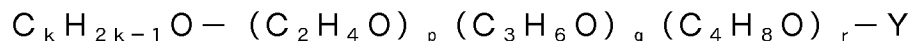
[0037] 好適には、本発明にかかるシリコンポリエーテル共重合体は、下記一般式 (1H) :

[化3]



{式中、Rは前記と同様の定義であり、m、nは前記と同様の数である} で表されるオルガノヒドロジェンポリシロキサン、

下記一般式 (2) :



{式中、k、p、q及びrは前記と同様の数であり、Yは前記と同様の定義であり、 $\text{C}_k\text{H}_{2k-1}$ は炭素-炭素二重結合を有する直鎖または分岐鎖状のアルケニル基である} で示される分子鎖の片末端にアルケニル基を有するポリエーテル化合物とのヒドロシリル化反応により得られた、シリコンポリエーテル共重合体である。

[0038] この際、一般式 (2) で表されるポリエーテル化合物に含まれるオキシエチレン単位、オキシプロピレン単位、およびオキシブチレン単位は、ブロック型の共重合体構造をとっても良いランダム型の共重合体構造をとっても良

いが、ランダム型の構造が好適である。また、2種類以上の異なる前記ポリエーテル化合物を、前記オルガノヒドロジェンポリシロキサンと反応させることにより、本発明にかかるシリコンポリエーテル共重合体を得ることもできるが、 $1 \leq p$  且つ  $q = r = 0$  の構造体：すなわちポリオキシアルキレン部がポリオキシエチレン部のみから構成されるポリエーテル化合物は含まない。この理由としては、末端に水酸基を有し且つオキシエチレン部のみから構成されるポリエーテル基は極性が強過ぎるため、建造物断熱用の現場発泡スプレーフォーム処方で利用される軟質ウレタンフォーム用ポリオールとの相溶性を阻害する結果、安定なプレミクス液を得ることが困難となり易く、望ましい整泡効果も損なわれるためである。

[0039] 上記のヒドロシリル化反応を行う際に、[前記ポリエーテル化合物中の炭素-炭素二重結合の物質質量/前記オルガノヒドロジェンポリシロキサン中の珪素結合水素原子の物質質量]の比は1.0~2.0となる範囲が例示できる。すなわち、本発明に係るシリコンポリエーテル共重合体を合成する場合には、ポリエーテル化合物を過剰量使用することが好ましい。より具体的には、上記の比が、1.05~1.75となる範囲が好ましく、1.20~1.60となる範囲がより好ましい。この理由は、前記ポリエーテル化合物の末端アルケニル基は、一般にヒドロシリル化反応中に一部が内部転移を起こし反応に関与しなくなるため、珪素結合水素原子を完全に消費するには、アルケニル基のモル比を過剰としておく必要があるためである。従って、かかるシリコンポリエーテル共重合体は、一般に、生成物であるシリコンポリエーテル共重合体と未反応のポリエーテル化合物との混合物として得られ、本発明に係る一般式(1)で表されるシリコンポリエーテル共重合体を含有する疎水性向上効果を有する泡増強剤を構成する。

[0040] なお、これらの成分は互いに相溶性に優れるため、前記シリコンポリエーテル共重合体を含有する疎水性向上効果を有する泡増強剤は、通常、透明乃至ほぼ透明な均一液体として得られる。なお、一般式(2)で表されるポリエーテル化合物は、工業的にはアリルアルコールやアリルグリコール等の不

飽和アルコールを出発物質とし、アルカリ触媒存在下にエチレンオキシドとプロピレンオキシド等を付加重合することにより製造されるのが通常であるが、反応系からの水分除去のレベルに応じ、不純物としての両末端ジオール体を含む場合がある。従って、このような両末端ジオール体：例えばPEG／PPG共重合体が、本発明に係る泡増強剤に更に含有されていてもよい。

[0041] 上記のヒドロシリル化反応を行う際に、前記ポリエーテル化合物或いは前記オルガノヒドロジェンポリシロキサンに元々含まれる微量不純物や経時劣化による副生成物、反応装置内の微量汚染物などの影響により、反応の進行が遅くなる場合があり得る。このような場合、触媒の追加、反応温度を通常よりも若干高くする、反応時間を延長する、あるいは原料間の相溶性を向上させる目的で反応溶媒を追加するなどの適切な措置を講じ、反応系の残存Si-H基が検出限界以下となるまで工程を管理することが望ましい。Si-H基の残存は、前記泡増強剤をプレミクス系に配合した際、可燃性水素ガスの発生をもたらす恐れがあること、またある量を超えるSi-H基の残存は、一般にウレタンフォーム用整泡剤として使用されるシリコンポリエーテル共重合体の整泡性能を劣化させることが知られていることから、Si-H基の残存量は、前記泡増強剤の概ね30wt. ppm以下であることが好ましく、10wt. ppm以下であることが更に好ましく、2.5wt. ppm以下であることが特に好ましい。なお、こうした微量Si-H基を一部に含有するシリコンポリエーテル共重合体は、文面上は前記一般式(1)によっては表現されていないが、工業上は実質的に同種のものとして、本発明に包含される。

[0042] ここで、反応溶媒は必要ない場合も多いが、一般的な有機溶媒を使用する場合、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶剤やイソプロピルアルコールなどのアルコール系溶剤；シクロヘキサン、n-ヘプタン、メチルシクロヘキサンなどの脂肪族飽和炭化水素系溶剤から選択することが、工業生産上は好ましい。一般に、これら高揮発性反応溶媒は、ヒドロシリル化反応が終了するなどその役目を終え次第、ストリッピング処理によって生成系から除



去する必要がある。この中で、トルエンとキシレンは所謂B T X溶媒に属し、かねてより整泡剤として利用されるシリコーンポリエーテル共重合体の製造に広く使用されてきたが、当該B T X溶媒を不含とすることが特に生産機スケールにおいては困難であるため、厳しいB T X管理を要求される現在のポリウレタン産業界のニーズに応えることはできない。そのため、必要な場合にはイソプロピルアルコール又は平均炭素原子数が6～11の範囲にある飽和炭化水素溶媒の中から、コストや安全性、生産時の利便性等を考慮し、適当なものを選択して使用することが望ましい。

[0043] このような平均炭素原子数が6～11の範囲にある飽和炭化水素溶媒の具体例としては、メチルシクロヘキサン、n-ヘプタン、ヘプタン混合物、ヘプタン（商業用グレード）、イソオクタン、2, 2, 4-トリメチルペンタン、オクタン混合物、エチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、n-ヘキサン、イソヘキサン、ヘキサン混合物、シクロヘキサン、2-メチルペンタン、2-メチルヘプタン、3-メチルヘプタン、Isopar E（C7-C9飽和炭化水素混合物）、Isopar C（C7-C8飽和炭化水素混合物）、IP solvent 1016（C6-C9飽和炭化水素混合物）、Isopar G（C10-C11飽和炭化水素混合物）などが挙げられる。この中では、メチルシクロヘキサン、n-ヘプタン、ヘプタン混合物、ヘプタン（商業用グレード）に代表されるC7飽和炭化水素が好ましい。

[0044] 本発明にかかる泡増強剤は、さらに、任意で希釈剤h<sup>1</sup>) 25℃で液状のポリアルキレングリコールまたはその誘導体を含んでもよい。かかる成分h<sup>1</sup>)を用いることで、整泡剤または界面活性剤としての機能に悪影響を及ぼすことなく、本発明の泡増強剤の粘度等を調整し、使用時の利便性、取扱作業性（ハンドリング）を改善できる場合がある。また、成分h<sup>1</sup>)は、ポリウレタン発泡体形成組成物における水酸基価の調整、すなわちポリウレタン発泡体の架橋密度や強度など各種物性コントロールの目的で、前記泡増強剤に追加して使用できる場合がある。

[0045] ヒドロシリル化反応用の触媒は、ヒドロシリル化反応を促進することができる限り特定のものに限定されない。ヒドロシリル化反応触媒として、これまでに多くの金属及び化合物が知られており、それらの中から適宜選択して本発明にかかる成分 e) の製造に用いることができる。ヒドロシリル化反応触媒の例として、具体的には、シリカ微粉末又は炭素粉末担体上に吸着させた微粒子状白金、塩化白金酸、アルコール変性塩化白金酸、スパイヤー触媒、塩化白金酸のオレフィン錯体、塩化白金酸とビニルシロキサンの配位化合物、カールシュタット触媒、白金黒、パラジウム、及びロジウム触媒を挙げることができる。これらの触媒は、定法に従ってトルエン、キシレン、触媒の配位子化合物、アルコール類、他の適当な極性溶媒、反応用原料であるポリエーテルや希釈剤等に溶解或は分散させて反応系に投入することができる。

[0046] ヒドロシリル化反応用触媒の使用量は、有効量であり、本発明にかかる泡増強剤の主成分であるシリコンポリエーテル共重合体の合成反応を促進する量であれば特に限定されない。具体的には、前記一般式 (1 H) で表されるオルガノヒドロジェンポリシロキサンと前記一般式 (2) で表される、分子鎖の片方の末端にアルケニル基を有するポリエーテル化合物の和 (全体を 100 質量%とする) に対して、この触媒中の金属原子が質量単位で 0.5 ~ 100 ppm、好適には白金金属原子が、3 ~ 30 ppm の範囲内となる量である。ヒドロシリル化反応用触媒の含有量が上記範囲の下限未満であると、付加反応が不十分となる場合があり、上記範囲の上限を超えると、不経済であり、かつ、得られる本発明組成物の着色等、透明性に悪影響を及ぼす場合がある。

[0047] ヒドロシリル化反応の条件は、原料の種類や及び溶媒の有無に応じ、任意に選択することができる。例えば、トコフェロール (ビタミン E) 等の抗酸化剤を少量添加し、窒素等の不活性ガス雰囲気下で室温 ~ 120 °C、好適には 50 ~ 100 °C で一定時間加熱攪拌することにより反応を完結できる。なお、抗酸化剤はヒドロシリル化の終了後に添加しても良い。反応時間は、反応スケール、触媒の使用量および反応温度に応じて選択可能であり、数分 ~ 数

時間の範囲であることが一般的である。また、反応は、品質改善や生産性の向上等を目的として減圧下で行ってもよいし、バッチプロセスだけでなく公知の半連続乃至は連続生産プロセスも適用可能である。

[0048] なお、ヒドロシリル化反応の終点は、赤外線分光法（IR）によるSi-H結合吸収の消失あるいは以下のアルカリ分解ガス発生法により、水素ガス発生がなくなったことで確認することができる。なお反応原料であるオルガノヒドロジェンポリシロキサン中のケイ素原子結合水素原子（Si-H）を、同方法により分析することで、水素ガス発生量を特定することもできる。

[0049] なお、アルカリ分解ガス発生法とは、試料をトルエン又はIPAに溶解した溶液と、28.5質量%苛性カリのエタノール／水混合溶液を室温で反応させ、発生する水素ガスを捕集管に集めてその体積を測定する方法である。

[0050] また、本発明にかかる泡増強剤の主成分であるシリコーンポリエーテル共重合体は、末端水酸基を有するポリエーテル基により変性された構造であるため、ヒドロシリル化反応中の副反応：脱水素反応とアセタール形成の抑制が重要である。触媒として塩化白金酸又はその溶液を使用する場合には、主反応の開始前に酢酸カリウム、プロピオン酸カリウム、酢酸ナトリウム等のカルボン酸アルカリ金属塩に代表される緩衝剤を適量、反応系に添加しておくことよい。これらは、固体（粉末）のまま反応系に添加すること、メタノール等の極性溶媒に溶解又は分散させてから反応系に添加すること、予め一般式（2）で表される分子鎖の片方の末端にアルケニル基を有するポリエーテル化合物中に溶解又は分散しておくこと等により効果を発揮させること、何れもが可能である。一般に、これらの副反応が生ずると反応系が増粘し、ひどい場合にはゲル化に至る場合もある。このような事態を軽減する上で、反応溶媒の使用が有効である。緩衝剤の添加タイミングは、ヒドロシリル化反応（主反応）の開始前が望ましいが、主反応終了後の添加であっても、後工程のストリッピング中や製造後のアセタール形成反応の抑制に対し、ある程度効果がある。但し、緩衝剤の添加量が多すぎると主反応の進行が遅くなる、或いはストリッピング工程中でシリコーン主鎖切断に始まる別の副反応を誘

発し易くなるため、注意が必要である。緩衝剤の最適な添加量は、系内の酸の量を丁度中和できる量が、それよりも若干過剰量である。

[0051] 本発明にかかる泡増強剤は、空気中の酸素により徐々に酸化され、変質する場合がある。これを防止するためフェノール類、ヒドロキノン類、ベンゾキノン類、芳香族アミン類、又はビタミン類等の酸化防止剤を入れ、酸化安定性を増加させることができ、かつ好ましい。このような酸化防止剤として、例えば、前述のビタミンEの他、BHT（2，6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール）、ビタミンCなどを用いてもよい。但し、ポリウレタンフォームからのEmissionを低減させる観点からは、ビタミンEやその他の高分子量タイプの酸化防止剤を選択することが重要である。このとき、使用する酸化防止剤の添加量は、その質量において成分e) に対し10～1000 ppm、好ましくは50～500 ppmとなる範囲である。

[0052] [低分子シロキサンの低減]

本発明にかかる泡増強剤は、ケイ素原子数が20以下の低分子シロキサンの含有量が5000 ppm（重量）以下であることが好ましく、2000 ppm（重量）以下が特に好ましい。この値が5000 ppmを超えると、前記泡増強剤をポリウレタン発泡体用の整泡剤として用いた場合、ポリウレタンフォームが設置された場所の周辺部材を汚染し、電気・電子装置の接点障害を引き起こす可能性がある。かかる低分子シロキサンとしては、環状のものと直鎖状のものがあり、例えば、式、 $[(CH_3)_2SiO]_n$ （式中、 $n$ は3～10の整数である。）で表される環状ジメチルシロキサン、および式、 $CH_3[(CH_3)_2SiO]_mSi(CH_3)_3$ （式中、 $m$ は1～10の整数である。）で表される直鎖状ジメチルシロキサンオリゴマーがあり、また、これらのメチル基の一部が他の有機基で置換されたものがある。かかる低分子シロキサンのより具体的な例としては、オクタメチルテトラシロキサン、デカメチルペンタシクロシロキサン、両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサンオリゴマーが例示される。かかる低分子シロキサンの含有量は、例えば、ガスクロマトグラフィ分析装置を用いて、分析することにより測定できる。

低分子シロキサンの低減の方法は限定されないが、工業的には通常ストリッピング操作によりこれを行うため、本発明にかかるシリコーンポリエーテル共重合体／泡増強剤の原料であるオルガノヒドロジェンポリシロキサンを予め精製し、低分子シロキサンを除去しておくことが望ましい。或は、ヒドロシリル化反応中、乃至は反応終了後に低分子シロキサンを除去してもよい。

[0053] [水発泡型ポリウレタンスプレーフォームシステム]

本発明の上記のシリコーンポリエーテル共重合体を含有する泡増強剤は、以下のa)～d)を含む水発泡型ポリウレタンスプレーフォームシステムに適用される。

a) 分子内の平均水酸基数が2～4であり、オキシプロピレン基からなる繰り返し単位を有し、数平均分子量が1000～6000の範囲内にある、1種類以上のポリエーテルポリオール、

b) ポリイソシアネート、

c) 硬化触媒、

d) 水である発泡剤 同システム中の成分a)であるポリエーテルポリオールおよびその他のポリオール成分の和 100質量部に対して10～40質量部の範囲

[0054] さらに、上記の水発泡型ポリウレタンスプレーフォームシステムは、a')

成分a)であるポリエーテルポリオール以外の、少なくとも1つ以上のポリオール成分を含有してもよい。なお、この場合、d)水である発泡剤は、前記の成分a)および成分a')との和(=合計量)100質量部に対して10～40質量部の添加部数である。

[0055] さらに、上記の水発泡型ポリウレタンスプレーフォームシステムは、その実

用上、本発明の技術的効果を損なわない範囲で、任意選択により、f) ノニオン性の界面活性剤(本発明に係るシリコーンポリエーテル共重合体に該当しない、有機系界面活性剤および乳化剤を含む)、g) 難燃剤、h) その他の添加剤：例えば、本発明に係る泡増強剤以外のウレタンフォーム用整泡剤、希釈剤、鎖伸長剤、架橋剤、副次的な量の非水発泡剤、セル開放剤、充

増剤、強化剤、顔料、染料、着色剤、抗酸化剤、抗オゾン剤、紫外線安定化剤、静電気防止剤、殺菌剤および抗菌剤等を含んでもよい。以下、これらの成分について解説する。

[0056] [a) ポリエーテルポリオール]

本発明で使用される a) 成分は、平均の水酸基数が 2~4 でオキシプロピレン繰り返し単位を有し、数平均分子量が 1000~6000 のポリエーテルポリオールの 1 種以上である。このようなポリオールは、軟質スラブフォームなど一般的な軟質ウレタンフォームに利用できるものであり、水や 1 分子中に平均で 2~4 の水酸基を有する多価アルコールを出発原料として、それらにアルキレンオキシドを付加重合して製造されている。例えば、水；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；ブチレングリコール；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；グリセリン；トリメチロールプロパン；アンモニア；トリエタノールアミン；トリスプロパノールアミン；ペンタエリスリトール；ジグリセリン；エチレンジアミン；芳香族ジアミンなどのアルキレンオキシド付加物を含むポリオキシアルキレンポリオールが挙げられる。ポリオキシアルキレンポリオールの製造に用いるアルキレンオキシドは、普通炭素数が 2~4 であり、プロピレンオキシド及びプロピレンオキシドとエチレンオキシドの混合物が好適である。これらのポリオールは、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。例えば、2 官能性物質と 3~4 官能性物質との混合物および（または）分子量の異なるあるいは化学組成の異なる物質が混合使用できる。なお、ポリウレタンフォームに Low Emission 特性を付与する観点からは、ポリオールに含まれる添加剤（例えば酸化防止剤や安定剤）は揮発性のない高分子量タイプを選択することが重要である。

[0057] a) 成分として、有用なポリエーテルポリオールの具体例として、Voranol-3010、Voranol 3137、V230-056 Polyol (Dow Chemical Company)、ARCOLポリオ

ール16-56、ARCOL 200 Polyol 16-56 (Arc  
o Chimecal Co.)、NIAX Polyol 16-56 (A  
C West Virginia Polyol Company)、  
Desmophen PU20WB01、Desmophen 7186、  
Desmophen VPPU 20 WB 01 (BAYER)、ポリプロピ  
レングリコール系ポリエーテルポリオール No. 33 (三洋化成工業株式  
会社)、10%の内部EOを含む3500分子量のEO/POトリオール、  
グリセリンを出発原料として、EO/PO=16/84 (重量比)で付加重  
合した水酸基価56のポリエーテルポリオール、ポリオキシアルキレントリ  
オール {EO/PO=12/88 (重量比)、水酸基価48}、グリセリン  
を出発原料として、EO/PO=14/86 (重量比)で付加重合した水酸  
基価46のポリエーテルポリオール、グリセリンを出発原料として、EO/  
PO=16/84 (重量比)で付加重合した水酸基価46のポリエーテルポ  
リオール、グリセリンのPO/EO付加物 (水酸基価33)などが挙げられ  
る。

[0058] [a') 前記a) 以外のポリオール]

本発明で必要に応じて前記a) 成分と併用できるポリオールとして好適な例  
として、難燃性に優れたハロゲン化ポリエーテルポリオール類や臭素化ポリ  
オール類 (ジブロモネオペンチルグリコール、臭素化ペンタエリスリトール  
、エピクロロヒドリンと臭素化ポリオールの重合ポリオールなど) が挙げら  
れる。硬化反応速度の向上やセルサイズ調整などの目的で、比較的分子量  
且つ高官能性のポリエーテルポリオール: 平均の水酸基数が3~8で数平均  
分子量が250~1000である、多価アルコールや多価アミンへのアルキ  
レンオキシド付加物も好ましい。例えば、ソルビトール; シュークロース;  
ラクトーズ;  $\alpha$ -メチルグルコシド;  $\alpha$ -ヒドロキシアルキルグルコシドな  
どの糖類やジエチレントリアミン; グリセリン; トリメチロールプロパン;  
トリエタノールアミン; ペンタエリスリトール; エチレンジアミン; 芳香族  
ジアミンへのプロピレンオキシド及び/またはエチレンオキシドの付加物が

挙げられる。

[0059] この他、本発明の効果を損なわない範囲であれば、アジピン酸やフタル酸などのカルボン酸とエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール等の多価アルコールを脱水縮合して製造されるポリエステルポリオールや、HRフォーム用に通常は利用される一級水酸基の含有率が高く平均分子量が5000~7000程度のポリエーテルポリオール、ポリエーテルポリオール中でアクリロニトリルやスチレンなどを共重合させることによりポリマー微粒子を分散させたポリマーポリオール等を適宜、選択し併用してよい。

[0060] [b) ポリイソシアネート]

ポリイソシアネートとしては、スプレー用途で利用するという前提から作業員や周辺環境の安全性を考慮し、特に現場発泡の場合には、難揮発性あるいは不揮発性の有機ポリイソシアネートを選択するのが好ましい。

[0061] b) 成分として、商業上も有利な材料は、MDI（ジフェニルメタンジイソシアネート）、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメリックMDI（ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート）、クルードMDIである。この他、イソシアネート基含有プレポリマーとして、MDIとポリオールとの反応より作製されるMDIのプレポリマー、TDIとポリオールの反応より作製されるTDIのプレポリマー、他の芳香族もしくは脂肪族ポリイソシアネートとポリオールとの反応により作製されるプレポリマー、ウレトニミン修飾ポリイソシアネートとそれらのプレポリマーなども使用できる。なお、b) 成分として、前記のポリイソシアネートの誘導体を選択してもよい。

[0062] ポリウレタンフォームにLow Emission特性を付与する観点からも、前述のような難揮発性あるいは不揮発性の有機ポリイソシアネートを選択するのが好ましい。他方、工場内で断熱パネルなどの型にフォームを自動化作業設備によりスプレー注入~加熱硬化まで行う場合には、局所排気装置など作業環境の安全性を確保したうえで、上記の難揮発性あるいは不揮発性



の有機ポリイソシアネートの他、トルエンジイソシアネート（TDI）を使用できる場合もある。TDIには2，4および2，6異性体の2種類があり、通常は2，4体／2，6体＝80／20の混合物が流通しているので、これを使用してもよい。処方中における他の材料の量に対するポリイソシアネートの配合量は「イソシアネート指数」によって表される。「イソシアネート指数」とは、ポリイソシアネートの実際の使用量を、反応混合物中の全活性水素との反応に必要なとされるポリイソシアネートの化学量論量で除して、100を乗じた値である。

[0063] 本発明に係るポリウレタンスプレーフォームシステムでは水の使用量が多いため、b)成分における、イソシアネート指数の好適な範囲は一般的なポリウレタンフォームにおける範囲とは異なり、概ね30～80の範囲内である。

[0064] 本発明における泡増強剤の使用の見地から、適用される水発泡型ポリウレタンスプレーフォームシステムにおいて、ポリイソシアネートが、MDI（ジフェニルメタンジイソシアネート）、ポリメリックMDI（ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート）、クルードMDI、イソシアネート基含有プレポリマー、およびこれらの誘導体から選ばれる成分であり、かつ、同システムの発泡剤（d）が水を主要な発泡剤とし、より好適には実質的に水のみ、または他の発泡剤を含まず、水のみである組み合わせが特に好ましい。また、その場合、b)成分のイソシアネート指数が20～80、より好適には30～70の範囲にあることがより好ましい。

[0065] [c)ウレタン触媒]

ポリウレタン樹脂製造用の触媒としては、一般に金属触媒や第3級アミン類が使用されているが、第3級アミン類は、ポリオールと有機ポリイソシアネートからウレタン結合を生成する反応を促進すると同時に、水と有機ポリイソシアネートとの反応を促進し、炭酸ガスを発生させる作用も有しているため、様々なタイプのウレタンフォーム形成に幅広く使用される。一方、スズ触媒に代表される金属触媒は、主にウレタン化反応促進の触媒活性が高く実

用性に優れるため、非発泡ウレタン分野で使用されるケースの方が多いが、一般的な軟質スラブフォームの処方でも、スズ系触媒はアミン系触媒と併用して使用される。また、メカニカルフロフォームの処方では主にニッケル系触媒が使用される。

[0066] 本発明に係るポリウレタンスプレーフォームシステムは、水の使用量が多いことから一般的な軟質フォームに比べ反応熱の発生が多く、従って反応速度も大きい。そのため、通常はアミン系触媒を利用すれば充分である。アミン系触媒は、反応速度や発泡状態の調整の目的等により1種又は2種以上を組み合わせて使用してもよい。このようなアミン系触媒の例としては、ジメチルエタノールアミン、ジメチルアミノエトキシエタノール、トリエチレンジアミン、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、N, N, N', N'-テトラメチルヘキサメチレンジアミン、N, N', N', N''-ペンタメチルジエチレントリアミン等の第3級アミンウレタン触媒、イミダゾール誘導体、遅効性三級アミン触媒、一般型三級アミン触媒、低エミッション三級アミン触媒、ノンエミッション三級アミン触媒、およびAir ProductsからのDABCO(登録商標)触媒が挙げられる。ポリウレタンフォームにLow Emission特性を付与する観点からは、反応型アミン触媒の活用が好ましい。なお、必要に応じて金属触媒を併用しても構わない。これらの例としては、ニッケルアセトアセトナート、鉄アセトアセトナート、スズ系触媒、ビスマス系触媒、亜鉛系触媒、チタニウム系触媒、アルミニウム錯体、ジルコニウム錯体、オクチル酸カリウム、酢酸カリウム、酢酸ナトリウム、オクチル酸ナトリウム、表面に固体酸点を有する金属酸化物粒子、カルボン酸四級アンモニウム塩などが挙げられる。c) 成分の添加量は、通常ポリオール合計100重量部に対して1~5重量部である。

[0067] [d) 水である発泡剤]

本発明に係るポリウレタンスプレーフォームシステムは、低密度で軽量の断熱用又は吸音用の軟質ウレタンフォームを形成するものであり、典型的には、水を主要な発泡剤とする100倍発泡(発泡前のウレタン混合液の密度を

仮に  $1.0 \text{ g/cm}^3$  としたとき、発泡後のフォームの密度が  $0.01 \text{ g/cm}^3$  となるような高発泡倍率を指す) 処方である。そのため、前記システム中の成分 a) であるポリエーテルポリオールおよびその他のポリオール成分の和 100 部に対する水の添加部数は 10~40 部の範囲内にある必要があり、好ましくは 15~35 部の範囲内にあり、特に好ましくは 15~25 部の範囲内にある。

[0068] 水としては、精製水、純水、蒸留水、イオン交換水、水道水、上水などを好適に使用できる。現場発泡吹付けの場合には、利便性とコスト面から、発泡剤は、実質的に水のみであることが好ましく、特に、水を唯一の発泡剤、すなわち、水のみを発泡剤とすることが特に好ましい。なお、高価な他の発泡剤を併用した場合には、フォームの開放セル構造によりガスが抜けてしまうため、本発明の技術的効果が損なわれ、コスト面で不利になるだけでなく、発明の効果の点でも無駄になってしまう場合がある。このため、d) 成分は、その利便性とコスト面から、95 質量%以上、より好適には 99 質量%以上、さらに好適には 99~100 質量%の範囲で水であることが好ましい。工事現場等で容易かつ安価に調達できる水をそのまま発泡剤として使用できることは、本発明に係る泡増強剤等の商業的および技術的利点の一つである。

[0069] 他方、工場内で断熱パネルなどの型にフォームを自動化作業設備によりスプレー注入~加熱硬化まで行う場合には、難燃性の発泡剤である HFC-245fa および HFC-134a のようなハイドロフルオロカーボン類、HFO および HCFO のようなハイドロフルオロオレフィン類などを併用しても良い。これらの高価なガスがフォームと共に充填された型から漏れ出ないのであれば、断熱性の向上に役立つ。

[0070] [f) ノニオン性の界面活性剤]

f) 成分は、本発明に係るポリウレタンスプレーフォームシステムの任意の構成のひとつであり、本発明のポリウレタンスプレーフォームシステム用のプレミクス液の安定化を主たる目的とする。f) 成分であるノニオン性の界

面活性剤は、ノニオン性の有機系界面活性剤又は乳化剤であり、分子構造中にケイ素原子を含有しないものであり、成分 f) の範囲からは、上記のシリコーンポリエーテル共重合体およびそれを含有する泡増強剤は除かれ、特に分子構造中にケイ素原子を有しない非シリコーン系（以下、「有機系」と表現する）の界面活性剤または乳化剤が好適である。

[0071] f) 成分は、プレミクス液の温度や経時による保存安定性を確保する上で、系の曇点を向上させることのできるノニオン性有機系界面活性剤の添加が有効である。本発明に係る a) 成分：ポリエーテルポリオールと d) 成分：水との相溶化剤として働く必要がある点から、高HLB（水溶性）のノニオン乳化剤が好ましく、POEノニルフェニルエーテルやPOEオクチルフェニルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルや、POE脂肪アルコールエーテル、POE合成アルコールエーテル、POE分岐アルコールエーテル、POE2級アルコールエーテル等が利用できる。オキシエチレンの付加モル数は通常2～100の高範囲であり得るが、水溶性の観点からは7モル以上が、入手や取扱いの容易さからは30モル以下が好ましい。特に好適なものは、POE（9～20）ノニルフェニルエーテルやPOE（9～20）オクチルフェニルエーテルである。f) 成分の好適な使用量は、ポリオールの合計量100重量部に対して5～30重量部である。5部未満では極性の異なるポリオール同士又はポリオールと水とを相溶性化できず均質なプレミクス液が得られ難く、30部を越えるとポリオール成分の相溶性が高くなり過ぎるために連通化（セルの開放）が起こり難くなり、フォーム収縮が生じ易くなる。

[0072] [g) 難燃剤]

g) 成分は、に係るポリウレタンスプレーフォームシステムの任意の構成のひとつであり、本発明で使用する難燃剤は、前記 a) に含まれる難燃性ポリオール以外の難燃性成分であり、例えばトリメチルフォスフェート、トリエチルフォスフェート、トリスクロロエチルフォスフェート、トリスクロロプロピルフォスフェート等のリン酸エステル等が挙げられる。その使用量は

、難燃性ポリオールを使用しない処方では、ポリオール合計100重量部に対して40～80重量部が好ましい。40重量部未満では難燃効果が不十分となる場合がある。また80重量部を超えるとポリオール成分の相溶性が高くなり過ぎるために連続気泡にすることが困難となる場合がある。特に好ましい使用量は50～70重量部である。一方、難燃性ポリオールをポリオール全体（100重量部）のうち15～35重量部配合する処方では、g)成分の使用量は20～40重量部が好ましい。尚、当該難燃剤g)はポリイソシアネート成分に混合してウレタンフォーム形成に供することもできる。これらの難燃剤は、ウレタン混合液の粘性を低下させ、スプレーによる均質なフォーム形成を容易にする働きも有すると共に、ポリウレタン樹脂の可塑剤としても働き、基材へのフォームの密着性の向上に寄与する。

[0073] [h) 任意成分]

h)成分は、本発明に係る泡増強剤以外のウレタンフォーム用整泡剤、希釈剤、鎖伸長剤、架橋剤、副次的な量の非水発泡剤、セル開放剤、充填剤、強化剤、顔料、染料、着色剤、抗酸化剤、抗オゾン剤、紫外線安定化剤、静電気防止剤、殺菌剤および抗菌剤などの当分野に公知であり任意のものであり、本発明の技術的効果を損なわない範囲で、それらの通常の含有量の範囲内で含んでよい。Low Emission特性を付与する観点からは、これらの任意成分であっても、フォームからマイグレーションや揮発によるリリースを起こさないような成分のみから構成されている材料であることを確認して、フォーム処方に配合することが、ポリウレタンフォーム形成性組成物の処方設計上重要である。

[0074] 例えば、本発明に係る泡増強剤以外のウレタンフォーム用整泡剤として、本発明の効果を損なわない範囲で、一般的な軟質スラブフォーム用整泡剤を併用しても良い。例えば、ユニオンカーバイド社で最初に商品化されたL-520 (Si-O-C型シリコンポリエーテル共重合体) や、ダウ・ケミカル社より販売中のVORASURF DC198 Additive, DC5950 Additive, DC5943 Additive, DC51

60 Additive, DC5900 Additive, DC5933 Additive, DC5982 Additive, DC5986 Additive, DC5987 Additive, DC5990 Additive (Si-C型シリコンポリエーテル共重合体) 及びダウ・東レ社より販売中のSRX 280A, SRX 294A, SRX 298, SH 190 (Si-C型シリコンポリエーテル共重合体) などが挙げられる。この他、前記a')として比較的分子量且つ高官能性のポリエーテルポリオールを併用する処方では、より高極性のシステムに適合させる観点から、本発明の効果を損なわない範囲で、適量の硬質フォーム用シリコン整泡剤を併用することも可能である。更に、一般のHRフォーム用シリコン整泡剤やマイクロセルラーフォーム用シリコン整泡剤は、本発明に係るシステムにおいてはセル開放剤として働く場合があるので、必要に応じ、これらを適量併用しても良い。

[0075] 任意のh)成分である架橋剤もしくは鎖伸長剤として、1分子当たり2から8個のヒドロキシル基と62~500の分子量を持つポリヒドロキシル末端化合物を含有し得る。3から8個のヒドロキシル基を持つ架橋剤はグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、マンニトール、ソルビトール等を含む。二個のヒドロキシル基を持つ有用な鎖伸長剤の例は、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、エチレングリコール、2,3-ブタンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオールおよびネオペンチルグリコール等を含む。ジエタノールアミンおよびモノエタノールアミンなども使用できる。これらの化合物を、希釈剤として扱っても構わない。その他の好適な希釈剤としては、25℃で液状のポリアルキレングリコールまたはその誘導体が挙げられる。

[0076] 任意のh)成分はまた、たとえば無機充填剤または充填剤の組み合わせのような充填剤を含んでよい。充填剤は、密度改質、機械的性能もしくは音吸収

のような物理的性能、難燃性または例えば、炭酸カルシウムのような改善された経済性を含むものを含む他の利点の改善のためのもの、あるいは発泡体製造のコストを減ずる他の充填剤、水酸化アルミニウムもしくは他の難燃性充填剤、音吸収に用いられる硫酸バリウムもしくは他の高密度充填剤、発泡体密度をさらに減ずるガラスもしくはポリマーのような物質のミクロスフェアを含む。発泡体の剛性もしくは屈曲性のモジュールのような機械的性能を改質するために用いられる高いアスペクト比の充填剤ないし強化剤は、粉碎ガラス繊維もしくはグラファイト繊維のような人工繊維；珪灰石のような天然鉱物繊維；羊毛のような天然動物もしくは綿のような植物繊維；粉碎ガラスのような人工プレート状繊維；雲母のような天然鉱物プレート状充填剤を含む。添加する可能性のある顔料、染料、着色剤の任意のものを含む。さらに、本発明は、抗オゾン剤、抗酸化剤；熱もしくは熱-酸素分解阻害剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤もしくは、発泡体形成組成物に添加されるとき、生じる発泡体の熱、光および／もしくは化学的な分解を避けるか阻害する任意の他の添加剤の使用を意図する。ここでの使用をまた意図するものは、任意の公知で従来的な静電気防止剤、殺菌剤、抗菌剤およびガス退色阻害剤である。

[0077] [プレミックス液]

本発明に係るポリウレタンスプレーフォームシステム用のプレミックス液は、前記 a) ポリエーテルポリオール、c) ウレタン触媒、d) 水である発泡剤；前記システム中の成分 a) であるポリエーテルポリオールおよびその他のポリオール成分の和 100 質量部に対して 10～40 質量部の添加部数、e) 前記シリコーンポリエーテル共重合体を含有する疎水性向上効果を有する泡増強剤、を少なくとも含有する。

[0078] 更に、本発明に係るポリウレタンスプレーフォームシステム用のプレミックス液は、前記 f) ノニオン性の界面活性剤、特に、有機系のノニオン性の界面活性剤を更に含有することが好ましい。本発明に係るポリウレタンスプレーフォームシステム用のプレミックス液は、基材由来の色を有してよいが

、通常は透明均一液体の性状を有する。

[0079] [ポリウレタンスプレーフォーム形成用組成物]

本発明に係るポリウレタンスプレーフォーム形成用組成物は、前記 a)、 b)、 c)、 d)、 e) 成分を含有し、更に任意選択により、前記 a') 及び f) から選択される 1 つ以上を含有することができる。また、同組成物は、g) 難燃剤をさらに含み、任意で h) その他の添加剤を含んでもよい。なお、各成分の種類および使用量はポリウレタンスプレーフォームシステムにおいて説明した通りである。

[0080] 本発明に係るポリウレタンスプレーフォーム形成用組成物の処方の一例を以下に示す。ここで、以下の成分 a) は、「分子内の平均水酸基数が 2～4 であり、オキシプロピレン基からなる繰り返し単位を有し、数平均分子量が 1000～6000 の範囲内にある、1 種類以上のポリエーテルポリオール」の要件を満たすものである。また、以下の成分 b) のイソシアネート基の濃度は、30.5～32.0 wt. % の範囲にある。

処方 1 :

- a) ポリプロピレングリコール系ポリエーテルポリオール (三洋化成 No. 33)  
100 重量部
- c) DABCO 33LV (トリエチレンジアミン、Sigma Aldrich)  
2 重量部
- e) 泡増強剤、又は比較用整泡剤  
1 重量部
- d) 水  
25 重量部
- g) トリスクロロプロピルフォスフェート (大八化学、難燃剤 TMCPP)      6  
0 重量部
- b) ミリオネート MR-100 (東ソー、ポリメリック MDI)      20  
7 重量部

[0081] 本発明に係るポリウレタンスプレーフォーム形成用組成物は、特に軟質ポリ



ウレタン発泡体の形成に好適に利用でき、厳しいVOC (Volatile Organic Compound) 管理或いはエミッション管理を要求される現在のポリウレタン産業界のニーズに応えることが可能である。より具体的には、泡増強剤における、前記のケイ素原子数が20以下の低分子シロキサン含有量が5000ppm(重量)以下、2000ppm(重量)以下、1000(重量)ppm以下に容易に抑制でき、かつ、泡増強剤としての使用量自体も少ないため、最終的に得られるポリウレタンフォームにおいて、これらの揮発性シロキサンに由来するVOCおよびそのエミッションをほぼ完全に抑制することができる。なお、泡増強剤におけるこれらの成分の含有量が5000ppmを超えると、前記泡増強剤をポリウレタン発泡体用の整泡剤として用いた場合、ポリウレタンフォームが設置された場所の周辺部材を汚染し、電気・電子装置の接点障害を引き起こす可能性があり、好ましくない。

[0082] 本発明に係るポリウレタンスプレーフォーム形成用組成物を硬化させてなる軟質ポリウレタン発泡体は、その用途が限定されるものではないが、現場発泡により硬化させてなる建築材料、特に、断熱材又は吸音材として好適に利用可能である。

[0083] 本発明に係る軟質ポリウレタン発泡体は、そのプレミックス液が安定しており、取り扱い作業性に優れ、発泡性に優れ、建造物の製造現場において、少量の使用であっても大容積の発泡体(=フォーム体積)を形成できるため、建造物用途等におけるコスト面、作業効率に優れ、得られる発泡体が微細なセル構造を有し、断熱材/吸音材等の用途に適合しており、かつ、従来の泡増強剤を使用した場合に比べて、ポリウレタン発泡体(特に、軟質ポリウレタンフォーム)の疎水性を顕著に改善可能であるという、従来技術にはない主要な利点を兼ね備え、かつ、近年、特に建造物用途における重要度が高い、Low Emission/Low VOCの要求を充足できるものである。

## 実施例

[0084] 以下、実施例と比較例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、これらにより限定されるものではない。なお、「式量」以外の数平均分子量は、クロロホルム溶離液によるGPC（検出器：屈折率計）により、ポリスチレン換算値として得られた値である。

[0085] 以下、本発明にかかる泡増強剤の性能評価手順を、A：プレミクス相溶性試験、B：ウレタンフォームの形成、C：ウレタンフォームの体積／セル構造の評価、D：ウレタンフォームの吸水率試験の順に説明する。

[0086] [A：プレミクス相溶性試験]

本発明の泡増強剤と比較用整泡剤について、プレミクス液中での相溶性試験を以下の手順に従って行った。

A 1. 50 g の a) ポリエーテルポリオール、及び所定の比率の d) 水、c) ウレタン触媒、e) 泡増強剤又は比較用整泡剤を 100 mL ガラス瓶に仕込む。

A 2. 鋸刃付きの円盤型ディスパーミキサーを用いて、上記内容物を 1 分間攪拌して均質化する。

A 3. ガラス瓶に栓をして室温で 1 夜間静置し、泡を消す。

A 4. 混合液の外観（透明性）を目視確認し、記録する。

[0087] [B：ウレタンフォームの形成]

B 1. 前記 A で調製したプレミクス液、g) 難燃剤、b) ポリイソシアネートを、合計重量が 20 g となるような所定の比率で 200 mL プラスチックカップに仕込み、即座に、鋸刃付きの円盤型ディスパーミキサーで 3500 rpm, 7 秒間攪拌する。

B 2. ミキサーの攪拌を止め、即座に、得られた均質混合されたポリウレタンスプレーフォーム形成用組成物を 1 L プラスチックカップに注ぎ込み、自然に発泡させる。注ぎ込み開始から終了までの時間は 8 秒間で固定する。

B 3. 得られたフォームを室温で 1 夜間静置する。

[0088] [C：ウレタンフォームの体積／セル構造の評価]

C 1. 前記 B で作成されたプラスチックカップ入りのフォームを、電動カッ

ターを用いて上下半分に切断する。

C 2. フォームの高さ（単位mm）とフォーム断面のセル構造の均質さを、記録する。

[0089] [D：ウレタンフォームの吸水率試験]

D 1. 前記Cで得られたフォーム片を電動カッターにて更に細断し、縦6.5cm×横6.5cm×高さ4cmの直方体状のテストピースを作成する。ここで、このテストピースは前記Bで作成されたプラスチックカップ入りのフォームの中央部から採取されたものとする。

D 2. 前記テストピースの重量を測定し、記録する。

D 3. 水浴を準備する。

D 4. 前記テストピースの下部半分を水浴に2時間浸した後、取り出して重量を測定し、記録する。

D 5. テストピースの吸水率（重量%）を計算し、記録する。

[0090] 第一ラウンドの試験においては、比較用整泡剤として以下の2つのグループ間の比較を行った。これらは、主として市販の整泡剤からなる。なお、これらの整泡剤の主成分であるシリコンポリエーテル共重合体を表す組成式において、 $\text{Me}_3\text{SiO}$ 基（又は、 $\text{Me}_3\text{Si}$ 基）を「M」、 $\text{Me}_2\text{SiO}$ 基を「D」、 $\text{Me}_2\text{HSiO}$ 基を「M<sup>H</sup>」、 $\text{MeHSiO}$ 基を「D<sup>H</sup>」と表記し、MおよびD中のメチル基の一つを何らかの置換基（\*または\*\*である変性基）によって変性した単位をM\*およびD\*等と表記する。また、(EO)とはオキシエチレン基を表し、(PO)とはオキシプロピレン基を表し、Me基はメチル基、Ac基はアセチル基を表すものとする。

[比較用整泡剤（第一ラウンド）]

- ・グループR：硬質ウレタンフォーム用整泡剤9種
- ・グループF：軟質スラブフォーム用整泡剤3種

[0091] 以下に、グループRに属する比較用整泡剤の識別番号と、主成分の平均組成式を示した。なお、簡易的に(EO)と(PO)がブロック結合しているような形式で表現をしているが、実際にはランダム付加構造である。

比較整泡剤 R 1 :  $M^*D_{25}D^*_{1}M^*$ ,  $* = -C_3H_6O(EO)_{15}(PO)_{5}-H$

比較整泡剤 R 2 :  $MD_{43}D^*_{6.8}M$ ,  $* = -C_3H_6O(EO)_{26}(PO)_{6}-CH_3$

比較整泡剤 R 3 :  $MD_{50}D^*_{7}M$ ,  $* = -C_3H_6O(EO)_{11}(PO)_{3.5}-H$

比較整泡剤 R 4 :  $M^*D_{18}D^*_{3}M^*$ ,  $* = -C_3H_6O(EO)_{15}(PO)_{5}-CH_3$

比較整泡剤 R 5 :  $M^*D_{25}D^*_{1}M^*$ ,  $* = -C_3H_6O(EO)_{24}(PO)_{6}-CH_3$

比較整泡剤 R 6 :  $MD_{34}D^*_{5.7}M$ ,  $* = -C_3H_6O(EO)_{12}(PO)_{2}-H$

比較整泡剤 R 7 :  $MD_{34}D^*_{5.7}M$ ,  $* = -C_3H_6O(EO)_{11}(PO)_{3.5}-H$

比較整泡剤 R 8 :  $M^*D_{42}D^*_{5}M^*$ ,  $* = -C_3H_6O(EO)_{17}(PO)_{7}-CH_3$

比較整泡剤 R 9 :  $MD_{37}D^*_{3.4}D^{**}_{2.1}M$ ,  $* = -C_3H_6O(EO)_{11}(PO)_{3.5}-CH_3$ ,  $** = -C_3H_6O(EO)_{11}(PO)_{3.5}-H$

[0092] 以下に、グループ F に属する比較用整泡剤の識別番号と、主成分の平均組成式を示した。なお、簡易的に (EO) と (PO) がブロック結合しているような形式で表現をしているが、実際にはランダム付加構造である。

比較整泡剤 F 1 :  $MD_{50}D^*_{5.9}M$ ,  $* = -C_3H_6O(EO)_{22}(PO)_{22}-CH_3$

比較整泡剤 F 2 :  $MD_{33}D^*_{2.8}M$ ,  $* = -C_3H_6O(EO)_{22}(PO)_{22}-CH_3$

比較整泡剤 F 3 :  $MD_{53}D^*_{3}M$ ,  $* = -C_3H_6O(EO)_{22}(PO)_{22}-COCH_3$

[0093] 以下に、前記比較用整泡剤 1 2 点の構造要素をまとめた。

[表1] : 比較用整泡剤（第一ラウンド）の構造

[表1]

番号	シリコン由来の構造要素			ポリエーテル部の構造要素			共重合体の構造タイプ
	m	n	変性部の数	Xの式量	比 Z	Y	
R 1	2 5	1	3	1 0 0 0	3 0 / 7 0	H	両末端側鎖型
R 2	4 3	6 . 8	6 . 8	1 6 0 0	2 3 / 7 7	Me	側鎖型
R 3	5 0	7	7	7 5 0	3 0 / 7 0	H	側鎖型
R 4	1 8	3	5	1 0 0 0	3 0 / 7 0	Me	両末端側鎖型
R 5	2 5	1	3	1 5 0 0	3 0 / 7 0	Me	両末端側鎖型
R 6	3 4	5 . 7	5 . 7	7 0 0	1 8 / 8 2	H	側鎖型
R 7	3 4	5 . 7	5 . 7	7 5 0	3 0 / 7 0	H	側鎖型
R 8	4 2	5	7	1 2 0 0	3 5 / 6 5	Me	両末端側鎖型
R 9	3 7	5 . 5	5 . 5	7 5 0	3 0 / 7 0	Me H	側鎖型・2種 ポリエーテル
F 1	5 0	5 . 9	5 . 9	2 3 0 0	5 7 / 4 3	Me	側鎖型
F 2	3 3	2 . 8	2 . 8	2 3 0 0	5 7 / 4 3	Me	側鎖型
F 3	5 3	3	3	2 3 0 0	5 7 / 4 3	Ac	側鎖型

[0094] 以下に、前記比較用整泡剤12点の性能評価結果をまとめた。なお、データの採取をしていないもの又は記録の無いものは「—」と記してある。

[表2] : 比較用整泡剤（第一ラウンド）の性能と構造の関係

[表2]

番号	プレミクス外観	フォーム高さ [mm]	吸水率 [%]	構造Y
R 1	半透明液体	2 4 0	—	H
R 2	透明均一液体	2 2 0	—	Me
R 3	透明均一液体	2 5 5	—	H
R 4	透明均一液体	2 6 5	—	Me
R 5	半透明液体	2 7 5	—	Me
R 6	不透明液体	2 7 5	2 8 . 6	H
R 7	半透明液体	2 7 5	3 7 . 2	H
R 8	透明均一液体	2 9 0	1 9 . 1	Me
R 9	透明均一液体	2 9 0	—	Me/H
F 1	透明均一液体	2 9 0	1 3 . 1	Me
F 2	透明均一液体	2 8 5	1 4 . 9	Me
F 3	透明均一液体	2 8 5	1 2 . 8	Ac

[0095] 以上の結果より、シリコン整泡剤のポリエーテル末端基YがHを主体とする構造である場合には、プレミクス液との相溶性が不足し、透明な外観が得られにくい傾向にあることが分かった。加えて、フォーム高さ（体積）に優れたものは、全てプレミクス液の外観が透明であったことから、プレミクス相溶性に優れた構造設計がまず重要であることが分かった。次に、フォーム

の吸水率に関しては、一般的に硬質フォーム用の整泡剤（グループR）よりも軟質スラブ用整泡剤（グループF）を使用した方が低い値が得られていることが分かった。

[0096] しかしながら、前記軟質スラブ用整泡剤を使用した場合と同レベルのフォーム体積を稼ぎながら、吸水率の低いフォームが求められていることから、従来技術からの改良が必要であった。そこで、構造の異なるシリコーンポリエーテル共重合体を新たに12点合成し、前記R8及びF3と比較する形で、性能の評価を実施した。詳細は以下の通りである。

[0097] [実施例／比較例用共重合体の合成（第二ラウンド）]

以下に、実施例のシリコーンポリエーテル共重合体（本発明の泡増強剤）1点について、合成手順を参考までに示す。この他の実施例サンプル、比較例サンプル（比較整泡剤）については、主原料であるオルガノヒドロジェンポリシロキサンと片末端アシル基含有ポリエーテルの構造或いは組み合わせが異なるが、本例と概ね同様の手順で合成を行った。なお、これらのシリコーンポリエーテル共重合体を表す組成式において、 $\text{Me}_3\text{SiO}$ 基（又は、 $\text{Me}_3\text{Si}$ 基）を「M」、 $\text{Me}_2\text{SiO}$ 基を「D」、 $\text{Me}_2\text{HSiO}$ 基を「M<sup>H</sup>」、 $\text{MeHSiO}$ 基を「D<sup>H</sup>」と表記し、MおよびD中のメチル基の一つを何らかの置換基（\*または\*\*）によって変性した単位をM\*およびD\*等と表記する。また、(EO)とはオキシエチレン基を表し、(PO)とはオキシプロピレン基を表し、Me基はメチル基、Ac基はアセチル基を表すものとする。

[0098] <実施例1> 識別番号S1-1の泡増強剤の製造

平均組成式  $\text{MD}_{53}\text{D}^{\text{H}}_3\text{M}$  で表され、ケイ素原子に結合した水素基の濃度分析値が0.072質量%であるオルガノヒドロジェンポリシロキサン原料を139.68g、平均組成式  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_9(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{22}-\text{H}$  で表され、不飽和基の濃度分析値が0.45ミリモル/g且つ水酸基価の分析値が28.4mg-KOH/gである片末端アシルポリエーテル原料310.32g、IPA（イソプロピルアルコール）135gを1

Lフラスコに仕込み、窒素流通下で攪拌しながら油浴の温度設定を85℃として加温を開始した。なお、この反応系におけるアリル/SiHのモル比は1.4であった。フラスコ内容物の温度45～50℃で、白金-ジビニルジシロキサン錯体（カールシュタット触媒）のIPA溶液（Pt濃度0.4wt%）を244ppm（白金として10ppm相当）添加したところ、18分後に反応液が透明化した。フラスコ内容物の温度を80℃に維持して80分間の反応を行なった。次いで反応液を1g採取し、アルカリ分解ガス発生法により確認したところ反応は完結していた。油浴の温度設定を125℃として、窒素流量を増やし常圧にてIPAの留去を開始した。留去速度が遅くなったところで、レシーバーのIPAを一旦廃棄し、泡立ちや突沸に注意しながら、系内を徐々に30mmHgまで減圧した。その後、フラスコ内容物の温度を110～125℃、圧力を10mmHg以下の条件下で75分間維持し、更に揮発分の除去を行った。その後、加熱を停止してフラスコを95℃以下まで放冷し、復圧した。

[0099] これにより、平均組成式 $MD_{53}D^*_3M$   $\{^* = -C_3H_6O(C_2H_4O)_9(C_3H_6O)_{22}-H\}$  で表されるシリコーンポリエーテル共重合体を含む、淡黄褐色透明均一液体を得た。なお、簡易的にポリオキシエチレン基とポリオキシプロピレン基がブロック結合しているような形式で表現をしているが、実際にはランダム付加構造である。

泡増強剤S1-1： $MD_{53}D^*_3M$ ,  $^* = -C_3H_6O(E O)_9(P O)_{22}-H$

[0100] <実施例2～実施例4> 識別番号S1-2～S1-4の泡増強剤の構造

以下に、実施例サンプルの識別番号と、主成分の平均組成式を示した。なお、簡易的に(E O)と(P O)がブロック結合しているような形式で表現をしているが、実際にはランダム付加構造である。

泡増強剤S1-2： $MD_{53}D^*_3M$ ,  $^* = -C_3H_6O(E O)_{18}(P O)_{16}-H$

泡増強剤S1-3： $MD_{54}D^*_{6.5}M$ ,  $^* = -C_3H_6O(E O)_{18}(P O)_{16}-H$

泡増強剤 S I - 4 :  $MD_{83}D^{*}_{7.7}M$ ,  $* = -C_3H_6O(EO)_{18}(PO)_{16}$   
- H

[0101] <比較例 1 ~ 比較例 8> 識別番号 S R - 1 ~ S R - 8

以下に、比較例サンプルの識別番号と、主成分の平均組成式を示した。なお、簡易的に (EO) と (PO) がブロック結合しているような形式で表現をしているが、実際にはランダム付加構造である。

比較整泡剤 S R - 1 :  $MD_{53}D^{*}_{3}M$ ,  $* = -C_3H_6O(EO)_{30}(PO)_{10}$   
- H

比較整泡剤 S R - 2 :  $MD_{54}D^{*}_{6.5}M$ ,  $* = -C_3H_6O(EO)_{15}(PO)_{5}$   
- H

比較整泡剤 S R - 3 :  $MD_{54}D^{*}_{6.5}M$ ,  $* = -C_3H_6O(EO)_{21}(PO)_{9}$   
- H

比較整泡剤 S R - 4 :  $MD_{54}D^{*}_{6.5}M$ ,  $* = -C_3H_6O(EO)_{30}(PO)_{10}$   
- H

比較整泡剤 S R - 5 :  $MD_{83}D^{*}_{7.7}M$ ,  $* = -C_3H_6O(EO)_{21}(PO)_{9}$   
- H

比較整泡剤 S R - 6 :  $MD_{83}D^{*}_{7.7}M$ ,  $* = -C_3H_6O(EO)_{30}(PO)_{10}$   
- H

比較整泡剤 S R - 7 :  $MD_{54}D^{*}_{6.5}M$ ,  $* = -C_3H_6O(EO)_{21}(PO)_{9}$   
- CH<sub>3</sub>

比較整泡剤 S R - 8 :  $MD_{83}D^{*}_{7.7}M$ ,  $* = -C_3H_6O(EO)_{21}(PO)_{9}$   
- CH<sub>3</sub>

[0102] 以下に、実施例 / 比較例用共重合体サンプル 12 点の構造要素をまとめた。

なお、比較のため、前記 R 8 及び F 3 も含めて表示してある。

[表 3] : 試作サンプル (第二ラウンド) の構造



[表3]

番号	シリコン由来の構造要素			ポリエーテル部の構造要素			共重合体の構造タイプ
	m	n	変性部の数	Xの式量	比 Z	Y	
S I - 1	5 3	3	3	1 7 0 0	7 6 / 2 4	H	側鎖型
S I - 2	5 3	3	3	1 8 0 0	5 4 / 4 6	H	側鎖型
S I - 3	5 4	6. 5	6. 5	1 8 0 0	5 4 / 4 6	H	側鎖型
S I - 4	8 3	7. 7	7. 7	1 8 0 0	5 4 / 4 6	H	側鎖型
S R - 1	5 3	3	3	2 0 0 0	3 0 / 7 0	H	側鎖型
S R - 2	5 4	6. 5	6. 5	1 0 0 0	3 0 / 7 0	H	側鎖型
S R - 3	5 4	6. 5	6. 5	1 5 0 0	3 6 / 6 4	H	側鎖型
S R - 4	5 4	6. 5	6. 5	2 0 0 0	3 0 / 7 0	H	側鎖型
S R - 5	8 3	7. 7	7. 7	1 5 0 0	3 6 / 6 4	H	側鎖型
S R - 6	8 3	7. 7	7. 7	2 0 0 0	3 0 / 7 0	H	側鎖型
S R - 7	5 4	6. 5	6. 5	1 5 0 0	3 6 / 6 4	Me	側鎖型
S R - 8	8 3	7. 7	7. 7	1 5 0 0	3 6 / 6 4	Me	側鎖型
R 8	4 2	5	7	1 2 0 0	3 5 / 6 5	Me	両末端側鎖型
F 3	5 3	3	3	2 3 0 0	5 7 / 4 3	Ac	側鎖型

[0103] 以下に、実施例／比較例用共重合体サンプル12点の性能評価結果をまとめた。なお、データの採取をしていないもの又は記録の無いものは「-」と記してある。また、比較のため、前記R8及びF3も含めて表示してある。

[表4] : 試作サンプル（第二ラウンド）の性能と構造の関係

[表4]

番号	プレミクス外観	フォーム高さ[mm]	吸水率[%]	セル構造	構造Y	比 Z
S I - 1	透明均一液体	2 9 0	1 2. 5	良	H	7 6 / 2 4
S I - 2	透明均一液体	2 8 5	2 1. 0	良	H	5 4 / 4 6
S I - 3	透明均一液体	2 8 0	9. 8	良	H	5 4 / 4 6
S I - 4	透明均一液体	2 8 0	1 8. 8	優	H	5 4 / 4 6
S R - 1	不透明液体	< 2 5 0	—	—	H	3 0 / 7 0
S R - 2	不透明液体	2 6 5	1 4. 2	良	H	3 0 / 7 0
S R - 3	不透明液体	< 2 5 0	—	—	H	3 6 / 6 4
S R - 4	不透明液体	< 2 5 0	—	—	H	3 0 / 7 0
S R - 5	不透明液体	< 2 5 0	—	—	H	3 6 / 6 4
S R - 6	不透明液体	< 2 5 0	—	—	H	3 0 / 7 0
S R - 7	透明均一液体	2 8 0	3 3. 4	良	Me	3 6 / 6 4
S R - 8	透明均一液体	2 6 5	5 3. 3	優	Me	3 6 / 6 4
R 8	透明均一液体	—	5 5. 1	良	Me	3 5 / 6 5
F 3	透明均一液体	2 8 0	2 1. 1	良	Ac	5 7 / 4 3

[0104] 以上の結果より、シリコン整泡剤のポリエーテル末端基YがHを主体とする構造であったとしても、比Zの値が大きい（ここではP O - リッチな長い

ポリエーテル鎖を有する) 場合には、プレミクスシステムとの相溶性に優れ、体積が大きくセル構造の良好な、しかも吸水率の小さなフォームが得られることが分かった。すなわち、ウレタンフォーム用整泡剤として利用されるシリコンポリエーテル共重合体に関し、本発明の特定の化学構造を選択することにより、ウレタンフォーム自体の疎水性を向上できることが見出された。一方で、シリコン整泡剤のポリエーテル末端基 Y が Me 或いは Ac などキャップされた構造の場合には、比 Z の値が小さくともプレミクスとの相溶性に優れるという特徴を有するが、得られたフォームの吸水率が大きくマーケットニーズを満たせないことが明らかである。

[0105] 特に、本発明の泡増強剤 S 1-1 ~ S 1-4 は、その原料である片末端アリルポリエーテルの水酸基部分をキャップ処理する必要がないため、現在スプレーフォームシステム向けに転用されている軟質スラブフォーム用整泡剤よりも安価に製造できる利点がある。それにもかかわらず、先の表 4 に示した通り、総合的な性能のバランスにおいて F 3 を上回っている。従って、本発明の泡増強剤は、社会及び産業の健全な発展への貢献が大である。

[0106] [Low Emission 性の確認]

本発明の泡増強剤 S 1-1 ~ S 1-3 について、以下の手順に従ってヘッドスペース GC 法により揮発性の環状シロキサン類 (D 4 ~ D 6) の分析を行った。

E 1. サンプル約 1 g を 20 mL のバイアル瓶に秤量して、密封した。

E 2. バイアルを 150°C で 30 分間加熱後、ヘッドスペースサンプラーにて 1 mL のヘッドスペースを GC へ注入し測定した。

[0107] 上記の GC における分析結果を、以下の表 5 にまとめた。環状シロキサンの各成分は夫々 0.10% (1000 ppm) を大きく下回っており、Low Emission の観点から問題のないことを確認できた。

[表 5] : 本発明の泡増強剤の揮発性シロキサン含有量 (単位: wt. ppm)

[表5]

番号	D 4	D 5	D 6
S I - 1	7	5 9	2 6 8
S I - 2	1 9 1	3 1 3	3 8 7
S I - 3	1 6 7	1 9 9	1 9 9

[0108] 以下は、本発明の泡増強剤の使用に適した、水100倍発泡ポリウレタン断熱用スプレーフォーム形成用組成物の処方例である。

[表6] : 軟質ポリウレタン断熱用スプレーフォーム形成用組成物 (水100倍発泡)

なお、下表の成分 a) は、「分子内の平均水酸基数が2~4であり、オキシプロピレン基からなる繰り返し単位を有し、数平均分子量が1000~6000の範囲内にある、1種類以上のポリエーテルポリオール」の要件を満たすものである。また、下表の処方2及び処方3のイソシアナート指数の計算値は約30である。

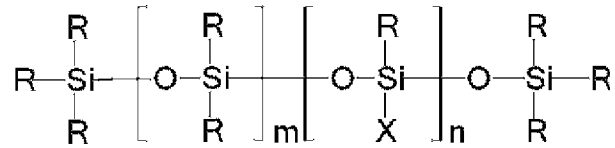
[表6]

成分名		内容	添加部数 (処方2)	添加部数 (処方3)
プレミクス用成分	成分 a)	グリセリンのPO/EO付加物 (水酸基価33、数平均分子量 5100)	35	30
	成分 a <sup>1)</sup> )	エピクロロヒドリンと臭素化ポリオール の重合ポリオール (水酸基価330)	25	20
	成分 a <sup>2)</sup> )	トリレンジアミンのPO/EO 付加物 (水酸基価400)	20	—
	成分 a <sup>3)</sup> )	トリエタノールアミンのPO/ EO付加物 (水酸基価 450)	—	30
	成分 f)	POEノニルフェニルエーテル (水酸基価83)	20	20
	成分 c)	N, N, N', N', N''-ペンタメチルジエチレントリアミン	2.5	2.0
	成分 d)	水	30	30
	成分 e)	泡増強剤 例) SI-1又はSI-2又は SI-3又はSI-4	1.0	1.0
難燃剤	成分 g)	トリスクロロプロピルフォスフェート	20	20
イソシアナート	成分 b)	ポリメチレンポリフェニルイソシアネート (イソシアナート指数 約30)	153.5	153.0
合計			253.5	253.0

## 請求の範囲

[請求項1] 一般式 (1) :

[化1]



{式中、Rは各々独立にアルキル、アリアル、アラルキル基から選択される炭素原子数1～16の1価の炭化水素基を表し、

Xは、各々独立に式： $-\text{C}_k\text{H}_{2k}\text{O}- (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_p (\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_q (\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_r - \text{Y}$ で示される1種類または2種類以上のポリエーテル基を表し、

Yは、100モル%がH基であるか、75モル%以上のH基と25モル%以下のC1～C4アルキル又はアセチル基から選ばれるその他の基からなり、

m、n、k、p、q、rは以下の条件を満たす数である。

$$12 \leq (m+n) \leq 230、$$

$$10 \leq m、$$

$$2 \leq n、$$

$$n \leq m、$$

$$3 \leq k \leq 4、$$

p、q、rは、Xで表されるポリエーテル基部分の式量が1400～4000の範囲内にあり、

{(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>q</sub>で表されるオキシプロピレン基部分および(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O)<sub>r</sub>で表されるオキシブチレン基部分の式量の和} / {(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>p</sub>で表されるオキシエチレン基部分の式量の和} である比の値Zが、

$$(51/49) \leq Z \leq (95/5) \text{ の条件を満たす数である。}$$

ただし、式中のXにおいて、1 ≤ pかつq = r = 0である構造を有す

るポリエーテル基は除く。}

で表されるシリコンポリエーテル共重合体を含む泡増強剤であって、以下のa)～d)成分を含む水発泡型ポリウレタンスプレーフォームシステムに適用されるもの：

- a) 分子内の平均水酸基数が2～4であり、オキシプロピレン基からなる繰り返し単位を有し、数平均分子量が1000～6000の範囲内にある、1種類以上のポリエーテルポリオール、
- b) ポリイソシアネート、
- c) 硬化触媒、
- d) 水である発泡剤 同システム中の成分 a) であるポリエーテルポリオールおよびその他のポリオール成分の和 100質量部に対して10～40質量部の範囲。

[請求項2]

前記一般式(1)において、

Xが、各々独立に式： $-C_3H_6O(C_2H_4O)_p(C_3H_6O)_q-H$ で示される1種類または2種類以上のポリエーテル基であり、

Xで表されるポリエーテル基部分の式量が1500～2500の範囲内にあり、かつ、

前記の比Zが $(54/46) \leq Z \leq (80/20)$ の条件を満たす、請求項1に記載の泡増強剤。

[請求項3]

前記一般式(1)において、Rがメチル基であり、m、nが、 $40 \leq m \leq 90$ 、かつ、 $2 \leq n \leq 8$ の条件を満たす、

請求項1または請求項2に記載の泡増強剤。

[請求項4]

前記の水発泡型ポリウレタンスプレーフォームシステムにおいて、

- b) ポリイソシアネートが、MDI(ジフェニルメタンジイソシアネート)、ポリメリックMDI(ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート)、クルードMDI、イソシアネート基含有プレポリマー、およびこれらの誘導体から選ばれる成分であり、かつ、同システムの発泡剤がd)水のみであることを特徴とする、

請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の泡増強剤。

[請求項5] 前記の a)～d) 成分、および e) 請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の泡増強剤を含む、ポリウレタンスプレーフォームシステム用のプレミックス液。

[請求項6] a') a) 成分であるポリエーテルポリオール以外の、少なくとも 1 つ以上のポリオール成分 を更に含有する、請求項 5 に記載のポリウレタンスプレーフォームシステム用のプレミックス液。

[請求項7] f) ノニオン性の界面活性剤を更に含有する、請求項 6 に記載のポリウレタンスプレーフォームシステム用のプレミックス液。

[請求項8] 前記の a)～d) 成分、および e) 請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の泡増強剤を含み、任意で、前記の成分 a') および成分 f) から選ばれる 1 種類以上をさらに含んでもよい、ポリウレタン発泡体形成用組成物。

[請求項9] g) 難燃剤をさらに含み、任意で h) その他の添加剤を含んでもよい、請求項 8 に記載のポリウレタン発泡体形成用組成物。

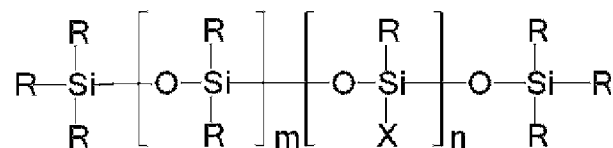
[請求項10] 請求項 8 または請求項 9 に記載のポリウレタン発泡体形成用組成物を硬化させてなる、軟質ポリウレタン発泡体。

[請求項11] Low Emission/Low VOC 特性を有する、請求項 10 に記載の軟質ポリウレタン発泡体。

[請求項12] 請求項 10 または請求項 11 に記載の軟質ポリウレタン発泡体を有する断熱材又は吸音材。

[請求項13] 一般式 (1) :

[化2]



{式中、Rは各々独立にアルキル、アリール、アラルキル基から選択される炭素原子数 1～16 の 1 価の炭化水素基を表し、

Xは、各々独立に式： $-C_kH_{2k}O-(C_2H_4O)_p(C_3H_6O)_q(C_4H_8O)_r-Y$ で示される1種類または2種類以上のポリエーテル基を表し、

Yは、100モル%がH基であるか、75モル%以上のH基と25モル%以下のC1～C4アルキル又はアセチル基から選ばれるその他の基からなり、

m、n、k、p、q、rは以下の条件を満たす数である。

$$12 \leq (m+n) \leq 230、$$

$$10 \leq m、$$

$$2 \leq n、$$

$$n \leq m、$$

$$3 \leq k \leq 4、$$

p、q、rは、Xで表されるポリエーテル基部分の式量が1400～4000の範囲内にあり、

{(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>q</sub>で表されるオキシプロピレン基部分および(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O)<sub>r</sub>で表されるオキシブチレン基部分の式量の和} / {(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>p</sub>で表されるオキシエチレン基部分の式量の和} である比の値Zが、

$$(51/49) \leq Z \leq (95/5) \text{ の条件を満たす数である。}$$

ただし、式中のXにおいて、 $1 \leq p$ かつ $q=r=0$ である構造を有するポリエーテル基は除く。}

で表されるシリコーンポリエーテル共重合体を含む泡増強剤を使用することを特徴とする、ポリウレタン発泡体の疎水性の改善方法。



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2021/023397

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C08G 101/00(2006.01)n; C08G 18/00(2006.01)i; C08G 18/48(2006.01)i  
 FI: C08G18/00 G; C08G18/48; 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; C08G18/00; 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	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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.
A	JP 2010-270877 A (BRIDGESTONE CORP) 02 December 2010 (2010-12-02)	1-13
A	WO 2018/074257 A1 (DOW CORNING TORAY CO LTD) 26 April 2018 (2018-04-26)	1-13
A	JP 2016-44269 A (NHK SPRING CO LTD) 04 April 2016 (2016-04-04)	1-13
A	JP 2014-71147 A (TOKAI RUBBER IND LTD) 21 April 2014 (2014-04-21)	1-13
A	JP 2008-174689 A (TOYO TIRE & RUBBER CO LTD) 31 July 2008 (2008-07-31)	1-13
A	US 2012/0157558 A1 (SCHILLER, Carsten) 21 June 2012 (2012-06-21)	1-13

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date  
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
 11 August 2021 (11.08.2021)

Date of mailing of the international search report  
 24 August 2021 (24.08.2021)

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/JP2021/023397

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2010-270877 A	02 Dec. 2010	(Family: none)	
WO 2018/074257 A1	26 Apr. 2018	US 2020/0048427 A1	
		EP 3530703 A1	
		CN 110072943 A	
		TW 201827491 A	
JP 2016-44269 A	04 Apr. 2016	(Family: none)	
JP 2014-71147 A	21 Apr. 2014	(Family: none)	
JP 2008-174689 A	31 Jul. 2008	(Family: none)	
US 2012/0157558 A1	21 Jun. 2012	EP 2465892 A1	
		DE 102010063237 A	
		CA 2762568 A	
		CN 102604107 A	
		KR 10-2012-0067952 A	
		MX 2011013835 A	

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 18/00(2006.01)i; C08G 18/48(2006.01)i FI: C08G18/00 G; C08G18/48; 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; C08G18/00; 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 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-270877 A (株式会社ブリヂストン) 02.12.2010 (2010-12-02)	1-13
A	WO 2018/074257 A1 (東レ・ダウコーニング株式会社) 26.04.2018 (2018-04-26)	1-13
A	JP 2016-44269 A (日本発條株式会社) 04.04.2016 (2016-04-04)	1-13
A	JP 2014-71147 A (東海ゴム工業株式会社) 21.04.2014 (2014-04-21)	1-13
A	JP 2008-174689 A (東洋ゴム工業株式会社) 31.07.2008 (2008-07-31)	1-13
A	US 2012/0157558 A1 (SCHILLER CARSTEN) 21.06.2012 (2012-06-21)	1-13
<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。		
* 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 “&” 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 11.08.2021	国際調査報告の発送日 24.08.2021	
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） 土橋 敬介 4J 3839 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/JP2021/023397

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2010-270877 A	02.12.2010	(ファミリーなし)	
WO 2018/074257 A1	26.04.2018	US 2020/0048427 A1 EP 3530703 A1 CN 110072943 A TW 201827491 A	
JP 2016-44269 A	04.04.2016	(ファミリーなし)	
JP 2014-71147 A	21.04.2014	(ファミリーなし)	
JP 2008-174689 A	31.07.2008	(ファミリーなし)	
US 2012/0157558 A1	21.06.2012	EP 2465892 A1 DE 102010063237 A CA 2762568 A CN 102604107 A KR 10-2012-0067952 A MX 2011013835 A	