

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2006-500441
(P2006-500441A)

(43) 公表日 平成18年1月5日(2006.1.5)

(51) Int. Cl.
C08G 81/00 (2006.01)

F I
C08G 81/00

テーマコード(参考)
4J031

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2004-538174 (P2004-538174)
(86) (22) 出願日 平成15年6月9日(2003.6.9)
(85) 翻訳文提出日 平成17年5月20日(2005.5.20)
(86) 国際出願番号 PCT/US2003/018316
(87) 国際公開番号 W02004/026942
(87) 国際公開日 平成16年4月1日(2004.4.1)
(31) 優先権主張番号 10/253, 263
(32) 優先日 平成14年9月23日(2002.9.23)
(33) 優先権主張国 米国 (US)

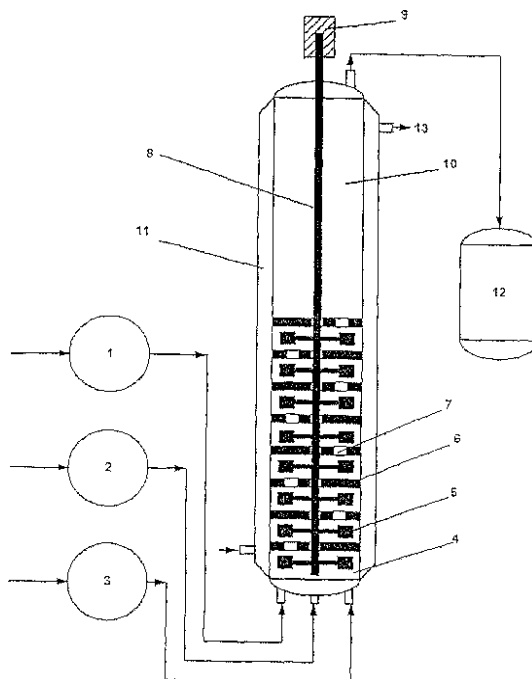
(71) 出願人 390041542
ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ
GENERAL ELECTRIC CO
MPANY
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ
クタデイ、リバーロード、1番
(74) 代理人 100093908
弁理士 松本 研一
(74) 代理人 100105588
弁理士 小倉 博
(74) 代理人 100106541
弁理士 伊藤 信和
(74) 代理人 100129779
弁理士 黒川 俊久

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多段羽根混合式プラグ流れ管形反応器によるシリコンコポリマーの連続製造

(57) 【要約】

シリコンコポリマーの製造方法であって、(a) 入口及び出口を有する1以上の多段羽根混合式プラグ流れ反応器を用意する段階と、(b) (i) ハイドロジェンシロキサン、(ii) 前記ハイドロジェンシロキサンと反応し得るオレフィン性置換ポリエーテル又はオレフィン、及び(iii) 該反応の触媒を多段羽根混合式プラグ流れ反応器の入口に連続的に供給する段階と、(c) 前記ハイドロジェンシロキサン及び前記ポリエーテル又はオレフィンが多段羽根混合式プラグ流れ反応器内の反応温度で実質的に完全なヒドロシリル化を達成するのに十分な滞留時間を有することを条件にして、シリコンコポリマーを含むと共に未反応ハイドロジェンシロキサンを実質的に含まない流れを多段羽根混合式プラグ流れ反応器の出口から連続的に抜き取る段階とを含んでなる方法が開示される。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

シリコンコポリマーの製造方法であって、

(a) 入口及び出口を有する 1 以上の多段羽根混合式プラグ流れ反応器を用意する段階と、

(b) (i) ハイドロジェンシロキサン、(ii) 前記ハイドロジェンシロキサンと反応し得るオレフィン性置換ポリエーテル又はオレフィン、及び(iii) 該反応用の触媒を多段羽根混合式プラグ流れ反応器の入口に連続的に供給する段階と、

(c) 前記ハイドロジェンシロキサン及び前記ポリエーテル又はオレフィンが多段羽根混合式プラグ流れ反応器内の反応温度で実質的に完全なヒドロシリル化を達成するのに十分な滞留時間を有することを条件にして、シリコンコポリマーを含むと共に未反応ハイドロジェンシロキサンを実質的に含まない流れを多段羽根混合式プラグ流れ反応器の出口から連続的に抜き取る段階と

10

を含んでなる方法。

【請求項 2】

ハイドロジェンシロキサンがケイ素原子当たり平均 1 ~ 3 の R 基を与えるのに十分な R 含有シロキサン単位を含むと共に、ケイ素原子当たり 0 . 0 1 ~ 1 のケイ素結合水素原子及びケイ素原子当たり 1 . 5 ~ 3 . 0 の (R 基 + ケイ素結合水素原子) 合計数を与えるのに十分な H 含有シロキサン単位を含むことを条件にして、ハイドロジェンシロキサンが $R_3SiO_{1/2}$ 、 $R_2HSiO_{1/2}$ 、 $R_2SiO_{2/2}$ 、 $RHSiO_{2/2}$ 、 $RSiO_{3/2}$ 及び $HSiO_{3/2}$ (式中、各 R 基は独立に選択される炭化水素部分である。) からなる群から選択されるシロキサン単位の任意の組合せからなるオルガノハイドロジェンシロキサンである、請求項 1 記載の方法。

20

【請求項 3】

炭化水素部分が、炭素原子数 1 ~ 12 のアルキル部分、炭素原子数 5 ~ 12 の脂環式部分、又は各々が 1 ~ 6 の炭素原子を有する 1 ~ 6 のアルキル基で任意に置換されたアリール部分である、請求項 2 記載の方法。

【請求項 4】

すべての R 基が同一である、請求項 3 記載の方法。

【請求項 5】

すべての R 基がメチルである、請求項 4 記載の方法。

30

【請求項 6】

オレフィン反応体が、塩化アリル、塩化メタリル、1 - オクテン、1 - ヘキセン、アミレン、1 - オクタデセン、アリルグリシジルエーテル、ビニルシクロヘキセンモノオキシド、アリル (メタ) アクリレート、ペルフルオロオクチルエチレン及び末端不飽和ポリ (アルキレンオキシド) からなる群から選択される、請求項 1 記載の方法。

【請求項 7】

オレフィン反応体が、式 $R^1(OCH_2CH_2)_v(OCH_2CH(CH_3))_w-OR^2$ (式中、 R^1 は炭素原子数 2 ~ 10 のアルケニル基であり、 R^2 は水素、炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル、炭素原子数 2 ~ 5 のアシル、ビニル、アリル、メタリル及びトリアルキルシリルからなる群から選択され、和 ($v + w$) が 0 より大きいことを条件にして、 v は 0 ~ 約 50 の値を有し、 w は 0 ~ 約 50 の値を有する。) の末端不飽和ポリ (アルキレンオキシド) である、請求項 6 記載の方法。

40

【請求項 8】

触媒が貴金属含有触媒である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 9】

貴金属が白金、パラジウム及びロジウムからなる群から選択される、請求項 8 記載の方法。

【請求項 10】

貴金属が白金である、請求項 9 記載の方法。

50

【請求項 1 1】

触媒がクロロ白金酸及び 1, 3 - ジビニルテトラメチルジシロキサン¹の白金錯体からなる群から選択される、請求項 1 0 記載の方法。

【請求項 1 2】

(a) 入口及び出口を有する 1 以上の多段羽根混合式プラグ流れ反応器を用意する段階と、

(b) (i) ハイドロジェンシロキサン、(ii) 前記ハイドロジェンシロキサンと反応し得るオレフィン性置換ポリエーテル又はオレフィン、及び(iii) 該反應用の触媒を多段羽根混合式プラグ流れ反応器の入口に連続的に供給する段階と、

(c) 前記ハイドロジェンシロキサン及び前記ポリエーテル又はオレフィンが多段羽根混合式プラグ流れ反応器内の反応温度で実質的に完全なヒドロシリル化を達成するのに十分な滞留時間を有することを条件にして、シリコンコポリマーを含むと共に未反応ハイドロジェンシロキサンを実質的に含まない流れを多段羽根混合式プラグ流れ反応器の出口から連続的に抜き取る段階と

10

を含んでなる、シリコンコポリマーの製造方法で製造されるシリコンコポリマー。

【請求項 1 3】

ハイドロジェンシロキサンがケイ素原子当たり平均 1 ~ 3 の R 基を与えるのに十分な R 含有シロキサン単位を含むと共に、ケイ素原子当たり 0 . 0 1 ~ 1 のケイ素結合水素原子及びケイ素原子当たり 1 . 5 ~ 3 . 0 の (R 基 + ケイ素結合水素原子) 合計数を与えるのに十分な H 含有シロキサン単位を含むことを条件にして、ハイドロジェンシロキサンが R₃ Si O_{1/2}、R₂ H Si O_{1/2}、R₂ Si O_{2/2}、R H Si O_{2/2}、R Si O_{3/2} 及び H Si O_{3/2} (式中、各 R 基は独立に選択される炭化水素部分である。) からなる群から選択されるシロキサン単位の任意の組合せからなるオルガノハイドロジェンシロキサンである、請求項 1 2 記載のシリコンコポリマー。

20

【請求項 1 4】

炭化水素部分が、炭素原子数 1 ~ 1 2 のアルキル部分、炭素原子数 5 ~ 1 2 の脂環式部分、又は各々が 1 ~ 6 の炭素原子を有する 1 ~ 6 のアルキル基で任意に置換されたアリール部分である、請求項 1 3 記載のシリコンコポリマー。

【請求項 1 5】

すべての R 基が同一である、請求項 1 4 記載のシリコンコポリマー。

30

【請求項 1 6】

すべての R 基がメチルである、請求項 1 5 記載のシリコンコポリマー。

【請求項 1 7】

オレフィン反応体が、塩化アリル、塩化メタリル、1 - オクテン、1 - ヘキセン、アミレン、1 - オクタデセン、アリルグリシジルエーテル、ビニルシクロヘキセンモノオキシド、アリル(メタ)アクリレート、ペルフルオロオクチルエチレン及び末端不飽和ポリ(アルキレンオキシド)からなる群から選択される、請求項 1 2 記載のシリコンコポリマー。

【請求項 1 8】

オレフィン反応体が、式 R¹ (O C H₂ C H₂)_v (O C H₂ C H (C H₃))_w - O R² (式中、R¹ は炭素原子数 2 ~ 1 0 のアルケニル基であり、R² は水素、炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル、炭素原子数 2 ~ 5 のアシル、ビニル、アリル、メタリル及びトリアルキルシリルからなる群から選択され、和 (v + w) が 0 より大きいことを条件にして、v は 0 ~ 約 5 0 の値を有し、w は 0 ~ 約 5 0 の値を有する。) の末端不飽和ポリ(アルキレンオキシド)である、請求項 1 7 記載のシリコンコポリマー。

40

【請求項 1 9】

触媒が貴金属含有触媒である、請求項 1 2 記載のシリコンコポリマー。

【請求項 2 0】

貴金属が白金、パラジウム及びロジウムからなる群から選択される、請求項 1 9 記載のシリコンコポリマー。

50

【請求項 2 1】

貴金属が白金である、請求項 2 0 記載のシリコンコポリマー。

【請求項 2 2】

触媒がクロロ白金酸及び 1, 3 - ジビニルテトラメチルジシロキサンの白金錯体からなる群から選択される、請求項 2 1 記載のシリコンコポリマー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シロキサン - オキシアルキレンコポリマーの製造のための改良法に関する。さらに詳しくは、本発明はポリアルコキシ置換鎖を有するシリコン含有コポリマーの連続製造方法及び該方法で製造される生成物に関する。

10

【背景技術】

【0002】

シリコン含有コポリマーは、早くも 1958 年に米国特許第 2834748 号中で Bailey によりポリウレタンフォーム用安定剤として確認され、以後の多数の特許の主題となってきた。これらは多くの他の用途にも役立つもので、最も多くの場合には農業用補助剤中で表面張力低下剤 (Stevens, P. G., Pesticide Science, 1993, 38: 103 - 122 を参照されたい。) として使用されるが、塗料用添加剤 (Fink, F., Journal of Coating Technology, 62, No. 791, 1990 年 12 月を参照されたい。)、消泡剤 (PCT/US94/06804 号) 及び乳化剤 (米国特許第 4782095 号及び同第 4801447 号) としても使用される。世界中で毎年製造されるかかるポリマーの総量は、100 万ポンドを超えると推定されてきた。

20

【0003】

適当な触媒の存在下でのヒドロシリル化可能なオレフィン (例えば、アリル末端停止ポリアルキレンオキシド又は 1 - オクテン) とヒドロシロキサン (例えば、ポリ (ジメチル) (メチルヒドロジェン) シロキサン) との反応は公知である。同じく、適当な触媒の存在下でのヒドロシリル化可能なオレフィン (例えば、塩化アリル又は 1 - オクテン) とヒドリドシラン (例えば、トリメトキシシラン) との反応も公知である。

【0004】

米国特許第 5559264 号には、ルテニウム触媒の存在下で、好ましくは不活性溶媒の実質的な不存在下で、塩化アリルをわずかなモル過剰量のヒドロメトキシシランと反応させることでクロロアルキルアルコキシシランを製造する方法が開示されている。

30

【0005】

米国特許第 5986022 号には、1 以上の攪拌槽形反応器の系列を用いてシリコンコポリマーを製造するための連続法が開示されている。前記系列中の最後の反応器は粗生成物の流れを 1 以上のプラグ流れ反応器に供給するが、この粗生成物の流れはプラグ流れ反応器内でさらに反応を受ける際に相分離を生じないように十分に均質なものである。

【0006】

米国特許第 6015920 号には、オレフィンとヒドロシラン又はヒドロシロキサンとのヒドロシリル化反応のための方法であって、反応器排出物の一部を反応器に連続的に再循環させる方法が開示されている。

40

【0007】

米国特許第 6291622 号には、遷移金属触媒を用いて C - C 多重結合を含む物質上に SiH 基を含むポリシロキサンを付加させることでオルガノ修飾ポリシロキサンを製造するための連続法が開示されている。特に、C - C 多重結合を含む物質の連続ヒドロシリル化のための方法であって、均一系又は不均一系触媒の存在下又は不存在下で、原料及び生じた生成物を混合するための静的混合要素及び / 又は動的混合要素を有するループ状の加熱・冷却可能な反応回路中に反応体を導入し、所定の転化率に達するまで反応混合物を反応回路中に循環させ、続いてまだ原料を含む反応混合物を管形反応器に移して反応を完

50

結させ、受け器を介してそれを取り出すことを含んでなる方法が開示されている。加えて、この方法を実施するために適した工業用装置も記載されている。

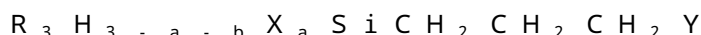
【0008】

米国特許第6410772号には、ヒドロシリル化反応を実施するための連続法であって、反応器内に配置された攪拌及びプラグ流れ維持装置を備えた管形反応器内で、各分子中に1以上のケイ素結合水素原子を有する液状有機ケイ素化合物(A)と各分子中に1以上の脂肪族不飽和結合を有する液状有機ケイ素化合物(B)とのヒドロシリル化反応を白金触媒(C)の存在下で連続的に行うことを含んでなる。

【0009】

ドイツ出願公開第196-32157A1号には、次式の一般構造を有する3-ハロプロピルオルガノシラン型の有機ケイ素化合物の連続製造方法が開示されている。 10

【0010】



式中、RはCH₃、C₂H₅、OCH₃、OC₂H₅又はOC₃H₇を表し、YはF、Cl、Br又はIを表し、a及びbは各々数0、1、2又は3の一つを表し、和(a+b)は1、2又は3に等しい。副生物の生成は、遊離体が完全に反応するのを防止すること、即ち、転化率を不足成分の全量を基準にして約10~80%に調整することで抑制される。

【0011】

米国特許出願公開第09/917080号には、1以上の静止混合式プラグ流れ反応器を用い、任意には二つの直列又は並列静止混合式プラグ流れ反応器を用いてシリコンコポリマーを製造するための連続法が開示されている。この方法に従って製造されるシリコンコポリマーは、未反応のハイドロジェンシロキサン出発原料を実質的に含まず、さらに精製することなしに使用できる。静止混合式プラグ流れ反応器は、ハイドロジェンシロキサン流動体及びポリエーテルオレフィン反応体のような二相液体混合物が各材料の液滴の剪断を受ける結果、一方の相が他方の相中に分散して二相間に緊密な接触が達成され、相分離がもはや化学的に可能でなくなるまで反応を進行させるのに十分な強さの渦や渦巻を生み出すことのできる静止混合要素を含んでいる。 20

【0012】

ヒドロシリル化反応を実施するための改良モードを見つけることに関心が集まっている。通例生じる各種の副生物、その性質、及びその生成を抑制すると共に、生じた副生物を所望のシロキサンコポリマー生成物から除去する必要性のため、改良はなかなか実現しない。加えて、ヒドロシリル化反応自体が複数の条件に対して敏感であるので、互いに競合する効果をバランスさせることや、最適でない結果を受け入れることが必要となる場合もある。 30

【0013】

ヒドロシリル化反応を実施するためのある種のプロセス計画は、有効ではあっても欠点も有する。例えば、典型的なバッチ操作は、所望のヒドロシリル化シロキサンコポリマーを副生物、反応溶媒及び1種以上の未反応反応体との混合状態で含む粗生成物を生じる。この粗生成物は、以後の段階で所望の生成物を回収するために処理する必要があり、その段階に移送するまで貯蔵する必要もある。このような貯蔵は、たとえ一時的であっても、生成物を劣化させる危険、及び粗生成物が他の生成物との相互汚染を受ける危険をもたらす。また、反応計画中に粗生成物を貯蔵することは、プロセスの総合コストを上昇させる在庫の蓄積を意味する。 40

【0014】

さらに、米国特許第5986022号に記載されたような連続法の作業では、非攪拌プラグ流れ反応器の使用に先立って複数の攪拌槽形反応器が必要である。さもないと、反応体の相分離が起こり易く、生成物中に潜在的な性能上の問題を引き起こす。ある種の用途には有益であるが、バッチ操作に比べてわずかに異なる分子量分布をもったコポリマー生成物が得られる。 50

【0015】

以下の説明で使用される「シリコーン含有コポリマー」という用語は、メチルシロキシ部分を含む化学物質と、ポリエーテル、アルキルオレフィン、又はオレフィン性不飽和基を含むと共に別の化学官能基で置換された化合物、或いはかかる物質の組合せのような1種以上の他の化学物質との化合で得られる化学物質を総称する。

したがって、例えば、ジメチルシロキシ基、ポリエーテル基及びアルキルメチルシロキシ基を含むポリマー物質のようなターポリマーも、このコポリマーの定義範囲に含まれる。また、ジアルキル-テトラメチルジシロキサンもこの定義範囲に含まれ、 $\text{[ビス(ポリオキシアルキレン)プロピル]}$ ポリジメチルシロキサンも同様である。

【0016】

かかるコポリマーの効率的な製造は、二つの主な理由で望まれている。その理由とは、1) コストを削減すること、及び2) 廃棄物を減らすことである。第二の因子は本質的に第一の因子に影響を及ぼすが、コストに対する相対的重要性は低いかもしれない。しかし、環境に対する廃棄物の影響、したがってコポリマーが誤って環境に達するのを防止するために設置しなければならない廃棄物処理施設に対する影響は大きい。そのため、本質的に効率の高い製造方法又はプロセスはかなりの有用性を有する。加えて、その方法又はプロセスのために必要な装置がより安価に建造されるならば、かかる方法又はプロセスは製造業者にとって魅力的であろう。

【0017】

本発明は、連続法によってこの要求を満たす。連続系はバッチ反応器系よりずっと小さく、したがって安価である。しかし、運転面から見てさらに重要なのは、これらがずっと少ない生成物を含み、したがって清浄処理がずっと容易なことである。2種の生成物の間で清浄処理を実施すれば、廃棄物の発生は少なく、装置の「ホールドアップ」のために失われる材料は少ないので、総合効率は高くなる。運転面から見れば、反応度が主として経過時間で決まり、しかもこの因子は原料の純度、温度、構造材料などのような多数の変数によって非常に大きな影響を受けることがあるバッチ反応器系と異なり、反応度が主として反応器又は装置の構造で決まるという意味で、これらは「制御性」も高い。

【0018】

化学反応は、バッチ方式、連続方式或いはハイブリッド方式（部分的バッチ方式又は部分的連続方式）で実施されることがある。例えば、バッチ方式では、本発明で製造される種類のシリコーン含有コポリマーを製造するために必要な反応体は、(1) シリコーンメチルヒドロジェン流動体（本明細書中ではヒドロジェンシロキサン流動体という）及び(2) オレフィン性末端停止ポリエーテル（本明細書中ではポリエーテル又はアリル-ポリエーテルという）或いは別のオレフィン性末端停止化合物（本明細書中ではオレフィン又はオレフィン性化合物という）である。2種の成分は、適当な量で、添加された貴金属触媒と共に混合される。激しい反応が起こり、オレフィンヒドロシリル化によってシリコーンに化学結合する。

【0019】

大抵の場合、ヒドロジェンシロキサン流動体及びポリエーテル又はオレフィンは不混和性であるので、反応を容易にするために相溶化剤がしばしば使用される。この相溶化剤は多くの場合に溶媒と呼ばれるが、両成分を完全に溶解するのに十分な量で使用する必要はない。ヒドロジェンシロキサン流動体及びポリエーテル又はオレフィンが十分に少なくして少量成分ないし微量成分をなす場合には、「溶媒」の量を減少させることができ（米国特許第4025456号及び同第3980688号を参照されたい）、場合によってはゼロにすることができる。しかし、これらの場合には、二つの（相対的に）不混和性の相間の接触を最大にするため、良好な混合がさらに一段と重要になる。

【0020】

原料間の反応は、純粹にバッチ方式で実施する必要はない。例えば、ヒドロジェンシロキサン流動体の反応性が非常に高い場合には、ポリエーテル又はオレフィンの全部を反応器に仕込み、ヒドロジェンシロキサン流動体の一部を仕込み、貴金属触媒溶液を添加

10

20

30

40

50

することで反応を触媒し、次いで初期反応発熱が静まり始めた後に反応が制御下に保たれる速度で残りのヒドロジェンシロキサン流動体を添加すればよい。この方法は、時には半バッチ法又は（誤って）半連続法と呼ばれる。最初にヒドロジェンシロキサン流動体及びポリエーテル又はオレフィンの両方を部分的に添加し、反応が開始した後に反応器がいっぱいになるまで全成分を連続的に添加したのであれば、この反応を半連続法と呼ぶのが正しいであろう。

【0021】

一般的な意味では、概念的にコポリマー生成に適した二つのタイプの連続反応器、即ち（CSTRとして知られる）連続攪拌槽形反応器及びプラグ流れ反応器が存在している。CSTRは通常は激しく攪拌される槽にすぎないもので、その中に反応体及び触媒（バッチ反応の全成分）が連続的に供給され、全反応体の添加速度と同じ速度で生成物が連続的に抜き取られる。しかし、このタイプの反応器では本質的に、いずれかの反応体のすべてを一様で完全に消費できるわけではない。系は激しく攪拌されているが、直前に系中に導入されたばかりの新鮮な反応体が、内容物の抜き取りにより、槽内でずっと長い時間を過ごした古い反応体（即ち、反応によって粗生成物となったもの）と共に反応器から出る一定の可能性が存在する。未反応のヒドロジェンシロキサン流動体を含むシリコン含有コポリマーが、ある種のポリウレタンフォームを製造するために全く適さないことは、当技術分野で公知である。例えば、それは発泡能力の低い軟質/スラブストックフォームを与え、最悪の場合には軟質/スラブストックフォームをつぶすことがある。

10

【0022】

最も簡単な形態のプラグ流れ反応器では、反応の完結を保証するのに十分な長さの管の前端にすべての反応体が導入される。管は通常は反応温度に維持され、管の全長に沿って反応が起こる。管の長さは、反応を完結状態まで進行させるのに必要な時間（即ち、反応体の1種以上が完全に消費される時間）で決定される。未反応のヒドロジェンシロキサン流動体がCSTR反応器から出るといふ上述の問題は、プラグ流れ反応器の使用で解消できるかもしれない。しかし、継続して混合を行わなければ、不混和性のヒドロジェンシロキサン流動体及びポリエーテルは初期混合後に極めて急速に相分離し、したがって反応の進行は次第に遅くなる。（実際、混合を続けなければ反応は急速に停止し、その場合には混合を再開しても進行せず、このような効果は貴金属触媒の漸進的な不可逆的失活によって引き起こされると考えられる。）

20

30

このように、2種の標準的連続反応系のいずれかの単独使用は、米国特許第5986022号に教示されている通り、シリコン・ポリエーテルコポリマー、又は反応体同士が不混和性であるその他任意のシリコン含有コポリマーの製造にとって有効でない。

【0023】

前述の相溶化剤又は「溶媒」が、プラグ流れ反応器内での相の相溶性を維持する手段として役立ち得ると論じることでもできよう。しかし、一つの相を達成するために必要な溶媒の容量は実行不可能なほどに多く、大量の溶媒が課する装置のサイズ要件、及びコポリマーを有用なものにするために続いて揮発性溶媒又はその他の妨害溶媒を除去しなければならないという追加の要件により、連続反応器系の固有の利点が失われる。「溶媒」が存在しないか、十分な相溶化をもたらす量未満の溶媒が存在する場合、バッチ方式の場合、及び標準的なヒドロジェンシロキサン流動体及び不混和性のポリエーテル又はオレフィン反応体を使用する場合には、反応は予測不可能な部分完結度までしか進行しないことが多い。かかる完結度は、大抵の場合、非攪拌プラグ流れ反応器系では相分離が起こるのに十分な程度に低い。このような相分離は、常に貴金属触媒の部分的又は完全な失活を伴う。

40

【特許文献1】米国特許第2834748号明細書

【特許文献2】国際公開第95/01412号パンフレット

【特許文献3】米国特許第4782095号明細書

【特許文献4】米国特許第4801447号明細書

【特許文献5】米国特許第5559264号明細書

【特許文献6】米国特許第5986022号明細書

50

【特許文献7】米国特許第6015920号明細書

【特許文献8】米国特許第6291622号明細書

【特許文献9】米国特許第6410772号明細書

【特許文献10】ドイツ出願公開第196-32157A1号明細書

【特許文献11】米国特許出願公開第09/917080号明細書

【特許文献12】米国特許第4025456号明細書

【特許文献13】米国特許第3980688号明細書

【非特許文献1】Stevens, P. G., Pesticide Science, 1993, 38: 103-122

【非特許文献2】Fink, F., Journal of Coating Technology 10
ology, 62, No. 791, 1990年12月

【発明の開示】

【0024】

本発明は、水素で置換されると共に、アルキル基及び/又はアルコキシ基で置換されたポリシロキサンをオレフィンと反応させる(ヒドロシリル化として知られる)反応に関する。本発明は、特にシラン性ポリシロキサンのヒドロシリル化に関するが、後述のような他の化学種も包含する。

【0025】

CSTRも非攪拌式プラグ流れ反応器も、単独ではウレタンフォーム中に使用するのに適したシリコーン-ポリエーテルコポリマーの連続製造を可能にしない。しかし、これら 20
を併用した場合、米国特許第5986022号に記載された反応器システムは、プラグ流れ反応器に入る前にヒドロシリル化反応が相分離の現象を受けることなく均質な反応系を与える程度にまで進行していさえすれば、反応を完結するまで推進するのに有効であることが判明した。

【0026】

このたび、多段環境に攪拌羽根を備えると共に、プラグ流れ維持装置を備えた管形反応器内でシリコーン含有コポリマーを連続的に製造し得ることが発見された。各段の回転羽根が羽根間に配置された分離用固定隔壁で隔離されている特定タイプの連続多段羽根混合式プラグ流れ反応器を単独で使用すると共に、一定の綿密に定義された条件下で運転することにより、総合的なプラグ流れ条件を容易に維持でき、SiHの完全で一様な反応が達成され、米国特許第6410772号に教示された制限が解消される。 30

【0027】

さらに、このような連続多段混合プラグ流れ方式で製造されたコポリマーはバッチ製造された生成物と実質的に同一であり得ると共に、ある点では米国特許第5986022号に記載されたような連続CSTR処理で製造された生成物と異なることも見出された。

【0028】

かくして、一態様では、本発明は、シリコーンコポリマーの製造方法であって、

(a) 入口及び出口を有する1以上の多段羽根混合式プラグ流れ反応器を用意する段階と、

(b) (i) ハイドロジェンシロキサン、(ii) 前記ハイドロジェンシロキサンと反応し得るオレフィン性置換ポリエーテル又はオレフィン、及び(iii) 該反応用の触媒を多段羽根混合式プラグ流れ反応器の入口に連続的に供給する段階と、 40

(c) 前記ハイドロジェンシロキサン及び前記ポリエーテル又はオレフィンが多段羽根混合式プラグ流れ反応器内の反応温度で実質的に完全なヒドロシリル化を達成するのに十分な滞留時間を有することを条件にして、シリコーンコポリマーを含むと共に未反応ハイドロジェンシロキサンを実質的に含まない流れを多段羽根混合式プラグ流れ反応器の出口から連続的に抜き取る段階と

を含んでなる方法に関する。

【0029】

好ましい実施形態では、本発明の方法はさらに、段階(c)に先立って1以上の仕上段 50

階（例えば、濾過又は真空ストリッピング）を含む。

【0030】

別の態様では、本発明は、

(a) 入口及び出口を有する1以上の多段羽根混合式プラグ流れ反応器を用意する段階と、

(b) (i) ハイドロジェンシロキサン、(ii) 前記ハイドロジェンシロキサンと反応し得るオレフィン性置換ポリエーテル又はオレフィン、及び(iii) 該反應用の触媒を多段羽根混合式プラグ流れ反応器の入口に連続的に供給する段階と、

(c) 前記ハイドロジェンシロキサン及び前記ポリエーテル又はオレフィンが多段羽根混合式プラグ流れ反応器内の反応温度で実質的に完全なヒドロシリル化を達成するのに十分な滞留時間を有することを条件にして、シリコンコポリマーを含むと共に未反応ハイドロジェンシロキサンを実質的に含まない流れを多段羽根混合式プラグ流れ反応器の出口から連続的に抜き取る段階と

を含んでなる、シリコンコポリマーの製造方法で製造されるシリコンコポリマーに関する。

10

【0031】

図面の簡単な説明

図1は、本発明の実施に際して使用する多段羽根混合式プラグ流れ反応器の略図である。

【発明を実施するための最良の形態】

20

【0032】

反応体

本発明は、本明細書中で「ハイドロジェンシロキサン」と呼ばれる反応体とポリエーテル又はオレフィンとの反応（通例は触媒反応）に適用し得る。

【0033】

ハイドロジェンシロキサンは、ハイドロジェンシロキサンがケイ素原子当たり平均1~3のR基を与えるのに十分なR含有シロキサン単位を含むと共に、ケイ素原子当たり0.01~1のケイ素結合水素原子及びケイ素原子当たり1.5~3.0の(R基+ケイ素結合水素原子)合計数を与えるのに十分なH含有シロキサン単位を含むことを条件にして、 $R_3SiO_{1/2}$ 、 $R_2HSiO_{1/2}$ 、 $R_2SiO_{2/2}$ 、 $RHSiO_{2/2}$ 、 $RSiO_{3/2}$ 及び $HSiO_{3/2}$ からなる群から選択されるシロキサン単位の任意の組合せからなるオルガノハイドロジェンシロキサンであり得る。

30

【0034】

各R基は、独立に選択される炭化水素部分である。好ましくは、炭化水素部分は C_{1-12} アルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル及びこれらの異性体）、炭素原子数5~12の脂環式基（例えば、シクロペンチル、シクロヘキシル及びシクロオクチル）、並びに各々が1~6の炭素原子を有する1~6のアルキル基で任意に置換されたアリール基（例えば、フェニル、トリル及びキシリル）である。すべてのR基が同一であり、これらがメチルであることがさらに好ましい。

40

【0035】

本発明の実施に際して使用するハイドロジェンシロキサンは、通例、約5~約334 cc/gmの水素含有量を有する流動体である。流動体の粘度は、適当なポンプが使用される限り、1 cstk（センチストーク）未満から300 cstk超までの範囲にわたり得る。これらの流動体の構造は、1, 1, 2, 2-テトラメチルジシロキサン(M'M')のような純モノマーから、MD₁₅₀D'₁₀Mの構造を有する平衡化ポリマー流動体までの範囲にわたる。ジメチルハイドロジェンシロキシ末端封鎖構造を用いて、時には(AB)_nA構造ともいわれる線状ブロックコポリマーを製造することもできる。取扱い上（実用上）の観点及びコポリマー生成物の所望の性質が課する制限を別にすれば、ハイドロジェンシロキサンの構造に制限はないように思われる。

50

【0036】

本発明の実施に際して使用するオレフィン反応体は、所望の反応中でヒドロシラン又はヒドロシロキサンの任意のものであり得る。本明細書中で使用する「オレフィン」という用語は、不飽和炭化水素ばかりでなく、ヒドロシリル化し得るエチレン性又はアセチレン性不飽和結合を有する任意の化合物（特に限定されないが、アセチレン及びアリル開始原料を含む）も包含する。本発明の実施に際して使用するための好ましいオレフィンには、塩化アリル及び塩化メタリルがある。他の有用なオレフィン反応体には、1-オクテン、1-ヘキセン、アミレン、1-オクタデセン、アリルグリシジルエーテル、ビニルシクロヘキセンモノオキシド、アリル（メタ）アクリレート及びペルフルオロオクチレンエチレンがある。さらに他の例には、ビニル、アリル又はメタリルのような末端基と、反復エチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシド単位の連鎖とを有する末端不飽和ポリ（アルキレンオキシド）がある。

10

【0037】

反応性ポリ（アルキレンオキシド）反応体は、式 $R^1(OCH_2CH_2)_v(OCH_2CH(CH_3))_w - OR^2$ に対応している。ここで、ポリオキシアルキレン部分はエトキシ単位及びプロポキシ単位のブロック又はランダムコポリマーであり、通例は様々な鎖長及び組成の分子のブレンドであることが理解されよう。上記の式中、 R^1 は炭素原子数 2 ~ 10 のアルケニル基を表し、好ましくはビニル、アリル又はメタリル基であり、 R^2 は主として水素を表すか、或いは R^2 は炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル基、炭素原子数 2 ~ 5 のアシル基、ビニル基、アリル基、メタリル基又はトリアルキルシリル基であり得る。和 ($v + w$) が 0 より大きいことを条件にして、添字 v は 0 ~ 約 50 の値を有し、添字 w も 0 ~ 約 50 の値を有する。

20

【0038】

使用するオレフィン性不飽和ポリエーテル反応体の構造は、通例、204ダルトンの公称分子量を有するポリアルキレンオキシドモノアリルエーテル（すべてエチレンオキシド）から、4000ダルトン以上の公称分子量を有するもの（40%エチレンオキシド及び60%プロピレンオキシド）又は1500ダルトンの公称分子量を有するもの（すべてプロピレンオキシド）までの範囲にわたり得る。ポリエーテルが封鎖されているか（例えば、メチルアリルエーテル）封鎖されていないか（モノアリルエーテル）は、重要でない。

【0039】

特にポリエーテルが米国特許第4847398号（その開示内容は援用によって本明細書の内容の一部をなす）に開示されているもののいずれかのように封鎖されていない場合、適当な緩衝剤が存在することが好ましい。

30

【0040】

1種以上の追加のオレフィン又はオレフィン性化合物を反応体として添加することもできる。使用する場合、これらは任意の標準的な構造のものであり得る。例えば、ポリウレタンフォーム用界面活性剤としての適合性を向上させるためにエチレンが時にはアリル-ポリエーテルと共に使用され、織物柔軟化で使用するターポリマーを生成させるためにビニルシクロヘキセンモノオキシドが共反応体としてアリル-ポリエーテルと共に使用され、通常のディーゼル燃料用消泡コポリマーを製造するためにオイゲノール及びポリエーテルがハイドロジェンシロキサン流動体と共に使用される。ポリウレタンフォーム用界面活性剤を製造するため、枝分れオレフィンのみをハイドロジェンシロキサン流動体と共に使用することもできる（米国特許第5001248号を参照されたい）。

40

【0041】

反応体は、好ましくは当技術分野で公知のようにして精製される。

【0042】

相溶化剤又は「溶媒」は不要であるが、方法の有効性を損なうことなく低レベルで添加することができる。しかし、これを行えば、米国特許第4857583号及び同第5153293号に教示されている通り、溶媒ストリッピング装置を組み込むことが必要となる場合があり、或いはコポリマー生成物中に溶媒が残留することになる。

50

【0043】

上述のように、ヒドロシリル化反応は好ましくはヒドロシリル化触媒の存在下で実施される。即ち、ハイドロジェンシロキサンとオレフィン性不飽和ポリオキシアルキレン又は不飽和オレフィン反応体とのヒドロシリル化反応は、触媒量の貴金属含有触媒を用いることで促進される。かかる触媒は公知であり、白金、パラジウム及びロジウム含有化合物を包含する。これらは、Comprehensive Handbook on Hydrosilylation (B. Marciniak 編、Pergamon Press 発行、ニューヨーク、1992年)の概論に総説されている。一般に、白金触媒が好ましく、クロロ白金酸及び1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサンの白金錯体が特に好ましい。

10

【0044】

触媒は、ヒドロシリル化反応を開始させ、持続させ、完結させるのに有効な量で使用される。触媒の量は、通常、反応体及び溶媒(使用する場合)の全量を基準にして、貴金属として約1~約100ppmの範囲内である。3~50ppmの触媒濃度が好ましい。

【0045】

ヒドロシリル化反応は、任意には、米国特許第4874398号又は同第5986122号に開示されたカルボン酸塩或いは米国特許第5986122号に開示された酸化防止剤のような添加剤(又は「緩衝」剤)の存在下で実施できる。米国特許第4874398号には、「緩衝」塩の使用が開示されていて、かかる塩はヒドロキシル基とSiH部分との脱水縮合を防止する効果を有している。この技術は、非封鎖ポリエーテル(アリルポリエチレンオキシドグリコール)のヒドロシリル化に際して不要の副反応を防止するのに有効である。本発明でのかかる「緩衝」剤の使用は、バッチ法と同じ結果をもたらす。しかし、この場合には、多段羽根混合式プラグ流れ反応器への導入に先立って塩をポリエーテル中に予め溶解しなければならない。使用する濃度、選択する塩又は他の緩衝剤、及び期待される効果は、すべての点でバッチ法と同等である。多段羽根混合式プラグ流れ反応器で使用する定常濃度は、バッチ法で使用するものと同等にすべきである。

20

【0046】

ヒドロシリル化反応は、任意には、米国特許第5191103号に開示されたもののような立体障害窒素化合物、又は米国特許第5159096号に開示されたもののようなリン酸塩の存在下で実施できる。製造方法及び反応体の性質に応じ、ヒドロシリル化反応に際してこれらの添加剤の1種以上が存在することがある。例えば、アリル基、メタリル基、メチル基又はアシル基によるヒドロキシル基の事後封鎖に際して微量の酸素に不用意に暴露されたため、或いはリン酸による塩基性触媒の中和のため、オレフィン性置換ポリオキシアルキレン中には低レベル(しかし時には十分なレベル)のカルボン酸塩又はリン酸塩が既に存在することがある。かかる場合には、塩又は他の添加剤をわざわざ添加する必要がないこともある。

30

【0047】

装置

本明細書中で使用する「乱流」という用語は、多段羽根の先端を横切る液滴の流れであって、本明細書中に記載されるシロキサン及びポリエーテル(又はポリエーテル/オレフィン混合物)のような二相液体混合物が一方の相を他方の相中に分散させるのに十分な液体の剪断を受ける結果、化学反応(ヒドロシリル化)の半減期の2~3倍より早い速度で二つの異なる相に容易に分離しないようにする流れとして定義される。即ち、管形プラグ流れ反応器の多段羽根混合部分での二つの相(シロキサン及びポリエーテル)の緊密な接触が、反応器の非混合プラグ流れ部分に入る前に反応が75~90%完結した状態まで進行するのに十分な長さの時間にわたって保証される。多段混合チャンバーが適切であるか否かは、いくつかの因子に依存する。かかる因子とは、

40

1) 液体混合物の流量(容積/流量比)、

2) シロキサン/ポリエーテル(又はポリエーテル/オレフィン混合物)成分の相対混和性、並びに

50

3) 多段羽根インペラーの設計及び構成が付与する液滴剪断の強度である。

【0048】

例えば、多数の混合チャンバー及びそれに続く非混合プラグ流れ維持装置からなる構成を用いた高い流量は満足し得るのに対し、低い攪拌羽根速度（低回転数）及びプラグ流れ維持装置を用いた低い流量は、相分離を防止するのに十分な反応を可能にする程度まで液滴のサイズを低下させることがない。同様に、同じ「混合チャンバー」構造を複数回繰り返すことは相の相溶化を達成するのに十分な均質化を引き起こし得るのに対し、単一の混合チャンバーは不完全な反応をもたらすことがある。

【0049】

どのような多段羽根ミキサー要素の構造が最も有効であるか、或いはどのような長さの反応器、どのような数の混合チャンバー、又はどのような流量を使用しなければならないかを予測するための一般公式を示すことはできない。若干の一般的指針を述べれば、少量の活性水素を含むシロキサンを極性の大きいポリエーテルとヒドロシリル化するためには、個々のチャンバーでの乱れを大きくすること、即ち、多数のチャンバー、長さの大きい管形カラム、及び利用可能な最良の多段羽根混合効率が必要となる。シロキサンとの相溶性が最も低いポリエーテルは、低分子量のもの、又は封鎖されていないもの、又はエチレンオキシドとしての組成が高いもの、又はこれらの因子の任意の2又は3を有するものである。相溶性が最も低いシロキサン/ポリエーテル混合物は、最大の長さ、又は多数のチャンバー、又は個々のチャンバー内での最も強い混合（高い羽根回転数）、又はこれらの因子の任意の2又は3の組合せを必要とする。一般に、シロキサン/ポリエーテル混合物を相溶化させる傾向のある（ポリエーテル以外の）オレフィン反応体は、大きい長さ、高い流量又は多数のチャンバーの必要性を低減させる。

【0050】

本明細書中で使用する「乱れ」という用語は、より軽度の静かな混合とは異なり、渦や渦巻で引き起こされる高度の剪断を意味する。「乱れた」という用語は、乱れの性質を導入することを意味する。

【0051】

本発明は、適切な滞留時間を与えるのに十分な長さ、直径及び内部攪拌特性を有する1以上（任意には、同一管形反応器内で直列に配置された2以上）の多段羽根混合式プラグ流れチャンバーを用いて実施される。これは、乱れを生み出すことが知られている任意の構造のものであり得る。各々には、反応体用の入口、生成物の流れ用の出口、及び個々の羽根混合チャンバー内でプラグ流れ反応器の内容物を激しく攪拌するための手段が備わっている。最後の多段羽根混合式プラグ流れチャンバーの出口に続いて、任意には管形反応器構造内において非混合式管形プラグ流れ反応器が設けられている。これは、反応溶媒（使用した場合）を除去するため、生成物ストリッパーの入口に任意に連結できる（図1を参照されたい）。

【0052】

多段羽根混合式プラグ流れ反応器内での滞留時間は、特定の反応体の種類及び所望の処理量に多少依存する。ある種の反応については、所望のシリコンコポリマーの生成は短い滞留時間で十分であるような速度で進行する。別の反応では、長い滞留時間が必要となることがある。これは、原料をユニットに導入する流速又は流量、或いはチャンバーの設計長さ及び多段混合要素の数で調節できる。

【0053】

運転

定常状態で、多段羽根混合式プラグ流れ反応器の入口に反応体を連続的に供給する。触媒は、最初から連続的に供給することもできるし、或いは任意には多段羽根混合式プラグ流れ反応器の長さに沿って間欠的に供給することもできる。好ましくは、本方法に供給される反応性ポリエーテル又は（ポリエーテル+オレフィン）の全量は、供給されるハイドロジェンシロキサンの全量を基準にして化学量論的に過剰である。これは、最終シリコー

10

20

30

40

50

ンコポリマー生成物が微量（即ち、0.1wt.%未満）の未反応ヒドロジェンシロキサンしか含まず、好ましくは未反応ヒドロジェンシロキサンを全く含まないことが要求されるからである。

【0054】

遵守することが本発明の方法の有効性にとって不可欠であると判明した重要な条件は、最終の混合チャンバーを出て管形プラグ流れ反応器の非攪拌部分に入る前の流れが均質になる程度まで、多段羽根混合式プラグ流れ反応器内で反応を進行させなければならないことである。意外にも、ヒドロジェンシロキサンと反応性ポリエーテル反応体との不相溶性は有名であるにもかかわらず、この程度の均質性は多段羽根混合式プラグ流れ反応器内で達成し得ることが見出された。さらに意外にも、多段混合室式プラグ流れ反応器を通過する間に、粗生成物の流れは起こると予想される相分離を受けることなく実際にその均質性を増すことも見出された。粗生成物が均質性を達成する点は、通例、ヒドロジェンシロキサンからシリコンコポリマーへの転化率として約80～90%に相当している。この点は、時には「透明点」ともいわれる。

10

【0055】

粗生成物の流れが透明点を過ぎたことを確実にするためには、多段羽根混合式プラグ流れ反応器内での反応を十分な温度、滞留時間及び触媒添加量の条件下で実施して、ユニットを出る流れが均質で完全に反応しているようにすることが好ましい。

【0056】

触媒の失活に対する効果の点で等しく重要なのは、連続系に出入りする反応体の流量である。触媒の失活はヒドロシリル化反応の終わりに近づくと急速に進行するので、プラグ流れ装置の非攪拌部分への流入前又はその内部で反応の完結が起こることが重要である。

20

【0057】

即ち、本発明の一実施形態では、アリル・ポリエーテル又はオレフィン或いはその両方、白金触媒溶液、及びヒドロジェンシロキサン流動体を多段羽根混合式プラグ流れ反応器内に計量供給し、粗生成物の流れがユニットの全長を通過している間に内容物の温度を45～135に上昇させて維持する。触媒のレベルは、最初は内容物全体を所望の貴金属濃度に到達させるのに十分であり、以後はその濃度を維持するのに十分な速度で添加する。触媒添加の後、多段ミキサー内では発熱が観察される。プラグ流れ反応器がいっぱいになったならば、任意には微量の揮発分を除去して臭気又は可燃性を低下させるために通常のストリップングユニットへの流れを開始することができ、或いは生成物を回収し、所望ならば、例えば別の場所での濾過又はストリップングによってさらに処理することができる。プラグ流れ反応器から出るコポリマーは、界面活性剤としての使用に適するようにするための追加の反応は不要である。

30

【0058】

多段羽根混合チャンバーの容積（サイズ）及び数は、製造すべき生成物の特定の要件に応じて調整でき、各チャンバー内での激しい乱れによって相の相溶化を達成するように設定される。最後のチャンバーから出る反応混合物の試料が相分離の形跡（例えば、二つの異なる相の発現）を示すか、或いは気泡を除去するための遠心後にも試料が（不完全な反応の証拠である）曇りを示している場合には、追加の混合チャンバー及びさらに高い攪拌羽根回転数が必要となることは自明であろう。

40

【0059】

本システムの好ましい実施形態では、ヒドロシリル化反応は、複数の混合チャンバー4を備えると共に、それぞれの羽根混合チャンバー4の間及び最後の羽根混合チャンバーの後に「固定円形分離隔壁」6を有する円筒状の管形反応器（図1参照）内で連続的に実施される。円形横断面の固定分離隔壁は、反応器内での直通流れを維持するため、1以上の穿孔又は穴7を有している。したがって、かかる構造のチャンバー内で高剪断インペラー5がもたらす攪拌作用と同時に、管形反応器の全長を通して高いプラグ流れ特性を確保することが可能である。これは十分なヒドロシリル化反応時間を可能にし、反応を完結させるために必要な時間をわずかに超える平均滞留時間を選択すれば、所望の反応転化率を得

50

ることが可能となる。

【0060】

典型的な固定分離隔壁の形状を図1中に番号6で示す。分離隔壁が小さすぎたり、又は穿孔の数が多すぎると、反応器内でのプラグ流れ特性が失われる恐れがある。したがって、固定分離隔壁の横断面積は最大にすべきであり、好ましくは管形反応器の横断面積の90%を超えるようにすべきである。固定分離隔壁の数は、少なくとも独立した攪拌羽根の数に等しくすべきである。一つの攪拌羽根と一つの固定分離隔壁との組合せが、単一の混合段又はチャンバーを構成する。混合段の数が多くなるほど、プラグ流れシミュレート条件は良好になる。6以上、好ましくは10以上の混合段又はチャンバーを使用することが期待される。反応器は縦型又は横型の構造を有し得るが、縦型が好ましい。

10

【0061】

上述の方法で製造されるコポリマーは、米国特許第5986022号に記載されたようにして製造されるものとは異なるように思われる。このような特異性が発現する一つの例は、ポリウレタンフォームの製造時におけるコポリマーの性能である。かかる製造に際しては、化学量論比を調整しなくても、本発明のシリコンコポリマーをバッチ法で製造した既知のシリコンコポリマー界面活性剤と同様に使用できる。即ち、ポリオール成分、ポリイソシアネートプレポリマー、触媒、任意の補助発泡剤及びシリコンコポリマー界面活性剤を含む発泡性混合物を形成し、これを反応させてポリウレタンフォームを製造する。

【0062】

米国特許第5986022号に従って製造したコポリマーとは対照的に、本発明に従って製造したコポリマーは、バッチ製造したコポリマー界面活性剤と同様又は同一の、微細な気泡構造（低い評点）及び高い発泡能力（大きい発泡高さ）をもった安定化軟質ポリウレタンフォーム（つぶれのないもの）を与える。ポリエーテル側鎖の分子量が発泡能力及びフォーム気泡構造品質に強い影響を及ぼすことは、当技術分野で公知である。つまり、分子量が大きいほど、発泡能力の高い界面活性剤を生じる（即ち、ポリウレタン反応混合物の同程度の発泡を引き起こすために必要な量が少ない）が、固くて（開放気泡が少なく）粗大な気泡構造を生み出す。

20

【0063】

このように、本発明に従って連続的にコポリマーを製造すれば、ハイドロジェンシロキサン流動体とアリル-ポリエーテルとの化合様式が意外にも従来の連続法に比べて変化したように思われ、このことはそのポリウレタンフォーム安定化能力及びフォームの微細な気泡構造に関して観察された変化と一致している。

30

【0064】

本発明では、ユニット全体の長さに沿ってプラグ流れ特性を維持するため、各混合段チャンバーでの滞留時間（容積/流量比）を最適化することが重要である。米国特許第5986022号に教示された連続攪拌槽形反応器モードでは、槽はずっと大きく、従って攪拌槽当たりの平均滞留時間はずっと長い。そのため、SiH分子は任意の一時点で一部しか反応せず、このタイプの構造を通しての流れは一貫したプラグ流れではない。このような容積/流量比の違いは、本発明のコポリマー界面活性剤を用いて製造したポリウレタンフォームで観察される気泡構造品質及び発泡能力の大きな違いで立証される、反応が異なる化学的経過を辿ったという仮説に一致している。

40

【0065】

このように、多段ミキサー法で得られるシリコン主鎖に沿ったポリエーテル分子の分布はバッチ法で得られるものと同様であり、即ち、生成物の性能属性はバッチ製造した生成物と同様又は同一である。

【0066】

本発明の技術的範囲は特許請求の範囲に記載されている一方、以下の具体的な実施例は本発明の特定の態様を例示しており、さらに詳しくは本発明を評価する方法を示している。したがって、実施例はもっぱら例示のために記載するものであり、本発明を限定するも

50

のと解すべきでないことを理解すべきである。特記しない限り、すべての部及び百分率は重量基準である。

【実施例】

【0067】

以下の試験手順を用いて、例中で得られた生成物を評価した。

【0068】

フォーム試験：

例中に特記しない限り、ポリウレタンフォームは、Urethane Chemistry and Applications, K. N. Edwards 編, American Chemical Society Symposium Series No. 172, A. C. S., ワシントン, D. C. (1981年), 130頁及び J. Cellular Plastics, 1981年11/12月、333~334頁に記載された一般的方法に従って製造した。実験室規模でブローンポリウレタンフォームの混合及び発泡を行うための方法中の基本的段階は次の通りである。

【0069】

1. 配合成分を秤量し、所定の順序で混合容器に添加する準備をする。

【0070】

2. (ポリイソシアネートを除く) 配合成分を激しく混合し、規定の時間にわたって「ガス抜き」する。混合に先立ち、水以外の補助発泡剤を添加できる(かかる補助発泡剤を使用する場合)。

【0071】

3. ポリイソシアネートを添加し、配合物を再び混合する。混合した配合物を上端が開いた容器(例えば、スラブフォーム用の上端が開いた使い捨てプラスチックペール)内に手早く注入し、フォームをふくらませる。

【0072】

4. ふくれが完了した後、フォームを混合操作開始から全部で3分間放置し、次いで15のオープン内で15分間後硬化させる。

【0073】

フォーム気泡の均一性(表1、気泡構造評点4~12)は、フォームの構造で判定する。ここで、評点「4」(最良)は小さくて均一な気泡構造を有するものであり、評点「12」(最悪)は大きくて不均一な粗い気泡構造を有するものである。フォームを二重反復試験で評価し、値を平均する。ウレタンフォームの通気度(表1、AF)は、フォームバンの底部から3インチの位置で切り出した厚さ1/2インチ(1.27cm)の水平フォーム断片についてNOPCO測定器を用いて求める。フォームの多孔度は、厚さ1/2インチ(1.27cm)のフォーム断片に関する通気度(リットル/秒)として測定する。

【0074】

粘度：

粘度は、約100秒の流出時間を与える較正Ostwald粘度計を用いて25で測定する。流出時間の読みが0.1秒以内で一致するまで測定を繰り返す。下記の式で計算値を求める。

【0075】

$$E \times F = \text{粘度 (cst k)}$$

式中、Eは秒単位の流出時間であり、Fは較正係数である。

【0076】

多段羽根混合式プラグ流れ反応器装置

多段羽根混合式プラグ流れ反応器は、図1に示すような管形反応器からなっている。管形反応器は、600mmの長さ及び50mmの内径を有していた。図示された管形反応器は八つの攪拌反応段4を含んでいて、これらは20mmの長さ及び反応のために4~8分の平均滞留時間を有していた(例を参照されたい)。八つの段の各々は、44mmの直径を有すると共に300rpmで回転する高剪断半径流インペラー5で攪拌された。各固定

10

20

30

40

50

分離隔壁 6 は、50 mm の直径及び 7 mm の最大厚さを有すると共に、中心には 8 mm の回転中心軸 8 を通すための 9 mm の円形穿孔を有していた。各固定分離隔壁 6 は、反応体の流れを可能にするために 7 mm の円形穿孔 7 も有しており、羽根混合チャンバー及び非攪拌プラグ流れ部分 10 の全長を通してできるだけ円滑な反応体の適切なプラグ流れを維持するように寸法決定されていた。管形反応器には、反応温度を維持するため、出口 13 を有する再循環熱油系 11 のジャケットが設けられていた。平衡化メチルヒドロジェンポリシロキサンは、ポンプ 1 により、貯留器から逆止め弁を有するテフロン（商標）管路を通して多段羽根混合式プラグ流れ反応器の第一のチャンバー 4 の底部に連続的に供給された。オレフィン成分は、ポンプ 2 により、逆止め弁を有する PFA 管を通して多段羽根混合式プラグ流れ反応器の第一のチャンバー 4 に連続的に供給された。クロロ白金酸触媒（3.3% エタノール溶液）は、ポンプ 3 により、逆止め弁を有する PFA 管を通して多段羽根混合式プラグ流れ反応器の第一のチャンバー 4 に連続的に供給された。最終生成物は、プラグ流れ管形反応器の八つの羽根混合チャンバーのすべて及び非攪拌部分を順次に通過した後、生成物受け器 12 内に連続的に集められた。

10

【0077】

このような実験構成では、管形反応器のジャケットを通して再循環油を供給する温度制御熱油系で反応温度が調節される。化学量論比及び滞留時間は、すべての成分（即ち、平衡化メチルヒドロジェンポリシロキサン、オレフィン及び白金触媒溶液）について供給ポンプの流量出力で調節される。

【0078】

ポンプは、反応体を管形反応器に連続的に供給した。部分混和性液体の流れは、八つの分離混合段の各々において、電動機 9 で駆動される回転中心軸に連結した高剪断半径流インペラーで混合された。

20

【0079】

例 1 ~ 4 は、製造方法としてバッチヒドロシリル化法を使用した比較例である。

【0080】

例 5 ~ 8 は、米国特許第 5986022 号に教示されているように、二つの連続攪拌反応器（CSTR）及びそれと直列の非攪拌プラグ流れ反応器を用いる連続ヒドロシリル化法を使用したコポリマーの製造を実証する比較例である。

【0081】

例 9 ~ 12 は、管形多段羽根混合式プラグ流れ反応器を用いる連続ヒドロシリル化法を使用した、本発明に係るコポリマーの製造を実証している。

30

【0082】

例 1（バッチ）、例 5（CSTR）及び例 9（多段羽根混合式管形反応器）では、同じ原料を同じ化学量論比で使用した。オレフィン性置換ポリエーテルは、ポリエチレンオキシド - ポリプロピレンオキシドからなると共に、米国特許第 5986122 号に教示されているようにアスコルビン酸で前処理したメチル末端停止ポリエーテルであった。このコポリマー生成物は、軟質ポリウレタンフォーム用途で使用される。

【0083】

例 2（バッチ）、例 6（CSTR）及び例 10（多段羽根混合式管形反応器）では、同じ原料を同じ化学量論比で使用した。オレフィン性置換ポリエーテルは、ポリエチレンオキシド - ポリプロピレンオキシドからなるアセトキシ末端停止ポリエーテルであった。このコポリマー生成物は、軟質ポリウレタンフォーム用途で使用される。

40

【0084】

例 3（バッチ）、例 7（CSTR）及び例 11（多段羽根混合式管形反応器）では、同じ原料を同じ化学量論比で使用した。オレフィン性置換ポリエーテルは、ポリエチレンオキシド - ポリプロピレンオキシド及びポリエチレンオキシドからなるアセトキシ末端停止ポリエーテルの混合物であった。このコポリマー生成物は、軟質ポリウレタンフォーム用途で使用される。

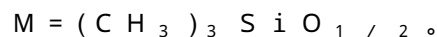
【0085】

50

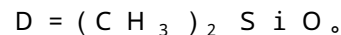
例 4 (バッチ)、例 8 (C S T R) 及び例 1 2 (多段羽根混合式管形反応器) では、同じ原料を同じ化学量論比で使用した。オレフィン性置換ポリエーテルは、ポリエチレンオキシド - ポリプロピレンオキシド及びポリエチレンオキシドからなるアセトキシ末端停止ポリエーテルの混合物であった。このコポリマー生成物は、軟質ポリウレタンフォーム用途で使用される。

【 0 0 8 6 】

材料及び略語のリスト：

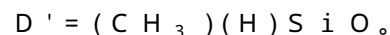


【 0 0 8 7 】



10

【 0 0 8 8 】



【 0 0 8 9 】

4 0 H A 1 5 0 0 - O A c = 公称 4 0 w t % エチレンオキシド (E O) / 6 0 w t % プロピレンオキシド (P O) からなり、1 5 0 0 ダルトンの数平均分子量 (m w) を有するアセトキシ封鎖アリル開始ランダムポリエーテル。

【 0 0 9 0 】

4 0 H A 4 0 0 0 - O A c = 公称 4 0 w t % エチレンオキシド (E O) / 6 0 w t % プロピレンオキシド (P O) からなり、4 0 0 0 ダルトンの数平均分子量 (m w) を有するアセトキシ封鎖アリル開始ランダムポリエーテル。

20

【 0 0 9 1 】

4 0 H A 5 5 0 - O A c = 公称 4 0 w t % エチレンオキシド (E O) / 6 0 w t % プロピレンオキシド (P O) からなり、5 5 0 ダルトンの数平均分子量 (m w) を有するアセトキシ末端停止アリル開始ランダムポリエーテル。

【 0 0 9 2 】

4 0 H A 4 0 0 0 - O M e = 公称 4 0 w t % エチレンオキシド (E O) / 6 0 w t % プロピレンオキシド (P O) からなり、4 0 0 0 ダルトンの数平均分子量 (m w) を有するメチル末端停止アリル開始ランダムポリエーテル。

【 0 0 9 3 】

4 0 H A 1 5 0 0 - O M e = 公称 4 0 w t % エチレンオキシド (E O) / 6 0 w t % プロピレンオキシド (P O) からなり、1 5 0 0 ダルトンの数平均分子量 (m w) を有するメチル末端停止アリル開始ランダムポリエーテル。

30

【 0 0 9 4 】

1 0 0 H A 5 5 0 - O A c = 1 0 0 w t % エチレンオキシド (E O) からなり、5 5 0 ダルトンの数平均分子量 (m w) を有するアセトキシ末端停止アリル開始ポリエーテル。

【 0 0 9 5 】

例 1 (バッチ比較例)

攪拌機、フリードリッヒ冷却器、温度調節器及びスパージ管を備えた四つ口の 5 0 0 m L 丸底フラスコに、以下の材料を仕込んだ。即ち、4 0 H A 1 5 0 0 - O M e 及び 4 0 H A 4 0 0 0 - O M e ポリエーテルのブレンド 2 2 1 . 5 グラム、トリブチルアミン 0 . 0 9 グラム、並びに M D₇、D'₅、M の公称構造を有する平衡化メチルヒドロジェンポリシロキサン流動体 7 7 . 3 グラムを仕込んだ。フラスコの内容物を攪拌し、軽度の窒素パージを行いながら 8 6 °C の反応温度に加熱した。8 6 °C の温度で加熱を停止し、クロロ白金酸の 3 . 3 % エタノール溶液 0 . 2 9 m L (1 0 p p m の P t) を用いて反応を触媒した。1 0 分以内に、反応混合物は透明になった。反応ポットを 8 5 °C でさらに 3 0 分間攪拌した。反応生成物を室温に冷却したところ、2 3 4 9 c s t k の粘度を有する透明で曇りのない生成物が得られた。生成物中に残留シラン性水素は検出されなかった。

40

【 0 0 9 6 】

例 2 (バッチ比較例)

攪拌機、フリードリッヒ冷却器、温度調節器及びスパージ管を備えた四つ口の 5 0 0 m

50

L丸底フラスコに、以下の材料を仕込んだ。即ち、40HA4000-OAc及び40HA550-OAcポリエーテルのブレンド178.9グラム、トリブチルアミン0.09グラム、並びにMD_{6.5}D₇Mの公称構造を有する平衡化メチルヒドロジェンポリシロキサン流動体51.1グラムを仕込んだ。フラスコの内容物を攪拌し、軽度の窒素パージを行いながら95の反応温度に加熱した。95の温度で加熱を停止し、クロロ白金酸の3.3%エタノール溶液0.22mL(10ppmのPt)を用いて反応を触媒した。2分以内に反応は発熱し、フラスコの温度は109のピークに達した。反応ポットを95に冷却し、さらに30分間攪拌した。この反応生成物を室温に冷却したところ、2771cstkの透明な生成物が得られた。生成物中に残留シラン性水素は検出されなかった。

10

【0097】

例3(バッチ比較例)

攪拌機、フリードリッヒ冷却器、温度調節器及びスパージ管を備えた四つ口の500mL丸底フラスコに、以下の材料を仕込んだ。即ち、40HA4000-OAc、40HA1500-OAc及び100HA550-OAcポリエーテルのブレンド140.0グラム、トリブチルアミン0.07グラム、並びにMD_{6.5}D₇Mの公称構造を有する平衡化メチルヒドロジェンポリシロキサン流動体51.1グラムを仕込んだ。フラスコの内容物を攪拌し、軽度の窒素パージを行いながら95の反応温度に加熱した。95の温度で加熱を停止し、クロロ白金酸の3.3%エタノール溶液0.22mL(10ppmのPt)を用いて反応を触媒した。7分以内に反応は発熱し、フラスコの温度は98のピークに達した。反応ポットを90に冷却し、さらに10分間攪拌した。この反応生成物を室温に冷却したところ、1003cstkの透明で曇りのない生成物が得られた。生成物中に残留シラン性水素は検出されなかった。

20

【0098】

例4(バッチ比較例)

攪拌機、フリードリッヒ冷却器、温度調節器及びスパージ管を備えた四つ口の500mL丸底フラスコに、以下の材料を仕込んだ。即ち、40HA4000-OAc及び100HA550-OAcポリエーテルのブレンド161.7グラム、トリブチルアミン0.07グラム、並びにMD_{6.5}D₇Mの公称構造を有する平衡化メチルヒドロジェンポリシロキサン流動体68.3グラムを仕込んだ。フラスコの内容物を攪拌し、軽度の窒素パージを行いながら90の反応温度に加熱した。90の温度で加熱を停止し、クロロ白金酸の3.3%エタノール溶液0.22mL(10ppmのPt)を用いて反応を触媒した。2分以内に反応は発熱し、フラスコの温度は111のピークに達した。反応ポットを90に冷却し、さらに15分間攪拌した。この反応生成物を室温に冷却したところ、1794cstkの透明で曇りのない生成物が得られた。生成物中に残留シラン性水素は検出されなかった。

30

【0099】

例5(CSTR比較例)

米国特許第5986022号に記載されたようにして、定常運転中に、0.04重量%のトリブチルアミンを含む40HA1500-OMe及び40HA4000-OMeポリエーテルのブレンド(例1及び例9で使用したものと同一ロット)260.5グラム/時を第一の連続攪拌槽形反応器(CSTR)装置に供給すると共に、MD_{7.0}D₅Mの公称構造を有する平衡化メチルヒドロジェンポリシロキサン流動体(例1及び例9で使用したものと同一ロット)89.5グラム/時を第一の連続攪拌反応器装置に供給した。第一のCSTR内に保持された40HA1500-OMe及び40HA4000-OMeポリエーテルとメチルヒドロジェンポリシロキサンとの混合物の温度は85~95であった。第一のCSTR内での攪拌反応を触媒するため、クロロ白金酸の3.3%エタノール溶液を0.34mL/時の速度で連続的に供給することで、第一のCSTR内に10ppmの一定白金濃度を得た。断熱パイプラインを通し、第一のCSTRへの流入速度と同じ速度(350.0グラム/時)で第一のCSTRから反応混合物をポンプ排出し、第二

40

50

のCSTRに導入した。第二のCSTR内の温度は85～95に維持した。反応混合物は、85～95の温度を有する第二の攪拌反応器から曇った液体として350.0グラム/時の速度で出てプラグ流れ反応器に入った。プラグ流れ反応器の加熱は、反応混合物が85以上の温度を維持するように制御した。三つの反応器の合計容積中での平均滞留時間は3.0時間であった。得られた生成物を50未満に冷却したところ、2461cstkの曇った生成物が得られた。生成物1グラム当たり0.4ccH₂のレベルで残留シラン性水素を検出した。この反応は完全には完結していなかった。

【0100】

例6 (CSTR比較例)

米国特許第5986022号に記載されたようにして、定常運転中に、0.04重量%のトリブチルアミンを含む40HA4000-OAc及び40HA550-OAcポリエーテルのブレンド(例2及び例10で使用したものと同一ロットの材料)272.3グラム/時を第一の連続攪拌槽形反応器(CSTR)装置に供給すると共に、MD₆₅D₇Mの公称構造を有する平衡化メチルヒドロジェンポリシロキサン流動体(例2及び例10で使用したものと同一ロット)77.7グラム/時を第一の連続攪拌反応器装置に供給した。第一のCSTR内に保持された40HA4000-OAc及び40HA550-OAcポリエーテルとメチルヒドロジェンポリシロキサンとの混合物の温度は85～95であった。第一のCSTR内での攪拌反応を触媒するため、クロロ白金酸の3.3%エタノール溶液を0.34mL/時の速度で連続的に供給することで、第一のCSTR内に10ppmの一定白金濃度を得た。断熱パイプラインを通し、第一のCSTRへの流入速度と同じ速度(350.0グラム/時)で第一のCSTRから反応混合物をポンプ排出し、第二のCSTRに導入した。第二のCSTR内の温度は85～95に維持した。反応混合物は、85～95の温度を有する第二の攪拌反応器から曇った液体として350.0グラム/時の速度で出てプラグ流れ反応器に入った。プラグ流れ反応器の加熱は、反応混合物が85以上の温度を維持するように制御した。三つの反応器の合計容積中での平均滞留時間は3.0時間であった。得られた生成物を50未満に冷却したところ、2569cstkの曇った生成物が得られた。生成物1グラム当たり0.1ccH₂のレベルで残留シラン性水素を検出した。

【0101】

例7 (CSTR比較例)

米国特許第5986022号に記載されたようにして、定常運転中に、0.03重量%のトリブチルアミンを含む40HA4000-OAc、40HA1500-OAc、100HA550-OAc及びジプロピレングリコールのブレンド(例3及び例11で使用したものと同一ロットの材料)283.1グラム/時を第一の連続攪拌槽形反応器(CSTR)装置に供給すると共に、MD₆₅D₇Mの公称構造を有する平衡化メチルヒドロジェンポリシロキサン流動体(例3及び例11で使用したものと同一ロット)67.0グラム/時を第一の連続攪拌反応器装置に供給した。第一のCSTR内に保持された40HA4000-OAc、40HA1500-OAc及び100HA550-OAcポリエーテル、ジプロピレングリコール、並びにメチルヒドロジェンポリシロキサンの混合物の温度は85～95であった。第一のCSTR内での攪拌反応を触媒するため、クロロ白金酸の3.3%エタノール溶液を0.34mL/時の速度で連続的に供給することで、第一のCSTR内に10ppmの一定白金濃度を得た。断熱パイプラインを通し、第一のCSTRへの流入速度と同じ速度(350.1グラム/時)で第一のCSTRから反応混合物をポンプ排出し、第二のCSTRに導入した。第二のCSTR内の温度は85～95に維持した。反応混合物は、85～95の温度を有する第二の攪拌反応器からわずかに曇った液体として350.1グラム/時の速度で出てプラグ流れ反応器に入った。プラグ流れ反応器の加熱は、反応混合物が85以上の温度を維持するように制御した。三つの反応器の合計容積中での平均滞留時間は3.0時間であった。得られた生成物を50未満に冷却したところ、942cstkの透明な生成物が得られた。生成物中に残留シラン性水素は検出されなかった。

【 0 1 0 2 】

例 8 (C S T R 比較例)

米国特許第 5 9 8 6 0 2 2 号に記載されたようにして、定常運転中に、0.03 重量% のトリブチルアミンを含む 4 0 H A 4 0 0 0 - O A c 及び 1 0 0 H A 5 5 0 - O A c ポリエーテルのブレンド (例 4 及び例 1 2 で使用したものと同一ロットの材料) 2 4 6 . 7 グラム / 時を第一の連続攪拌槽形反応器 (C S T R) 装置に供給すると共に、M D _{6.5} D ' ₇ M の公称構造を有する平衡化メチルヒドロジェンポリシロキサン流動体 (例 4 及び例 1 2 で使用したものと同一ロット) 1 0 4 . 0 グラム / 時を第一の連続攪拌反応器装置に供給した。第一の C S T R 内に保持された 4 0 H A 4 0 0 0 - O A c 及び 1 0 0 H A 5 5 0 - O A c ポリエーテル並びにメチルヒドロジェンポリシロキサンの混合物の温度は 8 5 ~ 9 5 であつた。第一の C S T R 内での攪拌反応を触媒するため、クロロ白金酸の 3 . 3 % エタノール溶液を 0 . 3 4 m L / 時の速度で連続的に供給することで、第一の C S T R 内に 1 0 p p m の一定白金濃度を得た。断熱パイプラインを通し、第一の C S T R への流入速度と同じ速度 (3 5 0 . 7 グラム / 時) で第一の C S T R から反応混合物をポンプ排出し、第二の C S T R に導入した。第二の C S T R 内の温度は 8 5 ~ 9 5 に維持した。反応混合物は、8 5 ~ 9 5 の温度を有する第二の攪拌反応器から透明な液体として 3 5 0 . 7 グラム / 時の速度で出てプラグ流れ反応器に入った。プラグ流れ反応器の加熱は、反応混合物が 8 5 以上の温度を維持するように制御した。三つの反応器の合計容積中での平均滞留時間は 3 . 0 時間であつた。得られた生成物を 5 0 未満に冷却したところ、1 8 5 1 c s t k の透明な生成物が得られた。生成物中に残留シラン性水素は検出されなかつた。

【 0 1 0 3 】

例 9

定常運転中に、0.04 重量% のトリブチルアミンを含む 4 0 H A 1 5 0 0 - O M e 及び 4 0 H A 4 0 0 0 - O M e ポリエーテルのブレンド (例 1 及び例 5 で使用したものと同一ロットの材料) 2 2 1 . 3 グラム / 時、並びに M D _{7.0} D ' ₅ M の公称構造を有する平衡化メチルヒドロジェンポリシロキサン流動体 (例 1 及び例 5 で使用したものと同一ロットの材料) 7 7 . 2 グラム / 時を、図 1 に示すような多段羽根混合式プラグ流れ反応器装置に連続的に供給した。多段羽根混合反応を触媒するため、4 0 H A 1 5 0 0 - O M e 及び 4 0 H A 4 0 0 0 - O M e ポリエーテルのブレンドと共にクロロ白金酸の 3 . 3 % エタノール溶液を連続的に供給することで、1 0 p p m の一定白金濃度を得た。多段羽根混合式プラグ流れ反応器は、8 5 ~ 9 5 の一定温度範囲に維持した。多段羽根混合式プラグ流れ反応器から、生成物を均質で透明な液体として 2 9 8 . 5 グラム / 時の速度で連続的に抜き取った。多段羽根混合式プラグ流れ反応器内での平均滞留時間は 4 . 0 時間であつた。得られた生成物を 5 0 未満に冷却したところ、2 4 8 2 c s t k の透明で曇りのない生成物が得られた。生成物中に残留シラン性水素は検出されなかつた。

【 0 1 0 4 】

例 1 0

定常運転中に、0.03 重量% のトリブチルアミンを含む 4 0 H A 4 0 0 0 - O A c 及び 4 0 H A 5 5 0 - O A c ポリエーテルのブレンド (例 2 及び例 6 で使用したものと同一ロットの材料) 3 1 1 . 2 グラム / 時、並びに M D _{6.5} D ' ₇ M の公称構造を有する平衡化メチルヒドロジェンポリシロキサン流動体 (例 2 及び例 6 で使用したものと同一ロットの材料) 8 8 . 8 グラム / 時を、図 1 に示すような多段羽根混合式プラグ流れ反応器装置に連続的に供給した。多段羽根混合反応を触媒するため、4 0 H A 4 0 0 0 - O A c 及び 4 0 H A 5 5 0 - O A c ポリエーテルのブレンドと共にクロロ白金酸の 3 . 3 % エタノール溶液を連続的に供給することで、1 0 p p m の一定白金濃度を得た。多段羽根混合式プラグ流れ反応器は、8 5 ~ 9 5 の一定温度範囲に維持した。多段羽根混合式プラグ流れ反応器から、生成物を均質で透明な液体として 4 0 0 . 0 グラム / 時の速度で連続的に抜き取った。多段羽根混合式プラグ流れ反応器内での平均滞留時間は 3 . 0 時間であつた。得られた生成物を 5 0 未満に冷却したところ、2 6 2 6 c s t k の透明で曇りのない

生成物が得られた。生成物中に残留シラン性水素は検出されなかった。

【0105】

例11

定常運転中に、0.03重量%のトリブチルアミンを含む40HA4000-OAc、40HA1500-OAc、100HA550-OAc及びジプロピレングリコールのブレンド(例3及び例7で使用したものと同一ロットの材料)323.5グラム/時、並びにMD_{6.5}D₇Mの公称構造を有する平衡化メチルヒドロジェンポリシロキサン流動体(例3及び例7で使用したものと同一ロットの材料)76.5グラム/時を、図1に示すような多段羽根混合式プラグ流れ反応器装置に連続的に供給した。多段羽根混合反応を触媒するため、40HA4000-OAc、40HA1500-OAc、100HA550-OAc及びDPGのブレンドと共にクロロ白金酸の3.3%エタノール溶液を連続的に供給することで、10ppmの一定白金濃度を得た。多段羽根混合式プラグ流れ反応器は、85~95の一定温度範囲に維持した。多段羽根混合式プラグ流れ反応器から、生成物を均質で透明な液体として400.0グラム/時の速度で連続的に抜き取った。多段羽根混合式プラグ流れ反応器内での平均滞留時間は3.0時間であった。得られた生成物を50未満に冷却したところ、1036cstkの透明で曇りのない生成物が得られた。生成物中に残留シラン性水素は検出されなかった。

10

【0106】

例12

定常運転中に、0.03重量%のトリブチルアミンを含む40HA4000-OAc及び100HA550-OAcポリエーテルのブレンド(例4及び例8で使用したものと同一ロットの材料)281.2グラム/時、並びにMD_{6.5}D₇Mの公称構造を有する平衡化メチルヒドロジェンポリシロキサン流動体(例4及び例8で使用したものと同一ロットの材料)118.8グラム/時を、図1に示すような多段羽根混合式プラグ流れ反応器装置に連続的に供給した。多段羽根混合反応を触媒するため、40HA4000-OAc及び100HA550-OAcポリエーテルのブレンドと共にクロロ白金酸の3.3%エタノール溶液を連続的に供給することで、10ppmの一定白金濃度を得た。多段羽根混合式プラグ流れ反応器は、85~95の一定温度範囲に維持した。多段羽根混合式プラグ流れ反応器から、生成物を均質で透明な液体として400.0グラム/時の速度で連続的に抜き取った。多段羽根混合式プラグ流れ反応器内での平均滞留時間は3.0時間であった。得られた生成物を50未満に冷却したところ、1833cstkの透明で曇りのない生成物が得られた。生成物中に残留シラン性水素は検出されなかった。

20

30

【0107】

【表 1】

表 I

例	製造方法	最終SiH レベル (ccH ₂ /g)	外観	粘度 (cstk)	発泡高さ (cm)	フォーム 通気度 (多孔度)	気泡構造
1	バッチ	ND	透明	2349	38.0	5.2	7
5	CSTR-CCU	0.4	曇り	2461	36.8	4.2	10
9	MS羽根ミキサー	ND	透明	2482	38.6	6.3	7
2	バッチ	ND	透明	2771	40.5	2.2	6
6	CSTR-CCU	0.1	曇り	2569	フォーム全体のつぶれ		
10	MS羽根ミキサー	ND	透明	2626	39.3	7.0	7
3	バッチ	ND	透明	1003	37.9	6.6	7
7	CSTR-CCU	ND	透明	942	37.1	6.1	8
11	MS羽根ミキサー	ND	透明	1036	37.9	5.6	7
4	バッチ	ND	透明	1794	40.9	5.1	7
8	CSTR-CCU	ND	透明	1851	39.0	5.9	7
12	MS羽根ミキサー	ND	透明	1833	40.7	5.1	7

ND = 検出できず

【0108】

これらのデータは、本発明で製造したフォームの気泡構造評点について得られた値が他の連続製造方法に比べて低いことからわかるように、微細な気泡を有する均一なフォームが本発明で製造されることを示している。その上、これらのデータは、本発明で示される発泡高さが以前の連続製造方法で示される発泡高さより大きいことからわかるように、発泡能力の高い軟質ポリウレタンフォームを示している。本発明は常に透明で均質な生成物を与えた（外観は透明である）と共に、反応は完全な完結状態まで首尾よく進行して残留シラン性水素が存在しなかった（最終SiHレベルは検出不可能である）。

【0109】

本発明の基礎となる原理から逸脱せずに数多くの変更や修正を行い得ることを考慮すれば、本発明に与えられるべき保護の範囲を理解するためには特許請求の範囲を参照すべきである。

【図面の簡単な説明】

【0110】

【図1】本発明の実施に際して使用する多段羽根攪拌式プラグ流れ反応器の略図である。

【符号の説明】

【0111】

10

20

30

40

50

- 1 ポンプ
- 2 ポンプ
- 3 ポンプ
- 4 第一のチャンバー
- 5 高剪断半径流インペラー
- 6 固定分離隔壁
- 7 円形穿孔
- 8 回転中心軸
- 9 電動機
- 10 非攪拌プラグ流れ部分
- 11 再循環熱油系
- 12 生成物受け器
- 13 出口

【図1】

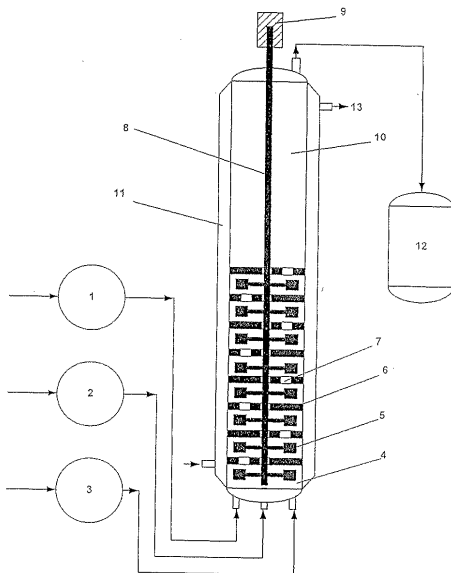


Figure 1

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/US 03/18316
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08G77/00 B01J19/18 C08G77/04		
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) IPC 7 C08G B01J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) WPI Data, PAJ, EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,Y	EP 1 146 064 A (DOW CORNING TORAY SILICONE) 17 October 2001 (2001-10-17) page 1, paragraph 1 page 2, paragraph 13 - paragraph 14 page 2, paragraph 19 -page 5, paragraph 25; claims 1-8; figure 1 ---	1-22
X,Y	US 4 739 026 A (PIEHLER MARTIN ET AL) 19 April 1988 (1988-04-19) column 1, line 60 -column 3, line 60 column 4, line 55 -column 5, line 8; claim 1; figure 1 ---	1-22
X,Y	US 4 128 568 A (BUCHNER WERNER ET AL) 5 December 1978 (1978-12-05) column 1, line 6 - line 10 column 3, line 1 -column 4, line 68 --- -/--	1-22
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 document 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 21 August 2003		Date of mailing of the international search report 29/08/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Kiebooms, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US 03/18316

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2002/099137 A1 (AUSTIN PAUL E ET AL) 25 July 2002 (2002-07-25) the whole document -----	1-22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/US 03/18316

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 1146064	A	17-10-2001	JP 2001294666 A	23-10-2001
			CN 1318545 A	24-10-2001
			EP 1146064 A2	17-10-2001
			US 2001043893 A1	22-11-2001
US 4739026	A	19-04-1988	DE 3519411 A1	04-12-1986
			AT 45105 T	15-08-1989
			AU 581762 B2	02-03-1989
			AU 5805186 A	04-12-1986
			BR 8602456 A	27-01-1987
			CA 1285576 C	02-07-1991
			DE 3664728 D1	07-09-1989
			EP 0203565 A2	03-12-1986
			ES 8704999 A1	01-07-1987
			JP 1463169 C	28-10-1988
			JP 61278531 A	09-12-1986
			JP 63010171 B	04-03-1988
			US 4128568	A
BE 863830 A1	10-08-1978			
BR 7800775 A	28-11-1978			
CA 1108171 A1	01-09-1981			
ES 466823 A1	01-10-1978			
FR 2380314 A1	08-09-1978			
GB 1591971 A	01-07-1981			
IT 1104605 B	21-10-1985			
JP 1249184 C	25-01-1985			
JP 53099300 A	30-08-1978			
JP 58030894 B	02-07-1983			
NL 7801452 A , B,	14-08-1978			
US 2002099137	A1	25-07-2002	CA 2429601 A1	06-06-2002
			WO 0244248 A2	06-06-2002

フロントページの続き

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

(72) 発明者 ハイルザー, ラディスロー

アメリカ合衆国、4 5 7 5 0、オハイオ州、マリエッタ、ロートン・ロード、3 0 1 番

(72) 発明者 ファリス, デイビッド・ディー

アメリカ合衆国、4 5 7 5 0、オハイオ州、マリエッタ、アールティエー・5・ボックス・3 9 5 (番地なし)

(72) 発明者 デイヴィス, デイビッド・ビー

アメリカ合衆国、2 6 1 7 0、ウェスト・バージニア州、セイント・メアリーズ、ボックス・1 1 1、ルート・3 9 (番地なし)

Fターム(参考) 4J031 AA12 AA53 AA59 AB01 AB04 AC13 AD01 AE15 AF30