

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-186557

(P2007-186557A)

(43) 公開日 平成19年7月26日(2007.7.26)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8G 77/46 (2006.01)	CO8G 77/46	4J034
CO8G 18/00 (2006.01)	CO8G 18/00	4J246
CO8G 77/38 (2006.01)	CO8G 77/38	
CO8G 101/00 (2006.01)	CO8G 101:00	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2006-4350 (P2006-4350)	(71) 出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22) 出願日	平成18年1月12日 (2006.1.12)	(74) 代理人	100084308 弁理士 岩見谷 周志
		(72) 発明者	浅井 光雄 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコン電子材 料技術研究所内
		(72) 発明者	森岡 信一 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコン電子材 料技術研究所内
		Fターム(参考)	4J034 DG01 HA01 HA07 HC12 HC64 HC67 HC71 NA01 NA05 QC01 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリウレタンフォーム用整泡剤及びポリウレタンフォームの製造方法

(57) 【要約】

【課題】ポリウレタンフォームに配合しても経時で発生するアルデヒド類の量が極めて少ないポリウレタンフォーム用整泡剤、及びこの整泡剤を用いたポリウレタンフォームの製造方法を提供する。

【解決手段】少なくともオルガノヒドロジェンポリシロキサンとアリル基含有ポリオキシアルキレン化合物とのヒドロシリル化反応により合成されるポリエーテル変性シリコン化合物を含有してなるポリウレタンフォーム用整泡剤であって、

該ポリエーテル変性シリコン化合物が、0.23規定の塩酸中、50 で0.5時間加熱エージングした時のアルデヒドの発生量が該ポリエーテル変性シリコン化合物に対して質量基準で100ppm以下のものである上記整泡剤、並びにポリオール、イソシアネート化合物、発泡剤、触媒及び上記整泡剤を含有する混合物を発泡させることを含むポリウレタンフォームを製造する方法。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくともオルガノハイドロジェンポリシロキサンとアリル基含有ポリオキシアルキレン化合物とを、白金系触媒の存在下で付加反応させることにより合成されるポリエーテル変性シリコン化合物を含有してなるポリウレタンフォーム用整泡剤であって、

該ポリエーテル変性シリコン化合物が、0.23規定の塩酸中、50 で0.5時間加熱エージングした時のアルデヒドの発生量が該ポリエーテル変性シリコン化合物に対して質量基準で100ppm以下のものである上記整泡剤。

【請求項 2】

前記ポリエーテル変性シリコン化合物が、

10

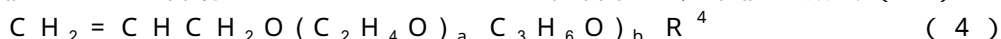
(i)前記付加反応後に得られたポリエーテル変性シリコン化合物を pH 7 以下の溶液で処理することにより残存するアルデヒド類を除去すること、もしくは

(ii)前記付加反応後に得られたポリエーテル変性シリコン化合物に含まれるアリル基含有エーテル化合物を水素添加反応でアルキル化すること、

またはこれらの両方を行うことによって精製されたものであることを特徴とする請求項 1 に係る整泡剤。

【請求項 3】

前記アリル基含有ポリオキシアルキレン化合物が、下記一般式 (4) :



(式中、 R^4 は水素原子、非置換もしくは置換の炭素原子数 1 ~ 30 の 1 価炭化水素基、またはアシル基であり、 a は 0 ~ 50 の整数、 b は 0 ~ 50 の整数であり、但し、 $a + b > 1$ である。)

20

で表される請求項 1 または 2 に係る整泡剤。

【請求項 4】

ポリオール、イソシアネート化合物、発泡剤、触媒及び請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のポリウレタンフォーム用整泡剤を含有する混合物を発泡させることを含むポリウレタンフォームの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

本発明は、ポリウレタンフォーム用整泡剤に関し、より詳細には、ポリウレタンフォームに配合された場合であっても経時で発生する有害なアルデヒド類の量が極めて少ないポリウレタンフォーム用整泡剤に関する。また、本発明は、この整泡剤を用いたポリウレタンフォームの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年の環境問題への関心の高まりから、建築用材料、自動車内装材料等から発生する揮発性有機物質が人体に及ぼす悪影響が懸念されている。これらの建築用材料、自動車内装材料等に使用するポリウレタンフォームも、前記揮発性有機物質を含んでいることが多々あり、その含有量をできるだけ低減したいという要望が強まっている。

40

【0003】

ところで、ポリウレタンフォームは、ポリオール、イソシアネート化合物、発泡剤、触媒および整泡剤を混合し反応させることにより発泡させて得られる。従来、整泡剤の多くはポリエーテル変性シリコン化合物、および場合によっては他のポリエーテル化合物、ジプロピレングリコール等の希釈剤を含有する組成物である。ポリエーテル変性シリコン化合物は、通常、オルガノハイドロジェンシロキサンと分子鎖末端に二重結合を有するポリエーテル化合物とを、塩化白金酸等の貴金属触媒下で付加反応させることによって製造される。

【0004】

こうして得られたポリエーテル変性シリコン化合物中には、例えば、前記分子鎖末端

50

に二重結合を有するポリエーテル化合物としてアリルエーテル化ポリエーテルを使用した場合、これが貴金属触媒下でオルガノハイドロジェンシロキサンと付加反応する際に副反応としてアリル基が内部転位し、プロペニルエーテル化ポリエーテルが生ずる。このプロペニルエーテル化ポリエーテルはオルガノハイドロジェンシロキサンと反応しないので、所望の付加反応によって生成したポリエーテル変性シリコーン化合物と共に不純物として残存する上、未反応のアリルエーテル化ポリエーテルも不純物として前記ポリエーテル変性シリコーン化合物と共に残存する。また、未反応のアリルエーテル化ポリエーテルは、残存する白金触媒により徐々に異性化してプロペニルエーテル化ポリエーテルとなる。そして、このプロペニルエーテル化ポリエーテルを含有するポリエーテル変性シリコーン化合物に水が作用するとプロペニルエーテル部位の切断が起こり、揮発性のプロピオンアルデヒドが生成すると考えられる。この一連の反応は酸の存在によって促進され、pHが小さくなる程、反応速度が大きくなる。

【0005】

この一連の反応により、ポリエーテル変性シリコーン化合物が使用されている化粧品類は、経時的に不快な臭気を発生することがある。そこで、化粧品類からこのような臭気を低減するために、例えば、前記ポリエーテル変性シリコーン化合物を、特定の条件下で水とpH7以下の水溶液を用いて、ポリエーテル変性シリコーン化合物中の残存二重結合含有ポリエーテルに由来する不飽和度が0.002以下になるまで処理してプロピオンアルデヒドを発生させた後、これを除去する方法が提案されている（特許文献1）。これにより、ポリエーテル変性シリコーン化合物が経時的にプロピオンアルデヒドを発生し難くなる。その他にも、残存二重結合含有ポリエーテルを水素添加反応によってアルキル化し、プロピオンアルデヒドの発生を低減する方法が提案されている（特許文献2）。さらに、上述した酸処理と水素添加の両者を併用し、揮発性アルデヒド類の発生を著しく抑制する方法が提案されている（特許文献3）。

【0006】

しかし、建築用材料、自動車工業（例えば、自動車内装材料）等を使用されるポリウレタンフォーム用整泡剤に含有されるポリエーテル変性シリコーン化合物から経時的に発生する揮発性有機化合物を低減する方法は未だ提案されておらず、開発が切望されている。

【0007】

【特許文献1】特許第2137062号公報

【特許文献2】特開平7-330907号公報

【特許文献3】国際公開第02/055588号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

そこで、本発明は、ポリウレタンフォームに配合された場合であっても経時で発生する有害なアルデヒド類の量が極めて少ないポリウレタンフォーム用整泡剤を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は第一に、少なくともオルガノハイドロジェンポリシロキサンとアリル基含有ポリオキシアルキレン化合物とを、白金系触媒の存在下で付加反応させることにより合成されるポリエーテル変性シリコーン化合物を含有してなるポリウレタンフォーム用整泡剤であって、

該ポリエーテル変性シリコーン化合物が、0.23規定の塩酸中、50℃で0.5時間加熱エージングした時のアルデヒドの発生量が該ポリエーテル変性シリコーン化合物に対して質量基準で100ppm以下のものである上記整泡剤、を提供する。

【0010】

本発明は第二に、ポリオール、イソシアネート化合物、発泡剤、触媒及び上記ポリウレタンフォーム用整泡剤を含有する混合物を発泡させることを含むポリウレタンフォームの

製造方法、を提供する。

【発明の効果】

【0011】

本発明の整泡剤は、ポリウレタンフォームに配合された場合であっても経時で発生する有害なアルデヒド類の量が極めて少ないので、ポリウレタンフォーム用整泡剤として、ポリウレタンフォームの製造に有用である。不快な臭気の原因となる有害なアルデヒド類の発生が低減されるので、本発明の整泡剤は、特に建築用材料、自動車工業（例えば、自動車内装材料）、ベッド、ソファ等家具類、寝具、衣類等に適用されるポリウレタンフォームの製造に使用されることが好ましい。

【発明を実施するための最良の形態】

10

【0012】

以下、本発明をより詳細に説明する。

【0013】

<ポリウレタンフォーム用整泡剤>

- ポリエーテル変性シリコン化合物 -

本発明の整泡剤は、特定のポリエーテル変性シリコン化合物を含有してなるものである。このポリエーテル変性シリコン化合物は、0.23規定の塩酸中、50 で0.5時間加熱エージングした時のアルデヒドの発生量がポリエーテル変性シリコン化合物に対して質量基準で100ppm以下、とりわけ20ppm以下、特に10ppm以下のものである。

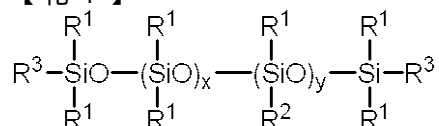
【0014】

20

ポリエーテル変性シリコン化合物は、例えば、下記の一般式(1)：

【0015】

【化1】



(1)

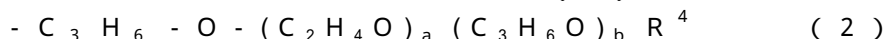
【0016】

〔一般式(1)において、

30

R^1 は同一でも異なってもよく、炭素原子数1 - 30の1価有機基であり、

R^2 は同一でも異なってもよく、一般式(2)：



(式中、 R^4 は水素原子、非置換もしくは置換の炭素原子数1 ~ 30の1価炭化水素基、またはアシル基であり、 a は0 ~ 50の整数、 b は0 ~ 50の整数であり、但し、 $a + b > 1$ である。)

で表される1価の基であり、

R^3 は同一または異なってもよく、 R^1 または R^2 で表される基であり、

x は1 ~ 500、好ましくは5 ~ 100の整数であり、

y は0 ~ 50、好ましくは2 ~ 20の整数である。

40

但し、 $y = 0$ の場合、両末端の R^3 は R^2 で表される基である。]

で表される。

【0017】

上記の一般式(1)において、 R^1 で表される1価有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラールキル基などの1価炭化水素基；これら1価炭化水素基の水素原子の少なくとも一部をハロゲン原子、シアノ基等で置換した1価炭化水素基、例えば、トリフロロプロピル基、ヘプタデカフロロデシル基等のフッ素置換アルキル基等が挙げられる。

50

【0018】

R²を示す一般式(2)において、R⁴で表され得る非置換もしくは置換の炭素原子数1~30の1価炭化水素基は、好ましくは炭素原子数が1~10のものであり、具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基；ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基等のアシル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；ビニル基、アリル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基等が挙げられる。

【0019】

上記ポリエーテル変性シリコーン化合物は、少なくともオルガノヒドロジェンポリシロキサンとアリル基含有ポリオキシアルキレン化合物とを、白金系触媒の存在下で付加反応させることにより合成される。

【0020】

・オルガノヒドロジェンポリシロキサン

オルガノヒドロジェンポリシロキサンは、特に限定されないが、分子鎖非末端(即ち、分子鎖側鎖)および/または分子鎖末端にヒドロシリル基を有するジオルガノヒドロジェンポリシロキサン、特にジメチルヒドロジェンポリシロキサンが望ましい。

【0021】

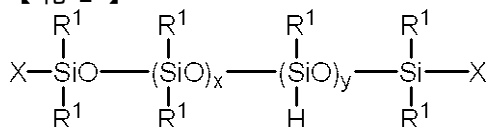
オルガノヒドロジェンポリシロキサンが一分子中に有するヒドロシリル基は、通常、水素ガス発生量が10~200ml/g、好ましくは10~150ml/gとなる量である。「水素ガス発生量」は、試料をn-ブチルアルコールに溶解した溶液と、10質量%苛性ソーダ水溶液を室温で反応させ、発生する水素ガスをビュレットに捕集してその体積を測定し、求めたオルガノヒドロジェンポリシロキサン1g当たりの水素ガスの発生量(ml)である。

【0022】

オルガノヒドロジェンポリシロキサンとしては、例えば、前記一般式(1)に対応して、一般式(3)で表わされるものが挙げられる。

【0023】

【化2】



(3)

[式中、R¹、xおよびyは一般式(1)について定義の通りであり、Xは同一または異なり、水素原子またはR¹で表される基を示す。但し、y=0の場合、両末端のXは水素原子である。]

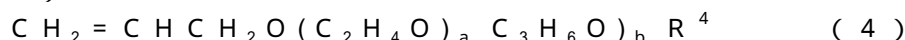
【0024】

オルガノヒドロジェンポリシロキサンは、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。

【0025】

・アリル基含有ポリオキシアルキレン化合物

アリル基含有ポリオキシアルキレン化合物は、特に限定されないが、例えば、下記一般式(4)：



(式中、R⁴、aおよびbは一般式(1)において定義の通りである。)

で表される

【0026】

アリル基含有ポリオキシアルキレン化合物の使用量は、オルガノヒドロジェンポリシロキサンのケイ素原子結合水素原子(Si-H)1モルに対しアリル基0.9~2.0モ

10

20

30

40

50

ル、好ましくは1.0～1.5モルである。

【0027】

アリル基含有ポリオキシアルキレン化合物は、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。

【0028】

・白金系触媒

白金系触媒は、オルガノハイドロジェンポリシロキサンとアリル基含有ポリオキシアルキレン化合物との付加反応を促進するために用いられる。白金系触媒は、特に限定されず、例えば、塩化白金酸、アルコール変性塩化白金酸、白金-アルケニルシロキサン錯体等の中性の白金錯体が挙げられる。

10

【0029】

白金系触媒の使用量は、触媒としての有効量でよいが、オルガノハイドロジェンポリシロキサンに対して、通常、白金原子の質量換算で、1～100ppm、特に1～20ppmが好ましい。白金系触媒は、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。

【0030】

・その他の成分

その他にも、付加反応をより促進するために、酢酸カリウム、プロピオン酸カリウム等のカルボン酸アルカリ金属塩等を添加することができる。さらに、付加反応は、エタノール、イソプロピルアルコール、トルエン等の溶剤の存在下に行うことができる。

【0031】

・精製方法

上記成分を混合し、付加反応させることにより、未精製のポリエーテル変性シリコン化合物(以下、「未精製物」という)が得られる。この未精製物は、通常、反応溶液の状態得られる。この未精製物に適用される精製方法は、例えば、

20

(i)前記付加反応後に得られた未精製物をpH7以下の溶液で処理することにより残存するアルデヒド類を除去すること(精製方法1)、または

(ii)前記付加反応後に得られた未精製物に含まれるアリル基含有エーテル化合物を水素添加反応でアルキル化すること(精製方法2)、

あるいはこれらの両方を行うことによるものである。高純度の精製が可能であるので、これらの両方を行うことがより好ましく、精製方法2を行った後に精製方法1を行うことにより両方を行うことが特に好ましい。

30

【0032】

これらの精製は、付加反応後に得られた未精製物(あるいは反応溶液)をそのまま使用して行ってもよいし、付加反応を溶剤の存在下で行った場合には、予めストリップにより溶剤を除去してから行ってもよい。

【0033】

- 精製方法1 -

精製方法1で用いられるpH7以下の溶液としては、特に限定されず、例えば、塩酸、硫酸、硝酸等の強酸類;炭酸、酢酸、クエン酸等の弱酸類等の水溶液が挙げられる。以下、好ましい態様である酸の水溶液による処理を一例として説明する。

40

【0034】

酸の水溶液中の酸濃度は、強酸であれば0.001～0.5質量%、弱酸であれば0.01～1質量%であることが望ましい。酸濃度が高すぎる場合には、酸処理中にポリエーテル変性シリコン化合物中のシロキサン結合が開裂し、得られたポリエーテル変性シリコン化合物の整泡剤としての性能が低下する恐れがある。酸濃度が低すぎる場合には、残存するアルデヒド類の除去が不十分になる恐れがある。

【0035】

上記未精製物(または反応溶液)に添加する酸の水溶液量は、特に限定されないが、通常、未精製物の量を基準として1～50質量%、好ましくは5～20質量%程度である。

【0036】

50

酸の水溶液を添加して未精製物（あるいは反応溶液）からアルデヒド類を発生させた後、後処理として、塩基性化合物（あるいはその水溶液）を用いて中和させた後、加熱して溶剤、水と共にアルデヒド類を留去する。こうして精製物が得られる。

【0037】

- 精製方法 2 -

精製方法 2 の水素添加反応に用いられる水素添加の方法としては、(a)水素による方法と(b)金属水素化物による方法とがあり、さらに均一反応と不均一反応とがある。これらは単独で行うこともできるがそれらを組合せて行うことも可能である。使用した触媒が精製物に残存しないという利点を考慮すると、固体触媒を用いた不均一接触水素添加反応が最も好ましい。

10

【0038】

上記固体触媒としては、例えば、ニッケル、パラジウム、白金、ロジウム、コバルト、クロム、銅、鉄等の単体またはその化合物等が挙げられる。必要に応じて、活性炭、シリカ、シリカアルミナ、アルミナ、ゼオライト等の触媒担体を用いてもよい。これらの触媒は単独で用いても、それらを組合せて用いてもよい。最も好ましいのは、経済的に優位であるラネーニッケルである。ラネーニッケルは通常アルカリにて展開して用いるので、特に反応溶液の pH を注意深く測定する必要がある。また、反応系内が弱アルカリ性になるので、特に酸性水溶液による加水分解反応が脱臭に対して有効となる。

【0039】

水素添加反応は、一般的に 1 ~ 100MPa、50 ~ 200 で行うことが望ましい。水素添加反応は回分式でも連続式でもよい。例えば、回分式の場合には、反応時間は触媒量、温度等に依存するが、概ね 3 ~ 12時間である。水素圧は適宜一定圧力に調整することができるが、水素添加反応の終点は圧力ゲージを注意深く観測することによって水素圧が変化しなくなったところとして判断できる。水素添加反応後、反応溶液を濾別して溶剤を留去する。こうして精製物が得られる。

20

【0040】

< ポリウレタンフォーム >

上記整泡剤は、ポリウレタンフォームの製造に使用される。ポリウレタンフォームには、硬質のものと軟質のものがある。ポリウレタンフォームは、通常、ポリオール、イソシアネート化合物、発泡剤、触媒および整泡剤、ならびに場合によっては含まれるその他の成分を混合し、発泡させることを含む方法により製造することができる。以下、各成分について説明する。

30

【0041】

・ポリオール

ポリオールとしては、例えば、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール等が挙げられる。ポリエーテルポリオールとしては、多価アルコール、糖類、フェノール類、フェノール誘導体、芳香族アミン等にアルキレンオキシドを付加して得られるものであり、例えば、グリセリン、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、シュークロース、ソルビトール、ノボラック、ノニルフェノール、ビスフェノール A、ビスフェノール F、トリレンジアミン、ジフェニルメタンジアミン等の 1 種または 2 種以上にアルキレンオキシドを付加して得られるものが挙げられる。ポリエステルポリオールとしては、アジピン酸、フタル酸、コハク酸等の多官能カルボン酸とグリセリン、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の多官能ヒドロキシル化合物との縮重合により製造される末端に水酸基を有するポリオールが挙げられる。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。

40

【0042】

・イソシアネート化合物

イソシアネート化合物としては、有機ポリイソシアネートとして公知のものが全て使用

50

できるが、最も一般的なものはトリレンジイソシアネート（以下、「TDI」と略す。）およびジフェニルメタンジイソシアネート（以下、「MDI」と略す。）である。TDIは、異性体の混合、即ち、2,4-体100%品、2,4-体/2,6-体=80/20, 65/35（それぞれ質量比）等のものもちろん、三井武田ケミカル(株)社製のTDI-TRCとして知られる多官能性のタールを含有する粗TDIも使用できる。MDIとしては、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを主成分とする純品のほか、3核体以上の多核体を含有する三井東圧化学(株)社製のMDI-CR等のいわゆるポリメリックMDIが使用できる。

【0043】

これらのイソシアネート化合物のうち、硬質ポリウレタンフォームの製造には、通常、MDIを使用し、軟質ポリウレタンフォームの製造には、通常、TDIを使用する。

10

【0044】

・整泡剤

硬質ポリウレタンフォームおよび軟質ポリウレタンフォームのいずれに対しても好適な整泡剤として、本発明の整泡剤を用いることができる。その配合量は、ポリオール100質量部に対して、通常、0.5～3.0質量部であり、好ましくは1.0～2.0質量部である。整泡剤は、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。

【0045】

・発泡剤

発泡剤としては、例えば、シクロペンタン等の炭化水素、塩化メチレン、炭酸ガス、水等を使用できる。

20

【0046】

これらの発泡剤のうち、硬質ポリウレタンフォームの製造には、シクロペンタン、水が好ましく、軟質ポリウレタンフォームの製造には、塩化メチレン、炭酸ガスが好ましい。

【0047】

その配合量は、所望するポリウレタンフォームの密度に応じて適宜決められる。

【0048】

・触媒

触媒としては、例えば、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、N-メチルモルフォリン、N-エチルモルフォリン、トリエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、テトラメチルヘキサジアミン、N,N,N',N',N'-ペンタメチルジエチレントリアミン等のアミン系触媒；ビス(2-エチルヘキサノエート)スズ等のスズ系触媒が使用できる。

30

【0049】

これらの触媒のうち、硬質ポリウレタンフォームの製造には、アミン系触媒が好ましく、軟質ポリウレタンフォームの製造には、アミン系触媒とスズ系触媒の併用が好ましい。

【0050】

・その他の成分

これらの成分以外にも、難燃剤、可塑剤、安定剤、着色剤等を必要に応じて添加して、ポリウレタンフォームを調製してもよい。

【0051】

・製造方法

硬質ポリウレタンフォームを製造するには、上記のポリオール、発泡剤、触媒および整泡剤、ならびに場合によってはその他の成分を混合して樹脂液とし、この樹脂液とイソシアネート化合物を一定の比率で混合することにより発泡させればよい。この混合には、通常用いられる装置、例えば、低圧発泡機、高圧発泡機、スプレー発泡機等を用いればよい。前記各成分の混合物は、硬質ポリウレタンフォームを製造する際に一般的に用いられる製造方法に従って、通常用いられる装置により、適切な型に注入されたり、スプレーされたりして成形される。このような、硬質ポリウレタンフォームの一般的製造方法としては、具体的には、スラブストックフォーム製造法、ラミネーションボード・パネル連続製造法、多段プレス/不連続注入発泡製造法、モールドフォーム製造法、スプレーフォーム製造法等が挙げられる。

40

50

【0052】

軟質ポリウレタンフォームを製造するには、上記のポリオール、発泡剤、触媒、整泡剤およびイソシアネート化合物、ならびに場合によってはその他の成分を、従来公知の製造方法、例えばワンショット法、プレポリマー法等によって、混合することにより発泡させればよい。プレポリマー法は、ポリオールおよびイソシアネート化合物を予め混合し一種のウレタンプレポリマーを得た後、これと発泡剤、触媒および整泡剤ならびに場合によっては含まれるその他の成分を混合し、必要によりさらにポリオールを混合して、反応（発泡）させるものである。ワンショット法は、発泡剤、触媒および整泡剤ならびに場合によっては含まれるその他の成分の存在下で、イソシアネート化合物およびポリオールを混合して、反応（発泡）させるものである。

10

【実施例】

【0053】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

【0054】

< 合成例 1 (比較例 1) >

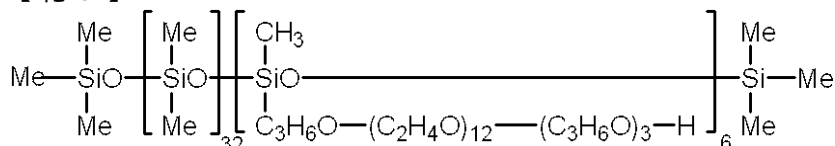
- 通常の硬質ポリウレタンフォーム用整泡剤 -

ガラス製反応容器に、水素ガス発生量が56.0ml/gであって、重量平均分子量が2,900の分子鎖両末端トリメチルシリル基封鎖メチルヒドロジェンポリシロキサン化合物750g、平均構造式： $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{12}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_3\text{H}$ で表されるポリオキシアルキレンアリルエーテル1,600gおよびイソプロピルアルコール700gを仕込み、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンを配位子とした中性の白金錯体のトルエン溶液（白金原子含有量：0.5質量%）0.5gを加えて80℃で5時間付加反応を行った。反応液を110℃以下、400Paの条件で減圧留去し、次いで濾過することによって、平均構造式：

20

【0055】

【化3】



30

（式中、Meはメチル基を表す。以下、同じである。）

で表される、25℃における粘度が880mm²/sであり、比重が1.055のポリエーテル変性シリコン化合物C1からなる硬質ポリウレタンフォーム用整泡剤2280gを得た。

【0056】

< 実施例 1 >

- 硬質ポリウレタンフォーム用整泡剤の酸処理による揮発性有機化合物の除去 -

ガラス製反応容器に、合成例1で得られたポリエーテル変性シリコン化合物C1を100g仕込み、0.005NのHCl水溶液を10g添加して、60℃にて3時間加水分解を行った後、反応液を110℃以下、400Paの条件で減圧留去し、25℃における粘度が880mm²/sであり、比重が1.055のポリエーテル変性シリコン化合物1からなる硬質ポリウレタンフォーム用整泡剤95gを得た。

40

【0057】

< 実施例 2 >

- 硬質ポリウレタンフォーム用整泡剤の水素添加反応 -

オートクレーブに合成例1で得られたポリエーテル変性シリコン化合物C1を100g仕込み、ラネーニッケル2.5gを添加した後、水素ガスを導入して、100℃で3時間水素添加反応を行った。反応中、水素圧を1MPaに保持した。その後、触媒を濾過により回収し、25℃における粘度が865mm²/sであり、比重が1.054のポリエーテル変性シリコン化合物2からなる硬質ポリウレタンフォーム用整泡剤85gを得た。

【0058】

50

< 実施例 3 >

- 硬質ポリウレタンフォーム用整泡剤の水素添加反応・酸処理による揮発性有機化合物の除去 -

オートクレーブに合成例 1 で得られたポリエーテル変性シリコーン化合物 C 1 を 100g 仕込み、ラネーニッケル 2.5g を添加して水素ガスを導入して 100 で 3 時間水素添加反応を行った。反応中、水素圧を 1 MPa に保持した。その後、触媒を濾過により回収した。こうして得られた水素添加反応後の反応生成物をガラス製反応容器に再度仕込み、0.005N の HCl 水溶液を 10g 添加して 60 にて 3 時間加水分解を行った後、反応液を 110 以下、400Pa の条件で減圧留去し、25 における粘度が 870mm²/s であり、比重が 1.054 のポリエーテル変性シリコーン化合物 3 からなる硬質ポリウレタンフォーム用整泡剤 76g を得た。

10

【 0 0 5 9 】

< 合成例 2 (比較例 2) >

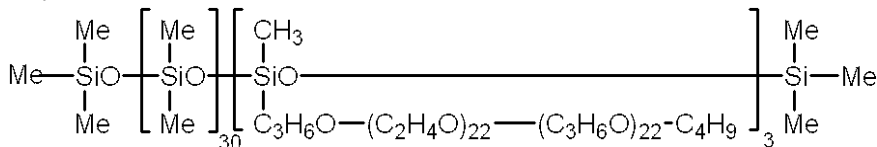
- 通常の軟質ポリウレタンフォーム用整泡剤 -

ガラス製反応容器に、水素ガス発生量が 28.5ml/g であって、重量平均分子量が 2,500 の分子鎖両末端トリメチルシリル基封鎖メチルヒドロジェンポリシロキサン化合物 360g、平均構造式： $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{22}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{22}\text{C}_4\text{H}_9$ で表されるポリオキシアルキレンアリルブチルエーテル 1,300g およびイソプロピルアルコール 800g を仕込み、1,3 - ジビニル - 1,1,3,3 - テトラメチルジシロキサンを配位子とした中性の白金錯体のトルエン溶液 (白金原子含有量：0.5質量%) 0.5g を加えて 80 で 5 時間付加反応を行った。反応液を 110 以下、400Pa の条件で減圧留去し、次いで濾過することによって、平均構造式：

20

【 0 0 6 0 】

【 化 4 】



で表される、25 における粘度が 1810mm²/s であり、比重が 1.030 のポリエーテル変性シリコーン化合物 C 2 からなる軟質ポリウレタンフォーム用整泡剤 1560g を得た。

【 0 0 6 1 】

< 実施例 4 >

- 軟質ポリウレタンフォーム用整泡剤の酸処理による揮発性有機化合物の除去 -

ガラス製反応容器に、合成例 2 で得られたポリエーテル変性シリコーン化合物 C 2 を 100g 仕込み、0.005N の HCl 水溶液を 10g 添加して 60 にて 3 時間加水分解を行った後、反応液を 110 以下、400Pa の条件で減圧留去し、25 における粘度が 1790mm²/s であり、比重が 1.030 のポリエーテル変性シリコーン化合物 4 からなる軟質ポリウレタンフォーム用整泡剤 95g を得た。

30

【 0 0 6 2 】

< 実施例 5 >

- 軟質ポリウレタンフォーム用整泡剤の水素添加反応 -

オートクレーブに合成例 2 で得られたポリエーテル変性シリコーン化合物 C 2 を 100g 仕込み、ラネーニッケル 2.5g を添加した後、水素ガスを導入して、100 で 3 時間水素添加反応を行った。反応中、水素圧を 1 MPa に保持した。その後、触媒を濾過により回収し、25 における粘度が 1805mm²/s であり、比重が 1.030 のポリエーテル変性シリコーン化合物 5 からなる軟質ポリウレタンフォーム用整泡剤 85g を得た。

40

【 0 0 6 3 】

< 実施例 6 >

- 軟質ポリウレタンフォーム用整泡剤の水素添加反応・酸処理による揮発性有機化合物の除去 -

オートクレーブに合成例 2 で得られたポリエーテル変性シリコーン化合物 C 2 を 100g 仕込み、ラネーニッケル 2.5g を添加した後、水素ガスを導入して 100 で 3 時間水素添加反

50

応を行った。反応中、水素圧を 1 MPa に保持した。その後、触媒を濾過により回収した。こうして得られた水素添加反応後の反応生成物をガラス製反応容器に再度仕込み、0.005N の HCl 水溶液を 10g 添加し、60 にて 3 時間加水分解を行った後、反応液を 110 以下、400 Pa の条件で減圧留去し、25 における粘度が $1770 \text{ mm}^2/\text{s}$ であり、比重が 1.029 のポリエーテル変性シリコン化合物 6 からなる軟質ポリウレタンフォーム用整泡剤 71g を得た。

【0064】

<測定方法>

合成例 1 ~ 2 (比較例 1 ~ 2) および実施例 1 ~ 6 で得られたポリエーテル変性シリコン化合物の不飽和度およびアルデヒド類含有量の測定を下記の方法で行った。得られた結果は、表 1 に示す。

10

【0065】

- 1 . 不飽和度 (meq/g) の測定 -

重アセトン を 溶 剤 と し て 使 用 し、 ^1H - NMR に よ っ て 不 飽 和 二 重 結 合 水 素 の ^1H シ グ ナ ル か ら 計 算 し た。アシル基は 5.1 ~ 5.3ppm の d, d(2H)、プロベニル基は 6.1 ~ 6.3ppm の d(1H) を計算に使用した。

【0066】

- 2 . アルデヒド類の定量 -

ポリエーテル変性シリコン化合物 1 g を特級エタノール 10 ml に溶解させ、更にこれを、2, 4 - DNPH (2, 4 - ジニトロフェニルヒドラジン) 50 mg に特級エタノール 90 ml を加えた溶液に溶解させて試験液とした。次いで濃塩酸 (36%) 2 ml に精製水を加えて 50 ml としたものを反応液とした [このとき反応溶液の塩酸濃度は 1.44% (0.47 規定) となる]。試験溶液 1.0 ml に該反応液 1.0 ml を加え [このとき反応溶液の塩酸濃度は 0.72% (0.23 規定) となる]、50 で 30 分間加温した後、 $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (50/50) を溶離液とし、365 nm の紫外線を用いて HPLC 分析を行った。

20

【0067】

【表 1】

	比較例 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 2	実施例 4	実施例 5	実施例 6
不飽和度 (meq/g)	0.123	0.021	≤ 0.001	≤ 0.001	0.065	0.015	≤ 0.001	≤ 0.001
アルデヒド類 (ppm)	4720	50	60	1	2490	10	50	1

30

【0068】

<ポリウレタンフォームの作製・評価>

- 硬質ポリウレタンフォーム用整泡剤の作製・評価 -

合成例 1 (比較例 1)、実施例 1 ~ 3 で得られた硬質整泡剤を用いて、表 2 に示す配合比で硬質ポリウレタンフォームを作製し、その発泡試験を行った。具体的には、200 cc のポリエチレン製容器にポリオール (100 g)、整泡剤、発泡剤、および触媒を入れ、混合し、10 秒間攪拌後、MDI を投入し、更に 3 秒間攪拌した後速やかに容器 (200 mm x 200 mm x 200 mm) に投入しウレタンフォームを得た。尚、攪拌には、ホモディスパー (2000 rpm) を用いた。

40

その結果、合成例 1 (比較例 1) の整泡剤を使用した場合でも、実施例 1 ~ 3 の整泡剤を使用した場合でも、ポリウレタンフォームに外観の差は見られず、全て外観は良好であった。

【0069】

【表 2】

ポリオール	発泡剤		触媒	整泡剤	イソシアネート化合物
アクトールNT-630 (三井武田ケミカル社製)	シクロペンタン	水	テトラメチレンジアミン		1.5
100	15	2	2	1.5	129

(質量部)

* アクトールNT-630は、多官能PPG(OH価470KOHmg/g)である。

* コスモネートM-200は、ポリメリックMDI(イソシアネート31質量%含有)である。

【0070】

- 軟質ポリウレタンフォーム用整泡剤の作製・評価 -

合成例2(比較例2)、実施例4~6で得られた軟質整泡剤を用いて、表3に示す配合比で軟質ポリウレタンフォームを作製し、その発泡試験を行った。具体的には、1Lのポリエチレン製容器にポリオール(592g)と整泡剤を入れて混合し、30秒間攪拌後、スズ触媒を添加して更に20秒間攪拌した。これにアミン触媒と発泡剤を加え、5秒間攪拌後TDIを投入し、更に7秒間攪拌した後に、速やかに容器(350mm×350mm×350mm)に投入しウレタンフォームを得た。尚、攪拌にはホモディスペー(2000rpm)を使用した。

【0071】

その結果、合成例2(比較例2)の整泡剤を使用した場合でも、実施例4~6の整泡剤を使用した場合でも、ポリウレタンフォームの外観の差は見られず、全て外観は良好であった。

【0072】

【表 3】

ポリオール	Sn触媒	アミン触媒	発泡剤		整泡剤	イソシアネート化合物
MN-3050K (三井武田ケミカル社製)	ビス(2-エチルヘキサノート)スズ	N,N,N',N'-ヘンタメチレンジアミン	塩化メチレン	水		1.2
100	0.4	0.1	7.0	4.5	1.2	57.3

(質量部)

* MN-3050Kは、軟質スラブ発泡用(OH価56KOHmg/g)である。

* コスモネートT-80は、TDI「2,4-体」と「2,6-体」の80:20の混合物である。

【0073】

< 評価 >

表1から分かるように、実施例1~6のポリエーテル変性シリコン化合物は、揮発性有機化合物であるアルデヒド類の生成が少ないだけでなく、アルデヒド類の生成の原因となる不飽和化合物の量も減少している。そして、ポリウレタンフォームの製造にも悪影響を及ぼさない。さらに、外観は従来のもので同等のレベルのものである。以上の点から、ポリウレタンフォーム用整泡剤として大いに有用であると評価できる。

10

20

30

40

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J246 AA03 AB02 BA02X BA020 BB02X BB020 BB021 CA01X CA010 CA24X
CA240 EA12 EA15 FA222 FC162 FE04 FE23 FE36 GC06 HA44