

(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2006-283039
(P2006-283039A)

(43) 公開日 平成18年10月19日(2006.10.19)

(51) Int. Cl.
C08G 77/46 (2006.01)

F I
C08G 77/46

テーマコード (参考)
4J246

審査請求 有 請求項の数 1 O L 外国語出願 (全 18 頁)

| | | | |
|--------------|------------------------------|----------|--------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2006-203655 (P2006-203655) | (71) 出願人 | 590001418 ダウ・コーニング・コーポレーション |
| (22) 出願日 | 平成18年7月26日 (2006.7.26) | | DOW CORNING CORPORATION |
| (62) 分割の表示 | 特願平8-344162の分割 | | アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド (番地なし) |
| 原出願日 | 平成8年12月24日 (1996.12.24) | | |
| (31) 優先権主張番号 | 08/577588 | (74) 代理人 | 100099759 弁理士 青木 篤 |
| (32) 優先日 | 平成7年12月22日 (1995.12.22) | | |
| (33) 優先権主張国 | 米国 (US) | (74) 代理人 | 100077517 弁理士 石田 敬 |
| (31) 優先権主張番号 | 08/762846 | | |
| (32) 優先日 | 平成8年12月10日 (1996.12.10) | (74) 代理人 | 100087413 弁理士 古賀 哲次 |
| (33) 優先権主張国 | 米国 (US) | | |
| | | (74) 代理人 | 100102990 弁理士 小林 良博 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコンポリエーテル界面活性剤

(57) 【要約】

【課題】 ポリウレタンフォームを安定化させるための界面活性剤の提供。

【解決手段】 シロキサン - オキシアルキレンコポリマー界面活性剤を提供する。

この界面活性剤は、式 $MD_xD'yM$ を有し、式中の M は $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ 又は $R(CH_3)_2SiO_{1/2}$ 、D は $(CH_3)_2SiO_{2/2}$ 、D' は $(CH_3)RSiO_{2/2}$ を表し、 $x+y$ の値は $48 \sim 220$ 、 x/y 比は $5 \sim 15$ であって、M と D' についての式の R は、(1) 重量平均分子量が $2300 \sim 3400$ の $-C_nH_{2n}O(C_2H_4O)_a(C_3H_6O)_bR'$ 、及び (2) 重量平均分子量が $750 \sim 1400$ の $-C_mH_{2m}O(C_2H_4O)_c(C_3H_6O)_dR'$ 、からなる群から選ばれるポリエーテル基含有置換基であり、これらの式中の n, m, a, b, c, d, R' は明細書中で説明されているとおりであり、そして当該組成物における全 R のブレンド平均分子量は $1500 \sim 2200$ の範囲にあり、全 EO / PO モル比は $0.65 \sim 1.2$ の範囲である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 $M D_x D'_y M$ を有する組成物であって、式中の M が $(C H_3)_3 S i O_{1/2}$ 又は $R (C H_3)_2 S i O_{1/2}$ を表し、 D が $(C H_3)_2 S i O_{2/2}$ を表し、 D' が $(C H_3) R S i O_{2/2}$ を表し、 $x + y$ の値が 48 ~ 220 であり、 x / y 比が 5 ~ 15 であって、上記の M と D' についての式において、 R はポリエーテル基含有置換基であり、このポリエーテル基含有置換基が、

(1) 重量平均分子量が 2300 ~ 3400 の範囲の $- C_n H_{2n} O (C_2 H_4 O)_a (C_3 H_6 O)_b R'$ の部分 (この式中の n は 3 ~ 4 であり、 a / b 比は 0.5 ~ 1.3 であり、 R' は水素原子、炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基又は $- C (O) C H_3$ を表す)、及び

(2) 重量平均分子量が 750 ~ 1400 の範囲の $- C_m H_{2m} O (C_2 H_4 O)_c (C_3 H_6 O)_d R'$ の部分 (この式における m は 3 ~ 4 であり、 c は酸化エチレン残基が当該ポリエーテル基の酸化アルキレン残基の 30 ~ 100 重量% を構成するような数字であり、 d は酸化プロピレン残基が当該ポリエーテル基の酸化アルキレン残基の 0 ~ 70 重量% を構成するような数字であり、 R' は水素、炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基又は $- C (O) C H_3$ を表す)、

からなる群から選ばれるものであり、そして当該組成物における当該ポリエーテル基含有置換基 R のブレンド平均分子量が 1500 ~ 2200 の範囲にあり、全 $E O / P O$ モル比が 0.65 ~ 1.2 の範囲である組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、シロキサン主鎖とオキシアルキレン側基 (pendant group) とを有するシリコーン界面活性剤に関する。特許請求の範囲に記載された界面活性剤は軟質のポリウレタンフォームを製造するのに有効である。

【背景技術】

【0002】

ポリウレタンフォームの製造においては、フォームが自己支持性となりそして好ましくない気泡破壊 (つぶれ) を被らないように、ポリマー生成化学反応が十分完了するまでフォームを安定化させるために界面活性剤が必要とされる。

【0003】

この製造用のシリコーンポリエーテル界面活性剤は典型的に、シロキサン主鎖とペンダントのポリエーテル基とを有する物質である。それらは、非加水分解性のものと加水分解性のものの二つのタイプのものである。ペンダントのポリエーテル基が $S i - C$ 結合を介してシロキサン主鎖に結合している、非加水分解性界面活性剤は、高い効率をもたらすけれども不十分な加工寛容度をもたらすものと一般に信じられている。ペンダントのポリエーテル基が $S i - O C$ 結合を介してシロキサン主鎖に結合している、加水分解性界面活性剤は、効率が不十分であるが幅広い加工寛容度を持つものと一般に信じられている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、軟質ポリウレタンのスラブ材 (slab stock) フォームの生成において、殊に水の量が多くてイソシアネート指数 (index) が低いような配合物において、優れた乳化、効率及び加工寛容度を達成する非加水分解性シリコーン界面活性剤を提供する。更に、本発明のシリコーン界面活性剤を用いて製造されたこれらのフォームは、そのほかの界面活性剤で製造されたフォームと比べてより細かい気泡構造を維持しながら、より良好な発泡高さを示した。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明の界面活性剤は、平均式 $M D_x D'_y M$ を有する組成物であり、この式中の M は (

10

20

30

40

50

$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 又は $\text{R}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ を表し、 D は $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ を表し、 D' は $(\text{CH}_3)\text{RSiO}_{2/2}$ を表し、 $x+y$ の値は48~220であり、 x/y 比は5~15である。上記の M と D' についての式において、 R は下記の(1)及び(2)からなる群から選ばれるポリエーテル基含有置換基である。

【0006】

(1) 重量平均分子量が2300~3400の範囲の $-\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_a(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_b\text{R}'$ の部分(この式中の n は3~4であり、 a/b 比は0.5~1.3であり、 R' は水素、炭素原子数1~4のアルキル基又は $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ を表す)。

【0007】

(2) 重量平均分子量が750~1400の範囲の $-\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_c(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_d\text{R}'$ の部分(この式における m は3~4であり、 c は酸化エチレン残基が当該ポリエーテル基の酸化アルキレン残基の30~100重量%を構成するような数字であり、 d は酸化プロピレン残基が当該ポリエーテル基の酸化アルキレン残基の0~70重量%を構成するような数字であり、 R' は水素、炭素原子数1~4のアルキル基又は $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ を表す)。

【0008】

本発明の界面活性剤組成物 $\text{MD}_x\text{D}'_y\text{M}$ は更に、重量平均分子量が2300~3400の範囲のポリエーテル基含有置換基 R と重量平均分子量が750~1400の範囲のポリエーテル基含有置換基 R を含有し、組成物 $\text{MD}_x\text{D}'_y\text{M}$ 中におけるポリエーテル基含有置換基 R 全体のブレンド平均分子量は1500~2200の範囲内にあり、そして両方のポリエーテル基における酸化エチレン(EO)残基の両方のポリエーテル基における酸化プロピレン(PO)残基に対する全体比、すなわち全 EO/PO モル比は、0.65~1.2の範囲内である。

【0009】

本発明の組成物の広い範囲内には、多数の好ましい物質がある。好ましい物質は、 $\text{MD}_{4.4-6.3}\text{D}'_{5.5-12.5}\text{M}$ の一般平均式を持つ。このクラス内の一番好ましい物質は一般平均式 $\text{MD}_{6.0-6.2}\text{D}'_{7-8}\text{M}$ を有する。重量平均分子量が2300~3400の範囲内のポリエーテル基含有置換基 R は、好ましくは $-\text{C}_3\text{H}_6\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_a(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_b\text{R}'$ 部分であって、その a/b 比が1.0、重量平均分子量がおよそ3100である。 R' は好ましくは $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ である。

【0010】

重量平均分子量が750~1400の範囲内にあるポリエーテル基含有置換基 R は、好ましくは、およそ43重量%の酸化エチレン残基を含有して重量平均分子量がおよそ1250である $-\text{C}_3\text{H}_6\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_a(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_b\text{R}'$ 部分である。 R' は好ましくは $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ である。

【0011】

組成物 $\text{MD}_x\text{D}'_y\text{M}$ のポリエーテル基含有置換基 R のブレンド重量平均分子量は、好ましくは1650~1900の範囲内にある。全平均 EO/PO モル比は好ましくは約1.0である。

【0012】

ポリ酸化アルキレン側基を有する非加水分解性界面活性剤を合成するための手順はよく知られている。代表的なものが、米国特許第4147847号及び同第4855379号各明細書に開示されている。

【0013】

典型的に、本発明の界面活性剤は、一般化された平均式 $\text{M}^*\text{D}_x\text{D}''_y\text{M}^*$ のポリヒドリドシロキサンを、例えば塩化白金酸といったようなヒドロシリル化触媒の存在下で、アリルオキシアルキレンポリエーテル類の適切に選ばれたブレンドと反応させることにより調製される。このポリヒドリドシロキサンについての式において、 M^* は $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 又は $(\text{H})(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ であり、 D は先に定義されたとおりであり、 D'' は $(\text{CH}_3)(\text{H})\text{SiO}_{2/2}$ である。上記のアリルオキシアルキレンポリエーテルは、末端ビニ

10

20

30

40

50

ル基を持ち、そして酸化エチレン、酸化プロピレン又は両者から得られた単位を多数含むポリエーテル類である。これらの化学薬剤は、一般に、約70～85に加熱されたトルエンあるいはイソプロパノール(2-プロパノール)といったような溶媒中において、混合され、次いで触媒を加え、約10～15の温度上昇が認められ、そして混合物から最後に試料を採取して、アルコールと塩基を加えて発生する水素を測定することによりSiH原子団について分析する。揮発性の溶媒を使用する場合には、それを減圧により除去する。

【0014】

平均式 $M^*D_xD^*yM^*$ を有するポリヒドリドシロキサンは、当該技術において知られているやり方で調製される。 M^* が $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ である場合について言えば、ヘキサメチルジシロキサンといったようなアルキルジシロキサン、ポリヒドリドシロキサンポリマー、そしてオクタメチルシクロテトラシロキサンといったようなアルキルシクロシロキサンを、例えば硫酸といったような強酸の存在下で反応させる。 M^* が $(H)(CH_3)_2SiO_{1/2}$ である場合について言えば、ジヒドリドテトラメチルジシロキサンといったようなヒドリアルキルジシロキサン、ポリヒドリドシロキサンポリマー、そしてオクタメチルシクロテトラシロキサンといったようなアルキルシクロシロキサンを、例えば硫酸のような強酸の存在下で反応させる。

10

【0015】

ポリエーテル類とも呼ばれる、アリルオキシアルキレンポリエーテル類は、同様に、当該技術において知られているやり方で調製される。1-の位置又は2-の位置に任意的に置換基のある、アリルアルコールを、塩基触媒の存在下において酸化エチレン、酸化プロピレン又は両者と一緒にして、末端にヒドロキシル基のある所望のポリエーテルを得る。これは典型的には、アルキル化剤又はアシル化剤、例えばそれぞれハロゲン化メチル又は無水酢酸といったようなものと更に反応させることでキャップされて、アルコキシ又はアセチル末端基が得られる。もちろん、水素、アルコキシ基、アルキル基又はアリアル基を含めて、このほかの末端キャップ基を使用してもよい。

20

【0016】

本発明の界面活性剤は、当該技術で知られているやり方でもって軟質ポリウレタンフォームを製造するのに使用される。この発明の界面活性剤を使ってポリウレタンフォームを製造する際には、ウレタン結合をもたらすポリイソシアネートとの反応のために1又は2種以上のポリオール、好ましくはポリアルキレンエーテルポリオールを使用する。このようなポリオール類は、分子当たり典型的に2.1～3.5のヒドロキシル基を有する。ポリウレタン組成物の成分として適当なポリオールの例は、ポリアルキレンエーテルポリオールとポリエステルポリオールである。好ましいポリアルキレンエーテルポリオールには、ポリ(酸化アルキレン)ポリオール類、例えば、ジオール及びトリオールを含めて多価アルコール化合物から得られた末端ヒドロキシル基を持つポリ(酸化エチレン)及びポリ(酸化プロピレン)ポリマーやコポリマーが含まれ、例を挙げれば、数ある中でも、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ペンタエリトール、グリセロール、ジグリセロール、トリメチロールプロパン、及び同様の低分子量ポリオール類が含まれる。

30

40

【0017】

本発明を実施する際には、単一の高分子量ポリエーテルポリオールを使用することができる。同様に、高分子量ポリエーテルポリオールの混合物、例として二官能性物質と三官能性物質及び/又は異なる分子量もしくは異なる化学組成の物質の混合物の如きもの、を使用してもよい。

【0018】

有効なポリエステルポリオールには、ジカルボン酸を過剰のジオールと反応させて、例えばアジピン酸をエチレングリコール又はブタンジオールと反応させて製造されるもの、あるいはラク톤を過剰のジオールと反応させて、例えばカプロラク톤をプロピレング

50

リコールと反応させて製造されるものが含まれる。

【0019】

マスターバッチ、あるいはプレミックス組成物は、ポリエーテルポリオールとポリエステルポリオールのほかに、しばしばポリマーのポリオールを含有する。ポリマーポリオールは、フォームの耐変形性を増加させるために、すなわちフォームの耐力特性を増加させるために、ポリウレタンフォームにおいて使用される。現在、異なる二つのタイプのポリマーポリオールが耐力の向上のために使用されている。グラフトポリオールとして説明される第一のタイプは、ビニルモノマーがグラフト共重合されているトリオールからなる。スチレンとアクリロニトリルが通常選ばれるモノマーである。第二のタイプのポリ尿素変性ポリオールは、ジアミンとTDIの反応により作られたポリ尿素分散系を含有している

10

【0020】

ポリウレタン製品は、当該技術においてよく知られている、例えばヘキサメチレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート(TDI)及び4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)を含めて、任意の適当な有機ポリイソシアネートを使って調製される。殊に適当なものは、2,4-TDIと2,6-TDIのそれぞれであり、あるいは商業的に入手の可能な混合物としてそれらが一緒になったものである。このほかの適当なイソシアネートは、商業的に「粗MDI」として知られ、PAPIとしても知られている、ジイソシアネートの混合物であり、これらは約60%の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを他の異性のあるいは類似の高級(higher)ポリイソシアネートとともに含有している。同様に適当なものは、ポリイソシアネートとポリエーテル又はポリエステルポリオールとの部分的に予備反応させた混合物を含む、これらのポリイソシアネートの「プレポリマー」である。

20

【0021】

本発明において有効である適当なウレタン触媒は全て、当業者によく知られているものであり、それらには第三アミン類、例えばトリエチレンジアミン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン及びビスジメチルアミノジエチルエーテルといったものや、有機スズ化合物、例えばオクタン酸第一スズ、酢酸第一スズ、オレイン酸第一スズ、ラウリン酸第一スズ、ジラウリン酸ジブチルスズ及びこのほかのそのようなスズ塩類が含まれる。

30

【0022】

軟質ポリウレタンフォーム配合物で見られることがあるこのほかの代表的な薬剤には、連鎖延長剤、例としてエチレングリコール及びブタンジオールといったものや、架橋剤、例としてジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリエタノールアミン及びトリプロパノールアミンといったものや、とりわけ発泡剤、例えば水、液体二酸化炭素、アセトン、ペンタン、トリクロロエタン、塩化メチレン、トリクロロフルオロメタン、その他同様のものが含まれる。

40

【0023】

もちろん、フォームに特別な性質を付与するためにこのほかの添加剤を使用してもよい。例を挙げると、難燃剤、着色剤、充填剤及び硬さ調節剤といったような物質である。

【0024】

本発明のポリウレタンフォームは、当該技術で知られている加工技術のうちのいずれかに従って、例えば特に「ワンショット」手法に従って、作ることができる。この方法によれば、ポリイソシアネートとポリオールとの反応を発泡作業と同時にを行うことにより発泡した製品が得られる。時には、界面活性剤を発泡剤、ポリオール、水及び触媒成分のうち

50

の一つ以上との予備混合物として反応混合物へ加えることが都合よい。

【0025】

フォーム配合物の種々の成分の相対的な量は狭い範囲で臨界的ではない。ポリオールとポリイソシアネートは、フォームを生じる配合物中において過半量を占める。混合物中におけるこれらの二つの成分の相対的な量は、当該技術においてよく知られている。発泡剤、触媒そして界面活性剤はそれぞれ、反応混合物を発泡させるのに十分な、より少ない量でもって存在する。触媒は、触媒作用を示す量で、すなわち合理的な速度でウレタンと尿素を生成するための反応を触媒するのに必要な量でもって存在し、また界面活性剤は、所望の性質を付与しそして反応フォームを安定化させるのに十分な量で、例えば0.4~2 p p h p pの量で存在する。

10

【0026】

典型的な調製では、ポリオール、水、界面活性剤、アミン触媒、そして随意的な発泡剤と一緒にブレンドし、次にかき混ぜながらスズ触媒を加え、そして最後にトルエンジイソシアネートを混ぜ入れて、組成物を発泡及び重合させる。

【0027】

本発明に従って製造された軟質ポリウレタンフォームは、従来のポリウレタンフォームと同じ分野で使用することができる。例えば、本発明のフォームは、繊維製品の心地、クッション、マットレス、詰物、カーペット下敷、包装材、ガスカート、封止材（シーラー）、断熱材その他の製造において有利に使用することができる。

【0028】

本発明によるシリコン界面活性剤を含有する一般的なポリウレタン軟質スラブ材のフォーム配合物は、重量部で表して下記の成分を含むであろう。

20

【0029】

【表1】

軟質スラブ材フォーム配合物

| | |
|-----------|----------|
| ポリオール | 100 |
| シリコン界面活性剤 | 0.4~2 |
| 水 | 2~7 |
| 補助的な発泡剤 | 0~20 |
| アミンウレタン触媒 | 0.05~0.3 |
| スズウレタン触媒 | 0.1~0.35 |
| イソシアネート指数 | 85~120 |

30

(好ましくはTDI)

40

【0030】

好ましい軟質スラブ材フォーム配合物では、水の量は6~7 p p h p pであり、イソシアネートは約80から100未満までの範囲の指数のTDIである。

【実施例】

【0031】

下記の例においては、次に掲げる配合と手順に従ってフォームを作った。p p h p pは

50

100部のポリオール当たりの部数である。

【0032】

【表2】

| | | |
|------------------------------|------------|----|
| ボラノール (Voranol、商標) 3137ポリオール | 100.00pphp | |
| 水 | 6.50pphp | |
| DABCO (商標) CS90アミン | 0.10pphp | 10 |
| DABCO (商標) T-10スズ | 0.32pphp | |
| シリコーン界面活性剤 | 0.60pphp | |
| TDI (指数95) | 67.66pphp | |

【0033】

1) 各フォームごとに、寸法が14×14×14インチ(35.6×35.6×35.6cm)の段ボール箱を用意した。あるいは、ポリエチレンライナーを用意して3.5ガロン(13.3リットル)のパケツ内に入れた。 20

【0034】

2) 各一連のフォームごとにプレミックスを調製した。このプレミックスは、ボラノール(商標、Voranol)3137ポリオール(Dow Chemical Companyより入手)、水、及びDABCO(商標)CS90アミン触媒(Air Products and Chemicals, Inc.より入手)を含有していた。

【0035】

3) プレミックスを秤量して48オンス(1.42リットル)の紙のカップに入れ、そしてシリコーン界面活性剤を加えた。

【0036】

4) 別々の250mlのプラスチックビーカーにTDI(トルエンジイソシアネート)を秤量して入れた。 30

【0037】

5) プレミックスのカップにDABCO(商標)T-10触媒(Air Products and Chemicals, Inc.より入手)を加えて、2000rpmの電動ミキサーで10秒間混合した。DABCO(商標)T-10触媒はオクタン酸第一スズの50%希釈液である。

【0038】

6) 上記のTDIビーカーの内容物をプレミックスのカップに注ぎ入れ、そして直ちに2000rpmの電動ミキサーで7秒間混合した。 40

【0039】

7) プレミックスとTDIを入れたカップの内容物を混合するため電動ミキサーを始動させる時に、ストップウォッチをスタートさせた。

【0040】

8) 混合物を上記の容器へ、はね散るのを避けるためカップの縁をできるだけ容器の底に近づけたまま注ぎ入れた。

【0041】

9) カップ内の残りの物質を秤量した。

【0042】

10) 各フォームについて次のデータ、すなわち完全上昇時間、完全上昇高さ、そして 50

16時間後の完全硬化高さ、を取った。

【0043】

11) フォームを16時間後に切り分けた。フォームの上部と下部から、空気流量と密度測定用の寸法が2×2×1インチ(5.08×5.08×2.54cm)の試料を取った。切り取った下部の試料はフォームの底から1.5インチ(3.81cm)のところで採取した。切り取った上部の試料はフォームの底から7.5インチ(19.05cm)のところで採取した。

【0044】

例1

次に掲げる界面活性剤を使用して、上記の手順に従いポリウレタンフォームを作った。これらのフォームは箱を使って作った。 10

【0045】

界面活性剤AとBは、OSi Specialties, Inc. から入手できる独占販売のシリコン界面活性剤である。これらは比較を目的として使用した。

【0046】

界面活性剤CとDは、Th Goldschmidt AGから入手できる独占販売のシリコン界面活性剤である。これらは比較を目的として使用した。

【0047】

界面活性剤Eは、Air Products and Chemicals, Inc. から入手できる独占販売のシリコン界面活性剤である。これは比較を目的として使用した。 20

【0048】

界面活性剤Fは、シロキサン主鎖を有し、 $x + y = 68$ 、そして目標の x / y 比が8の、本発明のシリコン界面活性剤である。-C(O)CH₃末端基を持つ二つのポリエーテル基含有置換基がペンダントである。合計のうちの35重量%の量で存在する、第一のものは、およそその分子量が3100であり、 a / b 比が1.0である。合計のうちの65重量%の量で存在する、第二のものは、およそその分子量が1250であり、 c / d 比が1.0である。

【0049】

上記の界面活性剤のおのおのを使用して調製したフォームの性能を表Iで説明する。表Iにおける用語の意味は次のとおりである。 30

【0050】

「完全上昇高さ」は、フォームの上昇中に得られた最高の高さをミリメートルで表したものである。「完全硬化高さ」は、室温で16~24時間硬化させた後のフォームの最高高さをミリメートルで表したものである。「鎮静(sighback)率」は、次の式で計算される。

【0051】

【数1】

(完全上昇高さ-完全硬化高さ)

$$\text{鎮静率 (\%)} = 100 \times \frac{\text{完全上昇高さ} - \text{完全硬化高さ}}{\text{完全上昇高さ}}$$

40

【0052】

「上部空気流量」は、フォームの上部断面から取った寸法が2×2×1インチ(5.08×5.08×2.54cm)のフォーム試料を通過する背圧が水柱0.5インチ(12.7mm)での空気流量を $f t^3 / \text{min}$ で表したものである。「下部空気流量」は、フォームの下部断面から取った寸法が2×2×1インチ(5.08×5.08×2.54cm)のフォーム試料を通過する背圧が水柱0.5インチ(12.7mm)での空気流量を 50

ft^3/min で表したものである。「気泡計測値」は、フォーム試料のリニア長さ1インチ(2.54cm)当たりの気泡の平均の数である。

【0053】

【表3】

表 I

| 界面活性剤 | 完全上昇 高さ (mm) | 完全硬化 高さ (mm) | 鎮静率 (%) | 上部空気 流量 (ft^3/min) (m^3/min) | 下部空気 流量 (ft^3/min) (m^3/min) | 気泡 計測値 |
|-------|--------------------|--------------------|------------|---|---|-----------|
| A | 276.7 | 268.2 | 3.07 | 1.6 〔0.045〕 | 1.6 〔0.045〕 | 9 |
| B | 271.9 | 264.2 | 2.83 | 8.4 〔0.24〕 | 4.3 〔0.12〕 | 25 |
| C | 260.7 | 251.0 | 3.72 | 7.5 〔0.21〕 | 3.4 〔0.096〕 | 25 |
| D | 287.9 | 280.2 | 2.67 | 3.6 〔0.11〕 | 2.1 〔0.059〕 | 16 |
| E | 271.6 | 262.7 | 3.28 | 2.1 〔0.059〕 | 2.0 〔0.057〕 | 6 |
| F | 287.3 | 278.2 | 3.17 | 7.1 〔0.20〕 | 4.3 〔0.12〕 | 26 |

10

20

【0054】

表Iは、界面活性剤A、D及びEが空気流量が少なく、気泡の大きいフォームを与えることを示している。界面活性剤BとCは良好な空気流量と気泡構造をもたらすが、高さの低いフォームを与える。本発明の界面活性剤Fのみは、細かい気泡構造、大きい空気流量、そして高さの高いフォームをもたらす、これらは全て良好な軟質フォームの必須の特性である。

30

【0055】

例2

上述の手順に従い、表IIに記載の界面活性剤を使用して、ポリウレタンフォームを作った(これらのフォームはパケツで作った)。これらの界面活性剤は、一般式 $\text{M D}_x \text{D}'_y$ 、Mを有する化合物であり、この式のMは $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ を表し、Dは $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ を表し、D'は $(\text{CH}_3)\text{RSiO}_{2/2}$ を表し、Rは、(1)重量平均分子量が約3100である $-\text{C}_3\text{H}_6\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_a(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_b\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ と、(2)重量平均分子量が約1250である $-\text{C}_3\text{H}_6\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_c(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_d\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ 、と

40

【0056】

【表 4】

表 II

| 界面活性剤 | x | y | a | b | c | d | 置換基 平均分子量 (Mw) | 全EO/PO モル比 |
|-------|-------|------|----|----|----|----|----------------------|---------------|
| F | 60.4 | 7.6 | 30 | 30 | 12 | 12 | 1664 | 1 |
| G | 60.4 | 7.6 | 30 | 30 | 12 | 12 | 1500 | 1 |
| H | 60.4 | 7.6 | 30 | 30 | 12 | 12 | 1727 | 1 |
| I | 56.7 | 11.3 | 30 | 30 | 12 | 12 | 1500 | 1 |
| J | 56.7 | 11.3 | 30 | 30 | 12 | 12 | 1727 | 1 |
| K | 42.7 | 5.3 | 30 | 30 | 12 | 12 | 1500 | 1 |
| L | 42.7 | 5.3 | 30 | 30 | 12 | 12 | 1727 | 1 |
| M | 40.0 | 8.0 | 30 | 30 | 12 | 12 | 1500 | 1 |
| N | 40.0 | 8.0 | 30 | 30 | 12 | 12 | 1727 | 1 |
| O | 51.6 | 6.4 | 30 | 30 | 12 | 12 | 1664 | 1 |
| P | 51.6 | 6.4 | 30 | 30 | 12 | 12 | 1795 | 1 |
| Q | 60.4 | 7.6 | 30 | 30 | 12 | 12 | 1795 | 1 |
| R | 56.0 | 7.0 | 30 | 30 | 12 | 12 | 1727 | 1 |
| S | 54.6 | 8.4 | 30 | 30 | 12 | 12 | 1605 | 1 |
| T | 54.0 | 9.0 | 30 | 30 | 12 | 12 | 1605 | 1 |
| U | 54.0 | 9.0 | 25 | 25 | 12 | 12 | 1560 | 1 |
| V | 54.0 | 9.0 | 30 | 30 | 15 | 15 | 1909 | 1 |
| W | 54.0 | 9.0 | 30 | 30 | 18 | 18 | 2193 | 1 |
| X | 169.0 | 23.0 | 18 | 18 | 12 | 0 | 1477 | 1.4 |

Mw=重量平均分子量

【0057】

フォーム配合物で界面活性剤 F ~ W を使用すると、これらの界面活性剤の全てが良好なフォームをもたらした。全 EO / PO モル比が 1.4 である界面活性剤 X は、気泡が粗大でありそして空気流量が小さいフォームをもたらした。

【0058】

例 3

上述の手順に従い、表 III に記載の界面活性剤を使って、ポリウレタンフォームを作った。これらの界面活性剤の一般式は例 2 で使用したものと同じであった。x、y、a、b、c、d の値、組成物におけるポリエーテル基含有置換基 R のブレンド平均分子量、及び置換基のそれぞれについての全 EO / PO モル比を、下記の表 III に示す。

【0059】

【表 5】

表 III

| 界面活性剤 | x | y | a | b | c | d | 置換基 平均分子量 (Mw) | 全EO/P0 モル比 |
|-------|------|-----|----|----|----|----|----------------------|---------------|
| Y | 60.4 | 7.6 | 30 | 30 | 8 | 15 | 1866 | 0.74 |
| Z | 60.4 | 7.6 | 30 | 30 | 8 | 15 | 1662 | 0.68 |
| A' | 60.4 | 7.6 | 30 | 30 | 8 | 15 | 1498 | 0.61 |
| B' | 60.4 | 7.6 | 30 | 30 | 10 | 4 | 1242 | 1.53 |
| C' | 60.4 | 7.6 | 30 | 30 | 10 | 4 | 910 | 2.03 |
| D' | 60.4 | 7.6 | 30 | 30 | 10 | 4 | 1050 | 1.76 |
| E' | 60.4 | 7.6 | 30 | 30 | 12 | 12 | 1333 | 1.00 |
| F' | 60.4 | 7.6 | 30 | 30 | 12 | 12 | 1434 | 1.00 |
| G' | 60.4 | 7.6 | 30 | 30 | 12 | 12 | 1640 | 1.00 |
| H' | 60.4 | 7.6 | 30 | 30 | 12 | 12 | 1916 | 1.00 |

10

20

【0060】

次に、これらのフォームを、完全上昇高さ、完全硬化高さ、鎮静率、上部空気流量及び下部空気流量について先に説明した手順に従って測定した。測定結果を下記の表IVで報告する。

【0061】

【表 6】

表 IV

| 界面活性剤 | 完全上昇 高さ | 完全硬化 高さ | 鎮静率 (%) | 上部空気 流量 | 下部空気 流量 |
|-------|----------------|------------|------------|------------|------------|
| Y | 351.10 | 324.43 | 7.60 | 7.56 | 6.17 |
| Z | 327.46 | 268.28 | 18.07 | 6.21 | 5.54 |
| A' | 気泡は細かく、全体に気泡破壊 | | | | |
| B' | 336.15 | 282.84 | 15.86 | 2.64 | 3.14 |
| C' | 気泡は粗大で、全体に気泡破壊 | | | | |
| D' | 気泡は粗大で、全体に気泡破壊 | | | | |
| E' | 313.80 | 90.00 | 71.32 | ---- | ---- |
| F' | 337.03 | 228.56 | 32.19 | 5.15 | 4.49 |
| G' | 342.68 | 320.28 | 6.54 | 6.63 | 5.40 |
| H' | 346.23 | 322.57 | 6.83 | 7.07 | 6.30 |

10

20

【0062】

フォーム配合物において本発明の界面活性剤を使用すると、気泡破壊する（つぶれる）か又は発泡特性が不十分になる界面活性剤 A' ~ F' とは対照的に、良好なフォームが得られた。

【手続補正書】

【提出日】平成18年7月28日(2006.7.28)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

式 $M D_x D'_y M$ を有し、式中の M が $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ 又は $R(CH_3)_2SiO_{1/2}$ を表し、D が $(CH_3)_2SiO_{2/2}$ を表し、D' が $(CH_3)RSiO_{2/2}$ を表し、 $x + y$ の値が 48 ~ 220 であり、 x / y 比が 5 ~ 15 であって、上記の M と D' についての式における R として、

(1) 重量平均分子量が 2300 ~ 3400 の範囲の $-C_nH_{2n}O(C_2H_4O)_a(C_3H_6O)_bR'$ の部分（この式中の n は 3 ~ 4 であり、 a / b 比は 0.5 ~ 1.3 であり、R' は水素原子、炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基又は $-C(O)CH_3$ を表す）、及び

(2) 重量平均分子量が 750 ~ 1400 の範囲の $-C_mH_{2m}O(C_2H_4O)_c(C_3H_6O)_dR'$ の部分（この式における m は 3 ~ 4 であり、c は酸化エチレン残基が当該ポリエーテル基の酸化アルキレン残基の 30 ~ 100 重量% を構成するような数字であり、d は酸化プロピレン残基が当該ポリエーテル基の酸化アルキレン残基の 0 ~ 70 重量% を構成するような数字であり、R' は水素、炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基又は $-C(O)CH_3$ を表す）、

を有し、そして当該ポリエーテル基含有置換基 R のブレンド平均分子量が 1500 ~ 22

00の範囲にあり、両方のポリエーテル基における酸化エチレン（EO）残基の両方のポリエーテル基における酸化プロピレン（PO）残基に対する全EO/POモル比が0.65～1.2の範囲であるシリコーンポリエーテル界面活性剤。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0042

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0042】

10)各フォームについて次のデータ、すなわち完全上昇高さ、そして16時間後の完全硬化高さ、を取った。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0053

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0053】

【表3】

表 1

| 界面活性剤 | 完全上昇 高さ (mm) | 完全硬化 高さ (mm) | 鎮静率 (%) | 上部空気 流量 (ft ³ /min) [m ³ /min] | 下部空気 流量 (ft ³ /min) [m ³ /min] | 気泡 計測値 |
|------------|--------------------|--------------------|------------|---|---|-----------|
| A (比較例) | 276.7 | 268.2 | 3.07 | 1.6 [0.045] | 1.6 [0.045] | 9 |
| B (比較例) | 271.9 | 264.2 | 2.83 | 8.4 [0.24] | 4.3 [0.12] | 25 |
| C (比較例) | 260.7 | 251.0 | 3.72 | 7.5 [0.21] | 3.4 [0.096] | 25 |
| D (比較例) | 287.9 | 280.2 | 2.67 | 3.6 [0.11] | 2.1 [0.059] | 16 |
| E (比較例) | 271.6 | 262.7 | 3.28 | 2.1 [0.059] | 2.0 [0.057] | 6 |
| F | 287.3 | 278.2 | 3.17 | 7.1 [0.20] | 4.3 [0.12] | 26 |

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0056

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0056】

【表 4】

表 II

| 界面活性剤 | x | y | a | b | c | d | 置換基 平均分子量 (Mw) | 全EO/P0 モル比 |
|------------|-------|------|----|----|----|----|----------------------|---------------|
| F | 60.4 | 7.6 | 30 | 30 | 12 | 12 | 1664 | 1 |
| G | 60.4 | 7.6 | 30 | 30 | 12 | 12 | 1500 | 1 |
| H | 60.4 | 7.6 | 30 | 30 | 12 | 12 | 1727 | 1 |
| I | 56.7 | 11.3 | 30 | 30 | 12 | 12 | 1500 | 1 |
| J | 56.7 | 11.3 | 30 | 30 | 12 | 12 | 1727 | 1 |
| K | 42.7 | 5.3 | 30 | 30 | 12 | 12 | 1500 | 1 |
| L | 42.7 | 5.3 | 30 | 30 | 12 | 12 | 1727 | 1 |
| M | 40.0 | 8.0 | 30 | 30 | 12 | 12 | 1500 | 1 |
| N | 40.0 | 8.0 | 30 | 30 | 12 | 12 | 1727 | 1 |
| O | 51.6 | 6.4 | 30 | 30 | 12 | 12 | 1664 | 1 |
| P | 51.6 | 6.4 | 30 | 30 | 12 | 12 | 1795 | 1 |
| Q | 60.4 | 7.6 | 30 | 30 | 12 | 12 | 1795 | 1 |
| R | 56.0 | 7.0 | 30 | 30 | 12 | 12 | 1727 | 1 |
| S | 54.6 | 8.4 | 30 | 30 | 12 | 12 | 1605 | 1 |
| T | 54.0 | 9.0 | 30 | 30 | 12 | 12 | 1605 | 1 |
| U | 54.0 | 9.0 | 25 | 25 | 12 | 12 | 1560 | 1 |
| V | 54.0 | 9.0 | 30 | 30 | 15 | 15 | 1909 | 1 |
| W | 54.0 | 9.0 | 30 | 30 | 18 | 18 | 2193 | 1 |
| X (比較例) | 169.0 | 23.0 | 18 | 18 | 12 | 0 | 1477 | 1.4 |

Mw=重量平均分子量

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0059

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0059】

【表 5】

表 III

| 界面活性剤 | x | y | a | b | c | d | 置換基 平均分子量 (Mw) | 全EO/P0 モル比 |
|----------|------|-----|----|----|----|----|----------------------|---------------|
| Y (比較例) | 60.4 | 7.6 | 30 | 30 | 8 | 15 | 1866 | 0.74 |
| Z (比較例) | 60.4 | 7.6 | 30 | 30 | 8 | 15 | 1662 | 0.68 |
| A' (比較例) | 60.4 | 7.6 | 30 | 30 | 8 | 15 | 1498 | 0.61 |
| B' (比較例) | 60.4 | 7.6 | 30 | 30 | 10 | 4 | 1242 | 1.53 |
| C' (比較例) | 60.4 | 7.6 | 30 | 30 | 10 | 4 | 910 | 2.03 |
| D' (比較例) | 60.4 | 7.6 | 30 | 30 | 10 | 4 | 1050 | 1.76 |
| E' (比較例) | 60.4 | 7.6 | 30 | 30 | 12 | 12 | 1333 | 1.00 |
| F' (比較例) | 60.4 | 7.6 | 30 | 30 | 12 | 12 | 1434 | 1.00 |
| G' | 60.4 | 7.6 | 30 | 30 | 12 | 12 | 1640 | 1.00 |
| H' | 60.4 | 7.6 | 30 | 30 | 12 | 12 | 1916 | 1.00 |

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0061

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0061】

【表 6】

表 IV

| 界面活性剤 | 完全上昇 高さ | 完全硬化 高さ | 鎮静率 (%) | 上部空気 流量 | 下部空気 流量 |
|----------|----------------|------------|------------|------------|------------|
| Y (比較例) | 351.10 | 324.43 | 7.60 | 7.56 | 6.17 |
| Z (比較例) | 327.46 | 268.28 | 18.07 | 6.21 | 5.54 |
| A' (比較例) | 気泡は細かく、全体に気泡破壊 | | | | |
| B' (比較例) | 336.15 | 282.84 | 15.86 | 2.64 | 3.14 |
| C' (比較例) | 気泡は粗大で、全体に気泡破壊 | | | | |
| D' (比較例) | 気泡は粗大で、全体に気泡破壊 | | | | |
| E' (比較例) | 313.80 | 90.00 | 71.32 | ---- | ---- |
| F' (比較例) | 337.03 | 228.56 | 32.19 | 5.15 | 4.49 |
| G' | 342.68 | 320.28 | 6.54 | 6.63 | 5.40 |
| H' | 346.23 | 322.57 | 6.83 | 7.07 | 6.30 |

フロントページの続き

(74)代理人 100139022

弁理士 小野田 浩之

(72)発明者 マイケル アレン スタンガ

アメリカ合衆国, ミシガン 4 8 6 4 0, ミッドランド, グレイストーン プレイス 3 4 7 1

(72)発明者 ロバート エドワード スティーブンス

アメリカ合衆国, ペンシルバニア 1 8 1 0 6, ウェスコスビル, セリア ドライブ 5 4 0 0

(72)発明者 ケビン デイル ウィース

アメリカ合衆国, ペンシルバニア 1 8 0 5 1, フォーゲルスビル, ピーチ レーン 8 2 2 0

(72)発明者 ワンダ ウェルス ローシャー

アメリカ合衆国, テキサス 7 7 5 1 5, アングルトン, ノレダ 7 0 9

(72)発明者 ロバート エイチ・ウィットマーシュ

アメリカ合衆国, テキサス 7 7 5 6 6, レイク ジャクソン, ナンバー 3 4 4, ガーランド ドライブ 4 1 5

(72)発明者 ビッキー スー コブ

アメリカ合衆国, ミシガン 4 8 8 3 1, エルシ, ノース ビンセント ロード 4 7 2 5

F ターム(参考) 4J246 AA03 AB01 AB02 BA02X BA020 CA24E CA24X CA240 CA56E CA56X

CA560 CA57E CA57X CA570 EA14 EA15 EA17 GA01 HA42

【外国語明細書】

2006283039000001.pdf