



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0016412
(43) 공개일자 2024년02월06일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 77/46 (2006.01) C08L 71/00 (2006.01)
C08L 83/12 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08G 77/46 (2013.01)
C08L 71/00 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7000067
- (22) 출원일자(국제) 2022년05월31일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2024년01월02일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2022/022115
- (87) 국제공개번호 WO 2022/255356
국제공개일자 2022년12월08일
- (30) 우선권주장
JP-P-2021-094164 2021년06월04일 일본(JP)

- (71) 출원인
다우 도레이 캄파니 리미티드
일본 1408617 도쿄 시나가와-구 히가시-시나가와
2-초메 2-24
- (72) 발명자
판 손 탄
일본 2990108 지바 이치하라-시, 치구사카이간,
2-2, 씨/오 다우 도레이 캄파니 엘티디.
타무라 세이키
일본 2990108 지바 이치하라-시, 치구사카이간,
2-2, 씨/오 다우 도레이 캄파니 엘티디.
이나가키 히로유키
일본 2990108 지바 이치하라-시, 치구사카이간,
2-2, 씨/오 다우 도레이 캄파니 엘티디.
- (74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 15 항

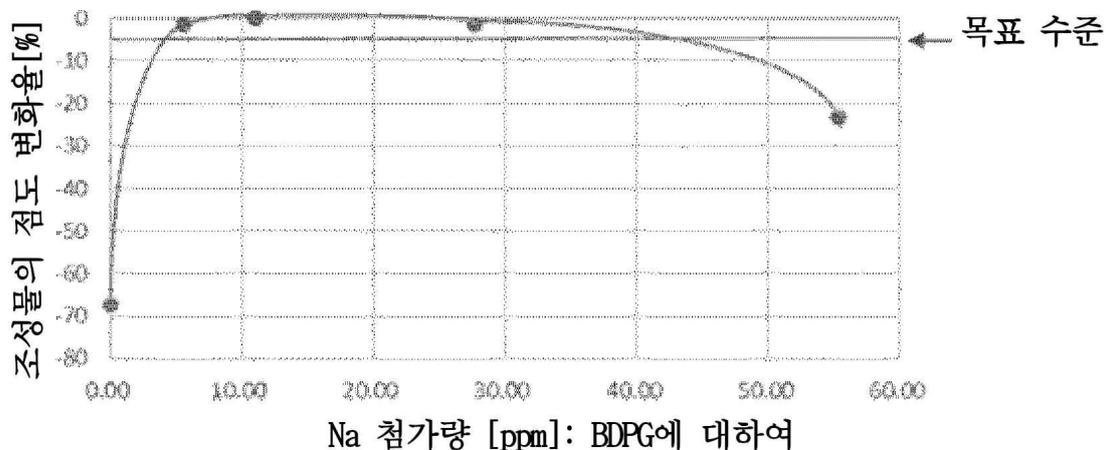
(54) 발명의 명칭 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체 조성물의 제조방법, 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체 조성물 및 그의 용도

(57) 요약

[과제] 저가격의 글리콜 에테르 화합물을 원료로서 사용한 경우에도, 충분한 품질 및 정포성을 갖는 (AB)_n형 폴리에테르 변성 실리콘 조성물의 하이드로실릴화 반응 프로세스 등을 제공한다. [해결 수단] 적어도 (a1) 양말단 알케닐 폴리에테르, (N+S) 특정 1가 카복실산 나트륨염 용액을 포함하는 원료 성분을 혼합하는 공정 1, 용매 성분 (S)를 계 외로 제거하는 공정 2, 및 원료 성분을 하이드로실릴화 반응시키는 공정(단, 중량부로 성분 (a1), 성분 (a2) 및 성분 (B')의 합계량:성분 (B')=100:40~80, 성분 (B')에 대해, 성분 (N) 중의 Na⁺의 함유량이 3.8~43 wt.ppm의 범위)을 갖는, 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체 (A')를 포함하는 조성물의 제조방법, 거품 증강성의 조성물 및 이들의 사용.

대표도 - 도1

점도 변화율[%] vs. Na 첨가량[ppm]



(52) CPC특허분류

C08L 83/12 (2013.01)

C08L 2203/14 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

공정 1:

적어도

(a1) 하기 일반식 (1):

[화 1]



(식 중, x는 2 내지 4의 수이고, y는 (C_xH_{2x}O)_y로 표시되는 폴리에테르 부분의 분자량이 400~5000의 범위가 되는 수를 나타내고, Y는 말단에 반응성 C=C기를 갖는 탄소수 2~8의 1가의 탄화수소기를 나타내고, 폴리에테르 부분은 적어도 1의 옥시프로필렌기를 함유한다)

로 표시되는 양말단 알케닐기 함유 폴리에테르, 및

(N+S) 이하의 성분 (N) 및 성분 (S)를 포함하는 나트륨염 용액

(N) 탄소 원자수가 2~18의 범위에 있는 1가 카복실산 나트륨염,

(S) (S1) 물 및 (S2) 탄소 원자수 1~4의 1가 포화 알코올로부터 선택되는 1종류 이상의 용매를 포함하는 원료 성분을 혼합하는 공정;

공정 2:

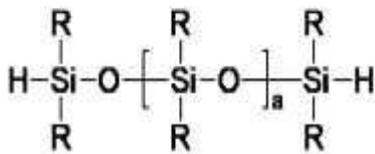
공정 1의 용매 (S)를 가열 및/또는 감압에 의해 계 외로 제거하는 공정;

공정 3:

공정 2의 후에, 상기 성분 (a1)과,

(a2) 하기 일반식 (2):

[화 2]



(식 중, R은 각각 독립적으로 지방족 불포화 결합을 갖지 않는 탄소수 1~9의 1가의 탄화수소기를 나타내고, a는 1~200의 수를 나타낸다),

로 표시되는 양말단 SiH기 함유 오가노폴리실록산을

상기 성분 (N),

(B') 말단 수소가 탄소수 1~8의 탄화수소기에 의해 치환되며, 또한 다른 말단에 2급의 알코올성 수산기를 갖는, 탄소수 2~4의 옥시알킬렌 단위의 반복수가 1~3의 범위의 수이고, 산소 이외의 헤테로 원자를 함유하지 않는 것을 특징으로 하는 1종 또는 2종류 이상의 글리콜 에테르 화합물, 및

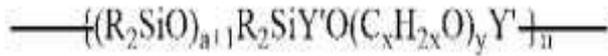
유효량의 하이드로실릴화 반응 촉매의 존재하에 하이드로실릴화 반응시키는 공정

(단, 성분 (a1), 성분 (a2) 및 성분 (B')의 합계량을 100중량부로 했을 때, 성분 (B')의 사용량이 40~80중량부의 범위이며, 또한 성분 (B')의 사용량에 대하여 성분 (N) 중의 나트륨 양이온(Na⁺)의 함유량이 3.8~43 wt.ppm의 범위가 되는 양이다)

을 갖는,

하기 일반식 (3):

[화 3]



(식 중, R은 상기와 동일한 기, a, x, y는 상기와 동일한 수이고, n은 적어도 2의 수이고, Y'는 탄소-규소 결합에 의해 이웃하는 규소 원자에 동시에 산소 원자에 의해 폴리옥시알킬렌 블록에 결합해 있는 탄소수 2~8의 2가의 탄화수소기를 나타낸다)

으로 표시되는 구성 단위를 분자 내에 갖는 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체 (A')를 포함하는 조성물의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 공정 1~공정 3을 하나의 반응 용기 내에서 수행하는 것을 특징으로 하는, 조성물의 제조방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 공정 1이, 상기 성분 (a1), 상기 성분 (N+S), 및 임의 선택에 따라 그 외 원료 성분으로부터 선택되는 1종류 이상을 혼합하는 공정이며, 또한 공정 1에서는 상기 성분 (a2)와 하이드로실릴화 반응 촉매가 원료계 중에 공존하지 않는 것을 특징으로 하는 원료 성분의 혼합 공정인, 조성물의 제조방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 (A')가 그의 분자쇄 말단에

Z¹: 폴리에테르 부분에 결합한 알케닐기, 수산기, 알콕시기 또는 아세톡시기; 및

Z²: 규소 원자에 결합하고, 헤테로 원자를 갖지 않는 1가의 탄화수소기, 수산기, 알콕시기 또는 C1~C8 하이드로카본 옥시알킬렌 옥시기

로부터 선택되는 1종류 이상의 관능기를 갖는 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체인, 조성물의 제조방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 공정 3에서 얻은 조성물을 광 투과율(580 nm)이 90% 이상이 되도록 여과하는 공정을 추가로 갖는, 조성물의 제조방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 일반식 (2) 및 (3)에서, a가 10~45의 범위의 수이고,

상기 일반식 (1) 및 (3)에서, y가 (C_xH_{2x}O)_y로 표시되는 폴리에테르 부분의 분자량이 1500~5000의 범위가 되는 수이며, 또한 당해 폴리에테르 부분 전체에 대한 옥시에틸렌(C₂H₄O) 단위의 평균 함유량이 30~80 질량%의 범위 내에 있는, 조성물의 제조방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 (B')가 프로필렌 글리콜 모노부틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 모노부틸 에테르, 트리프로필렌 글리콜 모노부틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 트리프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노프로필 에테르, 디프로필렌 글리콜 모노프로필 에테르, 트리프로필렌 글리콜 모노프로필 에테르, 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르, 트리프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르로부터 선택되는 1종 또는 2종류 이상의 글리콜 에테르인, 조성물의 제조방법.

청구항 8

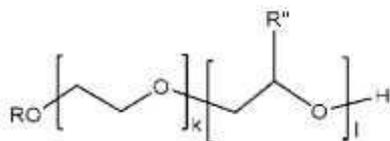
제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 공정 3의 후에,

(C) 상기 성분 (A') 및 성분 (B')를 포함하는 조성물에 상용되며, 또한 하기 (C1)~(C3) 성분으로부터 선택되는 1종류 이상의 폴리에테르 화합물을 첨가하여, 혼합 균질화하는 공정(단, 성분 (C)의 사용량은 최종적으로 얻어지는 조성물 중의 성분 (A')의 함유량이 1 중량% 이상이 되는 양)을 더 갖는, 조성물의 제조방법.

(C1) 하기 일반식 (4)로 나타내는 폴리에테르 모노올

일반식 (4):

[화 4]

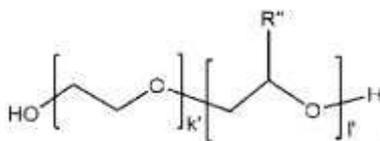


(식 중, R은 지방족 불포화 결합을 갖지 않는 탄소수 1~9의 1가의 탄화수소기를 나타내고, R''는 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, k는 0 ≤ k ≤ 20, l은 4 ≤ l ≤ 50의 조건을 만족하며, 또한 폴리에테르 부분의 옥시에틸렌부의 wt.%는 60 이하이다),

(C2) 하기 일반식 (5)로 나타내는 폴리에테르 디올

일반식 (5):

[화 5]



(식 중, R''는 상기와 동일한 의미를 나타내고, k'는 0 ≤ k' ≤ 10, l'는 4 ≤ l' ≤ 70의 조건을 만족하며, 또한 폴리에테르 부분의 옥시에틸렌부의 wt.%는 30 이하이다),

(C3) 폴리에테르 부분의 옥시에틸렌부의 wt.%가 20 이하이고, 평균 분자량이 500~4500의 범위 내에 있으며, 글리세린 및/또는 트리메틸올프로판에의 탄소수 2~4의 알킬렌 옥사이드의 부가 중합에 의해 얻어지는 폴리에테르 트리올

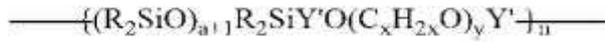
청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 임의의 타이밍에, 상기 성분 (A') 및 성분 (B')의 합 100질량부에 대해, 1~1000 wt%의 범위로 산화 방지제를 첨가하는 공정을 더 갖는, 조성물의 제조방법.

청구항 10

(A') 일반식 (3'):

[화 6]



(식 중, R은 각각 독립적으로 지방족 불포화 결합을 갖지 않는 탄소수 1~9의 1가의 탄화수소기를 나타내고, a는 10~45의 범위의 수이고, x는 2 내지 4의 수이고, y는 (C_xH_{2x}O)_y로 표시되는 폴리에테르 부분의 분자량이 1500~5000의 범위가 되는 수이며, 또한 당해 폴리에테르 부분 전체에 대한 옥시에틸렌(C₂H₄O) 단위의 평균 함유량이 30~80질량%의 범위 내가 되는 수이고, 당해 폴리에테르 부분은 적어도 1의 옥시프로필렌기를 함유하고, n은 적어도 2의 수이고, Y'는 탄소-규소 결합에 의해 이웃하는 규소 원자에 동시에 산소 원자에 의해 폴리옥시알킬렌 블록에 결합해 있는 탄소수 2~8의 2가의 탄화수소기를 나타낸다)

으로 표시되는 구성 단위를 분자 내에 갖는 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체,

(B') 말단 수소가 탄소수 1~8의 탄화수소기에 의해 치환되는 동시에, 다른 말단에 2급의 알코올성 수산기를 갖는, 탄소수 2~4의 옥시알킬렌 단위의 반복수가 1~3의 범위의 수이고, 산소 이외의 헤테로 원자를 함유하지 않는 것을 특징으로 하는 1종 또는 2종류 이상의 글리콜 에테르 화합물, 및

(N) 탄소 원자수가 2~18의 범위에 있는 1가 카복실산 나트륨염

을 포함하고, 성분 (A') : 성분 (B')의 질량비가 20:80~60:40이 되는 범위인 동시에, 성분 (A')와 성분 (B')의 함에 대하여, 성분 (N) 중의 나트륨 양이온(Na⁺)을 0.6~6.7 wt.ppm의 범위로 함유하는 조성물.

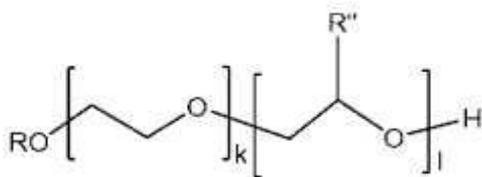
청구항 11

제10항에 있어서, 추가로, (C) 상기 성분 (A') 및 성분 (B')를 포함하는 조성물에 상용되며, 또한 하기 (C1)~(C3) 성분으로부터 선택되는 1종류 이상의 폴리에테르 화합물을 함유하는, 조성물.

(C1) 하기 일반식 (4)로 나타내는 폴리에테르 모노올

일반식 (4):

[화 7]

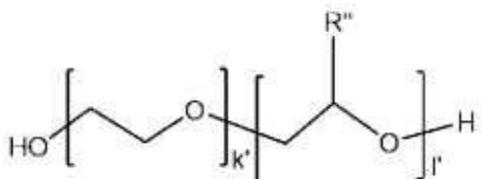


(식 중, R은 지방족 불포화 결합을 갖지 않는 탄소수 1~9의 1가의 탄화수소기를 나타내고, R''는 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, k는 $0 \leq k \leq 20$, l은 $4 \leq l \leq 50$ 의 조건을 만족하며, 또한 폴리에테르 부분의 옥시에틸렌부의 wt.%는 60 이하이다),

(C2) 하기 일반식 (5)로 나타내는 폴리에테르 디올

일반식 (5):

[화 8]



(식 중, R''는 상기와 동일한 의미를 나타내고, k'는 $0 \leq k' \leq 10$, l'는 $4 \leq l' \leq 70$ 의 조건을 만족하며, 또한 폴리

에테르 부분의 옥시에틸렌부의 wt.%는 30 이하이다),

(C3) 폴리에테르 부분의 옥시에틸렌부의 wt.%가 20 이하이고, 평균 분자량이 500~4500의 범위 내에 있으며, 글리세린 및/또는 트리메틸올프로판에의 탄소수 2~4의 알킬렌 옥사이드의 부가 중합에 의해 얻어지는 폴리에테르 트리올

청구항 12

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재한 조성물의 제조방법에 의해 얻어진 조성물 또는 제10항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재된 조성물의, 계면 활성제, 폴리우레탄 폼용 정포제 또는 폴리우레탄 폼용 프레믹스액으로서의 사용.

청구항 13

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 조성물의 제조방법을 포함하는, 계면 활성제, 폴리우레탄 폼용 정포제 또는 폴리우레탄 폼용 프레믹스액의 제조방법.

청구항 14

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재한 조성물의 제조방법에 의해 얻어진 조성물 또는 제10항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재된 조성물을 포함하는, 폴리우레탄 발포제 형성 조성물.

청구항 15

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재한 조성물의 제조방법에 의해 얻어진 조성물 또는 제10항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재된 조성물을 원료로 하는, 폴리우레탄 폼.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 특정 구조를 갖는 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체와 글리콜 에테르 화합물을 함유하는 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체 함유 조성물을 제조하기 위한 개량된 하이드로실릴화 반응 프로세스에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 추가로 특정량의 1가 카복실산 나트륨염을 포함하여, 거품 증강성이 개선된 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체 함유 조성물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 이들 조성물을 함유하는 계면 활성제, 폴리우레탄 폼용 정포제(기포 제어제 및 기포 안정제로서의 기능을 포함한다, 이하 동일)에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] (1) 양말단 SiH기 함유 오가노폴리실록산과 (2) 양말단에 C=C기를 함유하는 폴리에테르의 하이드로실릴화 반응에 의해 얻어지는 직쇄상 오가노폴리실록산-폴리에테르 블록 코폴리머는 비가수 분해성의 (AB)_n형 폴리에테르 변성 실리콘으로서 알려져 있다(특허문헌 1, 2). 이들 블록 코폴리머는 하이드로실릴화 반응을 톨루엔 용매 중에서 실시함으로써 얻어졌지만, 톨루엔은 그의 유해성이나 인화성 등의 위험 리스크가 높기 때문에, 통상은 가열 또는 감압 조건하에서 스트리핑 처리에 의해 제품계로부터 제거된다. 마찬가지로, 당해 블록 코폴리머를 포함하는 자일렌 용액이 알려지고 또한 상품화되어 있었으나, 마찬가지로 인화성이면서 유해한 유기 용매를 포함하는 문제가 있었다.

[0003] 특허문헌 3은 톨루엔 중에서 당해 코폴리머의 합성을 수행한 후, 희석제인 폴리프로필렌 글리콜을 첨가하고, 추가로 톨루엔을 스트리핑 조작에 의해 제거한 용매 교환법에 의한 실시예를 개시한 외, 희석제로서 우레탄 폼 처리방에서 사용되는 폴리올류도 사용 가능한 것으로 언급했다. 또한, 비교예로서 장쇄 알킬벤젠을 반응 용매겸 희석제로 한 시판 정포제를 채택했다. 상기 용매 교환법은 (AB)_n형 폴리에테르 변성 실리콘 정포제의 점도를 내려 핸들링성을 개선하는 외에, 우레탄 폼의 낮은 VOC(Volatile Organic Compound)화라는 점에서도 유리하지만, 용매 교환 시의 거품 발생에 의한 생산 효율의 낮음에 과제가 있다. 장쇄 알킬벤젠은 정포제의 제조 공정을 간략화할 수 있는 이점은 있지만, 우레탄 폼 중에 잔존하여 VOC의 원인이 되며, 나아가서는 최종 제품으로부터 마이그레이션(삼출)되는 문제가 있다.

[0004] 특허문헌 4는 감압하에 하이드로실릴화 반응을 수행함에 의한 실록산-폴리옥시알킬렌 코폴리머의 제조법에 관한

것으로, IPP(팔미트산 이소프로필)를 반응 용매점 희석제로 한 (AB)_n형 폴리에테르 변성 실리콘 조성물을 개시했다. 그러나, IPP로 대표되는 에스테르유는 특히 저온하에서 상기 코폴리머와의 상용성 불량에 의한 분리를 일으키기 쉬운 문제가 있다는 것 외에, 정포제에 포함되어 있으면 우레탄 폼으로부터의 VOC 및 마이그레이션의 원인이 될 수 있다.

[0005] 특허문헌 5는 비가수 분해성의 (AB)_n형 폴리에테르 변성 실리콘 혹은 이와 유사한 구조체 중, 특히 고분자량의 공중합체를 증점이나 겔화를 일으키지 않고 안정적으로 제조하는 기술을 개시했다. 이 중에서, 당해 공중합체를 유동 이소파라핀 중에서 합성한 후, 스트립핑에 의해 미반응물 등의 저비점물을 증류 제거(단, 유동 이소파라핀의 대부분은 공중합체의 희석제로서 잔존)한 실시예를 나타냈다. 그러나, 유동 이소파라핀은 정포제에 포함되어 있으면 우레탄 폼으로부터의 VOC 및 마이그레이션의 원인이 될 수 있다.

[0006] 특허문헌 6은 이들 문헌 1~5에 관한 문제를 해결하기 위해 이루어진 발명으로, (A) 비가수 분해성의 (AB)_n형 폴리에테르 변성 실리콘과, (B) 말단 수소가 탄소수 1~8의 탄화수소기에 의해 치환되며, 또한 다른 말단에 2급의 알코올성 수산기를 갖는 특정 글리콜 에테르 화합물을 함유하는 조성물, 그의 제조방법, 이를 포함하는 정포제 등을 개시했다. 이 (B) 성분은 (A) 성분의 제조용 반응 용매점 희석제로서 이용할 수 있으며, 추가로 우레탄 폼 형성 시에는 수산기의 반응성에 의해 우레탄 수지 골격에 취입되기(incorporated) 때문에, 폼의 VOC 최소화와 정포제의 효율적 생산을 양립할 수 있는 이점이 있다.

[0007] 특허문헌 7은 SiH 함유 화합물과 올레핀성 불포화기를 말단에 갖는 화합물과의 염화백금산 촉매에 의한 하이드로실릴화가 물이나 알코올류의 존재하에서는 상당한 부반응을 발생시키기 때문에 충분히 수행할 수 없는 문제에 대한 해결책으로서, 강산의 존재하에서도 계(系)의 pH를 5~7로 유지하는 완충제 수용액을 공존시켜, 상기 하이드로실릴화를 실시하는 것을 제안했다.

[0008] 특허문헌 8은 반응 촉진제(혹은 촉매 변성제)로서, RCO₂M(식 중, M은 H, 알칼리 금속, 알칼리 토류 금속, 암모늄 이온 및 테트라알킬포스포늄 이온으로 이루어진 군으로부터 선택되고, R은 탄소 원자수 2~20의 1가의 탄화수소기)으로 표시되는 카복실산 또는 카복실산염의 존재하에, 무용매로, 말단에 수산기를 갖는 모노알케닐 폴리에테르의 하이드로실릴화 반응을 수행하는 것을 특징으로 하는 촉매형 폴리에테르 변성 실리콘의 제조방법을 개시했다. 실시예에서는, 모노알릴 폴리에테르에 대하여 0.02~0.5 wt.%의 프로피온산 나트륨 또는 부티르산 나트륨이 사용되었지만, 반응계에는 SiH기 함유 폴리실록산의 중화에 사용된 85% 인산수도 혼재되어 있었기 때문에, 이 계에서의 실제 완충제 시스템의 구성은 복잡하고, 공업적으로 이용하기 쉬운 완충제 시스템이나 특정량의 완충제를 이용한 경우의 효과 등에 대해 기재도 시사도 되어 있지 않았다.

[0009] 특허문헌 9는 일반적인 촉매형 폴리에테르 변성 실리콘 계면 활성제를 디프로필렌 글리콜 등의 올레핀성 불포화기를 갖지 않는 고비점 폴리올 용매 중에서 하이드로실릴화 반응에 의해 조제하는 프로세스, 및 당해 실리콘 계면 활성제와 폴리올 용매로 이루어진 혼합물(여기서, 혼합물 중의 폴리올 함유량은 적어도 5 wt.%이고, 적어도 100 ppm의 반응 촉진제인 C2~C19의 1가 카복실산의 알칼리 또는 알칼리 토류 금속염을 함유한다)을 청구했다. 이 문헌 중의 시험예에서는, 염화백금산의 에탄올 용액을 하이드로실릴화의 촉매로서 사용하였으며, 완충제로서는 혼합물 전체에 대해 550 ppm의 올레산 나트륨(예 7), 550 ppm의 부티르산 나트륨(예 8), 550 ppm의 아세트산 칼륨(예 9)이 사용되었다.

[0010] 특허문헌 10은 연질 폴리우레탄 폼용 계면 활성제 조성물로서, 상기 용도에 적합한 비가수 분해성의 촉매형 폴리에테르 변성 실리콘 99.98~90 wt.%와 유기산염 0.02~10 wt.%를 포함하는 혼합물을 청구했다. 이 기술에서는, 유기산염의 첨가와 폴리에테르 변성 실리콘의 제조 공정은 서로 독립되어 있으며, 유기산염은 고체인 채 혹은 수용액으로서 폴리에테르 변성 실리콘에 첨가되고, 함유량을 저하시키기 위한 가열은 임의이다. 얻어진 계면 활성제 조성물은 연질 폴리우레탄 폼의 높이와 통기성을 개량했다고 되어 있다. 실시예에서 시험된 유기산염과 그 첨가량은 도데실벤젠설포산 나트륨: 0.2~1.6 wt.%, 파라톨루엔설포산 나트륨: 0.4 wt.%, 비스-(2, 4, 4-트리메틸펜틸)포스핀산 나트륨:, 올레산 칼륨: 0.4 wt.%였다.

[0011] 특허문헌 11은 일반적인 촉매형 폴리에테르 변성 실리콘의, 유기 용매 중에서의 백금 촉매에 의한 하이드로실릴화에 의한 제조방법을 청구하고 있으며, 과산화물가와 카보닐 총량을 억제한 고순도의 모노알케닐 말단 폴리에테르를 사용함으로써, 저취(low odor)화된 폴리에테르 변성 실리콘이 얻어지는 것을 특징으로 하며, 반응 후의 물 증류 공정과 소정량의 산화 방지제의 첨가, 및 임의로 물에 녹였을 때의 pH가 5.5~8인 완충제의 첨가를 구비하고 있었다. 이 기술에서는, 완충제의 첨가는 폴리에테르 변성 실리콘이 합성된 후에 수행된다. 참고예 1~4에서는, 촉매로서 염화백금산의 IPA 용액이, 완충제로서 아세트산 나트륨의 메탄올 용액(유기 용매를 제외한 폴

리에테르 변성 실리콘 조성물에 대해, 아세트산 나트륨으로서 100 wt.ppm)이 사용되었다.

[0012] 특허문헌 12는 정적 혼합 플러그 플로우 반응기를 이용하는 실리콘 공중합체의 하이드로실릴화에 의한 무용매 연속 생산 프로세스를 개시했다. 폴리에테르 말단의 수산기가 봉쇄되지 않은 경우에는, 카복실산염 등의 완충제를 사용하는 것이 권장되고 있으며, 이 염을 폴리에테르 중에 미리 용해시킨 후, 상기 반응기에 도입한다: 실시예 19에서는, 폴리에테르에 대하여 100 wt.ppm의 프로피온산 나트륨이 사용되었다. 한편, 비교예 12에서는, 실시예 19와 완전히 동일한 원료를 이용하고, 2개의 탱크식 연속 반응기와 1개의 플러그 플로우 반응기를 이 순서로 연결시켜, 연속적으로 원료의 공급과 배출을 수행함으로써 측쇄형 폴리에테르 변성 실리콘을 제조했다.

[0013] 특허문헌 13은 폴리오가노실록산-폴리옥시에틸렌 블록 공중합체[특정 (AB)_n형 폴리에테르 변성 실리콘], 그의 제법, 및 이를 포함하는 베시클 조성물을 개시했다. 예 1~4에서는, 1,3-디에테닐-1,1,3,3-테트라메틸실옥산 백금 착체의 디메틸실록산 용액을 촉매로 하여, 484~688 ppm의 아세트산 나트륨 존재하에 자일렌 용매 중에서 반응을 수행하여, 상기 (AB)_n형 폴리에테르 변성 실리콘을 조제했다. 예 8~11에서는, 동일한 (AB)_n형 폴리에테르 변성 실리콘을 동일 촉매에 의해, 438~500 ppm의 아세트산 나트륨 존재하, IPA 용매 중에서 반응을 수행하여 조제했다. 이들 반응 용매는 반응 종료 후에 스트립핑 조작에 의해 제거되었다.

[0014] 아울러, 특허문헌 13에는, 당해 (AB)_n형 폴리에테르 변성 실리콘을 제조함에 있어서 필요에 따라 사용 가능한 다수의 반응 용매가 개시되고, 프로필렌 글리콜 또는 디프로필렌 글리콜의 모노에테르도 포함되어 있었지만, 선택 가능한 용매의 비한정적인 일 예로서의 개시에 머물고 있었다. 덧붙여, 이들 다수의 용매에는, (AB)_n형 폴리에테르 변성 실리콘의 제조에 이용하면, 반응의 저해나 반응계의 불균일화, 부반응 등을 야기하기 때문에 실용성이 없는 용매가 다수 열거되어 있으며, 최적의 용매를 탐색하기 위해서는 당업자가 방대한 실험을 수행하여 이들 용매의 반응성 및 안정성을 검증할 필요가 있어, 적합한 용매를 선정함에 있어서의 구체적인 기술을 결여하고 있었다. 특히, (B) 말단 수소가 탄소수 1~8의 탄화수소기에 의해 치환되며, 또한 다른 말단에 2급의 알코올성 수산기를 갖는 특정 글리콜 에테르 화합물을, 폴리우레탄 폼용 정포제의 주성분으로서 적합한 구조의 (AB)_n형 폴리에테르 변성 실리콘의 합성 반응 용매겸 희석제로서 이용할 수 있는 점, 그에 따른 당해 정포제의 공업적 생산 프로세스의 개량, 당해 정포제와 프리믹스액의 양호한 상용성에 의한 우레탄 폼의 미세 셀화의 실현이나 이익에 대해서는 조금도 기재도 시사도 되어 있지 않았다. 따라서, 특허문헌 13에는, 특허문헌 6의 발명 및 그 기술적 이익에 대해 당업자가 이해할 수 있는 명확한 교시는 되어 있지 않았다.

[0015] 특허문헌 14는 적어도 하나의 말단 불포화 지방족 탄화수소기를 가지며, 또한 50 ppm 미만의 알칼리 금속 함량을 갖는 폴리에테르와, 0.005 미만의 산가를 갖는 오가노하이드로젠실록산을 하이드로실릴화 반응시킴으로써 이루어진, 1몰% 미만의 -SiOC- 함유량을 갖는 폴리에테르 변성 실리콘의 제조 프로세스를 개시했다. 실험예에서는 모두 무용매 조건하에 일반적인 측쇄형 폴리에테르 변성 실리콘의 합성 반응이 실시되고 있으며, 13 ppm의 아세트산 나트륨(비교예 4) 혹은 15 ppm의 아세트산 칼륨(비교예 5)의 반응계에의 첨가가 반응 속도의 지연을 초래했다고 보고했다. 이 기술은 하이드로실릴화에 관한 실록산측 및 폴리에테르측의 쌍방에 이온성 불순물 함유량이 적은 정제된 원료를 사용함으로써, 도중 정체가 없는 우수한 반응성을 연속적으로 반응계에서 유지하여, 그 결과 폴리에테르 변성 실리콘의 안정적이면서도 효율적인 생산을 실현한다는 개념을 기본으로 하고 있다. 또한, 사용 가능한 다수의 반응 용매가 개시되고, 프로필렌 글리콜 또는 디프로필렌 글리콜의 모노에테르도 포함되어 있었지만, 이들을 (AB)_n형 폴리에테르 변성 실리콘의 합성 용매로서 이용했을 때 발생하는 상기 특유의 문제나 원인에 관해서는 전혀 언급이 없었다. 따라서, 특허문헌 14와 본 발명의 기술 사상은 상이한 것이다.

[0016] 특허문헌 15는 일반적인 측쇄형 폴리에테르 변성 실리콘과 상기 (B)와 유사한 것을 함유하는 조성물, 그의 제조 방법, 이를 포함하는 정포제 등을 개시했다. 이 단락 0084에서, 부반응 억제 등의 목적으로 카복실산 알칼리 금속염 등의 완충제를 첨가할 수 있는 것, 및 그의 첨가 방법에 관한 복수의 선택지가 나타나 있었다. 또한, 당해 염의 용해에 극성 용매를 사용한 경우, 주반응의 시작 전 혹은 종료 후에 스트립핑 조작에 의한 제거를 임의로 수행할 수 있는 취지의 기술이 있었다. 그러나, 완충제의 종류와 사용 방법은 비한정적인 개시에 머물고 있으며, 실시예/비교예에서도 완충제는 사용되지 않아, 완충제 성분의 적합한 첨가량에 관한 정보는 전혀 없었다. 덧붙여, 저가격의 (B) 원료를 (AB)_n형 폴리에테르 변성 실리콘 (A)의 합성 용매로서 사용했을 때 발생하는 상기 특유의 문제를 특허문헌 15로부터 짐작하는 것은 곤란하며, 따라서 그의 최선의 해결 방법에 관해서도 구체적이면서 특징적인 수단은 조금도 나타나 있지 않았다.

[0017] 한편, 특허문헌 1~15에는, 하이드로실릴화 반응에 의해 (AB)_n형 폴리에테르 변성 실리콘 등을 제조하는 공정에 있어서, 카복실산의 알칼리 금속염을 포함하는 완충제의 사용을 교시하고 있었지만, 하이드로실릴화 반응 프로

세스의 개선을 목적으로, 상기 반응의 시작 전에 특정 완충제 용액을 원료계에 혼합하고, 이어서 완충제의 용매를 제거하고 후반응을 시작하는 구체적인 실험예나, 그에 따른 기술적 효과에 대해 조금도 기재도 시사도 되어 있지 않았다. 특히, 이들 문헌 중에는, 특정 구조의 「(AB)_n형 폴리에테르 변성 실리콘」과 「말단 수소가 탄소수 1~8의 탄화수소기에 의해 치환되며, 또한 다른 말단에 2급의 알코올성 수산기를 갖는 특정 글리콜 에테르 화합물」을 주성분으로서 포함하는 조성물에 대하여, 그의 품질 문제를 해결하기 위해 개선된 하이드로실릴화 반응 프로세스의 사례 및 기술적 효과에 대해, 조금도 기재도 시사도 되어 있지 않았다.

[0018] 이에 더하여, 특허문헌 1~15에서의 완충제의 역할 혹은 기대 효과는 계 중의 산성 물질을 중화하는(이로써 제조시의 부반응을 억제=주반응을 촉진, 혹은 제조 후, 제품 보관 중의 경시 변화를 억제) 기능을 기반으로 한 것이다. 즉, 이들 문헌에서의 약알칼리성 완충제는 문헌상의 표현으로서 완충제, 반응 촉진제, 촉매 변성제, 저취화를 위한 첨가제 등 복수 있지만, 이를 발현시키는 근본 기능은 중화 혹은 계의 pH 조정으로 귀결되는 것이었으며, 특정량의 나트륨염이 조성물 중에 용존 가능한 소량 존재하는 경우, 그의 조성물에 특이적으로 증강된 계면 활성 능력·거품 유지 능력이 부여된다고 하는 본 발명자들에 의한 새로운 기능의 발견을 시사하는 기재도 시사도 이루어지지 않았다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0019] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 미국 특허 명세서 제3957842호(일본 공개특허공보 제(소)56-22395호)
 (특허문헌 0002) 특허문헌 2: 미국 특허 명세서 제4150048호
 (특허문헌 0003) 특허문헌 3: 일본 공개특허공보 제(평)08-156143호
 (특허문헌 0004) 특허문헌 4: 미국 특허 명세서 제5869727호(일본 공개특허공보 제(평)11-116670호)
 (특허문헌 0005) 특허문헌 5: 일본 공개특허공보 제2006-282820호(일본 특허공보 제4875314호)
 (특허문헌 0006) 특허문헌 6: 국제 공개공보 제2016/166979호(미국 특허 명세서 제10717872호)
 (특허문헌 0007) 특허문헌 7: 미국 특허 명세서 제3398174호
 (특허문헌 0008) 특허문헌 8: 미국 특허 명세서 제4847398호(일본 공고특허공보 제(평)5-51619호)
 (특허문헌 0009) 특허문헌 9: 미국 특허 명세서 제4857583호(일본 공개특허공보 제(평)1-87633호)
 (특허문헌 0010) 특허문헌 10: 미국 특허 명세서 제5472987호(일본 특허공보 제2599237호)
 (특허문헌 0011) 특허문헌 11: 미국 특허 명세서 제5696192호(일본 공개특허공보 제(평)9-202829호)
 (특허문헌 0012) 특허문헌 12: 미국 특허 명세서 제6593436호
 (특허문헌 0013) 특허문헌 13: 국제 공개공보 제2005/103117호
 (특허문헌 0014) 특허문헌 14: 미국 특허 명세서 제8008407호(일본 특허공보 제5101598호)
 (특허문헌 0015) 특허문헌 15: 국제 공개공보 제2018/074257호(US20200048427A1)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0020] 이상 설명한 바와 같이, (AB)_n형 폴리에테르 변성 실리콘은 공중합체의 평균 분자량의 설계가 가능하고, 폴리에테르부의 EO/PO비나 사이즈, 실리콘부의 중량% 등에 의해서도 계면 활성능이나 우레탄 폼 시스템의 친화성 등을 컨트롤할 수 있기 때문에, 다양한 폴리우레탄 폼 처방으로, 기포 컨트롤 혹은 기포 안정용 계면 활성제로서 우수한 효과를 발휘하는 것이 기대된다. 그러나, 공지 기술에서는 상기와 같은 공업적 생산 비용으로 직결되는 제조상의 과제, 성능이나 품질상의 과제 및 이들에게서 기인하여 그의 잠재적 가치에도 불구하고 시장에서의 보급이 불충분한 등의 과제를 안고 있다.

[0021] 본 발명자들이 앞서 특허문헌 6에서 제안한 (AB)_n형 폴리에테르 변성 실리콘 및 특정의 글리콜 에테르 화합물을

함유하는 조성물, 정포제 등은 상기 과제를 어느 정도 적합하게 해결 가능했지만, 본 발명자들은 당해 조성물을 얻는데 있어서, 글리콜 에테르 화합물의 품질이 그의 제조 시의 품질에 크게 영향을 미친다고 하는 새로운 과제를 밝혀냈다. 즉, 저가격이면서도 산가가 높은 글리콜 에테르 화합물을 사용하면, 하이드로실릴화 반응 시에 조성물 전체가 저점도가 되어 정포성이 저하되거나, 그의 투명도(광 투과율)가 손상되어 정포제로서 기대되는 성능을 충분히 달성할 수 없게 되는 경우가 있다.

[0022] 이에 더하여, 발명자들은 본 발명에 있어서, 이들 특허문헌에 기재되지 않은 새로운 과제 및 해결 수단을 밝혀냈다. 최근 (AB)_n형 폴리에테르 변성 실리콘의 주용도인 마이크로셀룰러 폼 제조에서는, 거품 유지 능력이 당해 정포제에 대한 중요한 요구 특성이 되고 있다. 구체적으로는, 정포제의 첨가량을 줄일 수 있는(비용 삭감) 가능성 및 발포제나 유입 가스 등의 증량에 의해 저밀도 폼을 설계했을 때에도, 허용되는 물리 특성을 갖는 폼이 얻어지기 쉽기(경량화에 의한 에너지 절약의 실현) 때문에, 강한 거품 유지력을 갖는 마이크로셀룰러 폼용 정포제가 강하게 요구되고 있다.

[0023] 여기서, 거품 유지력 향상을 위한 종래 방법은 n수의 큰 고분자량체·고점도품을 얻도록 정포제 처방을 설계하는 것, 즉, 원료 폴리에테르와 폴리실록산의 C=C/SiH 몰비를 1.0에 가까운 값으로 하여 반응시키는 것이다. 그러나, 이 방법으로는, 원료의 근소한 계량 오차나 제조 로트별 품질 변동, 혹은 제조 조건의 약간의 차이 등에 의해, 얻어지는 정포제의 점도에 큰 영향이 나오는 것이 알려져 있으며, 규격외품이 제조되는 빈도도 크다는 문제가 있다. 또한, 고점도의 제품은 생산성이나 취급성이 나빠, 필연적으로 추가적인 비용 상승을 초래한다.

[0024] 상기 특허문헌 6의 기술은 이 복합적이고 복잡한 문제에 어느 정도의 개선을 주었지만, 공업적인 간편함이나 생산 효율 개선이라는 점에서 추가적인 개선의 여지를 남기고 있었다. 특히, 정포제는 저가로 공업적으로 대량인 면서 안정적으로 공급하는 것이 요구되기 때문에, 고도의 생산 관리가 요구되는 종래 기술을 이용하여 얻은 정포제 조성물은 시장에 보급시킴에 있어서 미해결 과제를 남기고 있다.

[0025] 이상의 폴리우레탄 폼용 실리콘 정포제에 관한 시장으로부터의 요구, 및 고성능 실리콘 정포제의 시장에서의 보급을 감안하여, 저비용이면서도 원료의 계량 오차나 로트의 영향(산가 등)을 받기 어려워, 안정적이면서도 평이하게 제조 가능하고, 코스트 인 유스(cost-in-use)와 공급성이 우수하며, 또한 폴리우레탄 폼용 정포제의 용도에서 충분한 퍼포먼스, 특히 상기 폼 시스템에서의 기포성(起泡性), 기포의 증강성, 기포 제어성 및 기포 안정성을 갖는 (AB)_n형 폴리에테르 변성 실리콘을 이용하는 정포제 및 그의 제조 프로세스, 이를 이용한 처방 개발이 강하게 요망되고 있다.

과제의 해결 수단

[0026] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명자들은 예의 검토한 결과, 이하의 공정 1~공정 3을 갖는 특정 구조의 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체 (A')를 포함하는 조성물의 제조방법(이하, 「본 제조방법」 또는 「본 발명의 제조방법」이라고 하는 경우가 있다)에 의해 상기 과제를 해결할 수 있다는 것을 밝혀내고, 본 발명에도달했다.

[0027] 공정 1: 적어도

[0028] (a1) 양말단 알케닐기 함유 폴리에테르, 및

[0029] (N+S) 이하의 성분 (N) 및 성분 (S)를 포함하는 나트륨염 용액

[0030] (N) 탄소 원자수가 2~18의 범위에 있는 1가 카복실산 나트륨염,

[0031] (S) (S1) 물 및 (S2) 탄소 원자수 1~4의 1가 포화 알코올로부터 선택되는 1종류 이상의 용매

[0032] 를 포함하는 원료 성분을 혼합하는 공정;

[0033] 공정 2:

[0034] 공정 1의 용매 (S)를 가열 및/또는 감압에 의해 계 외로 제거하는 공정;

[0035] 공정 3: 상기 성분 (a1)과 (a2) 양말단 SiH기 함유 오가노폴리실록산을, 상기 성분 (N), (B') 특정 글리콜 에테르 화합물, 하이드로실릴화 반응 촉매의 존재하에 하이드로실릴화 반응시키는 공정(단, 성분 (a1), 성분 (a2) 및 성분 (B')의 합계량을 100 중량부로 했을 때, 성분 (B')의 사용량이 40~80 중량부의 범위이고, 또한 성분 (B')의 사용량에 대해 성분 (N) 중의 나트륨 양이온(Na⁺)의 함유량이 3.8~43 wt.ppm의 범위가 되는 양이다)

[0036] 본 제조방법은 상기 공정 1~공정 3을 하나의 반응 용기 내에서 수행할 수 있고 또한 바람직하다. 또한, 공정 1은 상기 성분 (a1)과 성분 (N+S)을 혼합하는 한, 그 외 원료 성분을 포함하는 원료 성분의 혼합 공정일 수도 있다. 단, 공정 1에서는, 상기 성분 (a2)와 하이드로실릴화 반응 촉매가 원료계 중에 공존하지 않는 것이 극히 바람직하다.

[0037] 본 제조방법은 하이드로실릴화 반응 후의 조성물을 여과하는 공정; 하이드로실릴화 반응 후에 상기 성분 (A') 및 성분 (B')와 상용되며, 또한 특정 (C1)~(C3) 성분으로부터 선택되는 폴리에테르 화합물을 첨가하여, 혼합 균질화하는 공정; 및 임의의 타이밍에 산화 방지제를 첨가하는 공정으로부터 선택되는 공정을 추가로 가질 수도 있다.

[0038] 또한, 상기 과제는 (A') 특정 구조를 갖는 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체, 및 (B') 특정 글리콜 에테르 화합물, 및 (N) 탄소 원자수가 2~18의 범위에 있는 1가 카복실산 나트륨염을 포함하고, 성분 (A'):성분 (B')의 질량비가 20:80~60:40이 되는 범위이며, 또한 성분 (A')와 성분 (B')의 합에 대해, 성분 (N) 중의 나트륨 양이온(Na⁺)을 0.6~6.7 wt.ppm의 범위로 함유하는 거품 증강성의 조성물(이하, 「본 거품 증강성의 조성물」이라고 하는 경우가 있다) 및 그의 사용에 의해 상기 과제를 해결할 수 있다는 것을 밝혀내고, 본 발명에 도달했다.

[0039] 또한, 상기 과제는 본 발명에 의해 얻어진 조성물을 포함하는 계면 활성제, 폴리우레탄 폼용 정포제 또는 폴리우레탄 폼용 프레믹스액(이하, 「계면 활성제 등」이라고 한다)에 의해 해결된다. 마찬가지로, 상기 과제는 본 제조방법을 포함하는 계면 활성제 등의 제조방법, 및 본 조성물 또는 상기 제조방법에 의해 얻어진 본 조성물을 포함하는 폴리우레탄 발포제 형성 조성물, 및 이들을 원료로 하는 폴리우레탄 폼에 의해 해결된다.

발명의 효과

[0040] 본 발명의 제조방법에 의해, 원료의 품질 및 로트 편차에서 기인하는 영향이 억제되며, 저비용이면서도, 원료의 계량 오차나 로트의 영향(산가 등)을 받기 어려워, 안정적이면서도 평이하게 제조 가능하고, 코스트 인 유스와 공급성이 우수하며, 또한 폴리우레탄 폼용 정포제의 용도에서 충분한 퍼포먼스를 갖는 (AB)_n형 폴리에테르 변성 실리콘 조성물의 개량된 하이드로실릴화 반응 프로세스를 포함하는 제조방법, 및 당해 제조방법에 의해 얻어진 조성물의 정포제 등의 용도를 제공할 수 있다.

[0041] 특히, 본 발명의 제조방법에 의해, 저가격의 글리콜 에테르 화합물을 원료로서 사용한 경우에도, 산가가 매우 적고 고가격인 글리콜 에테르 화합물을 원료로서 사용한 경우와 동등한 품질 및 정포제로서의 성능을 갖는 (AB)_n형 폴리에테르 변성 실리콘 조성물을 제공할 수 있기 때문에, 고성능의 (AB)_n형 폴리에테르 변성 실리콘을 주성분으로 하는 계면 활성제 등(특히, 정포제)을 저비용으로 안정적이면서도 대량으로 제조하는 것이 가능해져, 이들을 시장에 널리 보급시키는 것이 가능해질 것으로 기대된다.

[0042] 이에 더하여, 본 발명에 관한 거품 증강성의 조성물에 의해, 안정적이면서도 평이하게 제조 가능하고, 코스트 인 유스와 공급성이 우수하며, 또한 폴리우레탄 폼용 정포제의 용도에서 충분한 퍼포먼스, 특히 동품 시스템에서의 기포성, 기포의 증강성, 기포 제어성 및 기포 안정성을 갖는 (AB)_n형 폴리에테르 변성 실리콘 조성물을 제공할 수 있다.

[0043] 보다 구체적으로는, 본 발명에 의해, 기계 발포법에 의한 고밀도 마이크로셀룰러 폼, 그 외 경질 폼이나 연질 폼 등의 다양한 분야에서, 특히 미세 셀 형성성과 거품 유지력, 기포력, 폼 부피라는 점에서 우수하며, 프레믹스액의 균질성이나 안정성이 우수하고, 또한 폼 형성용 에멀전 조성물 중에서의 각종 성분과의 상용성도 우수한 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체 조성물을 제공할 수 있다. 또한, 당해 조성물로 이루어진 폴리우레탄 폼용 정포제를 제공할 수 있다.

[0044] 아울러, 본 발명에 관한 조성물은 상기 성분 (A'), 성분 (B') 및 특정량의 성분 (N)의 사용에 의해, 저점도 혹은 분자량이 그다지 크지 않은 당해 (AB)_n형 폴리에테르 변성 실리콘 정포제이더라도, 특이적으로 증강된 계면 활성 및 거품 유지 능력을 구비하기 때문에, 제조 시에 C=C/SiH 몰비를 1.0에 가까운 조건으로 설정하지 않아도 실용상 충분한 성능을 확보할 수 있어, 생산 관리가 용이해진다는 이점을 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0045] 도 1은 나트륨 이온(Na)의 BDPG에 대한 첨가량[ppm]과, 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체 조성물의 점도 변화율의 관계, 및 그의 목표 수준을 나타낸 도면이다.

도 2는 조성물 중의 나트륨 이온(Na)의 함유량[ppm]과, 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체 조성물의 거품 유

지력[cm]의 관계, 및 그의 목표 수준을 나타낸 도면이다.

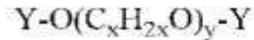
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0046] 이하, 본 발명의 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체를 포함하는 조성물의 개량된 하이드로실릴화 반응 프로세스에 의한 제조방법에 대하여 상세히 설명한다. 우선, 상기 조성물의 제조에 사용하는 각 원료에 대해 제조 프로세스와의 관계도 포함하여 설명한다.

[0047] [원료 성분 (a1)]

[0048] 성분 (a1)은 하기 일반식 (1):

[0049] [화 1]



[0050]

[0051] (식 중, x는 2 내지 4의 수이고, y는 (C_xH_{2x}O)_y로 표시되는 폴리에테르 부분의 분자량이 400~5000의 범위가 되는 수를 나타내고, Y는 말단에 반응성 C=C기를 갖는 탄소수 2~8의 1가의 탄화수소기를 나타내고, 폴리에테르 부분은 적어도 1의 옥시프로필렌기를 함유한다)

[0052] 로 표시되는 양말단 알케닐기 함유 폴리에테르이며, 후술하는 성분 (a2)와 하이드로실릴화 반응함으로써 상기 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체 (A')를 부여한다.

[0053] 여기서, 기 Y는 비닐기, 알릴기, 메탈릴기, 이소프레닐기, 헥세닐기, 옥테닐기 등으로부터 선택 가능하지만, 특히 바람직하게는 알릴기 및/또는 메탈릴기이다. y는 바람직하게는 (C_xH_{2x}O)_y로 표시되는 폴리에테르 부분의 분자량이 1500~5000의 범위가 되는 수이고, 당해 폴리에테르 부분 전체를 구성하는 옥시에틸렌(C₂H₄O) 단위의 질량비는 평균적으로 30~80%의 범위 내에 있는 것이 바람직하다.

[0054] 성분 (a1)은 일반적으로는, 말단에 수산기를 갖는 폴리에테르와 강알칼리의 알코올레이트를 할로겐화 알케닐과 친핵 치환 반응시킨 후, 저비점물이나 부생한 염 등을 제거함으로써 제조된다. 이 반응에서는, 수산기의 봉쇄율이 완전하지 않은 경우가 많아, 기 Y 중에 불순물로서의 수산기가 약간량 포함되는 것이 통상이다. 봉쇄율은 바람직하게는 90몰% 이상이며, 보다 바람직하게는 95몰% 이상이고, 특히 바람직하게는 98몰% 이상이다.

[0055] 성분 (a1)에 포함되는 수분량은 0.5 wt.% 이하가 바람직하며, 보다 바람직하게는 0.2 wt.% 이하, 특히 바람직하게는 0.1 wt.% 이하이다. 성분 (a1)은 흡습하기 쉽기 때문에, 상황에 따라서는 하이드로실릴화 반응의 시작 전에 반응기 내에서 탈수 처리를 수행할 수도 있다.

[0056] 또한, 성분 (a1)은 산화 열화를 일으키기 쉽기 때문에, 성분 (a1)의 합성 반응 종료 후에 100~1000 ppm 정도의 산화 방지제를 첨가하여, 원료 중에 용해시켜 둘 수도 있다. 적합한 산화 방지제의 일 예는 비타민 E이다.

[0057] [성분 (N+S)]

[0058] 성분 (N+S)는 본 발명의 제조방법의 특징적인 구성 중 하나로, 특히 후술하는 원료 성분 (B') 및 그 외 원료에서 유래하는 미량의 산분을 중화하는 기능이 있는 완충제 시스템이며, 이에 따라 상기 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체 (A')를 제조할 때의 부반응을 억제하고, 소망의 설계 및 품질의 공중합체 (A') 혹은 (A')와 (B')를 주성분으로 하는 조성물/정포제를 안정적이면서도 효율적으로 얻는 것을 가능하게 할 수 있다. 한편, 당해 완충제 시스템은 성분 (a1), 후술하는 성분 (a2) 및 성분 (B')의 합계 100중량부에 대하여 성분 (B')의 사용량이 40~80중량부의 범위 내로 한 다음, 후술하는 성분 (N)의 양이 (B')의 실제 사용량에 대하여, 나트륨 이온 환산으로 3.8~43 wt.ppm의 범위 내로 할 필요가 있다. 상기 조건을 만족하지 않는 경우나 다른 완충제를 사용해도, 본 발명의 목적을 충분히 달성할 수 없는 경우가 있다.

[0059] 또한, 본 발명에 관한 제조방법에서는, 상기 조성물 중의 나트륨 함유량이 조성물 전체에 대하여 0.6~6.7 wt.ppm의 범위 내에 있는 것을 특징으로 하는 상기 제조방법인 것이 특히 바람직하다. 당해 범위 내에 있는 경우, 제조상의 이점에 더하여, 후술하는 거품 증강 효과를 실현할 수 있기 때문이다.

[0060] 보다 구체적으로는, 성분 (N+S)는 (N) 탄소수 2~18의 1가 카복실산 나트륨, 및 (S1) 물 및 (S2) 탄소 원자수 1~4의 1가 포화 알코올로부터 선택되는 1종류 이상의 용매를 포함하는 나트륨염 용액이다.

- [0061] 성분 (N)은 완충제 성분인 탄소수 2~18의 1가 카복실산 나트륨염이며, 탄소수 2~8의 1가 카복실산 나트륨염으로부터 선택되는 1종류 이상이 바람직하고, 탄소수 2~4의 1가 카복실산 나트륨염으로부터 선택되는 1종류 이상이 특히 바람직하다. 이러한 예로서는, 아세트산 나트륨, 프로피온산 나트륨, 부티르산 나트륨 등을 들 수 있으며, 아세트산 나트륨이 가장 바람직하다.
- [0062] 성분 (S)는 성분 (N)의 용매이며, (S1) 물 및 (S2) 탄소 원자수 1~4의 1가 포화 알코올로부터 선택되는 1종류 이상의 액체 화합물이다. 성분 (S)의 사용에 의해, 대음이온을 포함하는 나트륨염을 계 중에 균일하면서도 용이하게 첨가 및 분산할 수 있다. 아울러, 성분 (S)는 성분 (N)의 용해성과 다른 성분과의 상용성, 안전성이 우수한 것이 바람직하며, 상기 성분 (S1) 및 (S2)로부터 선택되는 2종류 이상의 혼합물일 수도 있다.
- [0063] (S1)은 물이며, 이온 교환수, 순수, 초순수, 정제수, 증류수, 수도물 등, 불순물이 적은 물을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0064] (S2)의 구체적인 예로서는, 메탄올, 에탄올, n-프로필 알코올, 이소프로필 알코올, n-부탄올, 이소부틸 알코올 등을 들 수 있다. 염의 용해력의 관점에서는 메탄올 또는 에탄올이 바람직하고, 안전성의 관점에서는 에탄올 또는 이소프로필 알코올이 바람직하다.
- [0065] 원료 성분 (N+S)인 나트륨염 용액 중의 (N) 카복실산 나트륨염의 농도는 사용하는 염의 사용하는 용매에 대한 용해도에 따라 변하지만, 실용상으로는 0.5~20 wt.%, 바람직하게는 1~10 wt.%의 범위 내에 있는 것이 좋다. (S1) 물은 탄소수 2~18의 1가 카복실산 나트륨염의 양용매인 경우가 많으며, 염의 종류에 따라서는 30 wt.% 혹은 그 이상의 농도로 용해할 수 있는 경우도 있다. 이러한 고농도 용액을 그대로 사용해도 상관없지만, 용액으로서의 첨가 부수가 작은 값이 되기 때문에, 계량 오차의 임팩트가 큰 점에 유의할 필요가 있다. 또한, 원료계에 손실없이 정량적으로 투입할 수 있었는지 여부: 투입 라인의 도중에 체류 등 하지 않도록, 주의나 대책도 필요하다. 또한, 원료 성분 (N+S)의 조제에는 가장 먼저 고농도 수용액을 제작해 두고, 이어서 (S2) 탄소수 1~4의 포화 1가 알코올을 적량 가해 희석하는 방법을 취할 수도 있다.
- [0066] 성분 (S)를 포함하는 나트륨염 용액은 성분 (a1)을 적어도 포함하는 원료계에 혼합된다. 이로써, 성분 (N)을 고체 입자 그대로 원료계에 혼합하는 경우에 비해, 균일하면서도 미세한 분산 상태가 달성되며, 또한 원료계(특히, 후술하는 원료 성분 (B'))에서 유래하는 산 불순물을 효과적으로 중화할 수 있다. 또한, 하이드로실릴화 반응 종료 후의 제품계의 외관(투명성)이라는 점에서도 유리하며, 그 후에 여과 정제 공정을 수행하는 경우, 그 부담도 가벼워진다는 이점이 있다.
- [0067] 본 발명에 있어서, 성분 (S)는 성분 (N)을 계 중에 첨가한 후의 공정에서 부반응 방지 목적으로, 하이드로실릴화 반응의 시작 전에, 스트립핑 등의 가열 및/또는 감압을 수반하는 공지의 수단에 의해 계 중으로부터 제거된다. 성분 (S)를 제거 후의 혼합물은 상기 원료 성분 (N)과 성분 (a1)을 적어도 포함하며, 성분 (N)이 혼합물 중에 균일하면서도 미세하게 분산된 형태를 취한다.
- [0068] [원료 성분 (a2)]
- [0069] 성분 (a2)는 일반식 (2)로 표시되는 양말단 SiH기 함유 오가노폴리실록산
- [0070] 일반식 (2):
- [0071] [화 2]
- $$\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{H}-\text{Si}-\text{O} \\ | \\ \text{R} \end{array} - \left[\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{Si}-\text{O} \\ | \\ \text{R} \end{array} \right]_a - \begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{Si}-\text{H} \\ | \\ \text{R} \end{array}$$
- [0072]
- [0073] (식 중, R은 각각 독립적으로 지방족 불포화 결합을 갖지 않는 탄소수 1~9의 1가의 탄화수소기를 나타내고, a는 1~200의 수를 나타낸다)이며, 상기 성분 (a1)과의 하이드로실릴화 반응에 의해 상기 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체 (A')를 부여한다.
- [0074] 여기서, 특히 바람직한 R은 메틸기이다. 또한, 제조되는 정포제의 유용성 및 핸들링성의 견지에서는, 상기 일반식 (5)에서, a가 10~45의 범위의 수인 것이 바람직하다.
- [0075] 성분 (a2)는 통상은 양말단 SiH기 함유 오가노디실록산과 저분자 환상 디오가노실록산을 소량의 물비로 투입하

고, 산 촉매의 존재하에 중합을 수행시키고, 평형 상태에 도달한 후에 촉매를 중화하고, 중화 염 등을 제거함으로써 제조된다. 평형 반응의 성질상, 생성계에는 목적물인 양말단 SiH기 함유 오가노폴리실록산 외, 10~15 wt.% 상당의 저분자 환상 디오가노실록산이 잔존하고 있는 것이 일반적이다.

[0076] 여기서, 본 발명에 관한 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체 조성물을 낮은 VOC/에미션형 폴리우레탄 폼용 정포제로서 사용하는 경우, 조성물 중에 규소 원자수가 20 이하인 저분자 실록산을 실질적으로 포함하지 않는 것이 바람직하다.

[0077] 한편, 본 조성물의 제조방법에 있어서, 당해 공중합체의 합성 후(즉, 하이드로실릴화 반응 후)에 스트립핑 공정을 실질적으로 갖지 않으면 크게 생산 효율이 개선된다. 특히, 상기 공중합체를 합성한 후의 스트립핑 공정은 감압에 수반하는 격렬한 발포 현상을 일으키기 쉽기 때문에 피하는 것이 바람직하다. 따라서, 성분 (a2)로부터 사전에 저분자 실록산, 특히 저분자 환상 실록산을 제거해 두는 것이 바람직하다. 성분 (a2)로부터 저분자 실록산을 제거하기 위해서는 수많은 방법이 있다. 예를 들어, SiH기 함유 오가노폴리실록산의 평형 혼합물 중에 아르곤 가스나 질소 가스 등의 불활성 가스를 소량씩 불어 넣으면서 고온, 고진공하에서 처리하는 방법, SiH기 함유 오가노폴리실록산의 평형 혼합물을 박막화하고, 예를 들어 0.5 mm 이하의 감압하에서 50~130°C의 가열 조건하에서 스트립핑하는 방법, SiH기 함유 오가노폴리실록산의 평형 혼합물에, 저분자 실록산을 용해하고 고분자 실록산을 용해하지 않는 유기 용제, 예를 들어 메탄올, 에탄올, 아세톤 등의 유기 용제를 가해 저분자 실록산을 추출 제거하는 방법이 있다.

[0078] 구체적으로는, 성분 (a2)는 규소 원자수가 6 이하인 저분자 환상 실록산의 함유량의 합계가 3000 ppm(중량) 이하인 것이 바람직하며, 300 ppm(중량) 이하가 특히 바람직하다. 이러한 저분자 환상 실록산으로서는, 예를 들어 식 $[(CH_3)_2SiO]_n$ (식 중, n은 3~10의 정수이다.)으로 표시되는 환상 디메틸실록산이 대표적인 것이다. 아울러, 성분 (a2) 중의 저분자 실록산의 함유량은, 예를 들어 성분 (a2)에 유기 용매를 가해 희석하고, 그의 희석액을 가스 크로마토그래피 분석 장치에 도입하여 분석함으로써 측정할 수 있다.

[0079] [성분 (B')]

[0080] 성분 (B')는 말단 수소가 탄소수 1~8의 탄화수소기에 의해 치환되며, 또한 다른 말단에 2급의 알코올성 수산기를 갖는, 탄소수 2~4의 옥시알킬렌 단위의 반복수가 1~3의 범위의 수이고, 산소 이외의 헤테로 원자를 함유하지 않는 것을 특징으로 하는 1종 또는 2종류 이상의 글리콜 에테르 화합물이다. 본 발명에 관한 제조방법에 있어서, 성분 (B')는 성분 (A')의 합성 반응에서의 용매로서 조성물 중에 도입되어, 당해 조성물 즉 정포제의 헨들링성이나 폴리우레탄 폼 처방 중에서 병용되는 다른 성분과의 상용성 등을 개선하는 기능을 갖는다.

[0081] 성분 (B')는 증류 또는 증류에 의한 정제가 가능한 비점을 갖는 모노올 유기 화합물인 것이 바람직하며, 이와 같은 화합물의 예로서는, 프로필렌 글리콜 모노부틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 모노부틸 에테르, 트리프로필렌 글리콜 모노부틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 트리프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노프로필 에테르, 디프로필렌 글리콜 모노프로필 에테르, 트리프로필렌 글리콜 모노프로필 에테르, 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르, 트리프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르로부터 선택되는 1종 또는 2종류 이상의 글리콜 에테르를 들 수 있다. 특히 바람직한 것은 디프로필렌 글리콜 모노부틸 에테르, 트리프로필렌 글리콜 모노부틸 에테르로부터 선택되는 1종 또는 2종류 이상의 글리콜 에테르이다.

[0082] 본 발명에 관한 제조방법에 있어서, 단일의 상기 글리콜 에테르를 사용하는 경우, 그의 순도는 적어도 90 wt.% 이상인 것이 바람직하다. 바람직하게는, 순도는 95 wt.% 이상이며, 98.5 wt.% 이상인 것이 특히 바람직하다. 원료 iv)로서 복수 종류의 상기 글리콜 에테르를 병용하는 경우에도, 각각의 글리콜 에테르의 순도는 전술한 바와 같이 고순도인 것이 바람직하다.

[0083] 또한, 상기와 같이, 성분 (B')는 제조업자에 의해 혹은 보관 상황 등의 영향에 의해 미량의 산성 물질을 함유하고 있는 경우가 있다. 성분 (B') 중의 산성 물질의 함유량은 0.02 wt.% 이하인 것이 바람직하며, 0.01 wt.% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 0.001 wt.% 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0084] 성분 (B')에 포함되는 수분량은 0.5 wt.% 이하가 바람직하며, 보다 바람직하게는 0.2 wt.% 이하, 특히 바람직하게는 0.1 wt.% 이하이다. 성분 (B')는 흡습하기 쉽기 때문에, 상황에 따라서는, 하이드로실릴화 반응의 시작 전에 반응기 내에서 탈수 처리를 수행할 수도 있다.

[0085] 본 발명에 관한 제조법에 의해 얻어지는 조성물에 있어서, 성분 (A'):성분 (B')의 질량비는 20:80~60:40이 되는 범위이다. 따라서, 원료가 되는 성분 (a1), 성분 (a2) 및 성분 (B')의 합계 100중량부에 대하여 성분 (B')의

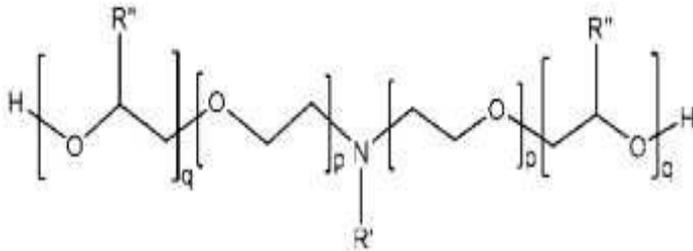
사용량이 40~80중량부의 범위 내가 되는 범위로 사용하는 것이 당해 조성물의 성능, 품질, 사용 시의 편리성, 취급 작업성(핸들링) 등의 점에서 중요하다.

- [0086] [원료 성분: 하이드로실릴화 반응 촉매]
- [0087] 본 발명에 관한 제조방법에 있어서, 앞서 설명한 성분 (a1) 및 성분 (a2)는 유효량의 하이드로실릴화 반응 촉매의 존재하, 하이드로실릴화 반응에 의해 성분 (A')를 형성한다. 여기서, 하이드로실릴화 반응 촉매는 하이드로실릴화 반응을 촉진할 수 있는 한 특정한 것으로 한정되지 않으며, 공지된 하이드로실릴화 반응 촉매 중으로부터 적절히 선택하여 본 발명에 사용할 수 있다. 하이드로실릴화 반응 촉매의 구체적인 예로서, 실리카 미분말 또는 탄소 분말 담체 위에 흡착시킨 미립자상 백금, 염화백금산, 알코올 변성 염화백금산, 염화백금산의 올레핀 착체, 염화백금산과 비닐실록산의 배위 화합물, 백금족 등의 백금을 포함하는 하이드로실릴화 반응 촉매를 들 수 있다.
- [0088] 본 발명에 관한 제조방법에 있어서, 특히 적합한 하이드로실릴화 반응 촉매는 중성의 백금 착체 촉매이며, 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 백금 착체가 특히 바람직하다. 한편, 염화백금산이나 알코올 변성 염화백금산 등의 산성의 하이드로실릴화 반응 촉매를 사용하는 경우, 완충제 시스템을 구성하는 (N) 특정의 1가 카복실산 나트륨염 또는 그 외 완충제의 사용 또는 증량이 필요하게 되는 경우가 있다.
- [0089] 하이드로실릴화 반응 촉매의 사용량은 유효량이며 특별히 제한되는 것은 아니지만, 성분 (a1) 및 성분 (a2)의 전체 질량을 100 질량%로 하는 경우, 하이드로실릴화 반응 촉매 중의 금속 원자(특히 백금족 금속 원자)가 질량 단위로 0.1~200 ppm이 되는 양이며, 1~50 ppm의 범위가 되는 양이 바람직하다. 이는, 하이드로실릴화 반응 촉매의 함유량이 상기 하한 미만이면, 하이드로실릴화 반응에 의한 공중합 반응의 진행이 불충분해지는 경우가 있으며, 상기 상한을 초과하면, 비경제적인 동시에, 얻어지는 조성물의 착색 등, 투명성에 악영향을 미치는 경우가 있기 때문이다.
- [0090] [원료 성분: 산화 방지제]
- [0091] 본 발명에 관한 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체 조성물은 공기 중의 산소에 의해 서서히 산화되어 변질되는 경우가 있다. 이를 방지하기 위해, 페놀계, 하이드로퀴논계, 벤조퀴논계, 방향족 아민계 또는 비타민류 등의 산화 방지제를 첨가하여, 산화 안정성을 향상시킬 수 있다. 이러한 산화 방지제로서는, 예를 들어 BHT(2,6-디-t-부틸-p-크레졸), 비타민 E 등을 사용할 수 있다.
- [0092] 산화 방지제는 성분 (A'), 성분 (B'), 및 임의로 성분 (C)의 합 100질량부에 대해 1~1000 wt.ppm의 범위로 함유시키는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 50~500 ppm이 되는 범위이다.
- [0093] 본 발명의 제조방법에 있어서, 산화 방지제를 제조 원료계에 첨가하는 타이밍은 임의이며, 하이드로실릴화 반응 전후를 포함하는 임의의 시점에 원료 또는 합성 후의 조성물에 첨가할 수 있으나, 특히 상기 양적 범위가 되도록 상기 성분 (a1)과 함께 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0094] [원료 성분: 그 외 완충제]
- [0095] 본 발명의 제조방법에 있어서, 완충제 시스템은 상기 성분 (N+S)인 카복실산 나트륨염 용액이지만, 임의 선택에 따라, 추가로
- [0096] (K) 탄소, 수소, 산소만으로 이루어지고, 탄소 원자수는 1~8의 범위 내에 있으며, 벤젠환 구조를 포함하지 않는 1가의 대음이온을 갖는 칼륨염,
- [0097] 및 그 외 알칼리 금속염 또는 알칼리 토류 금속염으로부터 선택되는 완충제를 첨가할 수도 있다.
- [0098] 일 예로서, 그 외 완충제가 되는 칼륨염으로서, 탄산 칼륨, 안식향산 칼륨, 젯산 칼륨, 라우르산 칼륨, 올레산 칼륨, 탄산수소칼륨, 아세트산 칼륨, 프로피온산 칼륨, 부티르산 칼륨, 이소부티르산 칼륨, 2-에틸 헥산산 칼륨 등을 들 수 있으나, 이들로 한정되지 않는다.
- [0099] 완충제의 첨가에 있어서는, 성분 (N)과 함께 혹은 성분 (N)과 별도로, 당해 완충제를 상기 성분 (S)인 물 및/또는 탄소 원자수 1~4의 1가 포화 알코올에 용해 내지 분산시킨 완충제 용액의 형태로 본 조성물 중에 배합하는 것이 바람직하다. 아울러, 발명의 기술적 효과를 해치지 않는 범위이면, 완충제를 고체 그대로 이용할 수도 있다.
- [0100] [원료 성분: 그 외 중화제]

[0101] 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 성분 (N+S)인 나트륨염 용액과 함께, 중화제로서,

[0102] (M) 하기 일반식:

[0103] [화 3]



[0104]

[0105] (식 중, R'는 탄소수 1~18의 1가의 탄화수소기를 나타내고, R''는 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, p는 0~20의 수를 나타내고, q는 1~20의 수를 나타내고, (폴리)옥시에틸렌부 및 다른 한쪽의 (폴리)옥시알킬렌부의 결합 양식은 랜덤형일 수도 블록형일 수도 있다)

[0106] 으로 표시되는 (폴리)옥시알킬렌 3급 아민 화합물을 적량 첨가할 수도 있다.

[0107] 이러한 (폴리)옥시알킬렌 3급 아민 화합물은 구체적으로는, R'N[(CH₂CH₂O)₄(CH₂CH(CH₃)O)₄H]₂(R'=코코 알킬기)의 평균 분자식으로 표시되는 3급 아민 화합물 등을 들 수 있다.

[0108] 이들 완충제(그의 용해 내지 분산 용매를 포함한다) 또는 중화제는 본 발명에 관한 제조방법에서의 기술적 효과를 해치지 않는 범위에서, 제조 원료계에 첨가할 수 있다. 상기 성분 (N+S)인 나트륨염 용액에 더하여, 상기 완충제나 중화제를 사용하여 그의 존재하에 하이드로실릴화 반응을 수행함으로써, 제조 원료계의 산성 물질 등의 중화에 의해 성분 (B') 등의 품질에서 유래하는 영향을 더욱 저감할 수 있는 경우가 있는 외에, 첨가제의 종류에 따라서는, 최종적으로 얻어지는 조성물의 거품 증강 효과 등을 실현할 수 있는 경우가 있다.

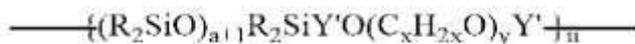
[0109] [성분 (A')]

[0110] 본 발명에 관한 제조방법은 상기 성분 (a1) 및 성분 (a2)의 개량된 하이드로실릴화 반응 프로세스이며, 특정 구조의 폴리테트라플루오로에틸렌-폴리실록산 블록 공중합체 (A')를 포함하는 조성물을 부여한다. 본 제조방법에 의해 합성되는 성분 (A')는 계면 활성제 등의 주제(主劑)이며, 특히 폴리우레탄 폼용 정포제로서 사용할 수 있다.

[0111] 성분 (A')는 본 조성물의 주된 성분 중 하나이며,

[0112] 일반식 (3):

[0113] [화 4]



[0114]

[0115] 으로 표시되는 구성 단위를 분자 내에 갖는 폴리테트라플루오로에틸렌-폴리실록산 블록 공중합체이다.

[0116] 상기 구조를 만족하는 한, 성분 (A')의 말단기는 특별히 제한되는 것은 아니지만, 후술하는 하이드로실릴화 반응에 의해 합성되는 경우, 그 분자쇄 말단의 구조는

[0117] Z¹: 폴리테트라플루오로에틸렌 부분에 결합한 알케닐기, 수산기, 알콕시기 또는 아세톡시기; 및

[0118] Z²: 규소 원자에 결합하고, 헤테로 원자를 갖지 않는 1가의 탄화수소기, 수산기, 알콕시기, C1~C8 하이드로카본 옥시알킬렌 옥시기 또는 수소

[0119] 로부터 선택되는 1종류 이상의 관능기인 것이 바람직하다.

[0120] 식 중, R은 각각 독립적으로 지방족 불포화 결합을 갖지 않는 탄소수 1~9의 1가의 탄화수소기를 나타내며, 탄소수 1~9의 알킬기가 예시된다. 공업적으로는, 메틸기가 특히 바람직하다. Y'는 탄소-규소 결합에 의해 이웃하

는 규소 원자에 동시에 산소 원자에 의해 폴리옥시알킬렌 블록에 결합해 있는 탄소수 2~8의 2가의 탄화수소기이며, 탄소수 3~4의 2가의 탄화수소기인 것이 바람직하고, 이소부틸렌기인 것이 특히 바람직하다.

- [0121] a는 1~200의 수이고, x는 2 내지 4의 수이고, y는 (C_xH_{2x}O)_y로 표시되는 폴리에테르 부분의 분자량이 400~5000의 범위가 되는 수를 나타내고, 폴리에테르 부분은 적어도 1의 옥시프로필렌기를 함유하고, n은 적어도 2의 수이다.
- [0122] 정포제로서의 유용성 및 공중합체의 안정성의 견지에서, 성분 (A')인 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체의 편말단 또는 양말단은 폴리에테르 부분을 포함하는 관능기로 봉쇄되어 있는 것이 바람직하며, 그 경우, 말단기는 상기 Z¹로 표시되고, 폴리에테르 부분에 결합한 알케닐기, 수산기, 알콕시기 또는 아세톡시기인 것이 바람직하며, 특히 메탈릴기인 것이 바람직하다. 아울러, 성분 (A')의 원료에 양말단 SiH기 함유 오가노폴리실록산을 사용한 경우, 말단 SiH의 일부는 후술하는 성분 (B')의 수산기와 반응하는 경우가 있어, 그의 말단기의 일부가 (B')에서 유래하는 글리콜 에테르의 잔기로 되어 있을 수도 있다.
- [0123] 한편, 성분 (A')의 말단기는 헤테로 원자를 갖는 반응성 관능기를 포함하지 않는 것이 바람직하며, 특히 에폭시기인 개환 반응성의 반응성 관능기나 아민기 등을 포함하지 않는 것이 바람직하다.
- [0124] 성분 (A')는 그의 원료인 양말단 SiH기 함유 오가노폴리실록산과 양말단 알케닐기 함유 폴리에테르의 몰비(반응비)를 조절함으로써, 공중합체의 평균 분자량의 설계가 가능하다. 또한, 폴리에테르부의 EO%나 사이즈, 공중합체 말단부로의 수산기 혹은 소수기의 도입에 의해서도, 계면 활성능이나 우레탄 폼 시스템에의 친화성 등의 컨트롤을 하기 쉽다. 따라서, 당해 공중합체 조성물은 다양한 타입의 폴리우레탄 폼 처방으로, 기포 컨트롤 혹은 기포 안정용 계면 활성제로서 우수한 효과를 발휘할 수 있는 것이다.
- [0125] [특히 적합한 성분 (A'') 및 특이적인 거품 증강 효과 등의 발현]
- [0126] 정포제로서의 유용성 및 핸들링성의 견지에서, 상기 일반식 (3)에서 a는 10~45의 범위의 수이고, y는 폴리에테르(폴리옥시알킬렌) 부분의 분자량이 1500~5000의 범위가 되는 수이며, 또한 당해 폴리에테르 부분 전체를 구성하는 옥시에틸렌(C₂H₄O) 단위의 질량비가 평균적으로 30~80%의 범위 내에 있는 것이 특히 바람직하다. 본 발명에 있어서, 일반식 (3)에서 상기 조건을 만족하는 구조를 갖는 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체를 특히 바람직한 형태로서 성분 (A'')라고 부른다.
- [0127] 상기 범위에서는, 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체의 친수성의 균형이 좋고, 특정량의 옥시프로필렌 단위 혹은 옥시부틸렌 단위가 필연적으로 포함되게 되기 때문에, 폴리우레탄 폼 형성 조성물의 주성분인 폴리올이나 이소시아네이트와 정포제의 상용성이 개선되고, 프레믹스액의 안정성 향상에 의한 편리성 확대나 바람직한 정포 효과 등을 얻는데 있어서 유리해진다. 계면 활성제 또는 정포제로서의 기능 및 합성 시 또는 합성 후의 핸들링성도 개선된다.
- [0128] 또한, 적합한 구조를 갖는 성분 (A'')인 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체, 상기 성분 (B') 및 성분 (N)을 포함하는 조성물에 있어서, 각 성분이 한정된 양적 관계를 만족하는 경우, 거품 증강성 등의 추가적인 이점을 얻을 수 있는 경우가 있다.
- [0129] 구체적으로는, 성분 (A'')와 성분 (B')를 질량비로 성분 (A'') : 성분 (B') = 20~60 : 80~40(여기서, 성분 (A'')와 성분 (B')의 총량을 100으로 한다)의 범위로 함유하고, 또한, 성분 (N)인 탄소수 2~18의 1가 카복실산의 나트륨염을 성분 (A'')와 성분 (B')의 총량에 대하여 나트륨 환산으로 0.6~6.7 wt.ppm의 범위로 함유하는 조성물은 특히 이적으로 증강된 계면 활성 능력·거품 유지 능력을 가져, 계면 활성제, 폴리우레탄 폼용 정포제 또는 폴리우레탄 폼용 프레믹스액의 성분으로서 극히 유용하다.
- [0130] [본 발명의 제조방법: 공정 1~4]
- [0131] 본 발명의 제조방법은 이하의 공정 1~3을 필수로 하고, 추가로 임의의 여과 공정(공정 4)을 가질 수도 있다. 특히, 공업적 생산성과 얻어지는 조성물의 품질 확보의 견지에서, 본 발명의 제조방법에 있어서, 이들 공정 1~공정 3을 하나의 반응 용기 내에서 수행하는 것이 특히 바람직하다.
- [0132] [공정 1: 원료 성분의 혼합 공정]
- [0133] 공정 1은 적어도 상기 원료 성분 (a1)인 양말단 알케닐기 함유 폴리에테르, 상기 성분 (N+S)인 나트륨염 용액을 포함하는 원료 성분을 혼합하는 공정이다. 성분 (S)를 이용함으로써, 성분 (N)의 나트륨염은 원료 성분 (a1)

중에 균일하면서도 미세하게 분산되어, 본 발명에 관한 원료계(특히, 후술하는 원료 성분 (B'))에서 유래하는 산 불순물을 효과적으로 중화할 수 있다. 또한, 하이드로실릴화 반응 종료 후의 제품계의 외관(투명성)이라는 점에서도 유리하며, 그 후에 여과 정제 공정을 수행하는 경우, 그 부담도 가벼워진다는 이점이 있다. 공정 1에서의 혼합 수단은 균일 혼합을 실현할 수 있는 한 특별히 한정되지 않으며, 믹서, 교반 날개 등을 이용하는 기계적 혼합·교반 수단이 간편하다.

[0134] 여기서, 공정 1은 상기 성분 (a1), 상기 성분 (N+S), 및 임의 선택에 따라 그 외 원료 성분으로부터 선택되는 1종류 이상을 혼합하는 공정일 수도 있다. 예를 들어, 성분 (a1)과 상기 산화 방지제를 사전 혼합하고, 상기 성분 (N+S)와 함께 혼합할 수도 있고, 성분 (a1), 성분 (a2), 성분 (B'), 성분 (N+S), 산화 방지제 등의 첨가제를 미리 혼합할 수도 있으며, 본 발명의 제조방법에서는 특별히 제한되지 않는다. 단, 성분 (a2)와 하이드로실릴화 반응 촉매를 공정 1에서 공존시키지 않는 것이 바람직하다. 공정 1 및 공정 2에서, 예기치 않은 형태의 하이드로실릴화 반응이나 부반응이 일어나기 쉬워지기 때문이다. 따라서, 공정 1에서, 성분 (a2)와 하이드로실릴화 반응 촉매의 원료계에의 투입은 선택적인 것이 바람직하며, 특히 하이드로실릴화 반응 촉매는 공정 1에서 원료계에 가지지 않는 것이 바람직하다. 아울러, 하이드로실릴화 반응 촉매가 성분 (a1)과의 상용성이 우수하며, 또한 성분 (N+S)와의 접촉에 의해 실활을 일으키지 않는 경우에는, 당해 촉매를 성분 (a1) 중에 용해시켜 사용하는 것도 가능하지만, 그렇지 않은 경우에는, 촉매의 응집에 의한 스크 발생이나 반응 효율의 저하가 일어나기 때문에, 주의가 필요하다.

[0135] 아울러, 공정 1에서 혼합한 원료 성분에 따라, 그 후의 다른 원료 성분을 바꿀 필요가 있는 점에는 주의해야 한다. 예를 들어, 공정 1에서 성분 (a1), 성분 (N+S) 및 산화 방지제만을 혼합하고, 공정 2에서 후술하는 용매 (S)의 제거를 수행하는 경우, 성분 (S)를 제거 후의 혼합물은 성분 (a1), 성분 (N) 및 산화 방지제로 이루어진 혼합물이므로, 당해 혼합물에 그 외 원료 성분 (a2), 성분 (B') 및 하이드로실릴화 반응 촉매를 더 첨가하고, 공정 3의 하이드로실릴화 반응을 수행하게 된다. 한편, 공정 1이 하이드로실릴화 반응 촉매 이외의 이외의 모든 원료 성분을 포함하는 혼합의 형태이면, 성분 (S)를 제거 후의 혼합물에 미첨가 하이드로실릴화 반응 촉매만을 첨가하면 충분하며, 공정 3에서의 하이드로실릴화 반응을 수행할 수 있다.

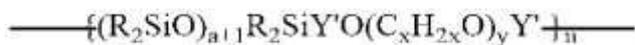
[0136] [공정 2: 용매 (S)의 제거 공정]

[0137] 공정 2는 공정 1의 후공정이며, 부반응 방지 목적으로, 용매인 성분 (S)를 스트립핑 등의 가열 및/또는 감압을 수반하는 공지의 수단에 의해 계 외로 제거하는 공정이다. 공정 2에 의해 성분 (S)를 원료 중으로부터 제거하지 않으면, 저가이고 순도가 낮은 원료 성분 (B')를 이용한 경우의 하이드로실릴화 반응 프로세스에서의 부반응 방지라는 기술적 과제를 해결할 수 없는 경우가 있다. 아울러, 성분 (S)를 제거 후의 혼합물은 상기 원료 성분 (N)과 성분 (a1)을 적어도 포함하며, 성분 (N)이 혼합물 중에 균일하면서도 미세하게 분산된 형태를 취한다.

[0138] [공정 3: 하이드로실릴화 반응 프로세스]

[0139] 공정 3은 공정 2에서 얻은 원료 성분 (N)과 성분 (a1)을 포함하는 혼합물, 상기 성분 (a2), 상기 성분 (B')를 포함하는 용액 및 하이드로실릴화 반응 촉매의 존재하에 하이드로실릴화 반응시키는 공정(단, 성분 (a1), 성분 (a2) 및 성분 (B')의 합계량을 100중량부로 했을 때, 성분 (B')의 사용량이 40~80 중량부의 범위이며, 또한 성분 (B')의 사용량에 대해 성분 (N) 중의 나트륨 양이온(Na⁺)의 함유량이 3.8~43 wt.ppm의 범위가 되는 양이다)을 갖는 것에 의해 특징지어진다. 여기서, 성분 (N)의 사용량은 성분 (a1), 성분 (a2) 및 성분 (B')의 합계량에 대해 나트륨 양이온(Na⁺)의 함유량이 0.6~6.7 wt.ppm의 범위 내가 되는 양이 특히 바람직하다. 당해 하이드로실릴화 반응 프로세스에 의해, (A') 상기 일반식 (3):

[0140] [화 5]



[0141] 으로 표시되는 구성 단위를 분자 내에 갖는 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체가 합성된다. 본 발명에 있어서, 특히 적합하게는 일반식 (3)에서, 상기 조건을 만족하는 구조를 갖는 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체 (A')를 얻는 것이 특히 바람직하다.

[0143] 본 발명에 관한 하이드로실릴화 반응 프로세스에 있어서, 성분 (a1) 중의 말단 알케닐기(R-Vi)의 물질량이 성분 (a2)의 규소 원자 결합 수소 원자(Si-H)에 대해 등량 혹은 초과량이 되는 양인 것이 바람직하며, 보다 구체적으로

로는 [R-Vi]/[Si-H]로 표시되는 물질량비(몰비)가 1.0~1.5인 것이 바람직하고, 1.1~1.2가 되는 범위에 있는 것이 특히 바람직하다.

- [0144] 특허문헌 6(국제 공개공보 제2016/166979호)에 기재된 바와 같이, 일반적으로 정포제인 폴리에테르 부분을 함유하는 실리콘류와 발포 수지의 종류의 적합성에는 상관이 있으며, 저분자량체가 적합한 폼부터 고분자량체가 적합한 폼까지를 순서대로 나열하면,
- [0145] 고탄성 폼<경질 폼<연질 폼<마이크로셀룰러 폼이 된다.
- [0146] 덧붙여, 폴리에테르 부분의 구조도 폼의 사이즈 등에 크게 영향을 주기 때문에, 셀 사이즈를 작게 하여 통기성을 낮추고자 하는 경우에는 EO 함유량이 높은 폴리에테르 구조를 선택하거나, 기포의 안정화·유지를 하고자 하는 케이스에서는 분자량이 큰 폴리에테르를 선택하거나, 프로세스 레인지를 넓히거나, 폭넓은 용도·처방에 대한 적합성을 갖게 하기 위해 분자량이나 구조가 상이한 복수의 폴리에테르를 원료에 사용하는 등, 폴리에테르 부분의 분자량 분포를 넓히는 등의 방법이 존재하며, 본 발명에 관한 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체 조성물 및 그의 제조방법에도 이들 방법이 적용 가능하다. 또한, 폴리우레탄의 주원료 중 하나인 폴리올이 PPG 구조부를 갖기 때문에, 폼 처방 중에서의 상용성의 관점에서 폴리에테르 변성 실리콘 중의 폴리에테르 부분에도 또한 PO(프로필렌옥시)쇄를 함유시켜 두는 것이 바람직한 경우가 많다.
- [0147] 정포제에 대한 요구는 본 발명에 관한 (AB)_n형 폴리에테르 변성 실리콘 조성물을 배합하는 폴리우레탄 발포체의 종류에 따라 상이한 것이지만, 예를 들어 상기 일반식 (2)로 표시되는 양말단 SiH기 함유 오가노폴리실록산(a₂)의 사슬 길이나 상기 일반식 (1)로 표시되는 양말단 알케닐기 함유 폴리에테르(a₁)의 종류, 이들의 반응 비율이나 질량비 등을 적절히 조절하여, 혹은 폴리에테르부의 EO/PO나 분자량에 의해서도, 계면 활성능이나 우레탄 폼 시스템에의 친화성 등을 컨트롤할 수 있기 때문에, 소망에 따라 적합한 정포제를 자유롭게 설계할 수 있다.
- [0148] 본 발명에 관한 하이드로실릴화 반응 조건은 임의로 선택할 수 있으나, 토코페롤(비타민 E) 등의 항산화제를 소량 첨가하고, 질소 등의 불활성 가스 분위기하에서 실온~200℃, 적합하게는 50~100℃에서 가열 교반함으로써 얻을 수 있다. 아울러, 항산화제는 하이드로실릴화 반응의 종료 후에 첨가할 수도 있다. 반응 시간은 반응 스케일, 촉매의 사용량 및 반응 온도에 따라 선택 가능하며, 수분~수시간의 범위인 것이 일반적이다. 또한, 반응은 품질 개선 등을 목적으로 감압하에서 수행할 수도 있으며, 예를 들어 특허문헌 4(일본 공개특허공보 제(평)11-116670호)에서 제안된 반응 조건 등이 특별히 제한없이 적용 가능하다.
- [0149] 하이드로실릴화 반응의 종점은 적외선 분광법(IR)에 의한 Si-H 결합 흡수의 소실 혹은 이하의 알칼리 분해 가스 발생법에 의해, 수소 가스 발생이 없어진 것으로 확인할 수 있다. 아울러 반응 원료인 양말단 SiH기 함유 오가노폴리실록산 중의 규소 원자 결합 수소 원자(Si-H)를 동(同)방법에 의해 분석함으로써, 수소 가스 발생량을 측정할 수도 있다. 이하는 그의 개요이다.
- [0150] <알칼리 분해 가스 발생법: 시료를 톨루엔 또는 IPA에 용해한 용액과, 28.5질량% 가성 칼륨의 에탄올/물 혼합 용액을 실온에서 반응시켜, 발생하는 수소 가스를 포집관에 모아 그의 부피를 측정하는 방법>
- [0151] 본 조성물의 제조방법에 있어서, 하이드로실릴화 반응에 의해 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체 (A')를 합성하는 공정 후, 스트립핑 공정을 갖지 않는 것이 바람직하다. 성분 (A')의 합성 후의 제조 공정에서의 프로세스 중의 거품 발생 현상을 회피하기 위함이다. 아울러, 상기 성분 (A') 및 성분 (B')를 주성분으로 하는 조성물은 25℃에서의 점도가 100~60,000 mm²/s 의 범위에 있는 것이 사용 시의 편리성, 핸들링 등의 점에서 바람직하다.
- [0152] [공정 4: 여과 공정]
- [0153] 본 조성물의 제조방법에 있어서, 하이드로실릴화 반응 후에, 임의로, 얻어진 조성물의 여과 공정을 추가로 갖는 것이 바람직하다. 여기서, 여과에 이용하는 필터, 여과재 등의 수단은 제조 스케일, 이물의 종류 또는 정도에 따라 적절히 선택 가능하지만, 폐기물 저감, 작업자의 안전 확보, 작업 효율, 본 조성물의 정포제 용도에서의 품질이나 성능 확보의 견지에서, 제타 전위식 흡착 여과 필터, 백 필터, 카트리지 필터 등의 사용이 적합하다. 아울러, 공정 4는 후술하는 성분 (C)의 첨가 전후의 어느 타이밍에 수행할 수 있으며, 소망의 광 투과율 등에 따라 2회 이상 수행할 수도 있다.
- [0154] 상기 여과 공정은 특별히 제한되는 것은 아니지만, 하이드로실릴화 반응 후의 조성물을 광 투과율(580 nm)이 90% 이상, 보다 바람직하게는 95% 이상이 되도록 여과할 수 있다.

[0155] [성분 (C)의 첨가]

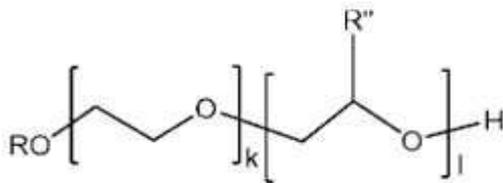
[0156] 본 조성물의 제조방법에 있어서, 상기 성분 (A') 및 성분 (B')를 주성분으로 하는 조성물에, 추가로 이하의 성분 (C)를 성분 (A')의 함유량이 1질량% 이상이 되도록 첨가하여, 혼합 균질화할 수도 있다.

[0157] 성분 (C)는 합성 후의 성분 (A'), 성분 (B') 및 성분 (N1) 등과 상용되는 동시에, 하기 (C1)~(C3) 성분으로부터 선택되는 폴리에테르 화합물이며, 조성물 전체를 혼합 균질화함으로써, 본 조성물의 정포체 또는 계면 활성제로서의 기능에 악영향을 미치지 않고 본 발명에 관한 조성물의 점도 등을 조정하여, 사용 시의 편리성, 취급 작업성(핸들링)을 개선할 수 있는 이점이 있다. 또한, 본 조성물을 포함하는 폴리우레탄 발포체 형성 조성물에서의 수산기가의 조정, 즉 폴리우레탄 발포체의 가교 밀도나 강도 등 각종 물성 컨트롤의 목적으로 성분 (C)를 사용할 수도 있는 동시에, 바람직하다. 아울러, 성분 (C)를 계 중에 첨가하는 타이밍은 임의로 선택 가능하다.

[0158] (C1) 하기 일반식 (4)로 나타내는 폴리에테르 모노올.

[0159] 일반식 (4):

[0160] [화 6]



[0161]

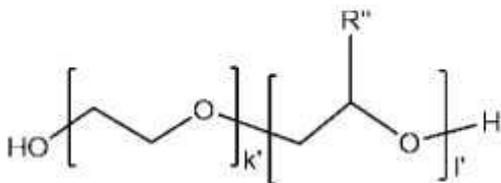
[0162] (식 중, R은 지방족 불포화 결합을 갖지 않는 탄소수 1~9의 1가의 탄화수소기를 나타내고, R''는 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, k는 0≤k≤20, l은 4≤l≤50의 조건을 만족하며, 또한 폴리에테르 부분의 옥시에틸렌부의 wt.%는 60 이하이다),

[0163] 성분 (C1)의 바람직한 구체적인 예로서는, k=0, R=n-C₄H₉, R''=CH₃인 폴리프로필렌 글리콜 n-부틸 에테르를 들 수 있으며, 이는 핸들링이 용이하고 저가로 입수하기 쉬운 이점이 있다. 특히, 4≤l≤33의 범위인 것은 상기 조성물과의 상용성이 우수하여 바람직하다. 또한, 낮은 VOC를 추구하거나 (C1) 유래의 수산기 농도를 줄이고자 하는 경우에는, 10≤l≤33의 범위인 것이 바람직하다.

[0164] (C2) 하기 일반식 (5)로 나타내는 폴리에테르 디올.

[0165] 일반식 (5):

[0166] [화 7]



[0167]

[0168] (식 중, R''는 상기와 동일한 의미를 나타내고, k'는 0≤k'≤10, l'는 4≤l'≤70의 조건을 만족하며, 또한 폴리에테르 부분의 옥시에틸렌부의 wt.%는 30 이하이다)

[0169] 성분 (C2)의 바람직한 구체적인 예로서는, k'=0, R''=CH₃인 폴리프로필렌 글리콜을 들 수 있으며, 이는 핸들링이 용이하고 저가로 입수하기 쉬운 이점이 있다. 특히, 4≤l'≤34의 범위인 것은 상기 조성물과의 상용성이 우수하여 바람직하다.

[0170] (C3) 폴리에테르 부분의 옥시에틸렌부의 wt.%가 20 이하이고, 평균 분자량이 500~4500의 범위 내에 있으며, 글리세린 및/또는 트리메틸올프로판에의 탄소수 2~4의 알킬렌 옥사이드의 부가 중합에 의해 얻어지는 폴리에테르 트리올.

[0171] 성분 (C3)의 바람직한 구체적인 예로서는, 글리세린에의 프로필렌 옥사이드 부가 중합에 의해 얻어지는 폴리에

테르 트리올을 들 수 있으며, 평균 분자량이 대략 1500~3500 정도까지인 것이 핸들링이 용이하고 상기 조성물과의 상용성에 특히 우수하기 때문에 바람직하다.

- [0172] 성분 (C)는 상기 조성물에 대해, 성분 (A')의 함유량이 1질량% 이상이 되는 범위로 함유시킬 수 있다.
- [0173] 성분 (C)를 첨가하는 타이밍은 적합하게는 하이드로실릴화 반응 후이며, 이 때, 성분 (C)를 포함하는 조성물 전체의 25℃에서의 점도가 100~35,000 mm²/s의 범위에 있는 것이 바람직하고, 당해 점도 범위를 만족하도록, 혹은 요구되는 폴리우레탄 발포체의 물성에 따라, 성분 (C), 성분 (A') 및 성분 (B')의 함유량을 조정하여 이들을 혼합 균질화할 수 있다. 아울러, 이미 설명한 바와 같이, 성분 (C)를 첨가하는 기술적 의도가 점도 등의 조정으로 한정되는 것은 아니다.
- [0174] 상기 성분 (A')와 성분 (B')의 질량비가 20/80~60/40의 범위 내에 있고, 또한 성분 (B')의 실제 사용량에 대하여, 상기 카복실산 나트륨염의 양이 나트륨 환산으로 3.8~43 wt.ppm의 범위 내에 있는 상기 조성물에, 추가로 상기 성분 (C)를 함유하는 조성물은 정포제 또는 계면 활성제, 특히, 폴리우레탄 폼용 정포제 또는 폴리우레탄 폼용 프레믹스액으로서 유용하다.
- [0175] 특히, 합성 후의 성분 (A')가 또한, 성분 (A'')가 되는 구조상의 특징을 만족하고 있고, 당해 성분 (A'')와 성분 (B')의 질량비가 20/80~60/40의 범위 내에 있고, 탄소수 2~18의 1가 카복실산의 나트륨염을 성분 (A'')와 성분 (B')의 총량에 대해 나트륨 환산으로 0.6~6.7 wt.ppm의 범위로 함유하고, 또한, 성분 (A'')의 함유량이 1~20 질량%가 되는 범위로 성분 (C)를 첨가한 조성물은 상기 용도에서 특히 유용하며, 제조면의 우수성뿐만 아니라, 조성물로서 거품 증강 효과 등의 특이한 기술적 효과를 기대할 수 있다.
- [0176] [그 외 임의 성분]
- [0177] 본 발명의 제조방법에 의해 얻어지는 조성물은 주로 계면 활성제 등으로서 사용하는 것이 바람직하며, 그의 기술적 특징을 해치지 않는 범위에서, 다른 폴리에테르 변성 실리콘 등의 유기 변성 실리콘류, 스트레이트 실리콘류, 유기계 계면 활성제 등을 포함할 수도 있다. 이 경우, 이들의 함유량은 본 조성물 전체에서, 상기 성분 (A')의 질량에 대해 동량을 초과하지 않는 범위인 것이 바람직하다. 아울러, 이러한 조성물도 계면 활성제 등의 용도, 특히 폴리우레탄 폼용 정포제로서 적합하게 이용할 수 있다.
- [0178] 본 조성물에는, 본 발명의 기술적 효과를 해치지 않는 범위에서, 후술하는 폴리우레탄 발포체 형성성 조성물에 사용 가능한 성분의 적어도 일부를 그 외 임의 성분으로서 사전에 첨가할 수 있다.
- [0179] 본 조성물의 제조방법에 있어서, 이미 설명한 그 외 임의 성분, 상기 성분 (B'), 성분 (C)를 첨가하여, 혼합 균질화할 수도 있다. 또한, 본 조성물의 제조방법에 있어서, 본 발명의 기술적 효과를 해치지 않는 범위에서 후술하는 폴리우레탄 발포체 형성성 조성물에 사용 가능한 성분의 적어도 일부를 그 외 임의 성분으로서 본 조성물에 첨가하여, 혼합 균질화할 수도 있다. 이로써, 정포제 성분과 소망의 성분을 포함하는, 균질한 폴리우레탄 폼용 프레믹스액을 조정할 수 있는 이점이 있다.
- [0180] 본 조성물에는 유기 용매를 사용할 수도 있으나, 본 발명에 관한 제조방법에 있어서, BTX(벤젠, 톨루엔, 자일렌) 용매 등의 방향족 탄화수소계 용매의 사용 및 혼입을 피할 수 있기 때문에, 엄격한 VOC/에미션 관리나 BTX 등 불포함을 필요로 하는 현재의 폴리우레탄 산업계의 니즈에 부응하는 것이 가능하다.
- [0181] [본 제조법이 초래하는 이익]
- [0182] 본 조성물의 제조방법은 저가이고 품질에 편차가 있는 원료도 이용할 수 있는 효율적인 제조 프로세스이며, 소망의 고분자량 혹은 정포성이 강한 공중합체를 설계해도, 제조 공정 중에서 발생하는 거품 제어의 문제를 일으키지 않거나, 용이하게 해소할 수 있기 때문에, 생산성이 우수하고, 공업적 생산 비용으로 직결되는 제조상의 과제 및 품질상의 과제를 종합적으로 해결할 수 있다. 이 때문에, 본 제조방법에 의해 얻어진 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체 조성물을 사용함으로써, 당해 조성물을 포함하는 정포제를 시장에 충분히 안정적으로 보급시켜, 고성능의 원료로서 활용하는 것이 가능해질 것으로 기대된다.
- [0183] 이상과 같이, 본 발명의 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체 조성물(상기 제조방법에 의해 얻어진 것을 포함한다)은 폴리우레탄 폼의 제조에 사용하는 정포제로서 특히 유용하며, 계면 활성제, 폴리우레탄 폼용 정포제로서 그대로 사용할 수 있다. 혹은, 우레탄 폼용 프레믹스액에 배합하여, 시스템으로서 사용할 수 있다.
- [0184] [본 조성물의 사용]
- [0185] 본 발명에 관한 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체 조성물은 분자 내에 친수성이 서로 상이한 실리콘 부위와

폴리에테르 부위를 갖기 때문에, 종래 공지의 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체의 용도로 특별히 제한없이 사용할 수 있으며, 계면 활성제, 정포제, 섬유의 윤활성 부여 혹은 유연제, 표면 처리 혹은 코팅제, 다른 고분자 재료의 반응성 원료 등에 특별히 제한없이 사용할 수 있다. 특히, 본 발명의 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체 조성물은 공업용 계면 활성제로서 유용하며, 그의 배합처는 도료, 코팅제, 건축 재료, 친수성 부여제, 표면 처리제, 발포성 수지 조성물 등이며, 특별히 제한되지 않는다. 또한, 계면 활성제로서의 기능에서 유래하여, 특히 도료용 첨가제, 유화제, 가용화제, 폴리우레탄 폼용 정포제로서 유용하다.

[0186] 본 조성물의 특히 적합한 용도는 계면 활성제, 폴리우레탄 폼용 정포제 또는 폴리우레탄 폼용 프레믹스액이며, 이하, 정포제로서의 이용에 대해 보다 상세히 설명한다. 아울러, 본 명세서에서 폴리우레탄 폼을 「폴리우레탄 발포체」 또는 「폼」이라고 표현하는 경우가 있다.

[0187] [정포제로서의 사용]

[0188] 상기와 같이, 본 발명에 관한 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체 조성물은 비교적 간편하게 제조할 수 있으며, 또한 원료에서 유래하는 품질 영향을 받기 어렵고, 코스트 인 유스가 우수하기 때문에, 발포성 수지, 특히 폴리우레탄 발포체의 제조 시에 기포 컨트롤 혹은 기포 안정용 계면 활성제, 특히 정포제로서 적합하게 사용할 수 있다.

[0189] 특히, 폴리우레탄 폼용 정포제 혹은 폴리우레탄 폼용 프레믹스액으로서 이용하는 경우, 본 조성물은 단순한 기포 안정제에 그치지 않고 오픈 셀룰의 컨트롤이나 설계가 용이하며, 프레믹스액의 균질성이나 안정성이 우수하고, 또한 폼 형성용 에멀전 조성물 중에서의 각종 성분과의 상용성도 우수하고, 게다가 마이크로셀룰러 용도나 저반발(低反撥) 폼 용도에서의 정포성도 우수하다는 이점을 갖는다.

[0190] [적합한 성분 (A'), 성분 (B') 및 성분 (N)을 포함하고, 거품 증강 효과를 갖는 조성물]

[0191] 일반식 (3)에서, 상기 구조상의 특징을 만족하는 성분 (A'), 상기 성분 (B'), 및 (N) 탄소 원자수가 2~18의 범위에 있는 1가 카복실산 나트륨염

[0192] 을 포함하고, 성분 (A'):성분 (B')의 질량비가 20:80~60:40이 되는 범위이며, 또한 성분 (A')와 성분 (B')의 합에 대해, 성분 (N) 중의 나트륨 양이온(Na^+)을 0.6~6.7 wt.ppm의 범위로 함유하는 조성물은 성분 (A'), 성분 (B') 또는 이들을 특정 질량비로 병용한 경우에 비해, 조성물 및 이를 포함하는 정포제의 거품 증강성이 현저하게 개선된다. 한편, 성분 (N)의 사용량에는 임계적 의의가 있으며, 상기 범위 외에서는 거품 증강성 등의 기술적 효과를 충분히 달성할 수 없는 경우가 있다. 구체적으로는, 거품 증강성의 실현에는, 나트륨염인 성분 (N)은 적합한 구조상의 특징을 갖는 성분 (A') 및 (B')와 병용할 필요가 있고, 또한 그의 사용량이 상기 하한을 밑돌면 거품 증강성이 불충분해지는 경우가 있고, 상기 상한을 초과하면, 배합계의 상용성 균형의 한계를 넘어 성분이 계 중에 석출되기 쉬워져, 충분한 거품 증강이 발현되지 않는 경우가 있다.

[0193] 본 발명에 관한 거품 증강 효과를 갖는 조성물을 얻는 방법은 성분 (N)의 사용량을 상기 범위로 한정하며, 또한 성분 (A')를 부여하는 원료 성분 (a1), 성분 (a2)를 사용하는 한, 상기 동일한 제조방법일 수 있는 동시에, 바람직하지만, 당해 제조방법으로 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 성분 (N)을 첨가하는 경우, 상기 공정 1에서, 성분 (S) 대신, 용매 (S3) 탄소 원자수 3~9의 범위 내에 있는 포화 디올 화합물로부터 선택되는 1종류 이상의 액체 화합물(예를 들어, 프로필렌 글리콜 등)에 분산시켜 제조 원료계 중에 첨가할 수 있으며, 그 경우, 공정 2에서의 성분 (S)의 제거 공정을 생략하고, 용매 (S3)를 남긴 채로 나머지 원료 성분을 가해 하이드로실릴화 반응을 수행할 수 있고 또한 바람직하다. 즉, 상기의 거품 증강 효과를 갖는 조성물을 얻는 방법은 상기 공정 1~3을 필수로 하지 않는 방법일 수 있으며, 상기 성분상의 구성을 만족하는 한, 본 발명에 관한 거품 증강 효과를 갖는 조성물은 제조방법에 의해 특정될 필요는 없다.

[0194] [본 조성물을 포함하는 폴리우레탄 발포체 형성 조성물 및 폴리우레탄 폼]

[0195] 본 발명에 관한 폴리우레탄 발포체 형성 조성물 및 폴리우레탄 폼은 본 발명의 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체 조성물(상기 제조방법에 의해 얻어진 것을 포함한다)을 포함하는, 또는, 적어도 일부의 원료로서 사용하는 것이면 폼의 종류, 특성, 적용되는 처방의 종류에 있어서 제한되는 것은 아니다.

[0196] 일반적으로, 폴리우레탄 폼에는 경질의 것과 연질의 것이 있으며, 상세히는, 연질 우레탄 폼, 고탄성 우레탄 폼, 경질 우레탄 폼, 특수 폼으로 크게 구별된다. 이들의 상세에 대해서는, 예를 들어 특허문헌 6(국제 공개공보 제2016/166979호)을 참조할 수 있다. 본 발명에 관한 조성물 및 정포제는 범용성이며, 이들의 다양한 폴리우레탄 폼 처방에 배합한 경우에도, 정포제로서 우수한 효과 또는 공업적 생산상의 이익을 실현할 수 있는 것이

다.

- [0197] 또한, 상기와 같이, 본 발명에 관한 조성물 및 정포제는 BTX 용매를 불포함으로 하는 것이 용이하고, 저가이면 서도 대량으로 제조가 가능하기 때문에, Low VOC/에미션형의 폴리우레탄 폼을 얻는데 적합하다. 또한, 폼 제조 업자나 폼의 처방(시스템) 설계 업자가 BTX 불포함의 폼 혹은 프레믹스 시스템 등을 제조하는 것을 용이하게 한다. 아울러, VOC/에미션 혹은 악취가 적은 폴리우레탄 폼을 제조하기 위해서는, 후술하는 폴리올에 불휘발성의 산화 방지제를 첨가해 두는 것이 바람직하다.
- [0198] 본 발명의 제조방법에 의해 얻어진 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체 조성물은 이하의 성분을 포함하는 폴리우레탄 발포체 형성성 조성물 중의 일 원료: (d) 정포제로서 사용하는 것이 적합하다.
- [0199] (a) 폴리올,
- [0200] (b) 폴리이소시아네이트,
- [0201] (c) 촉매,
- [0202] (d) 정포제, 및
- [0203] (e) 임의 선택으로, (d) 성분 이외의 정포제, 발포제, 희석제, 사슬 신장제, 가교제, 물, 비수성 발포제, 충전제, 강화제, 안료, 염료, 착색제, 난연제, 항산화제, 항오존제, 자외선 안정화제, 정전기 방지제, 살균제 및 항균제로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 첨가 성분,
- [0204] 상기 (d) 정포제 이외의, 폴리우레탄 발포체 형성성 조성물의 원료 성분 및 그 사용량에 대해서는, 당해 분야에 서의 공지된 원료를 선택하여 이용할 수 있으며, 예를 들어 특허문헌 6(국제 공개공보 제2016/166979호)에 기재 된 각 성분을 참조할 수 있다.
- [0205] 아울러, 대부분의 폴리우레탄 폼에 적합한 정포제로서 본 발명에 관한 조성물을 사용할 수 있다. 그의 배합량 은 (a) 폴리올 100질량부에 대해, 상기 조성물 중의 (A') 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체가 0.1~10질량부 가 되는 범위이며, 0.5~5질량부가 되는 범위가 바람직하고, 1.0~3.0질량부가 보다 바람직하다.
- [0206] 본 발명에 관한 「폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체 (A')를 포함하는 조성물」을 이용하여 얻어지는 폴리우 레탄 발포체는 경질 폼, 반경질 폼, 연질 폼, 저반발 폼, HR 폼 또는 마이크로셀룰러 폼일 수 있다. 이들의 상 세 및 그의 제조 프로세스에 대해서는, 예를 들어 특허문헌 6(국제 공개공보 제2016/166979호)을 참조할 수 있 으며, 특허문헌 6에 기재된 정포제의 적어도 일부 또는 전부를 본 발명에 관한 조성물을 정포제로 치환하여, 이 들의 폴리우레탄 발포체를 얻을 수 있다. 또한, 특허문헌 3(일본 공개특허공보 제(평)08-156143호)이나 국제 공개공보 제2021/131378호의 실시예·비교예 등에 기재된 정포제 혹은 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체 조 성물의 제조방법에, 본 발명에서 얻어진 방법[예를 들어, 본 발명의 (N) 성분을 반응 전에 적량 첨가하고 나서 반응시키는]을 추가하여 활용하는 것, 이로써 각종 폴리우레탄 발포체에서 거품 성능의 증강을 도모하는 것이나 셀 사이즈의 조절을 수행하는 것은 임의로 가능하다.
- [0207] 그 외, 개별 폴리우레탄 폼의 제조방법은 적절히 선택 가능하지만, 특히, 본 발명의 제조방법에 의해 얻어지는 「폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체 (A')를 포함하는 조성물」은 이하의 특허공개공보 또는 특허공표공보의 상세한 설명, 특히 실시예 등에 기재된 폴리우레탄 폼의 제조법에서, 실리콘계 정포제 또는 실리콘 계면 활성제, 실리콘 코폴리머 계면 활성제를 치환하여 적합하게 적용할 수 있으며, 폼의 낮은 VOC/에미션화에 공헌 할 수 있는 것이다. 아울러, 이들의 상세한 설명 또는 실시예의 개시는 제조 장치에 관한 개시를 포함하는 것 이며, 당업자의 통상의 설계 변경에 의해 성분의 일부를 더 치환하여, 점도 등의 변화에 따라 그 제조 조건을 적절히 변경하는 것일 수도 있다.
- [0208] · 미국 특허 명세서 제7825205호(일본 특허공보 제5422115호)
- [0209] · 일본 공개특허공보 제2014-210832호
- [0210] · 일본 공개특허공보 제(평)07-090102호
- [0211] · 특허문헌 3(일본 공개특허공보 제(평)08-156143호), 일본 공고특허공보 제(소)57-014797호
- [0212] · 특허문헌 6(국제 공개공보 제2016/166979호)
- [0213] · 일본 공표특허공보 제2005-534770호, 일본 공표특허공보 제2005-534770호, 일본 공표특허공보 제2010-

535931호에 기재된 폴리우레탄 발포체의 제조방법;

- [0214] · 일본 공표특허공보 제2010-539280호에 기재된 개방 셀 폴리우레탄의 제조 프로세스
- [0215] · 일본 공개특허공보 제2012-246397호, 일본 공개특허공보 제2009-265425호 등에 기재된 우레탄 폼을 포함하는 실링재
- [0216] · 일본 공개특허공보 제2012-082273호, 일본 공개특허공보 제2010-247532호, 일본 공개특허공보 제2010-195870호, 일본 공개특허공보 제2002-137234호 등에 기재된 우레탄 폼의 제조
- [0217] · 일본 공표특허공보 제2010-500447호, 일본 공표특허공보 제2010-504391호, 일본 공표특허공보 제2010-538126호, 일본 공표특허공보 제2011-528726호, 일본 공표특허공보 제2013-529702호 등에 기재된 점탄성 폴리우레탄 폼의 제조
- [0218] 또한, 본 발명의 제조방법에 의해 얻어지는 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체 조성물을 폴리우레탄 폼 이외의, (AB)_n형 폴리에테르 변성 실리콘에 있어서 이미 알려진 공업용도, 예를 들어 섬유 처리제, 의류용 유연제, 도료 첨가제 등에 사용하는 것은 임의이다.
- [0219] [본 발명의 기술 요소를 그 외 하이드로실릴화 반응 프로세스로 전용(轉用)하는 것의 개시 및 교시]
- [0220] 본 발명에 관한 나트륨염 용액, 및 후술하는 비교예 등에서 사용하는 카복실산 염 등은 그 기능을 감안하여, 유사한 하이드로실릴화 반응 프로세스에서도 동일한 프로세스상의 유리한 효과가 기대된다. 따라서, 본 발명에 관한 하이드로실릴화 반응 프로세스를 참고로 하여, 오가노폴리실록산 주쇄에 폴리에테르 측쇄 및/또는 말단쇄가 그래프트 결합한 구조체를 주성분으로 하는 범용적인 비가수 분해형 폴리에테르 변성 실리콘을, 본 발명에 관한 나트륨염 용액, 혹은 비교예에서 검토한 그 외 완충제 등을 이들의 하이드로실릴화 반응 프로세스에 적용하여, 그의 생산 효율 및 생산 비용 등을 개선할 수 있다. 또한, 이들 비가수 분해형 폴리에테르 변성 실리콘을 제조할 때, 하이드로실릴화 반응의 시작 전에 적량의 완충제를 본 발명에 관한 나트륨염 용액과 동일하게 하여 원료계에 혼합하고, 이어서 완충제의 용매를 스트립핑 등에 의해 제거한 후, 하이드로실릴화 반응을 시작시키는 방법에 의해 제조할 수 있으며, 당해 명세서의 본 기재는 그러한 교시 및 시사를 부여하는 것을 목적으로 한다.
- [0221] **실시예**
- [0222] 이하, 실시예와 비교예에 의해 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명이 이들에 의해 한정되는 것은 아니다. 아울러, 하기 조성식에서, Me₃SiO기(또는, Me₃Si기)를 「M」, Me₂SiO기를 「D」, MeHSiO기를 「M^H」로 표기하고, M 및 D 중의 메틸기를 어느 치환기에 의해 변성한 단위를 M^R 및 D^R로 표기한다. 또한, IPA는 이소프로판올, MeOH는 메탄올, BDPG는 디프로필렌 글리콜 모노부틸 에테르, EO는 에틸렌 옥사이드 또는 옥시에틸렌기, PO는 프로필렌 옥사이드 또는 옥시프로필렌기를 나타낸다.
- [0223] <참고 데이터 1>
- [0224] 본 발명의 조성물 및 제조방법은 사용하는 원료의 품질의 영향을 완화하여, 실용상 충분한 성능을 실현하는 것을 특징 중 하나로 한다. BDPG의 공급업자에 의한 품질 차이는 표 1과 같으며, H사, L사의 BDPG는 순도, 수분량, 산가 등이 상이하하다.
- [0225] [표 1]: BDPG의 공급업자에 의한 품질 차이

표 1

검사 항목	H 사(고가격)	L 사(저가격)
순도 [wt. %]	99.8	99.1
수분 [wt. %]	0.02	0.01
색상 (APHA)	10	3
산가 [wt. %]	0.0010	<0.01
비중 (25/25℃)	0.914	0.90-0.92
증류 범위 (760 mmHg) 또는 비점 [℃]	231	222-232

[0226]

[0227]

이하의 실험예에서, 직쇄상 오가노폴리실록산-폴리에테르 블록 코폴리머의 원료 성분으로서,

[0228]

(a1-1) 평균 조성식 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{35}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{27}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 로 표시되는 비스메탈릴 폴리에테르(불포화도 0.67 meq/g, 수산기가 0.8 mg-KOH/g)

[0229]

(a1-2) 평균 조성식 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{35}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{27}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 로 표시되는 비스메탈릴 폴리에테르(불포화도 0.64 meq/g, 수산기가 2.1 mg-KOH/g)

[0230]

(a1-3) 평균 조성식 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{35}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{27}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 로 표시되는 비스메탈릴 폴리에테르(불포화도 0.60 meq/g, 수산기가 3.8 mg-KOH/g)

[0231]

(a1-4) 평균 조성식 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{35}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{27}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 로 표시되는 비스메탈릴 폴리에테르(불포화도 0.63 meq/g, 수산기가 0.7 mg-KOH/g)

[0232]

(a1-5) 평균 조성식 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{35}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{27}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 로 표시되는 비스메탈릴 폴리에테르(불포화도 0.64 meq/g, 수산기가 1.2 mg-KOH/g)

[0233]

*비고: (a1-1)~(a1-5)는 비스메탈릴 폴리에테르의 로트가 다른 원료에 대응한다.

[0234]

(a2-1) 평균 조성식 $\text{M}^{\text{H}}\text{D}_{20}\text{M}^{\text{H}}$ 로 표시되는 메틸하이드로젠폴리실록산

[0235]

하이드로실릴화 반응 촉매: 1, 3-디비닐-1, 1, 3, 3-테트라메틸디실록산 백금 착체의 배위자 용액(Pt 농도 0.43 wt%)

[0236]

을 사용했다.

[0237]

또한, (B') 성분으로서 상기 H사 제품 또는 L사 제품의 BDPG를 사용하는 경우, 「(B')BDPG(H사)」 또는 「(B')BDPG(L사)」로 표기한다.

[0238]

[각 실험예에서의 광 투과율(T%)]

[0239]

이하의 실험예에서, 얻어진 각 조성물의 투명도(T%)는 파장 580 nm의 광 투과율을 분광 광도계에 의해 측정했다. 결과를 T%로서 표 중에 나타낸다.

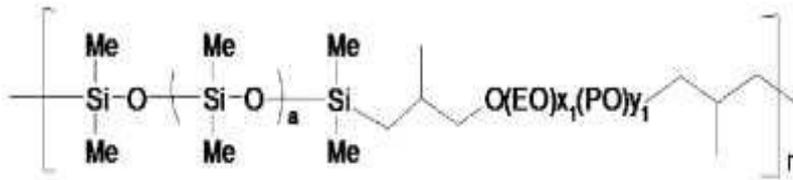
[0240]

[실시예 1]

[0241]

500 mL 반응기에 (a1-3) 비스메탈릴 폴리에테르 104.19 g(천연 비타민 E를 500 ppm 함유), (N+S) 5 wt.% 아세트산 나트륨(N)의 MeOH(S) 용액 0.15 g을 투입하고, 질소 가스 유통하에서 교반하면서 60℃까지 가온했다. 전체가 균일하게 혼합된 후, 동일한 반응 용기 내에서 온도 60~80℃, 2 mmHg의 조건하에서 30분간의 스트립핑 조작에 의해 MeOH를 계 외로 제거했다. 복압(腹壓)하고, 교반하에 (a2-1) 메틸하이드로젠폴리실록산 45.81 g, (B')BDPG(L사) 150 g을 추가하고, 다시 하이드로실릴화 반응 촉매를 0.08 mL 첨가하고, 60~80℃에서 5시간 반응을 수행한 결과, 반응이 거의 완결되었다. 이로써, 평균 조성식

[0242] [화 8]



[0243]

[0244] (여기서, a=20, x1=35, y1=27, n≒6)

[0245] 으로 표시되는 구성 단위를 적어도 함유하는 직쇄상 오가노폴리실록산-폴리에테르 블록 코폴리머와 BDPG를 50:50의 비율로 포함하는, 거의 투명 액상의 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체 조성물 「1619 mm²/s, (25℃)」을 얻었다.

[0246] 원료의 C=C기와 Si-H기의 몰비를 C=C/SiH=1.10으로 했기 때문에, 공중합체의 양말단은 주로 폴리에테르로 봉쇄된 형태(=말단 관능기는 폴리에테르에 결합한 메탈릴기 또는 수산기)로 생각된다. 또한, 반응 중에 일부의 Si-H기는 계 내의 수분이나 알코올류와 탈수소 축합을 일으킬 수 있기 때문에, 공중합체 말단의 일부는 SiOH 혹은 SiO-R¹(R¹은 BDPG 등의 잔기)의 구조를 포함하는 것으로 생각된다. 아울러, 여기서 폴리에테르 부분은 에틸렌 옥사이드와 프로필렌 옥사이드의 랜덤 부가체이다. 이는 비교예 1-1~1-3에서도 마찬가지이다.

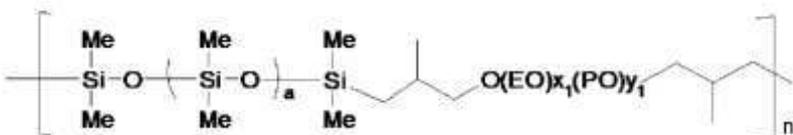
[0247] [비교예 1-1]

[0248] MeOH의 스트립핑에 의한 제거를 수행하지 않고, 하이드로실릴화 반응 촉매를 0.08 mL 첨가하고, 60~90℃에서 6시간 반응을 수행한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 반투명~거의 투명 액상의 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체 조성물 「1581 mm²/s, (25℃)」을 얻었다.

[0249] [비교예 1-2]

[0250] 500 mL 반응기에 (a2-1) 메틸하이드로젠폴리실록산 45.81 g, (a1-3) 비스메탈릴 폴리에테르 104.19 g(천연 비타민 E를 500 ppm 함유), (B')BDPG(L사) 150 g을 투입하고, 질소 가스 유통하에서 교반하면서 60℃까지 가온했다. 하이드로실릴화 반응 촉매를 0.04 mL 첨가하고, 60~80℃에서 3시간 반응을 수행했다. 이어서 반응액을 소량 채취하여, 알칼리 분해 가스 발생법에 의해 확인했더니 반응은 거의 완결되어 있었다. 이로써, 평균 조성식

[0251] [화 9]



[0252]

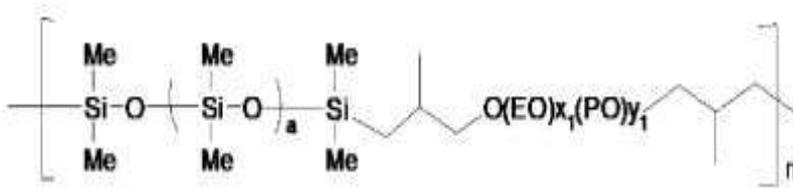
[0253] (여기서, a=20, x1=35, y1=27, n<6)

[0254] 으로 표시되는 구성 단위를 적어도 함유하는 직쇄상 오가노폴리실록산-폴리에테르 블록 코폴리머와 BDPG를 50:50의 비율로 포함하는, 불투명 액상의 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체 조성물 「931 mm²/s, (25℃)」을 얻었다.

[0255] [비교예 1-3]

[0256] 원료 성분으로서 추가로 아세트산 나트륨 고체 0.009 g을 투입하고, 질소 가스 유통하에서 교반하면서 56℃까지 가온한 후, 하이드로실릴화 반응 촉매를 0.08 mL 첨가하고, 60~80℃에서 6시간 반응을 수행한 외에는 비교예 1-2와 동일하게 하여, 평균 조성식

[0257] [화 10]



[0258]

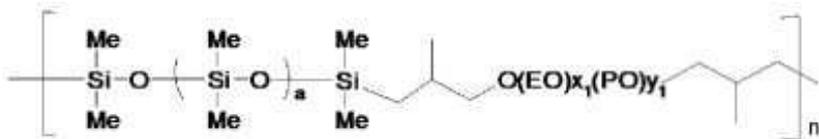
[0259] (여기서, $a=20$, $x_1=35$, $y_1=27$, $n=6$)

[0260] 으로 표시되는 구성 단위를 적어도 함유하는 직쇄상 오가노폴리실록산-폴리에테르 블록 코폴리머와 BDPG를 50:50의 비율로 포함하는, 반투명 액상의 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체 조성물 「1528 mm²/s, (25℃)」을 얻었다.

[0261] [실시예 2: 실시예 1의 비스메탈릴 폴리에테르의 로트가 다를 때의 재현성 확인 시험]

[0262] 500 mL 반응기에 (a1-1) 비스메탈릴 폴리에테르 86.19 g(천연 비타민 E를 500 ppm 함유), (N+S) 5 wt.% 아세트산 나트륨(N)의 MeOH(S) 용액 0.12 g을 투입하고, 질소 가스 유통하에서 교반하면서 60℃까지 가온했다. 전체가 균일하게 혼합된 후, 동일한 반응 용기 내에서 온도 60~80℃, 3 mmHg의 조건하에서 40분간의 스트립핑 조작에 의해 MeOH를 계 외로 제거했다. 압력을 되돌리고, 교반하에 (a2-1) 메틸하이드로젠폴리실록산 38.81 g, (B')BDPG(L사) 125 g을 추가하고, 다시 하이드로실릴화 반응 촉매를 0.06 mL 첨가하고, 60~90℃에서 6시간 반응을 수행한 결과, 반응이 거의 완결되었다. 이로써, 평균 조성식

[0263] [화 11]



[0264]

[0265] (여기서, $a=20$, $x_1=35$, $y_1=27$, $n=6$)

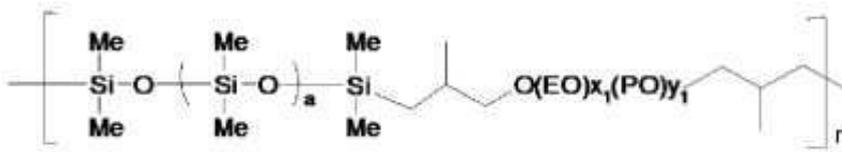
[0266] 으로 표시되는 구성 단위를 적어도 함유하는 직쇄상 오가노폴리실록산-폴리에테르 블록 코폴리머와 BDPG를 50:50의 비율로 포함하는, 거의 투명 액상의 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체 조성물 「1714 mm²/s, (25℃)」을 얻었다.

[0267] 원료의 C=C기와 Si-H기의 몰비를 C=C/SiH=1.20으로 했기 때문에, 공중합체의 양말단은 주로 폴리에테르로 봉쇄된 형태(=말단 관능기는 폴리에테르에 결합한 메탈릴기 또는 수산기)로 생각된다. 또한, 반응 중에 일부의 Si-H기는 계 내의 수분이나 알코올류와 탈수소 축합을 일으킬 수 있기 때문에, 공중합체 말단의 일부는 SiOH 혹은 SiO-R¹(R¹은 BDPG 등의 잔기)의 구조를 포함하는 것으로 생각된다. 아울러, 여기서 폴리에테르 부분은 에틸렌 옥사이드와 프로필렌 옥사이드의 랜덤 부가체이다. 이는 비교예 3, 비교예 4-1에서도 마찬가지이다.

[0268] [실시예 3: 실시예 2의 재현성 확인 시험]

[0269] 500 mL 반응기에 (a1-4) 비스메탈릴 폴리에테르 86.70 g(천연 비타민 E를 500 ppm 함유), (N+S) 5 wt.% 아세트산 나트륨(N)의 MeOH(S) 용액 0.12~0.13 g을 투입하고, 질소 가스 유통하에서 교반하면서 60℃까지 가온했다. 전체가 균일하게 혼합된 후, 동일한 반응 용기 내에서, 60~80℃, 7-8 mmHg의 조건하에서 30분간의 스트립핑 조작에 의해 MeOH를 계 외로 제거했다. 압력을 되돌리고, 교반하에 (a2-1) 메틸하이드로젠폴리실록산 38.31 g, (B')BDPG(L사) 125 g을 추가하고, 다시 하이드로실릴화 반응 촉매를 0.06 mL 첨가하고, 70~80℃에서 3시간 반응을 수행한 결과, 반응의 완결을 확인할 수 있었다. 이로써, 평균 조성식

[0270] [화 12]



[0271]

[0272] (여기서, a=20, x1=35, y1=27, n=6)

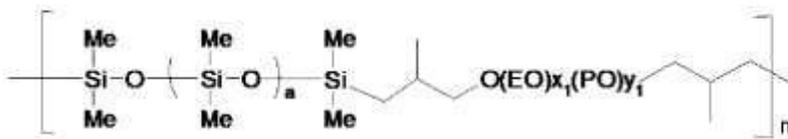
[0273] 으로 표시되는 구성 단위를 적어도 함유하는 직쇄상 오가노폴리실록산-폴리에테르 블록 코폴리머와 BDPG를 50:50의 비율로 포함하는, 거의 투명 액상의 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체 조성물 「1634 mm²/s, (25 °C)」을 얻었다.

[0274] 원료의 C=C기와 Si-H기의 몰비를 C=C/SiH=1.15로 했기 때문에, 공중합체의 양말단은 주로 폴리에테르로 봉쇄된 형태(=말단 관능기는 폴리에테르에 결합한 메탈릴기 또는 수산기)로 생각된다. 또한, 반응 중에 일부의 Si-H기는 계 내의 수분이나 알코올류와 탈수소 축합을 일으킬 수 있기 때문에, 공중합체 말단의 일부는 SiOH 혹은 SiO-R¹(R¹은 BDPG 등의 잔기)의 구조를 포함하는 것으로 생각된다. 아울러, 여기서 폴리에테르 부분은 에틸렌 옥사이드와 프로필렌 옥사이드의 랜덤 부가체이다.

[0275] [비교예 2]

[0276] 1 L 반응기에 (a2-1) 메틸하이드로겐폴리실록산 75.25 g, (a1-2) 비스메탈릴 폴리에테르 174.75 g, (B')BDPG(H사) 250 g, 천연 비타민 E를 0.25 g 투입하고, 질소 유통하에서 교반하면서 80~90°C까지 가온했다. 하이드로실릴화 반응 촉매를 0.56 g 첨가하고, 2.5시간 반응을 수행했다. 이어서 반응액을 소량 채취하여, 알칼리 분해 가스 발생법(잔존한 Si-H기를 KOH의 에탄올/수용액에 의해 분해하고, 발생한 수소 가스의 부피로부터 반응률을 계산한다)에 의해 확인했더니 반응은 완결되어 있었다. 이로써, 평균 조성식

[0277] [화 13]



[0278]

[0279] (여기서, a=20, x1=35, y1=27, n=6)

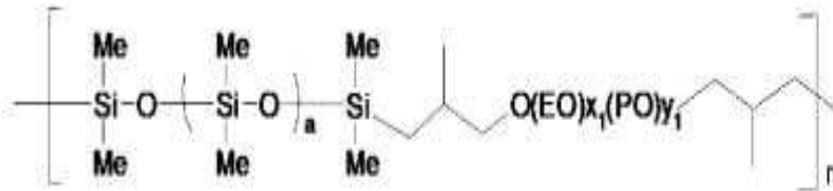
[0280] 으로 표시되는 구성 단위를 적어도 함유하는 직쇄상 오가노폴리실록산-폴리에테르 블록 코폴리머와 BDPG를 50:50의 비율로 포함하는, 거의 투명 액상의 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체 조성물 「1680 mm²/s, (25 °C)」을 얻었다.

[0281] 아울러, 평균 조성식을 간단하게 표기했지만, 원료의 C=C기와 Si-H기의 몰비는 C=C/SiH=1.18로 했기 때문에, 공중합체의 양말단은 폴리에테르로 봉쇄된 형태(=말단 관능기는 폴리에테르에 결합한 메탈릴기 또는 수산기)가 되어 있다. 또한, 반응 중에 일부의 Si-H기는 계 내의 수분이나 알코올류와 탈수소 축합을 일으킬 수 있기 때문에, 공중합체 말단의 일부는 SiOH 혹은 SiO-R¹(R¹은 BDPG 혹은 IPA 등의 잔기)의 구조를 포함하는 것으로 생각된다. 아울러, 여기서 폴리에테르 부분은 에틸렌 옥사이드와 프로필렌 옥사이드의 랜덤 부가체이다.

[0282] [비교예 3: 비교예 1-1의 재현성 확인 시험]

[0283] 500 mL 반응기에 (a2-1) 메틸하이드로겐폴리실록산 38.81 g, (a1-1) 비스메탈릴 폴리에테르 86.19 g(천연 비타민 E를 500 ppm 함유), (B')BDPG(L사) 125 g, (N+S) 5 wt.% 아세트산 나트륨(N)의 MeOH(S) 용액 0.12~0.13 g을 투입하고, 질소 유통하에서 교반하면서 46°C까지 가온했다. 하이드로실릴화 반응 촉매를 0.06 mL 첨가하고, 60~80°C에서 4시간 반응을 수행했다. 반응액을 소량 채취하여, 알칼리 분해 가스 발생법에 의해 확인했더니 반응은 거의 완결되어 있었다. 이로써, 평균 조성식

[0284] [화 14]



[0285]

[0286] (여기서, a=20, x1=35, y1=27, n=6)

[0287] 으로 표시되는 구성 단위를 적어도 함유하는 직쇄상 오가노폴리실록산-폴리에테르 블록 코폴리머와 BDPG를 50:50의 비율로 포함하는, 반투명~거의 투명 액상의 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체 조성물 「1533 mm²/s, (25℃)」을 얻었다.

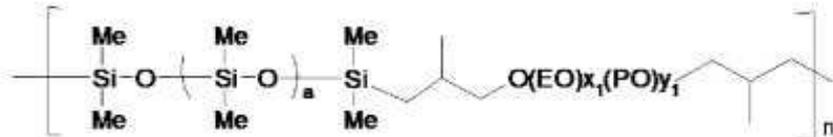
[0288] [비교예 4-1: 비교예 3의 재현성 확인 시험]

[0289] 500 mL 반응기에 (a2-1) 메틸하이드로겐폴리실록산 38.30 g, (a1-4) 비스메탈릴 폴리에테르 86.70 g(천연 비타민 E를 500 ppm 함유), (B')BDPG(L사) 125 g, (N+S) 5 wt.% 아세트산 나트륨(N)의 MeOH(S) 용액 0.12~0.13 g을 투입하고, 질소 유통하에서 교반하면서 51℃까지 가온했다. 하이드로실릴화 반응 촉매를 0.06 mL 첨가하고, 50~80℃에서 3.5시간 반응을 수행한 결과, 반응의 완결을 확인할 수 있었다. 반투명~거의 투명 액상의 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체 조성물 「1383 mm²/s, (25℃)」을 얻었다.

[0290] [비교예 4-2]

[0291] 500 mL 반응기에 (a2-1) 메틸하이드로겐폴리실록산 43.56 g, (a1-4) 비스메탈릴 폴리에테르 81.45 g(천연 비타민 E를 500 ppm 함유), (B')BDPG(L사) 125 g을 투입하고, 질소 유통하에서 교반하면서 45℃까지 가온했다. 하이드로실릴화 반응 촉매를 0.06 mL 첨가하고, 45~80℃에서 4.5시간 반응을 수행한 결과, 반응이 거의 완결되었다. 이로써, 평균 조성식

[0292] [화 15]



[0293]

[0294] (여기서, a=20, x1=35, y1=27, n>6)

[0295] 으로 표시되는 구성 단위를 적어도 함유하는 직쇄상 오가노폴리실록산-폴리에테르 블록 코폴리머와 BDPG를 50:50의 비율로 포함하는, 거의 투명 액상의 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체 조성물 「7300 cP, (25℃)」을 얻었다.

[0296] [각 실험에서의 평가 기준]

[0297] 직쇄상 오가노폴리실록산-폴리에테르 블록 코폴리머를 부여하는 하이드로실릴화 반응 프로세스에 대해서는, 원료 및 반응계의 상이를 고려하여, 이하와 같이 평가했다.

[0298] 하이드로실릴화 반응성(이하, 단순히 「반응성」이라고 하는 경우가 있다)에 대해서는, 실시예 1을 「가」로 하고,

[0299] 보다 양호한 반응성의 경우 「양」,

[0300] 특히 우수한 반응성의 경우 「우」

[0301] 로 하여 평가했다.

[0302] 또한, 얻어진 조성물의 점도(변화율)에 대해서는, 동일한 비스메탈릴 폴리에테르를 이용한 각 실시예(1~3)를 「

0%」(=기준)로 한 각 실험예에서의 점도의 상하값을 %로 표 중에 나타냈다. 단, 비교예 2에 대해서는, BDPG 소스가 상이하기 때문에, 점도 변화율의 평가 대상으로 하지 않았다.

- [0303] [소괄]
- [0304] 일련의 실험 결과를 표 2에 나타낸다. BDPG 원료가 상이한 비교예 2와 C=C/Vi비가 상이한 비교예 4-2를 제외하고, 비교하기 쉽도록 동일 로트의 비스메탈릴 폴리에테르 원료를 사용하고, C=C/Vi비가 동일한 실시예/비교예를 표 중에 정리했다.
- [0305] 우선, 실시예 1~3은 비교적 저가이고 산가가 다소 높은 L사 제품의 BDPG를 원료로 이용한 것으로, 어느 로트의 비스메탈릴 폴리에테르 원료를 사용한 경우에도, 고가의 H사 제품의 BDPG를 원료로 하는 비교 기준품인 비교예 2와 대비한 경우, 거의 손색이 없는 반응성, 점도, 투명성(즉, 광 투과율 T%)을 구비한 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체 조성물을 제조할 수 있었다. 즉, 본 발명에 관한 제조방법을 사용함으로써, 부반응이 효과적으로 억제되고, 실용상 충분한 고점도를 가지며, 공중합체의 중합도가 보다 높고, 설계 구조에 보다 가까운, 실용상 충분한 품질을 구비한 조성물이 얻어지는 것을 알 수 있었다.
- [0306] 한편, 비교예 2는 완충제나 아세트산 나트륨을 포함하지 않고, 국제 공개공보 제2016/166979호(특허문헌 6)의 참고예 1-1의 내용에 대략 대응한다. 산가가 낮고, 고순도, 고가의 H사 제품의 BDPG를 사용함으로써, 코폴리머의 분자량을 비롯하여 실용적인 점도, 외관을 갖는 조성물을 얻을 수 있었지만, H사 제품의 BDPG는 고가이기 때문에, 본 조성물을 저가격이면서도 안정적으로 시장에 공급하는 것이 곤란하다.
- [0307] 한편, 동일한 비스메탈릴 폴리에테르 원료를 사용하며, 또한 C=C/Vi비가 동일한 실시예/비교예를 대비한 경우, 본 발명의 제조방법에 의해 얻은 실시예에 관한 조성물은 비교예에 비해 고점도이며, 부반응이 억제되며, 또한 투명성이 우수한 것이었다. 이들 효과는 완충제 성분이 원료 중에 미세하게 분산되며, 또한 불필요한 분산매가 사전에 제거되어 있으므로, 효율이 좋은 산성 물질의 중화가 이루어져 있기 때문인 것으로 생각된다.
- [0308] 이에 반해, 스트립핑을 수행하지 않는 비교예 1-1, 2-1, 3-1 등에서는, 모두 실시예에 관한 조성물에 점도, 투명성이 미치지 않은 결과이며, 완충제를 결여하는 비교예 1-2나 고체 첨가한 비교예 1-3에서는, 점도나 투명성이 이들의 비교 실험에 비해 더욱 떨어지는 것이었다. 따라서, 본 발명의 제조방법을 사용하지 않는 경우, 저가의 L사 제품의 BDPG를 사용하면 부반응의 억제를 비롯하여 본 발명의 기술적 효과를 달성할 수 없는 것이 확인되었다. 아울러, 이들 결과는 비스메탈릴 폴리에테르 원료의 로트가 동일한 경우, 공통되는 결과이며, 양호한 재현성이 확인되었다.
- [0309] 비교예 4-2는 원료의 C=C기와 Si-H기의 몰비:C=C/SiH의 참값을 1.0에 가까운 조건(각 원료의 분석 결과로부터 단순 계산하면 0.95)으로 설정함으로써, 저가의 L사 제품의 BDPG를 사용하며, 또한 완충제 없음의 불리한 조건 하에서도, 고분자량(고점도)의 조성물을 얻는 것을 목적으로 하고 있다.
- [0310] 이 실험예에서는, 일련의 실험예 중, 가장 고점도의 조성물을 얻을 수는 있었지만, 각 실시예나 비교 기준품인 비교예 2와 비교해도 매우 고점도이며, 이 방법을 상업적 생산에 사용한 경우, 합성 후의 조성물에 큰 점도 편차가 발생하는 것이 강하게 시사되었다. 또한, 생산 관리의 견지에서는, 이와 같이 원료에 맞추어 생산별로 엄밀한 C=C/SiH의 설계를 수행하는 것은 곤란하며, 공업적 생산성 및 생산 비용이 악화되는 문제가 내재되어 있다. 덧붙여, 비교예 4-2의 결과는 엄밀한 생산 관리를 수행해도, 원료의 로트별 혹은 보관 조건 등에 따른 품질 변동이나 계량 오차, 제조 조건의 미세한 변동 등에 의해 생성물의 점도에 큰 편차가 발생하여, 품질 규격을 벗어난 제품을 발생시키기 쉬운 것을 강하게 시사하는 것이기 때문에, 본 발명의 제조방법 대신 C=C/SiH의 참값을 엄밀하게 관리하는 생산 방법은, 본 조성물을 저가격이면서도 안정적으로 시장에 공급한다는 목적을 달성하는데 있어서 적당하지 않으며, 특히 안정적인 품질 규격에서의 공업 생산성이 결여되는 것이 강하게 염려된다.

표 2

실험 No.	반응성	점도 (변화율%)	n	T%	완충제 [ppm]	C=C/SiH	완충제 명칭과 보충 정보	BDPG	비스메탈릴 폴리에테르
실시예 1	좋음	1619 (±0)	6	76	50	1.10	CH ₃ COONa (미분산 상태)	L 사	a1-3
비교예 1-1	좋음	1581 (-2.3)	6	71	50	상동	CH ₃ COONa (MeOH 공존) *스트립핑 없음	L 사	
비교예 1-2	양호	931 (-42.5)	<6	40	0	상동	없음	L 사	
비교예 1-3	좋음	1528 (-5.6)	6	63	60	상동	CH ₃ COONa (고체로서 첨가)	L 사	
비교예 2	우수	1680 *	6	83	0	1.18	없음	H 사	a1-2
실시예 2	좋음	1714 (±0)	6	78	50	1.20	CH ₃ COONa (미분산 상태)	L 사	a1-1
비교예 3	양호	1533 (-10.3)	6	70	50	상동	CH ₃ COONa (MeOH 공존) *스트립핑 없음	L 사	
실시예 3	우수	1634 (±0)	6	76	50	1.15	CH ₃ COONa (미분산 상태)	L 사	a1-4
비교예 4-1	우수	1383 (-15.4)	<6	69	50	상동	CH ₃ COONa (MeOH 공존) *스트립핑 없음	L 사	
비교예 4-2	양호	7300 (+ 347) **	>6	77	0	0.95	없음	L 사	

[0311]

[0312]

*) H사 제품의 BDPG를 원료로 하는 비교 기준품이며, 점도 변화율의 평가 대상으로 하지 않았다.

[0313]

**) 다른 실험예에 비해 점도 편차가 커, 안정적인 공업 생산성에 염려가 있다.

[0314]

[실시예 4-1~4-3, 실시예 5 외: 아세트산 나트륨의 BDPG에 대한 첨가량[ppm]의 유효 범위]

[0315]

아세트산 나트륨의 BDPG에 대한 첨가량[ppm]의 유효 범위를 확인하기 위해, 본 발명의 제조방법에 있어서, 아세트산 나트륨의 첨가량을 바꾸어 직쇄상 오가노폴리실록산-폴리에테르 블록 코폴리머를 포함하는 조성물을 제조하고, 아세트산 나트륨의 첨가량(ppm)과 얻어지는 조성물의 점도의 관계를 도 1에 나타냈다. 아울러, 이들 실시예 등에서는, 상기 실시예 1~실시예 3의 경우와는 달리, 가장 먼저 하이드로실릴화 반응 촉매를 제외한 전체 원료를 플라스크(반응 용기)에 투입하고, 혼합 후에, 스트립핑으로 탈MeOH 처리를 수행한 후, 하이드로실릴화 반응 촉매를 첨가하여 반응을 시작시키는 순서로 했다. 아울러, 원료에는 L사 제품의 BDPG를 이용하고, (a1-4) 또는 (a1-2)의 비스메탈릴 폴리에테르를 사용하고 있다.

[0316]

[기준품 및 목표 수준]

[0317]

여기서, 양호한 점도를 갖는 조성물을 부여한 실시예 4-1 및 실시예 5를 기준품(±0%)으로 하여, 점도 감소율이 이들 기준품으로부터 5% 이내에 있는 경우에 실용상 충분하다고 생각하여, 점도 감소율-5%를 목표 수준으로서 도 1에서의 실선으로 나타냈다.

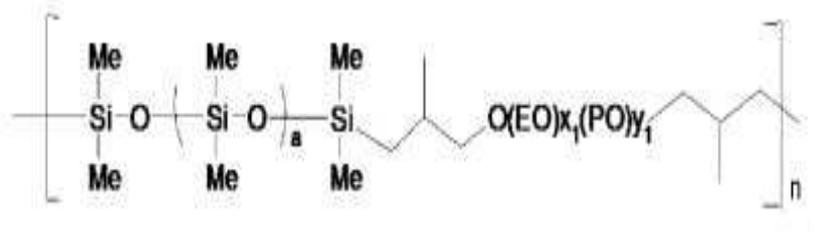
[0318]

[실시예 4-1]

[0319]

1 L 반응기에 (a2-1) 메틸하이드로젠폴리실록산 127.12 g, (a1-4) 비스메탈릴 폴리에테르 272.88 g(천연 비타민 E를 500 ppm 함유), (B')BDPG(L사) 400 g, (N+S) 5 wt.% 아세트산 나트륨(N)의 MeOH(S) 용액 0.16 g(아세트산 나트륨으로서 BDPG에 대해 20 wt.ppm)을 투입하고, 질소 유통하에서 교반하면서 가운을 시작했다. 75~80℃, 65-90 mmHg의 조건하에서 30분간의 스트립핑 조작에 의해 MeOH를 계 외로 제거했다. 압력을 되돌리고, 하이드로실릴화 반응 촉매를 0.21 mL 첨가하고, 80~85℃에서 3.5시간 에이징을 수행했더니 반응이 완결되었다. 이로써, 평균 조성식

[0320] [화 16]



[0321]

[0322] (여기서, a=20, x1=35, y1=27, n=6)

[0323] 으로 표시되는 구성 단위를 적어도 함유하는 직쇄상 오가노폴리실록산-폴리에테르 블록 코폴리머와 BDPG를 50:50의 비율로 포함하는, 담황색 투명 액상의 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체 조성물 「1862 mm²/s, (25℃)」을 얻었다.

[0324] 원료의 C=C기와 Si-H기의 몰비를 C=C/SiH=1.10으로 했기 때문에, 공중합체의 양말단은 주로 폴리에테르로 봉쇄된 형태(=말단 관능기는 폴리에테르에 결합한 메탈릴기 또는 수산기)로 생각된다. 또한, 반응 중에 일부의 Si-H기는 계 내의 수분이나 알코올류와 탈수소 축합을 일으킬 수 있기 때문에, 공중합체 말단의 일부는 SiOH 혹은 SiO-R¹(R¹은 BDPG 등의 잔기)의 구조를 포함하는 것으로 생각된다. 아울러, 여기서 폴리에테르 부분은 에틸렌 옥사이드와 프로필렌 옥사이드의 랜덤 부가체이다. 이는 이하의 실시예 4-2~4-3, 비교예 5에서 공통이다.

[0325] [실시예 4-2]

[0326] 5 wt.% 아세트산 나트륨의 MeOH 용액 0.16 g 대신,

[0327] 5 wt.% 아세트산 나트륨의 MeOH 용액 0.32 g(아세트산 나트륨으로서 BDPG에 대해 40 wt.ppm)을 사용한 것 외에는, 실시예 4-1과 거의 동일하게 하여 실험을 수행했다. 담황색 투명 액상의 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체 조성물 「1891 mm²/s, (25℃)」을 얻었다.

[0328] [실시예 4-3]

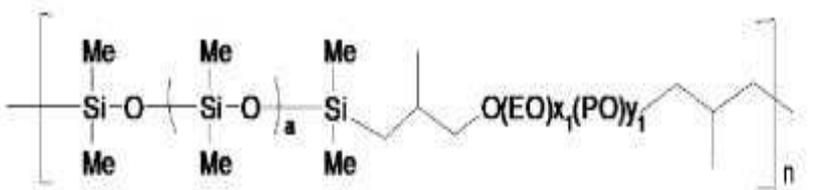
[0329] 5 wt.% 아세트산 나트륨의 MeOH 용액 0.16 g 대신,

[0330] 5 wt.% 아세트산 나트륨의 MeOH 용액 0.80 g(아세트산 나트륨으로서 BDPG에 대해 100 wt.ppm)을 사용한 것 외에는, 실시예 4-1과 거의 동일하게 하여 실험을 수행했다. 담황색 투명 액상의 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체 조성물 「1862 mm²/s, (25℃)」을 얻었다.

[0331] [비교예 5: 아세트산 나트륨 미사용(=0 wt.ppm)]

[0332] 1 L 반응기에 (a2-1) 메틸하이드로젠폴리실록산 124.69 g, (a1-4) 비스메탈릴 폴리에테르 267.66 g(천연 비타민 E를 500 ppm 함유), (B')BDPG(L사) 393 g을 투입하고, 질소 가스 유통하에서 교반하면서 68℃까지 가온했다. 하이드로실릴화 반응 촉매를 0.21 mL 첨가하고, 70~85℃에서 4시간 반응을 수행했더니 반응은 완결되어 있었다. 이로써, 평균 조성식

[0333] [화 17]



[0334]

[0335] (여기서, a=20, x1=35, y1=27, n<6)

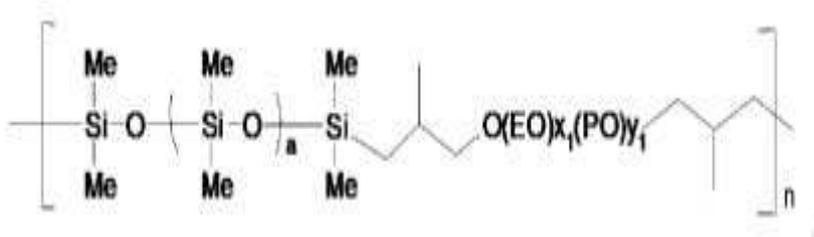
[0336] 으로 표시되는 구성 단위를 적어도 함유하는 직쇄상 오가노폴리실록산-폴리에테르 블록 코폴리머와 BDPG를 50:50의 비율로 포함하는, 담황색 투명 액상의 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체 조성물 「624 mm²/s,

(25℃)」을 얻었다.

[0337] [실시에 5]

[0338] 3 L 반응기에 (a2-1) 메틸하이드로겐폴리실록산 403.92 g, (a1-5) 비스메탈릴 폴리에테르 946.08 g(천연 비타민 E를 500 ppm 함유), (B')BDPG(L사) 1350 g, (N+S) 2 wt.% 아세트산 나트륨(N)의 MeOH(S) 용액 2.70 g(아세트산 나트륨으로서 BDPG에 대해 40 wt.ppm)을 투입하고, 질소 유통하에서 교반하면서 가운을 시작했다. 55~85℃, 15-20 mmHg의 조건하에서 1시간의 스트립핑 조작에 의해 MeOH나 수분 등을 계 외로 제거했다. 압력을 되돌리고, 하이드로실릴화 반응 촉매를 0.31 ml 첨가하고, 55~85℃에서 2.5시간 에이징을 수행했더니 반응이 완결되었다. 이로써, 평균 조성식

[0339] [화 18]



[0340]

[0341] (여기서, a=20, x1=35, y1=27, n=6)

[0342] 으로 표시되는 구성 단위를 적어도 함유하는 직쇄상 오가노폴리실록산-폴리에테르 블록 코폴리머와 BDPG를 50:50의 비율로 포함하는, 담황색 투명 액상의 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체 조성물 「1552 mm²/s, (25℃)」을 얻었다.

[0343] 원료의 C=C기와 Si-H기의 몰비를 C=C/SiH=1.18로 했기 때문에, 공중합체의 양말단은 주로 폴리에테르로 봉쇄된 형태(=말단 관능기는 폴리에테르에 결합한 메탈릴기 또는 수산기)로 생각된다. 또한, 반응 중에 일부의 Si-H기는 계 내의 수분이나 알코올류와 탈수소 축합을 일으킬 수 있기 때문에, 공중합체 말단의 일부는 SiOH 혹은 SiO-R¹(R¹은 BDPG 등의 잔기)의 구조를 포함하는 것으로 생각된다. 아울러, 여기서 폴리에테르 부분은 에틸렌 옥사이드와 프로필렌 옥사이드의 랜덤 부가체이다. 이는 비교예 6에서 공통이다.

[0344] [비교예 6: 아세트산 나트륨 과잉(=200 wt.ppm)]

[0345] 2 wt.% 아세트산 나트륨의 MeOH 용액 2.70 g 대신,

[0346] 2 wt.% 아세트산 나트륨의 MeOH 용액 13.5 g(아세트산 나트륨으로서 BDPG에 대해 200 wt.ppm)을 이용하고, MeOH나 수분 등의 스트립핑 시간을 3시간으로 한 것 외에는, 실시에 5와 거의 동일하게 하여 실험을 수행했다. 담황색 투명 액상의 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체 조성물 「1193 mm²/s, (25℃)」을 얻었다.

[0347] [소괄]

[0348] 하기 표 3에 실험 결과를 정리하여 나타낸다.

표 3

실험 No.	반응성	점도 (변화율%)	n	T%	완충제 [ppm]	Na [ppm]	완충제 명칭과 보충 정보	BDPG	비스메탈릴 폴리에테르
실시예 4-1	우수	1862 (-1.5)	6	>90	20	5.5	CH ₃ COONa (미분산 상태)	L사	a1-4
실시예 4-2*	우수	1891 (±0)	6	>90	40	11.0	상동	L사	
실시예 4-3	우수	1862 (-1.5)	6	>90	100	27.7	상동	L사	
비교예 5	우수	624 (-67.0)	<6	>90	0	0	없음	L사	
실시예 5*	우수	1552 (±0)	6	96	40	11.0	CH ₃ COONa (미분산 상태)	L사	a1-5
비교예 6	우수	1193 (-23.0)	<6	99	200	55.4	상동	L사	

[0349]

[0350]

*일련의 실험에서의 기준품으로서 취급하고, 동일한 비스메탈릴 폴리에테르 원료를 사용한 경우에 -5%의 점도 변화율을 「목표 수준」으로 했다.

[0351]

실시예 4-1~4-3, 실시예 5에서는, 산가가 다소 높은 L사 제품 BDPG를 사용해도, 실용상 충분한 점도를 갖는 조성물을 얻을 수 있었다. 한편, 완충제로서의 아세트산 나트륨을 사용하지 않은 비교예 5에서는, 부반응을 충분히 억제할 수 없어, 저점도품 밖에 얻어지지 않았다. 또한, L사 제품 BDPG 중의 산성 물질을 중화하기에 충분한 양이어도, 비교예 6에서는 조성물의 점도가 저하되었다. 이는, 과잉량의 아세트산 나트륨은 오히려 부반응의 원인이 될 가능성을 시사하고 있으며, 첨가량에 기술적 의의가 존재한다. 이상의 도 1의 그래프를 기초로, 얻어진 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체 조성물이 상기 목표 수준(기준품에 대해 -5%의 점도 변화율)보다 작은 절대값의 점도 변화율을 부여하는 아세트산 나트륨의 첨가량은 나트륨 이온 환산으로, BDPG에 대해 3.8~43 ppm의 범위였다. 당해 실적값을 기초로, 본 발명에 관한 특정 나트륨염의 첨가량의 상한값 및 하한값을 결정했다.

[0352]

본 발명에 관한 실시예 2, 실시예 3, 비교예 3, 비교예 4-1 샘플의 ²⁹SiNMR에 의한 분석 결과의 정리이며, 얻어진 조성물 중의 주성분인 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체 (A')의 평균 구조 정보를 나타낸 것이다. 아울러, 표 4에서의 평균 구조(물질량비)는 성분 (A')의 말단기의 합계를 2로 한 값의 몰비로서 나타냈다.

[0353]

[표 4]: 실시예 2, 실시예 3, 비교예 3, 비교예 4-1의 ²⁹SiNMR 분석 결과

표 4

구조 단위	실시예 2	비교예 3	실시예 3	비교예 4-1
M ^R	1.97	1.97	1.97	1.96
M ^{Ox}	0.03	0.03	0.03	0.04
D	20.1	19.6	19.9	19.8

[0354]

[0355]

R=-CH₂CHMeCH₂O(EO)_{x1}(PO)_{y1}-, OX=OH 또는 알콕시기

[0356]

²⁹SiNMR에 의해서는, 실시예와 비교예의 주성분의 평균 화학 구조의 차이를 명확히 검출할 수는 없으며, 어느 것도 대략 정상적으로 합성된 것으로 보인다.

[0357]

본 발명에 관한 실시예 2, 실시예 3, 비교예 3, 비교예 4-1 샘플의, 클로로포름 용리액에 의한 GPC(검출기: 굴절률계) 분석 결과의 정리이다. 여기서, 평균 분자량은 폴리스티렌 환산값이다.

[0358]

[표 5]: 상기 각 시료의 GPC 데이터(공중합체의 설계상 중합도 n=6)

표 5

시료	공중합체의 피크 수, 형상	공중합체의 수평균 분자량	공중합체에 대한 미반응 메탈릴 폴리에테르의 피크 면적비%
실시예 2	하나의 산	37,300	10.8
비교예 3	하나의 산	37,500	12.0
실시예 3	하나의 산	37,900	11.0
비교예 4-1	하나의 산	36,100	12.9

[0359]

[0360]

GPC 분석 결과로부터, 4검체 모두 폴리우레탄 마이크로셀룰러 폼용 기포 안정제로서 성능을 발휘할 수 있는 기준으로 여겨지는 분자량 30,000을 초과한 공중합체가 얻어졌으며, 미반응으로 잔존하는 양말단 메탈릴기 함유 폴리에테르 원료의 비율도 적었던 것을 확인할 수 있었다. 단, 비교예 4-1은 다른 3점에 비해 공중합체의 피크가 약간 저분자량 측으로 벗어나 있고, 미반응 폴리에테르의 잔존 비율도 컸다.

[0361]

[실시예 6]

[0362]

메틸하이드로겐폴리실록산, 비스메탈릴 폴리에테르 및 (B')BDPG(L사)에 대해, 실시예 5와 동일 로트를 사용하여, 실시예 5에 준한 제조 순서로, 주원료 합계량이 약 3.5 t가 되도록 각 원료의 투입량을 스케일 업하여, 4 m³ 반응기로 공장 생산 시험을 수행했다. 공장의 생산 시스템은 실험실 실험만큼 청정한 조건으로 하는 것이 어려웠던 듯하여, 하이드로실릴화 반응에 의해 많은 시간을 요했으나, 반응이 거의 완결된 단계에서 담황색 투명 액상이면서도 점도의 목표값을 클리어했다. 그 후, 제타 전위식 흡착 여과 필터에 의한 여과를 수행했다. 담황색 투명 액상[광 투과율 T%(580 nm)=97]의 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체 조성물 「1557 mm²/s, (25℃)」을 얻었다.

[0363]

[실시예 7: 실시예 2의 여과품]

[0364]

상기 실시예 2에서 얻어진 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체 조성물 100 g을 직경 90 mm의 제타 전위식 흡착 여과 필터에 의해 여과하여, 미황색 투명 균일한 여과액 80.3 g을 얻었다. 이로써, 조성물의 광 투과율 T%(580 nm)는 여과 전 78%에서 여과 후 97%로 개선했다.

[0365]

[정포제로서의 추가적인 성능 평가 및 여과품의 의의]

[0366]

공업적 스케일의 여과품인 실시예 6, 앞서 설명한 실시예 2의 여과품인 실시예 7을 준비하고, 후술하는 호모디스퍼 믹서를 이용하는 「거품 유지력 시험」을 수행하여, 실시예 등에 관한 조성물에 대해 보다 상세한 성능 평가를 수행했다. 또한, 그 외관 변화의 유무를 확인했다.

[0367]

[거품 유지력 시험]

[0368]

실시예 2와 실시예 7, 실시예 6과 비교예 4-2의 샘플에 대해, 호모디스퍼 믹서를 사용하여 이하의 순서에 따라 계면 활성제로서의 거품 유지 능력을 시험했다. 아울러, 교반력을 높이기 위해 디스퍼의 톱날의 방향은 회전 방향에 대해 역방향으로 고정했다.

[0369]

[순서]

[0370]

1. 청정한 200 mL 광구 유리병에 정포제 샘플 30 g을 투입하고 정치한다.

[0371]

2. 샘플의 액면의 높이를 측정하여 기록한다. 메니스커스를 따라 유성 매직 펜으로 선을 긋고, 선의 상단부의 높이를 액면의 초기 높이로서 취급한다. 대략 선의 하단은 병의 바닥으로부터 18 mm, 마개의 상단이 병의 바닥으로부터 20 mm의 위치가 된다.

[0372]

3. 호모디스퍼의 톱날을 액 중앙부에 담그고, 높이는 톱날이 유리병의 바닥에 닿지 않을 정도로 조금 높은 위치에 세팅한다.

[0373]

4. 샘플이 들어있는 유리병을 클램프로 고정한다.

[0374]

5. 호모디스퍼에 의해 3000 rpm, 2분간의 교반을 수행한다.

[0375] 6. 교반이 멈추면, 튕날을 거품이었던 액에 닿지 않도록 약 1 cm 높은 위치로 움직여 고정하고, 단시간의 공회전을 시켜 튕날에 부착된 액을 없앤다.

[0376] 7. 유리병을 분해하고, 거품의 높이(상단)에 유성 매직 펜으로 표시를 하여 초기 높이와의 차[cm]를 구한다. 이 수치의 대소에 따라 거품 유지력의 좋음과 나쁨을 판단했다.

[0377] 주) 순서 6~7은 30초 정도의 단시간에 수행했다. 단, 발생한 거품의 높이는 적어도 3~5분 정도는 거의 변화하지 않는다는 것을 시험 후의 관찰에 의해 알 수 있었다.

[0378] 상기 샘플에 대해, 실온에서의 장기 보존 안정성을 외관 및 광 투과율을 측정함으로써 평가했다.

[0379] 또한, 상기 샘플에 대해 「산 분해-ICPMS법」에 의해 Na[ppm]의 정량을 수행했다. 분석값을 2회의 측정값의 평균값으로서 얻었다.

[0380] 이하의 표 6에 거품 유지력과 보존 안정성, Na 함유량의 시험 결과를 정리했다.

[0381] [표 6]: 샘플의 거품 유지력과 보존 안정성, Na 함유량의 관계

표 6

번호	외관 (경과 월수, T%-과장 580 nm)		거품 유지력 [mm]	Na [ppm]*
	초기	경시 1		
실시예 2	담황색 거의 투명 균일 액체 (0M, 78%)	좌동 (5M, 80%)	+ 3.0	7.5
실시예 7 (상기 여과 후)	미황색 투명 균일 액체 (0M, 97%)	좌동 (>7M, 97%)	+ 5.0	1.1
실시예 6 (여과품)	담황색 투명 균일 액체 (0M, 97%)	좌동 (>7M, 97%)	+ 6.5	4.3
비교예 4-2	담황색 거의 투명 균일 액체 (0M, 77%)	좌동 (3M, 75%)	+ 1.5	분석 없음 (무첨가)

[0382]

[0383] *ICPMS법으로 정량된 분석값

[0384] 표 6으로부터, 본 발명의 제조방법에 의해 얻어지는 「폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체 (A')」를 포함하는 조성물은 여과를 수행하지 않아도 분리 등의 불량은 발생하지 않고 균일 액체의 성상(性状)을 유지할 수 있었는데(실시예 2), 여과를 함으로써 외관의 안정성이 더욱 개선되며, 또한 거품 유지력까지도 향상된다(실시예 7)고 하는 예기치 못한 이익이 발견되었다. 나트륨염을 첨가하지 않은 비교예 4-2는 고점도이며, 일반적으로 정포제로서 유리한 특성을 구비하고 있겠지만, 동일한 효과는 확인할 수 없었다. 한편, 여과에 의해 나트륨 이온의 함유량이 저하된 실시예 7은 동일한 폴리머 성분을 포함하는 실시예 2와 비교해도 거품 유지성이 우수한 것으로부터, 조성물 중의 나트륨 함유량[ppm]과 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체 조성물의 거품 유지력[cm]의 관계를 도 2에 플롯했다.

[0385] 도 2에서, 거품 유지력의 목표값을 4.0 cm로 설정했다. 이 그래프로부터 개산한 결과, 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체 조성물의 거품 유지력이 목표 수준에 이르기 위한 나트륨의 함유량의 범위는 조성물(특히, 성분(A'')와 성분(B)의 합)에 대해 대략 0.6~6.7 wt.ppm으로 구해졌다. 이 범위는 임계적 의의를 가지며, 제조방법에서의 나트륨 함유량과 달리, 최종적으로 얻어진 조성물 중의 나트륨 함유량을 상기 범위로 컨트롤함으로써, 완충제로서의 효과와는 완전히 상이한, 거품 증강성이라는 새로운 기능을 실현할 수 있는 것이 확인되었다.

[0386] 또한, 실시예 7과 비교예 4-2의 샘플에 대해, 폴리에테르 폴리올의 일종인 폴리프로필렌 글리콜(평균 분자량 425, 약칭 PPG-425)과 혼합하여, 프레믹스 용액을 제작했다. 이 때, 샘플:PPG=6.0 g:24.0 g의 질량비인 것으로부터, 용액 중의 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체 (A')의 농도는 10 wt.%였다. 이들을 순서대로 실시예 8 및 비교예 7로 한다.

[0387] 상기 [거품 유지력 시험] 및 [순서]에 따라, 이들 프레믹스 용액의 거품 유지성을 시험했다. 이 때, 정포제 없음의 PPG-425(30 g)를 참조 검체로 하여 함께 시험했다. 결과를 이하의 표 7에 정리했다. 표 중의 거품 부피 증가율[%]은 비교예 4-2의 샘플을 이용한 비교예 7의 데이터를 기준으로(제로로 하여) 산출했다.

[0388] [표 7]: 프레믹스 용액의 거품 유지력

표 7

번호	프레믹스 외관	거품 유지력 [mm]	거품 부피 증가율 [%]	정포제 (점도@25C)	Na[ppm] 대 정포제
실시예 8	투명 균일 액체	+ 16.5	+ 230	실시예 7 (1714 mm ² /s)	1.1
비교예 7	거의 투명~반투명 균일 액체	+ 5.0	(±0)	비교예 4-2 (7300 cP)	분석 없음 (무첨가)
참조 검체	투명 균일 액체 (PPG 단독)	+ 0.5	NA	없음	NA

[0389]

[0390] 비교예 7은 극히 고점도이며, 일반적으로 정포제로서 유리한 특성을 구비하고 있다고 생각되는 비교예 4-2의 정포제 조성물을 사용하고 있어, 본 시험에서 실용상 유효한 성능을 갖는 것을 확인할 수 있었다. 그러나, 그보다 훨씬 저점도의 실시예 7의 정포제를 사용한 실시예 8의 프레믹스 용액은 비교예 7에 대비하여, 기포성이나 거품 유지성이 더욱 우수하고, 극히 한정된 양의 1가 카복실산 나트륨염을 포함하는 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체 조성물에 있어서, 폴리머의 점도나 분자량 이상으로 큰 거품 증강 효과가 달성된 것이다.

[0391] [실시예 9~11: 성분 (C)를 포함하는 조성물 및 그 상용성 평가]

[0392] 이하의 시험에서는, 실시예 6의 샘플(이하, 「Ex 샘플」 또는 「Ex」로 표현한다)과 다양한 폴리에테르 폴리올이나 폴리글리콜 유도체의 상용성을 조사했다. Ex 샘플과의 상용성이 우수한 것은 본 발명의 제조방법에 의해 얻어지는 「폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체 (A')를 포함하는 조성물」의 희석제로서 사용할 수 있으며, 본 발명에 관한 폴리우레탄 폼용 정포제를 구성할 수 있다. 혹은, 본 발명에 관한 조성물을 배합하는 우레탄 폼용 프레믹스액의 베이스 폴리올로서 적합하다고 할 수 있다. 이들 희석제의 다른 효과로서는, 상기 정포제의 수산기가를 조절할 수 있고, 그에 따라 폴리우레탄 폼의 미리 설계된 강도 혹은 가교 밀도에 대한 영향을 제어하는 것이 가능해진다. 나아가서는, 폼의 통기성이나 셀 사이즈의 컨트롤에도 유효하다.

[0393] 여기서, 실시예 9~11의 위치 설정은 이하와 같다.

[0394] 실시예 9: Ex 샘플과 폴리에테르 모노올(C1)의 상용성 평가 시험

[0395] 실시예 10: Ex 샘플과 폴리에테르 디올(C2)의 상용성 평가 시험

[0396] 실시예 11: Ex 샘플과 폴리에테르 트리올(C3)의 상용성 평가 시험

[0397] [상용성의 평가 시험]

[0398] Ex 샘플과 성분 (C)를 합계가 10 g이 되도록 Ex/C=5.0 g/5.0 g, 2.0 g/8.0 g, 0.5 g/9.5 g이라는 3단계의 배합 비로 25 ml 스크류 관에 투입하고, 이하의 순서로 상용성의 시험: 액 외관의 육안 확인을 수행했다.

[0399] [순서]

[0400] 1. 스크류 관에 마개를 하고 10회 정도 상하로 잘 흔들어 섞은 후, 50℃의 항온조에 10~15분 정도 정치하여 기포를 대강 없앤다.

[0401] 2. 50℃에서의 외관을 기록한 후 스크류 관을 꺼내고, 실온으로 되돌린다.

[0402] 3. 실온에서의 외관을 기록한 후, 외관이 백탁되어 불균일한 샘플은 그대로 하룻밤 동안 정치하고 경과 관찰한다. 외관이 반투명~투명하고 육안으로 균일한 샘플은 5℃의 냉장고에 1~2시간 정치하고 외관의 변화를 관찰한다.

다.

- [0403] 4. 냉장고에 넣은 샘플의 5℃에서의 외관을 기록한 후 스크류 관을 꺼내고, 실온으로 되돌린다. 또한, 실온에서의 외관이 순서 3의 외관 기록(실온)과 큰 차 없는지 확인한다.
- [0404] 5. 순서 3에서 백탁된 샘플의 하룻밤 동안 정치 후의 외관을 기록한다.
- [0405] 아울러, 외관의 평가는 이하의 기준에 따라 기입했다.
- [0406] *양자의 중간적인 경우는 「~」로 했다.
- [0407] ◎: 투명 균일 액체
- [0408] ○: 반투명~거의 투명 균일 액체
- [0409] △: 반투명 균일 액체
- [0410] ×: 불투명한 백탁 액체
- [0411] <실시예 9: 폴리에테르 모노올(C1)과의 상용성 평가 시험>
- [0412] Ex 샘플과 하기 표 8에 나타내는 구조 및 분자량을 갖는 폴리에테르 모노올(C1)에 대해 상용성을 평가한 결과를 표 8에 나타낸다.

표 8

<실시예 9> C1의 구조 평균 분자량/EO wt.%	Ex/C1=50/50 (A')/(B')/C1 =25/25/50	Ex/C1=20/80 (A')/(B')/C1 =10/10/80	Ex/C1=5/95 (A')/(B')/C1 =2.5/2.5/95
실시예 9-1 Bu-O(PO) _{4.5} -H Mw: 340/0	50℃: ◎ 20℃: ◎ 5℃: ◎	50℃: ◎ 20℃: ◎ 5℃: ◎	50℃: ◎ 20℃: ◎ 5℃: ◎
실시예 9-2 Bu-O(EO) _{4.8} (PO) _{3.7} -H Mw: 500/50	50℃: ◎ 20℃: ◎ 5℃: ◎	50℃: ◎ 20℃: ◎ 5℃: ◎	50℃: ◎ 20℃: ◎ 5℃: ◎
실시예 9-3 Bu-O(EO) _{10.5} (PO) _{8.0} -H Mw: 1000/50	50℃: ◎ 20℃: ◎ 5℃: ◎	50℃: ◎ 20℃: ◎ 5℃: ◎~○	50℃: ◎ 20℃: ◎ 5℃: ◎
실시예 9-4 Bu-O(PO) ₃₈ -H Mw: 2300/0	50℃: ◎ 20℃: ◎ 5℃: ◎~○	50℃: ○ 20℃: △ 5℃: △~×	50℃: ◎~○ 20℃: ○ 5℃: ○
실시예 9-5 Bu-O(EO) ₃₃ (PO) ₂₅ -H Mw: 3000/50	20℃: × 하룻밤 후: 분리 (검 업)	20℃: × 하룻밤 후: 분리 (검 업)	20℃: × 하룻밤 후: 분리 (검 업)
실시예 9-6 Me-O(EO) _{8.4} -H Mw: 400/100	20℃: × 하룻밤 후: 분리 (검 업)	20℃: × 하룻밤 후: 분리 (검 업)	20℃: × 하룻밤 후: 분리 (검 업)

- [0413]
- [0414] 주) 표 8 중의 C1의 구조에 대해, EO쇄와 PO쇄는 간단히 하기 위해 블록형의 표기를 하고 있으나, 실제로는 랜덤 공중합체이다.
- [0415] <실시예 10: 폴리에테르 디올(C2)과의 상용성 평가 시험>
- [0416] Ex 샘플과 하기 표 9에 나타내는 구조 및 분자량을 갖는 폴리에테르 디올(C2)에 대해 상용성을 평가한 결과를 표 9에 나타낸다.

표 9

<실시예 10> C2의 구조 평균 분자량/EO wt. %	Ex/C2=50/50	Ex/C2=20/80	Ex/C2=5/95
	(A')/(B')/C2 =25/25/50	(A')/(B')/C2 =10/10/80	(A')/(B')/C2 =2.5/2.5/95
실시예 10-1 HO-(PO) _{11.7} -H Mw: 700/0	50℃: ◎ 20℃: ◎ 5℃: ◎	50℃: ◎ 20℃: ◎ 5℃: ◎	No data
실시예 10-2 HO-(PO) ₃₄ -H Mw: 2000/0	50℃: ◎ 20℃: ◎ 5℃: ◎	50℃: ◎ 20℃: ◎ 5℃: ◎~○	50℃: ◎ 20℃: ◎ 5℃: ◎~○
실시예 10-3 HO-(PO) ₆₉ -H Mw: 4000/0	50℃: ◎ 20℃: ○ 5℃: △~×	50℃: △~× 20℃: △~× 5℃: △~×	50℃: △ 20℃: △ 5℃: △
실시예 10-4 HO(EO) ₂₀ (PO) ₁₅ -H Mw: 1750/50	20℃: × 하룻밤 후: 분 리(검 업)	20℃: × 하룻밤 후: 분 리(검 업)	20℃: × 하룻밤 후: 분 리(검 업)

[0417]

[0418]

주) 표 9 중의 C2의 구조(비교예 9-1)에 대해, E0쇄와 P0쇄는 간단히 하기 위해 블록형의 표기를 하고 있으나, 실제로는 랜덤 공중합체이다.

[0419]

<실시예 11: 폴리에테르 트리올(C3)과의 상용성 평가 시험>

[0420]

Ex 샘플과 하기 표 10에 나타내는 구조 및 분자량을 갖는 폴리에테르 트리올(C3)에 대해 상용성을 평가한 결과를 표 10에 나타낸다.

표 10

<실시예 11> C3의 구조 평균 분자량/EO wt. %	Ex/C3=50/50	Ex/C3=20/80	Ex/C3=5/95
	(A')/(B')/C3 =25/25/50	(A')/(B')/C3 =10/10/80	(A')/(B')/C3 =2.5/2.5/95
실시예 11-1 글리세린의 PO 단독 부가 중 합체 Mw: 1000/0	50℃: ◎ 20℃: ◎ 5℃: ◎	50℃: ◎ 20℃: △~× 5℃: △~×	50℃: ◎~○ 20℃: △ 5℃: △
실시예 11-2 글리세린의 PO 단독 부가 중 합체 Mw: 3000/0	50℃: ◎ 20℃: ◎ 5℃: ◎	50℃: ◎~○ 20℃: △~× 5℃: △~×	50℃: ◎~○ 20℃: ○ 5℃: ○~△
실시예 11-3 글리세린의 PO 단독 부가 중 합체 Mw: 4000/0	50℃: ◎ 20℃: ◎ 5℃: △	50℃: △ 20℃: △~× 5℃: △~×	50℃: △ 20℃: △ 5℃: △
실시예 11-4 글리세린의 EO/PO 부가 중 합체 Mw: 2800/50	20℃: × 하룻밤 후: 분 리(검 업)	20℃: × 하룻밤 후: 분 리(검 업)	20℃: × 하룻밤 후: 분 리(검 업)

[0421]

- [0422] 주) 표 10 중의 C3의 구조(비교예 10-1)는 EO/PO 랜덤 공중합체이다.
- [0423] [성분 (C1)에 대하여]
- [0424] 표 8에 나타내는 바와 같이, 폴리에테르 모노올을 희석제로서 이용하는 경우, PO(프로필렌 옥사이드)의 단독 부가 중합물의 경우에는, 부가 몰수가 40 가깝게 장쇄가 되어도 (A') 성분과의 상용성이 대략 유지되고 있으며, 혼합액의 안정성이 양호했다. 한편, EO(에틸렌 옥사이드)와 PO의 부가 공중합체의 경우에는, EO의 wt.%=50으로 일정하게 하고 분자량을 500, 1000, 3000으로 비교한 결과, EO의 부가 몰수의 합계가 30을 초과한 마지막 케이스에서 안정성이 극단적으로 악화되었다. 또한, EO의 단독 부가 중합물은 (A') 성분과 전혀 상용되지 않는 것으로부터, 폴리에테르 모노올의 구조 중에 PO의 중합 단위가 필요한 것도 밝혀졌다.
- [0425] 이들 결과로부터, 폴리에테르 모노올을 희석제로서 이용하는 경우의 EO 부가 몰수의 상한은 20 부근, PO의 부가 몰수의 상한은 50 부근이고, 또한 구조 중의 EO의 wt.%의 상한은 60 부근으로 추정했다. 본 발명자들의 경험상, 폴리에테르 모노올의 EO의 wt.%가 70 이상이 되면 응고점이 상승하여, 겨울철의 저온하에서는 그 자체가 침전물이나 외관의 백탁을 발생시키는 경향이 있기 때문에, 본 발명에서 폴리에테르 모노올을 희석제로서 이용하는 경우의 EO의 wt.%의 상한을 60 부근으로 설정했다.
- [0426] [성분 (C2)에 대해]
- [0427] 표 9에 나타내는 바와 같이, 폴리에테르 디올을 희석제로서 이용하는 경우, PO(프로필렌 옥사이드)의 단독 부가 중합물의 경우에는, 부가 몰수가 35 부근의 장쇄가 되어도 (A') 성분과의 상용성이 매우 양호하고, 혼합액의 안정성도 양호했다. PO의 부가 몰수가 70 부근이 되면 상용성의 저하가 확인되지만, Ex/C2=50/50이라는 (A') 성분 농도가 높은 조건하에서는 혼합액의 안정성은 허용 범위 내였으며, 정포제로서도 사용 가능한 것으로 생각된다. 한편, EO(에틸렌 옥사이드)와 PO의 부가 공중합체로서는 EO의 wt.%=50이고, 또한 분자량 1750인 것을 시험했는데, 안정성이 극단적으로 악화되는 것을 알 수 있었다.
- [0428] 이들 결과로부터, 폴리에테르 디올을 희석제로서 이용하는 경우의 EO 부가 몰수의 상한은 10 부근, PO의 부가 몰수의 상한은 70 부근이면서, 구조 중의 EO의 wt.%의 상한은 30 부근으로 추정했다.
- [0429] [성분 (C3)에 대하여]
- [0430] 표 10에 나타내는 바와 같이, 폴리에테르 트리올은 폴리에테르 디올이나 폴리에테르 모노올과 비교하여, 성분 (A') 및 성분 (B')를 주성분으로 하는 본 발명에 관한 조성물과의 상용성이 다소 저하되어 있는 경향이 확인되었다. PO의 단독 부가 중합체인 폴리에테르 트리올의 경우, Ex/C3=20/80의 배합비에서 상용성이 불충분한 결과가 되었다. 그러나, Ex/C3=50/50이라는 (A') 성분 농도가 높은 조건하에서는 혼합액의 안정성은 허용 범위 내였으며, 정포제로서 사용 가능한 것으로 생각된다. 또한, Ex/C3=5/95라는 (A') 성분 농도가 낮은 조건(폴리우레탄 폼용 프레믹스액의 상황을 상정)에서도, 혼합액의 안정성은 허용 범위 내였다. 한편, EO(에틸렌 옥사이드)와 PO의 부가 공중합체로서는 EO의 wt.%=50이면서 분자량 2800인 것을 시험했는데, 안정성이 극단적으로 악화되는 것을 알 수 있었다.
- [0431] 이들 결과로부터, 폴리에테르 트리올을 희석제로서 이용하는 경우, 그 구조 중의 EO의 wt.%의 상한은 20 부근, 평균 분자량의 범위는 대략 500~4500으로 추정했다.
- [0432] [총괄]
- [0433] 이상의 실시예 등에 의해, 본 발명에 관한 공정 1~3을 포함하는 개선된 하이드로실릴화 반응 프로세스를 포함하는 제조방법을 이용함으로써, 저가이고 산가가 높은 글리콜 에테르 화합물 (B')를 원료로 이용한 경우의 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체 (A')를 포함하는 조성물 및 이를 이용하는 정포제의 생산 효율을 현저하게 개선하며, 또한 그 품질상의 과제를 해결 가능하며, 또한 그의 기술적 효과는 품질에 편차가 있는 비스메탈릴 폴리에테르 등의 원료를 사용한 경우에도, 양호한 재현성을 확인할 수 있었다.
- [0434] 특히, 본 발명에 의해, 저가의 글리콜 에테르 화합물 (B')를 원료로서 사용해도, 산가가 매우 적고 고가격인 글리콜 에테르 화합물 (B')를 사용한 경우와 동등한 품질을 달성할 수 있는, 적합한 완충제 성분 혹은 완충제 시스템, 당해 완충제의 적합한 첨가량의 범위를 밝히고, 당해 완충제를 이용하는 상기 (AB)_n형 폴리에테르 변성 실리콘 조성물의 적합한 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0435] 또한, 본 발명에 의해, 특정 구조의 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체 (A')를 포함하는 조성물이며, 글리콜 에테르 화합물 (B')와 나트륨염의 함유량이 극히 한정된 범위에 있는 경우, 종래의 완충제로서의 나트륨염의

기술적 효과와는 상이한 거품 증강성의 조성물이 얻어지는 것을 확인할 수 있었다. 마찬가지로, 본 발명에 관한 조성물과 성분 (C)의 적합한 조합, 상용성의 관계에 대해서도 실용상 충분한 지견을 얻었다.

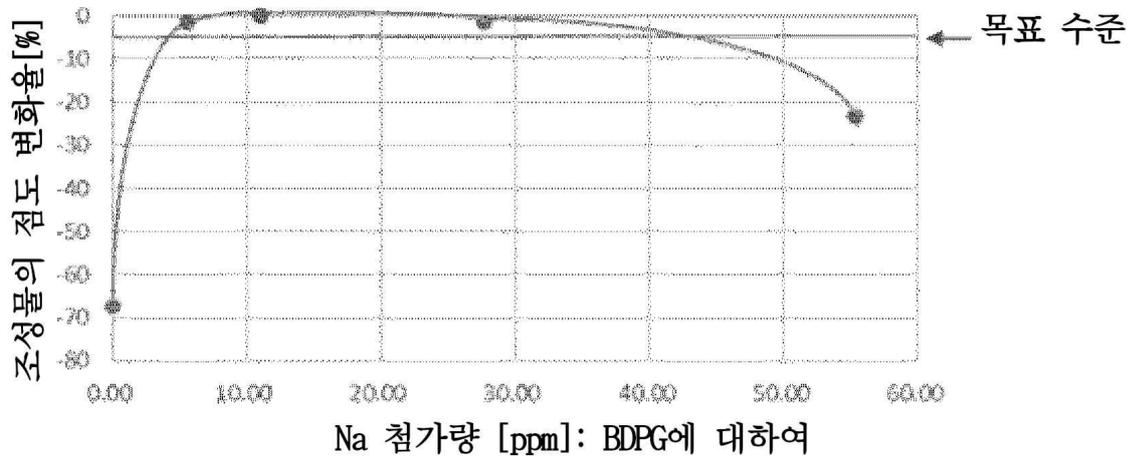
[0436]

이상의 실험 결과에 의해, 본 발명에 의해 종래의 품질 및 프로세스상의 문제를 간편한 수단에 의해 해결하여, 저비용으로 안정적이면서도 대량으로 시장에 공급할 수 있는 상기 폴리에테르-폴리실록산 블록 공중합체 조성물, 그 개량된 제조방법, 또한, 코스트 인 유스 및 거품 증강성도 우수한 당해 조성물, 및 그로 이루어진 폴리우레탄 폼용 정포제를 실현 가능하다는 것이 이해되고, 기대된다.

도면

도면1

점도 변화율[%] vs. Na 첨가량[ppm]



도면2

거품 유지력[cm] vs. (AB)_n/BDPG 정포제의 Na[ppm]

