

(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2020-2382

(P2020-2382A)

(43) 公開日 令和2年1月9日(2020.1.9)

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

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L 公開請求 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2019-187390 (P2019-187390)	(71) 出願人	719000328 ダウ・東レ株式会社 東京都品川区東品川二丁目2番24号
(22) 出願日	令和1年10月11日 (2019.10.11)	(72) 発明者	稲垣 裕之 千葉県市原市千種海岸2番2 ダウ・東レ株式会社内
		(72) 発明者	田村 誠基 千葉県市原市千種海岸2番2 ダウ・東レ株式会社内
		(72) 発明者	川村 直司 千葉県市原市千種海岸2番2 ダウ・東レ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 整泡剤およびそれを含むポリウレタン発泡体形成組成物

(57) 【要約】

【課題】ポリウレタンフォーム用整泡剤として使用した場合、アルデヒド等の臭気原因物質の発生を効果的に抑制し、極めて着臭および臭気の少ないポリウレタンフォームを形成可能な整泡剤、それを含むポリウレタン発泡体形成組成物およびポリウレタン発泡体を提供する。

【解決手段】ポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物を合成する工程〔A〕およびポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物を、(c)25で固体であり、水溶性であり、かつ、50gをイオン交換水1Lに溶解させたときの水溶液の25におけるpHが4以下であることを特徴とする1種類以上の酸性無機塩の存在下で処理することにより、臭気原因物質を除去する工程〔B〕を含む製造方法により得られたポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物を含む、整泡剤およびそれを含むポリウレタン発泡体形成組成物。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

( a ) 分子鎖の末端に炭素 - 炭素二重結合を有するポリオキシアルキレン化合物と、  
 ( b ) オルガノヒドロジェンポリシロキサン とをヒドロシリル化反応させることによりポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物を合成する工程〔 A 〕；および  
 ポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物を、

( c ) 25 で固体であり、水溶性であり、かつ、50 g をイオン交換水 1 L に溶解させたときの水溶液の 25 における pH が 4 以下であることを特徴とする 1 種類以上の酸性無機塩 の存在下で処理することにより、臭気原因物質を除去する工程〔 B 〕

を含む製造方法により得られたポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物を含む、  
 整泡剤。 10

## 【請求項 2】

さらに、ポリオール、ポリグリコールまたはその誘導体、シリコーン油、ノニオン系界面活性剤（ただし、上記のポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物を除く）および酸化防止剤から選ばれる 1 種類以上を含む、請求項 1 に記載の整泡剤。

## 【請求項 3】

請求項 1 または請求項 2 に記載の整泡剤を含有する、ポリウレタン発泡体形成組成物。

## 【請求項 4】

( a ) ポリオール、

( b ) ポリイソシアナート、

( c ) 触媒、

( d ) 請求項 1 または請求項 2 に記載の整泡剤、および

( e ) 任意選択で、( d ) 成分以外の整泡剤、発泡剤、希釈剤、鎖伸長剤、架橋剤、水、非水性発泡剤、充填剤、強化剤、顔料、染料、着色剤、難燃剤、抗酸化剤、抗オゾン剤、紫外線安定化剤、静電気防止剤、殺菌剤および抗菌剤からなる群より選択される、少なくとも一つの添加成分

を含有する、ポリウレタン発泡体形成組成物。 20

## 【請求項 5】

請求項 3 または請求項 4 に記載のポリウレタン発泡体形成組成物により得られるポリウレタン発泡体。 30

## 【請求項 6】

硬質フォーム、半硬質フォーム、HR（高弾性）フォーム、軟質フォーム、又はマイクロセルラーフォームである、Low Emission 特性を有する請求項 5 に記載のポリウレタン発泡体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、特定の酸性無機塩を用いて低臭化したポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物を含有する整泡剤（気泡制御剤および気泡安定剤としての機能を含む、以下同じ）、当該整泡剤を含有するポリウレタン発泡体形成組成物、およびそれから得られるポリウレタン発泡体に関する。 40

## 【背景技術】

## 【0002】

ポリオキシアルキレン変性ポリシロキサンは、平均分子量の設計が可能であり、ポリオキシアルキレン部の EO % やサイズ、シリコーン末端部への水酸基或いは疎水基の導入、異なる 2 以上のポリエーテル基による変性等によっても、界面活性や発泡剤への適合性、ウレタンフォームシステムへの親和性等コントロールする事ができるため、硬質フォーム、半硬質フォーム、HR（高弾性）フォーム、軟質フォーム、又はマイクロセルラーフォーム等全てのポリウレタン発泡体（本明細書中、「ウレタンフォーム」または「フォーム」と略称することがある）材料処方、気泡コントロール或いは気泡安定用の界面活性剤 50

として有用である。

【0003】

一方、近年、環境に対する影響への関心の高まりから、建築用材料、自動車内装材料等から発生する揮発性有機物質が人体に及ぼす悪影響が懸念されている。これらの建築用材料、自動車内装材料等に使用するポリウレタンフォームも、前記揮発性有機物質を含んでいることが多々あり、その含有量をできるだけ低減したいという要望が強まっている。また、ポリウレタンフォームの使用感や実用上の理由から、揮発性の臭気原因物質を含まず、かつ、その発生が経時的に抑制されたポリウレタンフォームが市場において強く求められている。さらに、近年の市場ニーズとして、低排出性、すなわち、「Low Emission特性」の需要が高まっている。これは、ポリウレタン発泡体から発生乃至揮発する化学物質等の成分が量的に少ないことを特徴とする要求特性であり、具体的には、フォームから発生する揮発成分が少ない(=Low VOC(Volatile Organic Compound))、シックハウス・アレルギーなどを予防するため、経時でフォームから外部に放出される化学物質の量が少ない(=Low Emission Of Chemical Compound)、自動車の内部に使用されたフォームから揮発した成分が付着して窓ガラスなどに曇りを生じる現象が起こり難い(=Low Fogging)などの要求として表現されることがあるが、化学物質の種類や性質の相違を除けば、フォームに由来する排出成分が少ないという点において実質的な意味はほぼ同じである。

10

【0004】

ここで、整泡剤として有用なポリオキシアルキレン変性ポリシロキサンは、通常、オルガノヒドロジェンシロキサンと分子鎖末端に二重結合を有するポリエーテル化合物とを、塩化白金酸等の貴金属触媒下で付加反応させることによって製造される。当該製法によって得られるポリオキシアルキレン変性ポリシロキサンを酸処理および水素添加処理することにより、臭気原因物質である揮発性のプロピオンアルデヒドの発生を抑制し、ポリウレタンフォームに配合された場合であっても経時で発生する有害なアルデヒド類の量が極めて少ないポリウレタンフォーム用整泡剤が提案されている(特許文献1)。しかしながら、自動車内装材料等に使用するポリウレタンフォームにおいては、依然として着臭および経時での臭気が発生する場合があります、さらなる低臭化を実現可能な整泡剤が求められている。

20

【0005】

また、出願人らは、特許文献2において、経時による臭気の発生が極めて少ないポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物の製造方法、この製造方法により得られる無臭化された組成物を含有してなる化粧料原料を提案している。しかしながら、同文献には、ポリウレタンフォームおよび整泡剤について、何ら記載も示唆もされていない。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2007-186557号公報

【特許文献2】特開2011-116902号公報

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は上記課題を解決すべくなされたものであり、ポリウレタンフォーム用整泡剤として使用した場合、アルデヒド等の臭気原因物質の発生を効果的に抑制し、極めて着臭および臭気の少ないポリウレタンフォームを形成可能な整泡剤を提供する。また、それを含むポリウレタン発泡体形成組成物およびポリウレタン発泡体を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記課題を解決すべく、本発明者らは鋭意検討の結果、a)分子鎖の末端に炭素-炭素二重結合を有するポリオキシアルキレン化合物と、(b)オルガノヒドロジェンポリシロ

50

キサンをヒドロシリル化反応させることによりポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物を合成する工程〔A〕およびポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物を、(c)25で固体であり、水溶性であり、かつ、50gをイオン交換水1Lに溶解させたときの水溶液の25におけるpHが4以下であることを特徴とする1種類以上の酸性無機塩の存在下で処理することにより、臭気原因物質を除去する工程〔B〕を含む製造方法により得られたポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物を含む、整泡剤により達成される。また、本発明の目的は、上記の整泡剤を含有するポリウレタン発泡体形成組成物およびポリウレタン発泡体により達成される。

#### 【0009】

特に、本発明の目的は、前記の成分(c)として、硫酸水素ナトリウム、硫酸水素カリウムおよび硫酸水素アンモニウムからなる群から選択される1種以上の酸性無機塩を使用することにより好適に達成できる。さらに、本発明の目的は、前記の工程〔A〕、工程〔B〕およびポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物を水素化触媒の存在下、水素添加反応による無臭化処理を行う工程〔C〕を含む製造方法により得られたポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物を含む整泡剤により、より好適に達成することができる。当該整泡剤は、分散媒またはその他の機能を目的として、さらに、ポリオール、ポリグリコールまたはその誘導体、シリコーン油、ノニオン系界面活性剤(ただし、上記のポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物を除く)および酸化防止剤から選ばれる1種類以上を含んでもよい。

10

#### 【0010】

また、本発明の目的は、

- (a) ポリオール、
- (b) ポリイソシアナート、
- (c) 触媒、
- (d) 上記の整泡剤、および
- (e) 任意選択で、(d)成分以外の整泡剤、発泡剤、希釈剤、鎖伸長剤、架橋剤、水、非水性発泡剤、充填剤、強化剤、顔料、染料、着色剤、難燃剤、抗酸化剤、抗オゾン剤、紫外線安定化剤、静電気防止剤、殺菌剤および抗菌剤からなる群より選択される、少なくとも一つの添加成分

20

を含有する、ポリウレタン発泡体形成組成物、当該ポリウレタン発泡体形成組成物により得られるポリウレタン発泡体、特に、硬質フォーム、半硬質フォーム、HR(高弾性)フォーム、軟質フォーム、又はマイクロセルラーフォームである、Low Emission特性有するポリウレタン発泡体により、好適に達成される。

30

#### 【発明の効果】

#### 【0011】

本発明の整泡剤は、ポリウレタン発泡体に配合された場合、経時で発生する臭気原因物質が極めて少ないので、ポリウレタンフォーム用整泡剤として、ポリウレタンフォームの製造に有用である。また、本発明の整泡剤を用いて得たポリウレタン発泡体は、不快な着臭や臭気が発生しにくいので、特に建築用材料、自動車工業(例えば、自動車内装材料)、ベッド、ソファ等家具類、寝具、衣類等に適用されるポリウレタンフォームに好適に使用可能である。

40

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0012】

以下、本発明の整泡剤の製造方法、該整泡剤を含有するポリウレタン発泡体形成性組成物及びそれを配合してなるポリウレタン発泡体について、詳細に説明する。

#### 【0013】

本発明に係る整泡剤は、特定の酸性無機塩により処理され、臭気原因物質を除去することにより得られたポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物を含み、好適には、当該整泡剤は、ポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物のみからなることが好ましい。

50

## 【 0 0 1 4 】

当該ポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物の製造方法は、

- ( a ) 分子鎖の末端に炭素 - 炭素二重結合を有するポリオキシアルキレン化合物と、
  - ( b ) オルガノヒドロジェンポリシロキサン とをヒドロシリル化反応させることによりポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物を合成する工程〔 A 〕；および
- ポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物を、
- ( c ) 2 5 で固体であり、水溶性であり、かつ、5 0 g をイオン交換水 1 L に溶解させたときの水溶液の 2 5 における pH が 4 以下であることを特徴とする 1 種類以上の酸性無機塩 の存在下で処理することにより、臭気原因物質を除去する工程〔 B 〕
- を有することを特徴とする。

10

## 【 0 0 1 5 】

< 工程〔 A 〕 >

工程〔 A 〕は、ポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物の粗製品の合成工程であり、( a ) 分子鎖の末端に炭素 - 炭素二重結合を有するポリオキシアルキレン化合物と、( b ) オルガノヒドロジェンポリシロキサン とをヒドロシリル化反応させることにより行われる。

## 【 0 0 1 6 】

成分 ( a ) は、分子鎖の末端に炭素 - 炭素二重結合を有するポリオキシアルキレン化合物であり、本発明に係るポリオキシアルキレン変性ポリシロキサンに、ポリシロキサン主鎖としての特性に加えて、ポリオキシアルキレン結合に由来する親水性を付与する成分であり、ヒドロシリル化反応により成分 ( b ) に導入される。

20

## 【 0 0 1 7 】

末端二重結合を有するポリオキシアルキレン化合物としては、一般式： $R^3O(R^4O)_a$ 。 $R^3$  で示される化合物が挙げられる。上式中、 $R^3$  は水素原子または一価炭化水素基であり、少なくとも一方は、ビニル基、ヘキセニル基などの末端二重結合を有するアルケニル基であり、 $R^3$  の一方が炭素原子数 2 ~ 1 2 の末端二重結合を有するアルケニル基であることが好ましい。それ以外の一価炭化水素基としては、炭素原子数 1 ~ 1 2 のアルキル基などの飽和脂肪族炭化水素基；シクロペンチル基，シクロヘキシル基などの飽和脂環式炭化水素基；フェニル基、トリル基、ナフチル基などの芳香族炭化水素基および / またはこれらの基の炭素原子に結合した水素原子が部分的にハロゲン原子またはエポキシ基、カルボキシル基、メタクリル基を含む有機基で置換された基が例示される。一方の  $R^3$  が水素原子または炭素原子数 1 ~ 1 0 のアルキル基であることが好ましい。 $R^4$  は置換または非置換の二価炭化水素基であり、例えば、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、フェニレン基、アルキル置換フェニレン基が例示される。 $a$  は 0 または正の整数であり、1 ~ 3 0 0 であることが好ましく、1 ~ 1 0 0 がより好ましい。

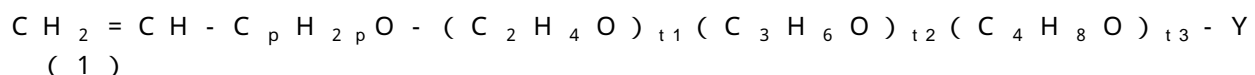
30

## 【 0 0 1 8 】

整泡剤としての使用の見地から、成分 ( a ) は、オキシエチレン ( E O ) 基、オキシプロピレン ( P O ) 基およびオキシブチレン ( B O ) 基から選ばれる 1 種以上のポリオキシアルキレン単位を共に含むことが好ましい。

特に好適には、下記構造式 ( 1 )：

40



で示される直鎖状のポリオキシアルキレン化合物が挙げられる。

## 【 0 0 1 9 】

構造式 ( 1 ) において、 $p$  は末端二重結合であるビニル基部分を除くケイ素原子に結合するアルキレン基の炭素原子数であり、0 ~ 6 であり、同官能基がアルケニル基から誘導される場合、0 ~ 4 の範囲の数であることが好ましい。 $Y$  はポリオキシアルキレン構造の末端基であり、水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、 $COCH_3$  基から選ばれる。整泡剤としての有用性および変性シリコンの安定性、安全性の見地から、好適には、 $Y$  は水素原子またはメチル基である。

50

## 【0020】

t<sub>1</sub>、t<sub>2</sub>、t<sub>3</sub>は、ポリオキシアルキレン構造を構成するオキシエチレン単位、オキシプロピレン単位、およびオキシブチレン単位の個数であり、 $2 \leq t_1 + t_2 + t_3 \leq 110$ を満たす数であり、好適には $2 \leq t_1 + t_2 + t_3 \leq 50$ であり、より好適には $2 \leq t_1 + t_2 + t_3 \leq 40$ である。t<sub>1</sub>、t<sub>2</sub>、およびt<sub>3</sub>は、各々、0 ≤ t<sub>1</sub> ≤ 60、0 ≤ t<sub>2</sub> ≤ 50、0 ≤ t<sub>3</sub> ≤ 50である。

## 【0021】

なお、成分(a)の末端構造であり、ヒドロシリル化反応によりケイ素原子に結合するアルケニル基であって炭素原子数3以上のもの、オキシプロピレン単位またはオキシブチレン単位を構成するアルキレン部分については、直鎖の炭化水素基であっても分岐した炭化水素基（例えば、イソプロピレン基またはイソブチレン基）であってもよい。

10

## 【0022】

上記の成分(a)を用いて得られる、好適なポリオキシアルキレン変性ポリシロキサンにあっては、その乳化力が特に改善されると共に、ある量のオキシプロピレン単位或いはオキシブチレン単位を含むことができるので、ポリウレタンフォーム形成組成物の主成分であるポリオールやイソシアナートと整泡剤との相溶性が改善され、プレミックス液の安定性向上による利便性拡大や望ましい整泡効果などを得る上で有利となる。さらに、整泡剤としての機能および合成時または合成後のハンドリング性も改善される。

## 【0023】

成分(b)はオルガノヒドロジェンポリシロキサンであり、本発明に使用されるオルガノヒドロジェンポリシロキサンは、1分子中に少なくとも1個のケイ素原子結合水素原子を含有するものであればよい。その構成シロキサン単位は、一般式： $R^1 \text{SiO} \left( \frac{4-a}{2} \right)$ で示される。式中、R<sup>1</sup>は水素原子または、置換もしくは非置換の一価炭化水素基である。一価炭化水素基として具体的には、炭素原子数1~30のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基など）に代表される飽和脂肪族炭化水素基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの炭素原子数3~20のシクロアルキル基に代表される飽和脂環式炭化水素基；フェニル基、トリル基、ナフチル基、フェニルエチル基、アルキルベンジル基などの芳香族炭化水素基および/またはこれらの基の炭素原子に結合した水素原子が部分的にハロゲン原子またはエポキシ基、カルボキシル基、アミノ基、メタクリル基、メルカプト基などを含む有機基で置換された基が例示され、同一でも異種でもよい。

20

30

## 【0024】

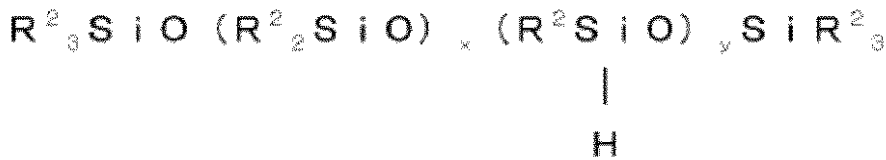
R<sup>1</sup>は好適にはアルキル基であり、メチル基がより好ましい。ただし、成分(b)であるオルガノヒドロジェンポリシロキサンを構成するシロキサン単位中のR<sup>1</sup>のうち、少なくとも1つは水素原子である。aは平均0 < a ≤ 3である。このようなオルガノヒドロジェンポリシロキサンの分子構造は限定されず、直鎖状、一部分岐状を有する直鎖状、分岐鎖状、環状、樹枝状が例示され、好ましくは直鎖状である。またその分子量は特に限定されず、低分子量体から高分子量体まで使用できる。具体的には、数平均分子量が100~100万の範囲であることが好ましく、300~50万の範囲がより好ましい。

40

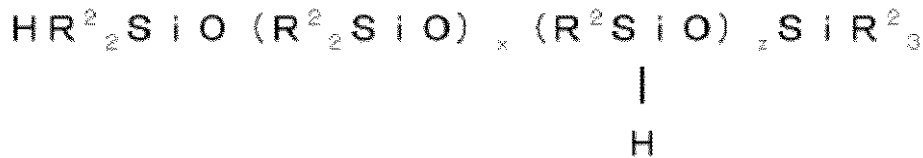
## 【0025】

このようなオルガノヒドロジェンポリシロキサンとしては、下記構造式で表されるオルガノヒドロジェンポリシロキサンが例示される。これらのオルガノヒドロジェンポリシロキサンは、(i)側鎖のみ、(ii)側鎖または分子鎖の片末端、(iii)側鎖または分子鎖の両末端に珪素結合水素原子を有する直鎖状オルガノヒドロジェンポリシロキサンの構造を示す。

【化 1】

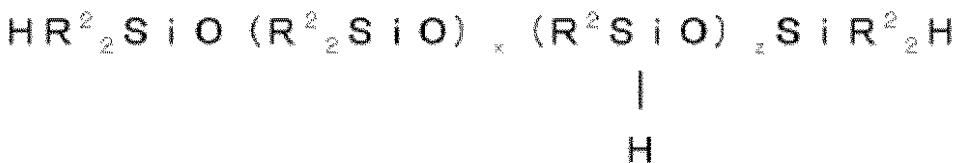


【化 2】



10

【化 3】



20

式中、 $R^2$  は置換もしくは非置換の一価炭化水素基であり、具体的には、前記  $R^1$  で例示したのと同様の基が挙げられる。 $x$  は 0 または正の整数であり、 $y$  は正の整数であり、 $z$  は 0 または正の整数である。

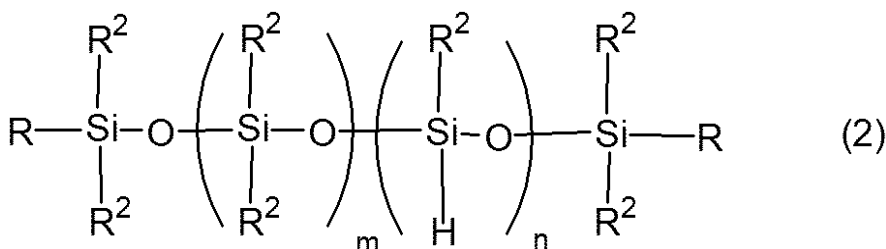
【0026】

本発明において、特に好適に使用することができる直鎖状のオルガノヒドロジェンポリシロキサンとして、下記構造式(2)で示される直鎖状のポリシロキサンが例示される。このようなオルガノヒドロジェンポリシロキサンは 1 種類を単独で用いてもよく、また 2 種以上を組み合わせ使用してもよい。

構造式(2)：

30

【化 4】



式中、 $R^2$  は置換もしくは非置換の一価炭化水素基であり、前記  $R^1$  で例示したのと同様の基が挙げられるが、特に、 $R^2$  は炭素原子数 1 ~ 30 のアルキル基であることが好ましく、全ての  $R^2$  の少なくとも 50 モル% がメチル基であることが特に好ましい。また、ウレタンシステム(ポリウレタン発泡体形成性組成物の硬化に關与する原料成分および硬化機構)との相溶性の改善等を目的として、メチル基以外の  $R^2$  として、炭素原子数 8 ~ 30 の中鎖または長鎖アルキル基を選択してもよく、かつ好ましい。

40

【0027】

式中、 $R$  は水素原子または  $R^2$  から選択される基であり、水素原子またはメチル基であることが特に好ましい。 $m$  は 0 ~ 1000 の範囲の数であり、1 ~ 500 の範囲の数である事が好ましく、1 ~ 300 の範囲の数であることがより好ましい。 $n$  は 0 ~ 200 の範囲の数であり、1 ~ 150 の範囲であることが好ましい。但し、 $n = 0$  のとき、 $R$  の少なくとも一方は水素原子である。特に、 $n$ 、 $m$  が、 $2 \leq m+n \leq 230$  の範囲の数であること

50

が好ましい。また、 $m > n$ であり、 $25 < m + n < 230$ かつ、 $n$ が $1 \sim 50$ の範囲の数であることがより好ましい。さらに、 $R$ の少なくとも一方が $R^2$ で表される一価炭化水素基である場合、 $n$ は $1 \sim 40$ の範囲の数であることが特に好ましい。

#### 【0028】

ポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物を合成するためのヒドロシリル化反応は、溶媒の存在下または不存在下、公知の方法に従って行うことができる。ここに、反応溶媒としては、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール系溶剤；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶剤；ジオキサン、THFなどのエーテル系溶剤； $n$ -ヘキサン、シクロヘキサン、 $n$ -ヘプタン、シクロヘプタン、メチルシクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素系溶剤；四塩化炭素などの塩素化炭化水素系の有機溶剤を挙げることができる。また、後述する、5で液状であり、分子内に1のアルコール性水酸基を有し、酸素以外のヘテロ原子を含有しないことを特徴とする、1種または2種類以上の特定のモノオール有機化合物を溶媒に用いてもよい。

10

#### 【0029】

ヒドロシリル化反応は、触媒の不存在下で行ってもよいが、触媒の存在下に行うことにより低温で短時間で反応が進行するので好ましい。かかる触媒としては、白金、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウムなどの化合物を挙げることができ、その触媒活性が高いことから白金化合物が特に有効である。白金化合物の例としては、塩化白金酸；金属白金；アルミナ、シリカ、カーボンブラックなどの担体に金属白金を担持させたもの；白金-ビニルシロキサン錯体、白金-ホスフィン錯体、白金-ホスファイト錯体、白金アルコラート触媒などの白金錯体を挙げることができる。触媒の使用量は、白金触媒を使用する場合、金属白金として $0.0001 \sim 0.1$ 質量%程度であり、 $0.0005 \sim 0.05$ 質量%の範囲が好適であるが、これに限定されない。

20

#### 【0030】

ヒドロシリル化反応の反応温度としては、通常 $50 \sim 150$ であり、反応時間は、通常10分間～24時間、好ましくは $1 \sim 10$ 時間である。

#### 【0031】

上記のヒドロシリル化反応を行う際に、[成分(a)中の炭素-炭素二重結合の物質質量/成分(b)中の珪素結合水素原子の物質質量]の比は $1.0 \sim 2.0$ となる範囲が例示できる。すなわち、本発明に係るポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物を合成する場合には、成分(a)を過剰量使用することが好ましい。より具体的には、上記の成分(a)、(b)の比が、 $1.05 \sim 1.75$ となる範囲が好ましく、 $1.10 \sim 1.55$ となる範囲がより好ましい。かかる、ポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物は、ポリオキシアルキレン変性ポリシロキサンと未反応の成分(a)との混合物であるが、これらの成分は、相溶性に優れ、均一な組成物として得られる。また、後述する工程〔B〕および任意の工程〔C〕の後、均一な組成物として整泡剤として使用することができ、またウレタンフォーム処方に配合することができる。

30

#### 【0032】

一方、上記の比が $1.0$ 未満では、本発明に係るポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物中に、未反応の成分(b)が残存することになる。このようなポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物を整泡剤として用いた場合には、残存する成分(b)が他のウレタン原料と反応し、水素ガスが発生する原因となり、配合先のウレタンの変質、火災の原因、容器の膨張等の好ましくない影響をもたらす。従って、オルガノヒドロジェンポリシロキサンが完全に反応するように、上記の比が $1.0$ を超える、すなわち、ポリオキシアルキレン基として導入される成分(a)を1当量より多く、過剰量で反応させることが好ましい。

40

#### 【0033】

一例として、工程〔A〕において、(a)上記構造式(1)で示される直鎖状のポリオキシアルキレン化合物、(b)上記構造式(2)で示される直鎖状のオルガノヒドロジェンポリシロキサンを使用し、成分(b)中の珪素結合水素原子に対して、成分(a)の物

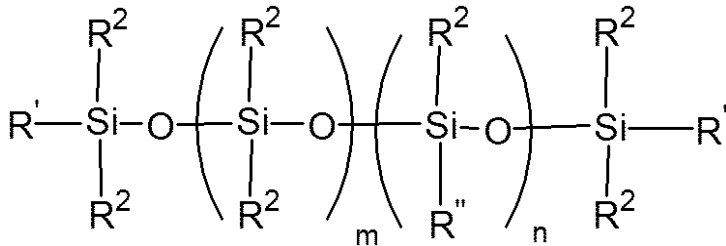
50



質量が過剰となる量で上記のヒドロシリル化反応を行った場合、下記構造式で示されるポリオキシアルキレン変性ポリシロキサンが合成され、該ポリオキシアルキレン変性ポリシロキサンおよび未反応の成分(a)を含有する本発明に係るポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物の粗製品が得られる。

【0034】

【化5】



10

【0035】

式中、 $\text{R}^2$ は前記同様の基であり、 $\text{R}'$ は $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}_p\text{H}_{2p}\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{t_1}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{t_2}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_{t_3}-\text{Y}$ で示されるポリオキシアルキレン基であり、 $p$ 、 $t_1$ 、 $t_2$ の値の範囲は、前記と同様であり、 $\text{Y}$ は前記同様の基である。 $\text{R}'$ は $\text{R}^2$ で表される一価炭化水素基または上記の $\text{R}'$ で示される基である。 $m$ および $n$ は、上記構造式(2)の定義と同じである。但し、 $n=0$ のとき、 $\text{R}'$ の少なくとも一方は $\text{R}'$ で示される基である。

20

【0036】

<工程(B)>

工程(B)は本発明に係るポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物の製造法の特徴となる工程であり、特定の酸性無機塩を用いて該組成物の加水分解処理を行うことにより、ポリシロキサンの主鎖を構成するケイ素-酸素結合や側鎖部分の炭素-酸素結合の切断がほとんど起こらず、該組成物を低臭化し、経時における臭気の発生をほぼ完全に抑制するために必須となる工程である。

【0037】

かかる工程(B)は、具体的には、加水分解により、ポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物の粗製品から、臭気原因物質を除去する工程であり、(c)25で固体であり、水溶性であり、かつ、50gをイオン交換水1Lに溶解させたときの水溶液の25におけるpHが4以下であることを特徴とする1種類以上の酸性無機塩の存在下で処理を行うことを特徴とする。なお、本発明におけるpHの値は、室温(25)下、試料水溶液をガラス電極を用いたpH計を用いて測定したpH値であり、本願におけるpH測定には、具体的には、東亜電波工業株式会社製「HM-10P」を用いた。

30

【0038】

成分(c)である酸性無機塩としては、25で固体であり、水溶性であり、かつ、50gをイオン交換水1Lに溶解させたときの水溶液のpHが4以下であることが必要であり、より好適にはpHが3.5以下であることが好ましく、2.0以下であることが特に好ましい。かかる水溶性の酸性無機塩を用いて該組成物の加水分解処理を行うことにより、炭素-酸素結合やケイ素-酸素結合の切断をほとんど生じることなく、該組成物を低臭化し、経時で臭気をほぼ完全に抑制することができる。

40

【0039】

かかる成分(c)である酸性無機塩は例えば、二価以上の無機酸の少なくとも一価の水素原子が塩基により中和された酸性無機塩を用いることが出来る。二価以上の無機酸としては例えば、硫酸、亜硫酸等が挙げられる。塩基としては、アルカリ金属、アンモニアなどが挙げられる。

【0040】

成分(c)はより具体的には、硫酸水素イオン( $\text{HSO}_4^-$ )または亜硫酸水素イオン( $\text{HSO}_3^-$ )および一価の陽イオン( $\text{M}^+$ )からなる1種類以上の酸性無機塩であることが

50

好適であり、1価の陽イオン ( $M^+$ ) として、アルカリ金属イオンまたはアンモニウムイオンが例示される。特に好適には、ナトリウムイオン、カリウムイオンおよびアンモニウムイオンからなる群から選択される1種類以上の1価の陽イオンが好ましい。また、これらの酸性無機塩は1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組合せて使用してもよい。さらに、これらの酸性無機塩は室温 (25) で固体であるため、処理後にろ過により容易に除去することができる。また水溶性であるため、製造後の洗浄工程においても水で容易に洗い流すことができる。

【0041】

一方、上記の(c)成分の条件を満たさない酢酸塩やリン酸塩等による加水分解処理では、加水分解後の該組成物を十分に低臭化することができない。一方、塩酸等の強酸による加水分解処理や硫酸ジルコニア等の公知の固体酸による加水分解処理では、一定の低臭化は実現できるが、加水分解後の該組成物の炭素-酸素結合やケイ素-酸素結合の切断が生じる場合がある。

10

【0042】

成分(c)である酸性無機塩としては、硫酸水素リチウム、硫酸水素ナトリウム、硫酸水素カリウム、硫酸水素ルビジウム、硫酸水素セシウム、硫酸水素アンモニウム、亜硫酸水素ナトリウム又は、これらの水和物が具体的に例示される。かかる酸性無機塩50gをイオン交換水1Lに溶解させたときの水溶液のpHは下表に示す通りである。低臭化という技術的効果から、pHが2.0以下の水溶性の酸性無機塩として、硫酸水素ナトリウム、硫酸水素カリウムおよび硫酸水素アンモニウムからなる群から選択される1種以上の酸性無機塩の使用がもっとも好適である。

20

【表1】

酸性無機塩	pH (50g/L)
硫酸水素ナトリウム	1.5以下
硫酸水素カリウム	2.0以下
硫酸水素アンモニウム	1.5以下
亜硫酸水素ナトリウム	3.5

30

【0043】

本発明の特徴となる酸性無機塩存在下の処理は、例えば、(1)ヒドロシリル化反応により合成されたポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物の反応系(例えば、フラスコなどの反応容器)中に、上記の酸性無機塩を添加して、攪拌する分解処理、(2)酸性無機塩と水若しくは酸性無機塩と水と有機溶媒を添加して、攪拌する加水分解処理などを意味する。

【0044】

特に、前記した工程工程(A)の後、本発明に係るポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物の粗製品を含む反応系中に、酸性無機塩と水を添加して、機械力を用いて攪拌する加水分解処理が好ましい。加水分解処理は任意の温度、処理時間を選択して行うことができ、0~200、より好ましくは50~100の温度条件で、0.1~24時間、より好ましくは0.5~10時間程度の反応時間で行うことが好ましい。酸性無機塩の使用量は、処理装置および処理時間に応じて適宜選択することができるが、ポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物に対して1~500ppmの範囲が好ましく、5~200ppmの範囲がより好ましい。

40

【0045】

本発明の製造方法において、臭気の原因物質である低沸分(プロピオンアルデヒド等)を除去するストリッピング工程を含むことが好ましい。また、ストリッピング後に、再び酸性無機塩存在下の処理を行うことでより多くのプロピニルエーテル基含有ポリオキシアルキレンを加水分解することができ、臭気原因物質であるプロピオンアルデヒド等を除去す

50

ることができる。このとき、酸性無機塩が残存しているので、新たに酸性無機塩を追加する必要はなく、水のみを添加すればよいという利点がある。すなわち、上記の工程〔B〕およびストリッピング工程は、低臭化の程度を高める目的等で2回以上繰り返し行うことができる。

#### 【0046】

なお、ストリッピング工程によって留去される「低沸物」には、臭気の原因物質であるプロピオンアルデヒドのほか、ヒドロシリル化反応（工程〔A〕）または後述する水素添加反応（工程〔C〕）に使用した反応溶媒などが含まれる。

#### 【0047】

ストリッピング工程（低沸物の留去）は、工程〔B〕の前工程として、ポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物の粗製品に対して実施してもよいし、工程〔B〕の後工程として、ポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物またはその水素添加反応後の組成物に対して実施してもよい。また、工程〔B〕の前工程および後工程としてそれぞれ実施することもできる。好適には、上記の工程〔B〕に次いで、加水分解反応により生成した臭気原因物質であるプロピオンアルデヒドを除去する目的で行うことが好ましい。

10

#### 【0048】

除去方法としては、常圧下あるいは減圧下でのストリッピングが好ましく、120以下で行うことが好ましい。効率よくストリッピングするためには、減圧下で行うか、例えば窒素ガスのような不活性ガス注入下で行うことが好ましい。低沸物の留去操作の一例を具体的に示せば、低沸物が含まれているポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物の粗製品またはその水素添加物を、還流冷却管、窒素挿入口などを備えたフラスコに仕込み、窒素ガスを供給しながら内部を減圧して昇温し、圧力と温度を一定に保持することにより軽質物を留去させる。ここに減圧条件としては、0.1～10.0kPaとされ、加熱温度としては50～170とされ、処理時間としては10分間～24時間とすることが一般的である。

20

#### 【0049】

前記酸性無機塩存在下の処理により望ましい低臭化が達成されたのち、重曹や炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酢酸ナトリウム等の弱アルカリ性物質を添加して、中和処理を行うことができる。当該弱アルカリ性物質は、水やアルコールなどに溶解して添加してもよい。添加量は、使用した酸性無機塩に対して概ね等モルとすることが好ましく、中和処理時の温度は室温～反応系に存在している溶媒成分の沸点以下、或いは100以下の範囲内で行うことが好ましい。処理時間としては、10分間～3時間程度とすることが一般的である。なお、中和処理を行った後は、常圧下あるいは減圧下でのストリッピング（条件は段落0048を参照）により水やその他の軽質分を除いておくことが好ましい。

30

#### 【0050】

本発明のポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物は、工程〔B〕にかかる酸性無機塩存在下の処理の前工程または後工程として、水素添加処理<工程〔C〕>を行うことができる。水素添加反応による無臭化処理は、上記の工程〔B〕にかかる酸性無機塩存在下の処理後に、水素添加反応による処理を行ってもよいし、一方、水素添加反応による処理を行った後に、上記の工程〔B〕にかかる酸性無機塩存在下に処理してもよい。

40

#### 【0051】

<工程〔C〕>

工程〔C〕は、工程〔A〕または工程〔B〕後のポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物に対し、水素添加反応による低臭化処理を行う工程である。水素添加反応としては、水素による方法と金属水素化物による方法とがあり、さらに均一反応と不均一反応がある。これらは単独で行うこともできるがそれらを組合せて行うことも可能である。しかし、使用した触媒が製品に残存しないという利点を考慮すると、固体触媒を用いた不均一接触水素添加反応がもっとも好ましい。

#### 【0052】

ここに、固体触媒（水素化触媒）としては、一般的な白金系触媒及びパラジウム系触媒等

50

の貴金属系触媒、並びにニッケル系触媒を用いることができる。より具体的には、ニッケル、パラジウム、白金、ロジウム、コバルトなどの単体並びに白金 - パラジウム、ニッケル - 銅 - クロム、ニッケル - 銅 - 亜鉛、ニッケル - タングステン及びニッケル - モリブデン等の複数の金属を組み合わせた触媒を例示することができる。任意に使用される触媒担体としては、活性炭、シリカ、シリカアルミナ、アルミナ、ゼオライト等を挙げることができ、金属の担持量としては、貴金属触媒系では、0.1 ~ 5 質量%、好ましくは0.2 ~ 3 質量%、ニッケル系触媒では、20 ~ 70 質量%、好ましくは40 ~ 60 質量%である。また、合成工程（ヒドロシリル化反応）で使用した白金触媒をそのまま使用することもできる。これらの水素化触媒は、単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

10

**【0053】**

本願発明の工程〔C〕において、好適な水素化触媒は、ニッケル系触媒であり、ニッケル / 珪藻土またはラネーニッケル触媒であることが好ましい。特に、水素添加による無臭化の促進の観点から、ラネーニッケル触媒の使用が最も好ましい。かかるラネーニッケル触媒の使用は、貴金属触媒に比して、経済的に優位であるが、ラネーニッケル触媒は通常アルカリにて展開して用いるので、特に反応溶液のpHを注意深く測定する必要がある。また、反応系内が弱アルカリ性になるので、特に酸性水溶液による加水分解反応が脱臭に対して有効となる点で、本発明の製造法に好適に使用できる実益がある。

**【0054】**

水素添加反応は、常圧または加圧下で行うことができ、一般的に1 ~ 100 MPa、50 ~ 200 で行うことが望ましい。現実的には、水素加圧下（水素圧 = 0.1 ~ 20 MPa（約1 ~ 200 kg/cm<sup>2</sup>））で行う。反応温度としては、反応時間の短縮の観点から50 ~ 170 であることが好ましい。また、水素添加反応は、溶媒の存在下で行うことができ、前記のアルコール系溶剤、エーテル系溶剤、脂肪族炭化水素系溶剤、塩素化炭化水素系の有機溶剤などを適宜選択して使用することができる。

20

**【0055】**

水素添加反応は、回分式および連続式の何れの方式で行ってもよい。回分式で行う場合における反応時間は、触媒量および反応温度などによっても異なるが、概ね3 ~ 12時間の範囲で行う。

回分式で行う場合、水素添加反応の終点は、圧力ゲージを注意深く観測することによって水素圧の減少が殆ど観測されなくなった時点から、さらに1 ~ 2時間反応させた時点とすることができる。なお、反応途中で水素圧が減少した場合、水素ガスを再び導入し水素圧を高く保持することが反応時間短縮の観点から好ましい。

30

**【0056】**

水素添加反応終了後、窒素加圧下に、濾紙、けい藻土または活性炭を使用して、水素添加反応触媒（反応系に存在する場合にはヒドロシリル化反応触媒）を分離除去して溶剤を留去する事によってポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物の水素添加物を得ることができる。

**【0057】**

[希釈剤等の添加]

本発明の整泡剤は、上記のポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物を含むものであるが、実用上、さらに、希釈剤等を添加した組成物の形態であってよい。

40

**【0058】**

具体的には、本発明の整泡剤は、上記のポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物に加えて、ポリオール、ポリグリコールまたはその誘導体、シリコン油、ノニオン系界面活性剤（ただし、上記のポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物を除く）および酸化防止剤から選ばれる1種類以上を含んでもよい。

**【0059】**

ポリオールは、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール等であり、後述するポリウレタン発泡体形成組成物の構成成分（a）と同一の成分であってよい。整泡剤の分散

50

剤または希釈剤として当該成分を使用することで、ポリウレタン発泡体形成組成物に悪影響を及ぼすことなく、整泡剤の取り扱い作業性、均一分散性等を調整することができる利点がある。

【0060】

ポリグリコールまたはその誘導体は、ポリオール同様に整泡剤の分散剤または希釈剤として使用することができ、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールおよびそれらのブロック共重合体ならびにこれらのポリグリコールのモノアルキルエーテル等が例示される。

【0061】

シリコーン油は、整泡剤の分散媒あるいはポリウレタン発泡体の通泡成分（通気性付与成分、セルオープナーと呼ばれることもある）として機能する成分であり、室温で液状の鎖状（分岐鎖状含む）または環状のポリメチルシロキサン類が好適に例示される。例えば、直鎖状ポリメチルシロキサンとしては、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン（2 m P a ・ s や 6 m P a ・ s 等の低粘度～100万 m P a ・ s 等高粘度のジメチルシリコーン）；環状ポリメチルシロキサンとしては、ヘキサメチルシクロトリシロキサン（D3）、オクタメチルシクロテトラシロキサン（D4）、デカメチルシクロペンタシロキサン（D5）；分岐鎖状ポリメチルシロキサンとしては、メチルトリストリメチルシロキシシラン、エチルトリストリメチルシロキシシラン、プロピルトリストリメチルシロキシシラン、テトラキストリメチルシロキシシランなどが例示される。なお、シリコーン油の種類、粘度及びポリウレタン発泡体に対する寄与（機能）は、ポリウレタン発泡体の硬さや種類に応じて、適宜選択してよい。

10

20

【0062】

ノニオン系の界面活性剤は、上記の低臭化したポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物を除く、任意の界面活性剤成分であり、有機系およびシリコーン系のノニオン系界面活性剤が広く使用可能である。例えば、ジイソステアリン酸ポリグリセリルやポリヒドロキシステアリン酸ジグリセリル、イソステアリン酸グリセリルエーテル、ポリオキシアルキレンエーテル類、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル類、ポリオキシアルキレン脂肪酸エステル類、ポリオキシアルキレン脂肪酸ジエステル類、ポリオキシアルキレン樹脂酸エステル類、ポリオキシアルキレン（硬化）ヒマシ油類、ポリオキシアルキレンアルキルフェノール類、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシアルキレンフェニルフェニルエーテル類、ポリオキシアルキレンアルキルエステル類、ポリオキシアルキレンアルキルエステル類、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンソルビタンアルキルエステル類、ポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシアルキレンソルビット脂肪酸エステル類、ポリオキシアルキレングリセリン脂肪酸エステル類、ポリグリセリンアルキルエーテル類、ポリグリセリン脂肪酸エステル類、シヨ糖脂肪酸エステル類、脂肪酸アルカノールアミド、アルキルグルコシド類、ポリオキシアルキレン脂肪酸ビスフェニルエーテル類、ポリプロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマー、アルキルポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマーエーテル、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマー、アルキルポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマーエーテル、フッ素系界面活性剤等が例示される。また、ポリグリセリル変性シリコーン、ジグリセル変性シリコーン、グリセリル変性シリコーン、糖変性シリコーン、フッ素ポリエーテル変性シリコーン、カルボン酸変性シリコーン等のシリコーン系界面活性剤が例示される。

30

40

【0063】

[酸化防止剤の添加]

当該ポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物は、空気中の酸素により徐々に酸化され、変質する。これを防止するためフェノール類、ヒドロキノン類、ベンゾキノン類、芳香族アミン類、又はビタミン類等の酸化防止剤を入れ、酸化安定性を増加させることができ、かつ好ましい。このような酸化防止剤としては、例えば、BHT（2，6-ジ-t

50

- ブチル - p - クレゾール)、ビタミンC、ビタミンEなどを用いることができる。但し、ポリウレタンフォームからのEmissionを低減させる観点からは、ビタミンEやその他の高分子量タイプの酸化防止剤を選択することが重要である。このとき、使用する酸化防止剤の添加量は、その質量において当該ポリオキシアルキレン変性ポリシロキサンに対し10~1000ppm、好ましくは50~500ppmとなる範囲である。

#### 【0064】

[低分子シロキサンの低減]

本発明にかかるポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物は、ケイ素原子数が20以下の低分子シロキサンの含有量が5000ppm(重量)以下であることが好ましく、2000ppm(重量)以下が特に好ましい。この値が5000ppmを超えると、特に本発明のポリエーテル変性シリコーン組成物をポリウレタン発泡体等の整泡剤として用いた場合、ポリウレタンフォームが設置された場所の周辺の部材を汚染したり、電気・電子装置の接点障害を引き起こす場合がある。かかる低分子シロキサンとしては、環状のものと直鎖状のものがあり、例えば、式、 $[(CH_3)_2SiO]_n$ (式中、nは3~10の整数である。)で表される環状ジメチルシロキサン、および式、 $CH_3[(CH_3)_2SiO]_mSi(CH_3)_3$ (式中、mは1~10の整数である。)で表される直鎖状ジメチルシロキサンオリゴマーがあり、また、これらのメチル基の一部が他の有機基で置換されたものがある。かかる低分子シロキサンのより具体的な例としては、オクタメチルテトラシロキサン、デカメチルペンタシクロシロキサン、両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサンオリゴマーが例示される。かかる低分子シロキサンの含有量は、例えば、ガスクロマトグラフィ分析装置を用いて、分析することにより測定できる。低分子シロキサンの低減の方法は限定されないが、工業的には通常ストリッピング操作によりこれを行うため、本発明のポリエーテル変性シリコーン組成物の原料であるオルガノヒドロジェンポリシロキサンを予め精製し、低分子シロキサンを除去しておくことが望ましい。或は、ヒドロシリル化反応中、乃至は反応終了後に低分子シロキサンを除去してもよい。

10

20

#### 【0065】

[特定のモノオール有機化合物からなる溶媒]

本発明にかかるポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物は、5で液状であり、分子内に1のアルコール性水酸基を有し、酸素以外のヘテロ原子を含有しないことを特徴とする、1種または2種類以上の特定のモノオール有機化合物を溶媒として用いてもよい。かかる溶媒は、ポリオキシアルキレン変性ポリシロキサンの溶媒であり、合成反応における溶媒として組成物に導入されてもよく、他の溶媒の存在下または不存在下においてポリエーテル変性シリコーンの合成反応を行った後に系中に溶媒置換あるいは溶媒添加の形で組成物に導入されてもよい。

30

#### 【0066】

特に、当該溶媒は、蒸留または蒸留による精製が可能な沸点を有するモノオール有機化合物であることが好ましく、蒸留精製されたモノオール有機化合物が好ましい。

#### 【0067】

当該溶媒は、末端水素が炭素数2~8の炭化水素基により置換され、かつ、他の末端に、2級アルコール性水酸基を有する、炭素数2~4のオキシアルキレン単位の繰り返し数が2~3の範囲の数であるグリコールエーテル化合物であってよく、比較的low重合度であり、かつ、一方の末端が炭化水素基で封鎖され、他方の末端に2級アルコール性水酸基を有することが好ましい。このような化合物の例としては、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ(イソ)プロピルエーテル、トリプロピレングリコールモノ(イソ)プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテルなどが挙げられる。

40

#### 【0068】

また、当該溶媒は、トリプロピレングリコールモノメチルエーテルであってもよい。

#### 【0069】

50

特定のモノオール有機化合物からなる溶媒は、上記に例示した化合物単独であってもよく、両者の混合物であってもよい。その混合比は任意であり、2種類以上の溶媒の混合物であってもよい。ただし、上記の成分に該当しないモノオール有機化合物を用いた場合、特に、目的とする整泡剤の性能が不十分となり、本発明の目的を達成できない場合がある。

【0070】

本発明に係るポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物において、ポリオキシアルキレン変性ポリシロキサンと溶媒の質量比が20/80～96/4の範囲内にあることが、当該組成物の性能、品質、使用時の利便性、取扱作業性（ハンドリング）等の点から好ましい。

【0071】

溶媒を含む本発明のポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物は、25 での粘度が10～30, 000 mm<sup>2</sup>/s の範囲にあることが、使用時の利便性、ハンドリング等の点から重要である。

【0072】

[特定のポリアルキレングリコールまたはその誘導体である、任意の添加剤]

本発明に係るポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物は、さらに、任意で、25 で液状であり、末端水酸基の一方がアルキル、アラルキル、アリール基から選択される炭素数1～8の炭化水素基により置換されていてもよい、炭素数2～4のオキシアルキレン単位の繰り返し数が4～50の範囲であるポリアルキレングリコールまたはその誘導体から選ばれる1種類以上を含んでもよい。かかる成分を用いることで、整泡剤または界面活性剤としての機能に悪影響を及ぼすことなく、本発明の組成物の粘度等を調整し、使用時の利便性、取扱作業性（ハンドリング）を改善できる場合がある。また、当該成分は、ポリウレタン発泡体形成組成物における水酸基価の調整、すなわちポリウレタン発泡体の架橋密度や強度など各種物性コントロールの目的で、前記ポリエーテル変性シリコーン組成物に追加して使用できる場合がある。

【0073】

本発明に係るポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物は、その技術的效果を損なわない限り、前記の溶媒または添加剤以外の、水溶性アルコール類を含有するものであってもよい。水溶性のアルコールとして、エタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールもしくはイソプロパノール等の炭素原子数1～4のアルコール類或いはグリコール類が例示される。

【0074】

<低臭化されたポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物>

以上の工程〔A〕および工程〔B〕、並びに必要に応じて実施される工程〔C〕およびストリッピング工程を有する本発明の製造方法により、本発明に係るポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物が得られる。当該ポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物には、上記の溶媒や任意の添加剤を加えてもよい。

【0075】

当該ポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物を含む、または、当該組成物からなる整泡剤は、工程〔B〕において特定の酸性無機塩存在下の加水分解、さらに任意で工程〔C〕に係る水素添加反応による低臭化処理が施されていることにより、この組成物は、特有の臭気（不快な臭い）を感じさせず、大幅に低臭化されたものであり、経時における臭気の発生をほぼ完全に抑制されている。さらに、工程〔B〕においてポリシロキサンの主鎖を構成するケイ素-酸素結合や側鎖部分の炭素-酸素結合の切断がほとんど起こらず、全体が均一な組成物である。これにより、当該整泡剤は、ポリウレタンフォーム用整泡剤として使用した場合、アルデヒド等の臭気原因物質の発生を効果的に抑制し、極めて着臭および臭気の少ないポリウレタンフォームを形成可能な整泡剤を提供する。また、それを含むポリウレタン発泡体形成組成物およびポリウレタン発泡体を提供する。

【0076】

10

20

30

40

50

## 〔整泡剤〕

本発明の低臭整泡剤は、発泡性樹脂、特に、ポリウレタン発泡体の製造時に、気泡コントロール或いは気泡安定用の界面活性剤、特に、整泡剤として好適に使用できる。特に本発明にかかる組成物は、プレミックス液の均質性や安定性に優れ、またフォーム形成用エマルジョン組成物中での各種成分との相溶性にも優れる。更に、特開平08-156143号公報などに記載された(A B)n型ポリエーテル-ポリシロキサンプロック共重合体組成物と併用することにより、マイクロセルラ用途やスローリカバリーフォーム用途での気泡保持性と微細セル化の両立、即ち気泡保持性とフォームの低密度化との両立が達成可能になるという利点を有する。また、軟質フォームの用途においては、前記の溶媒成分との比率をコントロールすることで、所望の通気性にマネージメントすることが可能である。硬質フォームにおいては、前記の溶媒成分との比率をコントロールすることで、独泡率やセルサイズのマネージメントが可能である。

10

## 【0077】

さらに、本発明の整泡剤は、必要に応じて、任意の溶媒成分の使用により、合成反応時のオルガノヒドロジェンポリシロキサン原料をシロキサン重合度の小さいものから大きいものまで選択可能であり、ポリオキシアルキレン変性ポリシロキサンとしての全体分子量やポリオキシアルキレン変性基の導入量を容易に設計乃至調整することができる。また、ポリエーテル部のEO/PO%やサイズ、ポリオキシアルキレン変性基末端部への水酸基或いは疎水基の導入によっても、界面活性やウレタンフォームシステムへの親和性等をコントロールする事ができる。

20

## 【0078】

加えて、本発明のポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物からなる整泡剤は、工業的に簡易な方法で低臭化を実現できるために、その生産性に優れ、工業的生産コストに直結する製造上の課題、および用途上の課題を総合的に解決し、新規な整泡剤を市場に十分に普及させ、高性能な原料として活用することが可能になるものである。

## 【0079】

## 〔ポリウレタン発泡体形成組成物〕

上記整泡剤は、ポリウレタンフォームの製造に使用される。従って、本発明のポリウレタン発泡体形成組成物は、上記の本発明に係る整泡剤を含むものであれば、特にその種類、特性、適用される処方の種類において制限されるものではない。

30

## 【0080】

## 〔フォームの種類〕

一般的に、ポリウレタンフォームには、硬質のものと軟質のものがあり、詳細には、軟質ウレタンフォーム、高弾性ウレタンフォーム、硬質ウレタンフォーム、特殊フォームに大別される。本発明のポリウレタン発泡体形成組成物は、分子量設計、取扱作業性(ハンドリング)等に優れるので、全てのポリウレタンフォーム処方で、低臭/Low Emissionフォームを実現できる整泡剤として優れた効果を発揮できるものである。

## 【0081】

軟質ウレタンフォームはソファやベッドのクッション材料、自動車等のシートとして広く使用されている。軟質スラブフォームの原料系の粘度は比較的low、かつ発泡倍率が高いため、セル成長時のセル膜の安定化が大きな鍵となる。この系には分子量の比較的高い整泡剤(ポリエーテル変性シリコン)が良く適している。また3000番ポリオールとの相溶性を確保するため、プロピレンオキサイド比率の比較的高いポリエーテルをグラフト変性したタイプが広く応用されている。変性ポリエーテルの末端が未キャップ(水酸基)のタイプは、セルの独泡性を強める効果があるためポリエーテル末端をキャップ(多くはメトキシキャップ)したタイプが広く応用され、セル膜の連通化を容易にする手助けをしている。本発明のポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物からなる整泡剤は、上記のモノオール有機化合物を含有するLow Emission(或はLow Fogging)タイプの整泡剤であってよく、この系にも好適に使用可能である。一方、軟質ホットモールド処方、軟質スラブ処方、軟質ウレタン原液系から成るものであり、

40

50



反応性が速く、またモールド内でパックのかけられた条件であることから、高い通気性を確保することが重要となる。本発明のポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物からなる整泡剤は、高い通気性を実現することができ、当該処方に用いることができる。加えて、本発明の組成物はLow Emission（或はLow VOC）タイプの低臭整泡剤であるため、シックハウスの問題も低減或は緩和させる効果が期待される。

#### 【0082】

難燃フォーム対応型整泡剤とは、処方中の難燃剤添加部数を削減できるタイプ、難燃剤の添加により生じるフォーム物性への悪影響を低減するタイプとして定義される。しかし一般的にシリコン整泡剤は、助燃剤として位置づけられる。これはフォームが熱により液状に溶解した時、表面活性効果によりシリコン整泡剤が液表面に集まり、炭化を妨げる

10

#### 【0083】

高弾性フォーム（HR Foam）は自動車シートなどのモールド発泡が主であるため、成形性、通気性の向上が求められる。HRフォームは系の粘度が高いこと、反応性が高いことからセル膜の安定化は比較的容易であるが、連通化が進まないためフォーム内部に溜まったガスによる割れ、脱型後の収縮等不具合を防止する必要がある。このため、非常に整泡力の弱い、セルオープン性のある整泡剤が一般的に広く応用されている。このタイプは整泡剤の分子量を非常に小さくした設計になっており、初期の原料成分乳化は達成するがセル膜の保持力が非常に弱いという特長がある。

20

#### 【0084】

さらにこの系では、ポリエーテルを変性していない比較的分子量のジメチルポリシロキサンも応用されている。これらはポリエーテル変性シリコンとの組み合わせにおいて、安定した整泡活性（成形性）を付与する整泡助剤として機能しつつ、分子量分布の最適化によりセルオープン性・整泡力の強弱を調整することができる。

#### 【0085】

高い活性を必要とするTDIベース処方にはより整泡力、ファインセル化の強いタイプ、一方、比較的独泡性が強いMDIベースの処方にはより整泡力の弱い、良好なクラッシング性、高い通気性を与えるタイプが適している。また整泡力の強いタイプと弱いタイプを併用することでセルサイズ・通気性を調整することが広く生産に応用されており、このシステム特有の手法となっている。

30

#### 【0086】

しかし、高弾性フォームの用途で汎用される、非常に低分子量のポリエーテル変性シリコンや低分子量ジメチルポリシロキサンにはプロセスレンジが狭いという課題（フォーム処方の自由度や許容範囲の狭さ）や、整泡剤中の揮発性成分が多いためにフォームからのエミッション、フォギングや臭気が強いという問題があり、これらの問題を軽減するために、本発明のポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物からなる低臭整泡剤を利用する事が好適である。加えて、本発明の組成物はLow Emission（或はLow VOC）タイプの整泡剤であるため、シックハウスの問題も低減或は緩和させる効果が

40

#### 【0087】

硬質ウレタンフォームは、軽量で断熱性に優れ生産性も高いことから、建材や冷蔵庫等の断熱材として広く使用されている。硬質ウレタンフォームの断熱性を向上させるためには、セルサイズをできるだけ細かくすることが重要となる。最終的に得られるフォームのセル数と、初期ウレタン発泡液攪拌時に分散される巻き込みガスの数はほぼ一致する。そのため、初期の攪拌において乳化力を強める整泡剤が最適である。一方、セルが細くなる程フォームは収縮しやすくなる。この場合は比較的整泡活性の低いタイプを処方し、セルサイズを大きくすることで収縮を防止する効果が高まる。なお、難燃性に優れるポリイソシアヌレートフォームも、硬質ウレタンフォームの一つとして分類される。

50

## 【0088】

硬質ウレタンフォームでは、過去発泡剤として使用されてきたHCFC141b が、地球環境の面から規制され、さらにこの代替品であるHFC 化合物についても近い将来規制される動きになっている。発泡剤がウレタンフォーム処方に与える影響は大きく、その種類によって最適な整泡剤を選定する必要がある。

## 【0089】

水処方及び水部数の多いHFC 処方においては、ウレタン原液系と相溶性の良好であったHCFC-141b 処方と比較して、初期乳化力が低下している。そのため整泡活性の高い整泡剤を処方することで、良好なセルを得ることが期待できる。また、シクロペンタン処方においては貯蔵安定性の観点から、プレミックス相溶性が求められるケースがある。この場合、ベースポリオールとの相溶性が重要であり、変性ポリエーテルのEO（エチレンオキサイド）比率が高く、かつ末端が水酸基（-OH）のタイプが、比較的良好な相溶性を示す。本発明の組成物は、HFCのみならずシクロペンタンを使用するポリウレタンフォーム形成性組成物との相溶性にも優れるため、これらの発泡剤を使用する硬質ポリウレタンフォーム処方或はプレミックス液にも配合可能であり、有効な整泡剤として機能する。加えて、本発明の組成物はLow Emission（或はLow VOC）タイプの整泡剤であるため、シックハウスの問題を低減或は緩和させる効果が期待される。本発明の組成物は、地球温暖化対策とオゾン層破壊対策のために開発されたHFO（ハイドロフルオロオレフィン）又はHHO（ハイドロハロオレフィン）発泡剤を含むウレタンフォーム処方にも配合して使用することができる。本発明の低エミッション・低臭化整泡剤の利用により、より地球環境への悪影響の少ないフォーム材料を製造し利用することが可能となる。

10

20

## 【0090】

本発明のポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物からなる整泡剤は、中程度から比較的高分子量の界面活性剤と特定のモノオール有機化合物とからなる整泡剤であってよく、所望により、乳化性、分子量および末端官能基を調整することができるので、水発泡の硬質ウレタンフォームにおいても特に制限なく配合することができる。

## 【0091】

特殊フォームには、例えば、軟質フォームと硬質フォームの中間的な素材である半硬質フォーム、軟質フォームからの派生であるが独特の粘弾性挙動により特有の用途と地位を築いた低反発フォーム、靴底などに利用されるインテグラルスキンと呼ばれる高密度フォーム、機械発泡（メカニカルフロス）法で製造されるマイクロセルラーフォーム等が挙げられる。

30

## 【0092】

この他、ウレタンフォームの原料ポリオールとして一般的なポリエーテル型ポリオールではなく、ポリエステル型ポリオールを用いて製造されたフォームはエステルフォームと呼ばれ、これについても上記のようなフォーム特性に応じた分類がある。

## 【0093】

硬質フォームは多くの用途で断熱性が重視されるため、通常は独泡率の高いクローズドセル型のフォームが必要とされるが、幾つかの用途では寸法安定性のほうを重視し、部分的にオープンセル化するように界面活性剤の選択やフォーム組成物の処方に工夫を行っている。逆に、一般的な軟質フォームでは、ポリオールとイソシアナートとの反応によるポリウレタン構造の形成と、反応熱及び発泡剤によるフォーム盛り上がり、架橋の進行により構造体が強度を増すことによってストップする瞬間に、構造体内の全てのセル（気泡）膜が破れ（オープンして）連通化（連続通気化）するように処方設計されている。

40

## 【0094】

低反発フォームの処方一般的な軟質フォームの処方に類似しているが、原料ポリオールに粘弾性を有する構造要素を取り入れる工夫がされている。このため、セル連通化の難易度が高くなっており、オープンセル効果の高い界面活性剤の重要性が増している。更には、HRや機械発泡法による高密度マイクロセルラーフォームの分野でも、オープンセル率をコントロールする事により様々な用途が生まれている。

50

## 【0095】

好適には、本発明のポリウレタン発泡体形成組成物は、

- (a) ポリオール、
- (b) ポリイソシアナート、
- (c) 触媒、
- (d) 上記の整泡剤、および
- (e) 任意選択で、(d)成分以外の整泡剤、発泡剤、希釈剤、鎖伸長剤、架橋剤、水、非水性発泡剤、充填剤、強化剤、顔料、染料、着色剤、難燃剤、抗酸化剤、抗オゾン剤、紫外線安定化剤、静電気防止剤、殺菌剤および抗菌剤からなる群より選択される、少なくとも一つの添加成分

を含有するものである。

特に、高度の低臭化を達成する場合、各原料からアルデヒド、アミン等の臭気原因物質を事前に除去乃至低減し、かつ、各原料に対して抗酸化剤または酸化防止剤を添加することが特に好ましい。

以下、各成分を概説する。

## 【0096】

[(a) ポリオール]

ポリオールとしては、例えば、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール等が挙げられる。ポリエーテルポリオールとしては、多価アルコール、糖類、フェノール類、フェノール誘導体、芳香族アミン等にアルキレンオキサイドを付加して得られるものであり、例えば、グリセリン、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、シュクロース、ソルビトール、ノボラック、ノニルフェノール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、トリレンジアミン、ジフェニルメタンジアミン等の1種または2種以上にアルキレンオキサイドを付加して得られるものが挙げられる。ポリエステルポリオールとしては、アジピン酸、フタル酸、コハク酸等の多官能カルボン酸とグリセリン、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の多官能ヒドロキシル化合物との縮重合により製造される末端に水酸基を有するポリオールが挙げられる。ポリオールは、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。なお、ポリウレタンフォームにLow Emi s s i o n特性を付与する観点からは、ポリオールに含まれる添加剤(例えば酸化防止剤や安定剤)は揮発性のない高分子量タイプを選択することが重要である。

## 【0097】

本発明のポリウレタン発泡体を調製する好適なポリオールは、分子当たり2から8個のヒドロキシル基を持ち、そして200から10,000の、好ましくは500から7,500の数平均分子量を持つものである。有用なポリエーテルポリオールの例は、Voranol 2220-028、Voranol 2220-094、Voranol 2225、Voranol 270、Voranol 490およびVoranol 800(Dow Chemical Company)の製品ならびにArcol 11-34(Bayer Material Science)などを含む。

## 【0098】

ポリオール、例えばポリエーテルポリオール及びポリエステルポリオールは通常約15~約700の範囲内のヒドロキシル数(水酸基価)を有する。ヒドロキシル数は、好ましくは、軟質フォームでは約20~60、半軟質(又は半硬質)フォームでは約100~300、硬質フォームでは約250~700である。軟質フォームでは、好ましい官能価、即ちポリオールのポリオール分子当たりの平均ヒドロキシル基の数は、約2~4、最も好ましくは約2.3~約3.5である。硬質フォームでは、好ましい官能価は約2~約8、最も好ましくは約3~約5である。

## 【0099】

殆どのポリウレタンフォームに好適な整泡剤として、本発明の整泡剤を用いることができ

10

20

30

40

50

る。その配合量は、ポリオール100質量部に対して、ポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物からなる整泡剤中の(A)ポリオキシアルキレン変性ポリシロキサンが0.3~8.0質量部となる範囲であり、0.5~4.0質量部となる範囲が好ましく、1.0~2.0質量部がより好ましい。

【0100】

[(b)ポリイソシアネート]

ポリイソシアネートとしては、有機ポリイソシアネートとして公知のものが全て使用できるが、最も一般的なものはトリレンジイソシアネート(以下、「TDI」と略す。)およびジフェニルメタンジイソシアネート(以下、「MDI」と略す。)である。TDIは、異性体の混合、即ち、2,4-体100%品、2,4-体/2,6-体=80/20, 65/35(それぞれ質量比)等のも  
10

【0101】

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

【0102】

MDIのイソシアネートプレポリマーは、MDIとポリオールとの反応、ウレトニミン修飾されたような修飾されたもの、および上述のMDI誘導体との任意の割合の組み合わせより作製される。同じく好適なものはトルエンジイソシアネート(TDI)であり、2  
20

【0103】

処方中における他の材料の量に対するポリイソシアネートの配合量は「イソシアネート指数」によって表される。「イソシアネート指数」とは、ポリイソシアネートの実際の使用量を、反応混合物中の全活性水素との反応に必要とされるポリイソシアネートの化学量論量で除して、100を乗じた値である。本発明の方法で用いるポリウレタンフォーム形成組成物におけるイソシアネート指数は一般に60~140である。通例、イソシアネート  
30

【0104】

[(c)触媒]

ニッケルアセトアセトネート、鉄アセトアセトネート、スズ系触媒、ビスマス系触媒、亜鉛系触媒、チタニウム系触媒、アルミニウム錯体、ジルコニウム錯体、オクチル酸カリウム、酢酸カリウム、酢酸ナトリウム、オクチル酸ナトリウム、表面に固体酸点を有する金属酸化物粒子、トリエチレンジアミン、ビス(ジメチルアミノエチル)エーテルのような  
40

【0105】

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

【0106】

[(d)本発明のポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物を含む整泡剤]

本発明にかかるポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物は前記のとおりであるが  
50

、一般的に、整泡剤であるポリエーテル部分を含有するシリコン類と、発泡樹脂の種類  
の適合性には相関があり、低分子量の整泡剤が適するフォームから高分子量の整泡剤が適  
するフォームまでを順に並べると、

高弾性フォーム < 硬質フォーム < 軟質フォーム < マイクロセルラーフォーム  
となる。

【0107】

加えて、整泡剤分子中のポリエーテル部分の構造もフォームのサイズ等に大きく影響する  
ので、セルサイズを小さくして通気性を下げたい場合にはEO含有量の高いポリエーテル  
構造を選択したり、気泡の安定化・保持をしたいケースでは分子量の大きなポリエーテル  
を選択したり、プロセスレンジを広げたり、幅広い用途・処方への適合性を持たせるため  
に分子量や構造の異なる複数のポリエーテルを原料に使用する等、ポリエーテル部分の分  
子量分布を広げるなどの手法が存在しており、本発明のポリオキシアルキレン変性ポリシ  
ロキサン組成物からなる整泡剤にも適用可能である。また、ポリウレタンの主原料の一つ  
であるポリオールがPPG構造部を有すること、フォーム処方中での相溶性の観点よりポ  
リエーテル変性シリコン中のポリエーテル部分にもまたPO（プロピレンオキシ）鎖を  
含有させておく事が望ましい場合が多い。

10

【0108】

これらの要求は、本発明のポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物からなる整泡  
剤を配合するポリウレタン発泡体の種類に応じて異なるものであるが、前記の一般式（2  
）で表されるオルガノヒドロジェンポリシロキサンや、前記（a）分子鎖の末端に炭素  
-炭素二重結合を有するポリオキシアルキレン化合物、又は前記一般式（1）で表される  
直鎖状のポリオキシアルキレン化合物の種類、反応比率等を適宜調節したり、ポリエー  
テル部のEO/PO%やサイズ、共重合体末端部への水酸基或いは疎水基の導入によっても  
、界面活性やウレタンフォームシステムへの親和性等をコントロールする事ができるの  
で、所望により、好適な整泡剤を自由に設計できる利点がある。

20

【0109】

〔（e）任意成分〕

ポリウレタンフォーム形成組成物における任意選択の成分（e）の中で特に重要なものは  
、水および非水性発泡剤である。水はポリイソシアネートと反応して二酸化炭素ガスを生  
成することによって、化学的発泡剤として作用する。この他に、物理的および/もしくは  
化学的な型の一つもしくはそれ以上の非水性発泡剤を反応混合物の中に含ませることが出  
来る。また、処方によって水を使わない場合もある。これらの発泡剤は、HFC-245  
faおよびHFC-134aのようなハイドロフルオロカーボン類、HFOおよびHCF  
Oのようなハイドロフルオロオレフィン類、ならびにiso-、cyclo-およびn-  
ペンタンのような低沸点炭化水素、超臨界炭酸ガス、蟻酸等を含み得る。

30

【0110】

軟質フォームと硬質フォームのいずれにおいても、水が反応性発泡剤として多用される。  
軟質スラブフォームの製造では、水は、一般に例えばポリオール100部当たり2~6.  
5部の濃度で使用でき、通例3.5~5.5部である。高弾性（HR）フォームのうちT  
DIモールドフォームでの水分量は通例例えば3~4.5部である。MDIモールドフォ  
ームでは、水分量は通例例えば2.5~5部である。一方、硬質フォームの水分量は例え  
ば0.5~5部であり、通例0.5~1部である。揮発性炭化水素又はハロゲン化炭化水  
素その他の非反応性ガスをベースとした発泡剤のような物理的発泡剤も、本発明によるポ  
リウレタン発泡体の製造に使用できる。製造される硬質断熱フォームでは相当の比率で、  
揮発性炭化水素又はハロゲン化炭化水素で発泡され、好ましい発泡剤はヒドロクロフル  
オロカーボン（HFC）及び揮発性炭化水素であるペンタンとシクロペンタンである。  
ハイドロフルオロオレフィン（HFO、HCF O）も使用できる。軟質スラブフォームの  
製造では、水が主たる発泡剤であるが、補助発泡剤として他の発泡剤も使用できる。軟質  
スラブフォームでは、好ましい補助発泡剤は二酸化炭素及びジクロロメタンである。高弾  
性（HR）フォームは、一般には不活性な補助的発泡剤を使用せず、いずれにしてもスラ

40

50

ブフォームよりも補助発泡剤の配合量は少ない。しかし、幾つかのモールド技術では、二酸化炭素の使用が最も重要である。発泡剤の量は、所望のフォーム密度及びフォーム硬さに応じて異なる。炭化水素型発泡剤を使用する場合の量は、例えば微量乃至ポリオール100部当たり50部であり、CO<sub>2</sub>は例えば約1～約10%である。

【0111】

しかし、特にマイクロセルラーの用途では、発泡剤として水、ハイドロフルオロカーボン類、低沸点炭化水素等を使用する化学発泡によるポリウレタンフォームでは、硬度が低すぎ、最終製品に求められる寸法精度が出し難く、引張強度や耐摩耗性等の機械的強度も不十分であるため、通常、機械発泡による高密度フォームが製造されている。即ち、ここでは機械攪拌により巻き込まれる空気又は窒素ガス等が、主として気泡の核を構成する。

10

【0112】

ここで、ポリウレタンフォーム形成組成物中に含まれ得るポリオールa)、ポリイソシアネートb)、触媒c)、本発明のポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物からなる整泡剤d)、任意成分e)である水、非水系発泡剤、その他の成分は、例えば以下に示される広い範囲にわたって変化できる。広い範囲を許容する理由は、要求されるフォームの特性、用途、発泡形式、装置などに応じて、ポリウレタンフォーム形成組成物の処方を調整しなくてはならないためである。

【0113】

ポリウレタンフォーム形成組成物の組成範囲の例：

6～85質量部のポリオールa)、10～80質量部のポリイソシアネートb)、0.01～5.0質量部の触媒c)、0.1～20質量部の本発明のポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物からなる整泡剤d)、および任意成分として水0～9質量部、非水性発泡剤0～45質量部。

20

【0114】

更に、前記ポリウレタンフォーム形成組成物中に含まれ得る水の質量は、前記ポリオールの質量に対して0～10%相当の範囲内にある事が好ましい。

【0115】

その他の任意選択成分e)は、他のポリマーおよび/又はコポリマー、希釈剤、鎖伸長剤、架橋剤、充填剤、強化剤、顔料、染料、着色剤、難燃剤、抗酸化剤、抗オゾン剤、紫外線安定化剤、静電気防止剤、殺菌剤および抗菌剤などの当分野に公知であり任意のものを、それらの通常の含有量の範囲内で含んでよい。また、前記のシリコーン油を通泡成分として加えてもよい。Low Emission特性を付与する観点からは、これらの任意成分であっても、フォームからマイグレーションや揮発によるリリースを起こさないような成分のみから構成されている材料であることを確認して、フォーム処方に配合することが、ポリウレタンフォーム形成性組成物の処方設計上重要である。

30

【0116】

例えば、任意選択の成分e)として、架橋剤もしくは鎖伸長剤として作用する分子当たり2から8個のヒドロキシル基と62から500の分子量を持つポリヒドロキシル末端化合物を含有し得る。3から8個のヒドロキシル基を持つ架橋剤はグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、マンニトール、ソルビトール等を含む。二個のヒドロキシル基を持つ有用な鎖伸長剤の例は、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、エチレングリコール、2,3-ブタンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオールおよびネオペンチルグリコール等を含む。ジエタノールアミンおよびモノエタノールアミンなども使用できる。

40

【0117】

任意選択の成分e)はまた、たとえば無機充填剤または充填剤の組み合わせのような充填剤を含んでよい。充填剤は、密度改質、機械的性能もしくは音吸収のような物理的性能、難燃性または例えば、炭酸カルシウムのような改善された経済性を含むものを含む他の利

50

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

10

**【0118】**

本発明のポリウレタン発泡体形成組成物から得られるポリウレタン発泡体は、硬質フォーム、半硬質フォーム、高弾性フォーム（HR Foam）、軟質フォーム、又はマイクロセルラフォームである事が好ましい。

**【0119】**

本発明のポリウレタン発泡体形成組成物からポリウレタン発泡体を製造するプロセスに関しては、既存の各種製造工程を利用する事ができる。例えば、軟質フォームであればワンショット発泡法、準プレポリマー法及びプレポリマー法を用いてポリウレタン発泡体を製造することができる。一般的な軟質フォームは、通常スラブフォームとして工業生産される。ある種のスラブフォームは反応体混合物を大型ボックスに注入して製造されるが（ボックスフォームと呼ばれる不連続法）、通常のスラブストックフォームはペーパーライナー付コンペアーに反応混合物を吐出させることによって連続的に製造される。コンペアーの前進に伴ってフォームが発泡・硬化し、発泡機を出る際にフォームは大きなブロックに裁断される。

20

**【0120】**

また、硬質フォームの場合には、目的や用途に応じてより細分化した製造法が採用されている。例えば、「スプレーフォーム」と呼ばれるものは、ポリウレタンフォーム形成組成物を建築現場などの現場でスプレー発泡させて固める方式である。「ラミネーションボード」と呼ばれるものは、主としてプレハブ建築の断熱材として使用されるものであるが、「断熱ボード」、或いは「連続ラミネーションボードストック」などと呼ばれる事もある。ラミネーションボードの製造では、上下に向かい合った面材の間を、ローラーを通じて連続的に供給される発泡されたフォーム形成組成物が、流れながら硬化してゆき、最終的に厚み10cm程度の板状発泡体を得られる。「アプライアンス」と呼ばれるものは、専ら冷蔵庫用の断熱材向けのフォームであり、注入成型法により、工場内にて全自動プロセスで生産される。但し、このケースでは金型にフォーム形成組成物を注入して発泡・硬化させて終了であり、金型から発泡体を取り出すことはない。冷蔵庫用フォームの処方上の特徴は、断熱性を重視するため発泡剤として水を使うことは無い（炭酸ガスは熱を伝え易い性質を持つため）という点である。「現場注入」と呼ばれるものは、文字通りの意味であるが、現場で金型にフォーム形成組成物を注入して発泡・硬化させて終了する方式のもので、冷蔵庫用途以外を指す。

30

40

**【0121】**

特殊フォームの一つである「マイクロセルラー」では、メカニカルフロスシステムと呼ばれる機械発泡方式により均質で微細な高密度フォームが製造されている。ここではいわゆる発泡剤は使用せず、機械攪拌により巻き込まれる空気又は窒素ガス等が、主として気泡の核を構成する。

**【0122】**

軟質フォームの一つである低反発フォームは、一般的な軟質フォーム或いはHRフォーム

50

と同様の、スラブ又はモールド形式で製造される。スラブ品は、連続コンベアー上に混合原液を流し、通常、幅1~2m、高さ0.2~0.6mの断面が角又はカマボコ状に連続発泡させた後、所定長さ(多くは1~2m)の食パン形状に裁断する。加工事業所にはこの形で出荷され、スラブ品からは色々な形状の製品を切り出し・加工する事が出来る。モールド品はプラスチック又は金属製の型(モールド)に原液を注入して発泡させた後、型から取り出すもので、複雑な形状の製品でも寸法精度良く大量に成形する事が出来る。

#### 【0123】

その他、個別のポリウレタンフォームの製造方法は、適宜選択可能であるが、特に、本発明の整泡剤は、以下の特許公開公報または特許公表公報の詳細な説明、特に実施例等に記載されたポリウレタンフォームの製造法において、シリコーン系整泡剤またはシリコーン界面活性剤、シリコーンコポリマー界面活性剤を置き換えて、好適に適用することができる。なお、これらの詳細な説明又は実施例の開示は、製造装置に関する開示を含むものであり、当業者の通常的设计変更により、成分の一部をさらに置き換え、粘度等の変化に応じて、その製造条件を適宜変更するものであってもよい。

- ・特公昭54-3715号広報に記載された高反撥弾性フォームの製法
- ・特開2001-181362号(特許第4081235号)広報に記載されたポリウレタン軟質成型フォームの製造方法
- ・特開2008-013763号広報に記載された難燃性硬質ポリウレタン又はポリイソシアヌレートフォームの製造方法
- ・特表2013-500362号広報に記載されたポリウレタンフォームの製法
- ・特表2005-534770号公報、特表2005-534770号公報、特表2010-535931号公報に記載されたポリウレタン発泡体の製造方法；
- ・特表2010-539280号公報に記載された開放セルポリウレタンの製造プロセス
- ・特開2012-246397号公報、特開2009-265425号公報等に記載されたウレタンフォームを含むシール材
- ・特開2012-082273号公報、特開2010-247532号公報、特開2010-195870号公報、特開2002-137234号公報等に記載されたウレタンフォームの製造

#### 【0124】

本発明の整泡剤を、上記特許公開公報等の製造方法に適用して得られたポリウレタンフォームは、本発明の範囲に包含される。さらに、言うまでもなく、本発明の整泡剤を用いたポリウレタン発泡体の発明の範囲は、これらに限定されるものではない。

#### 【実施例】

#### 【0125】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、これらにより限定されるものではない。各合成例において使用したメチルヒドロジェンポリシロキサンは、常法の平衡化反応により製造したものである。また、各ポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物を配合し整泡剤製品を希釈剤に溶かし(以下、「試料」という)当該整泡剤組成物の臭気(臭気試験)およびアルデヒド発生量を以下の方法により評価し、表2に記載した。

#### [発生するアルデヒド類の定量試験方法]

調製した整泡剤について、その製造直後および50℃で6か月間保管した後の時点で、20mLのバイアル瓶に、1gの整泡剤サンプル、1Nの硫酸0.3gおよび流動パラフィン1gを加え、アルミキャップ付きラバーセプタムで密閉する。その後80℃×60分ヘッドスペースサンプラーで加熱し、ヘッドスペースを1mL、GCに注入FIDで検出しアルデヒドを定量分析した。本実施例1および比較例1では、アセトアルデヒドおよびプロピオンアルデヒド量を測定し、表2中に記載した。

#### [臭気試験]



200 ml のガラス瓶に 100 g の整泡剤サンプルをいれ、40 1 時間加熱後、においの有無を以下の基準に従って確認した。なお、以上の臭気の場合、工業製品として利用する場合、ポリウレタン発泡体からの臭気発生が懸念される。

：臭気なし

○：ほぼ臭気なし～微弱な臭気のみ

：臭気を感じる

×：強い臭気を感じる

【0126】

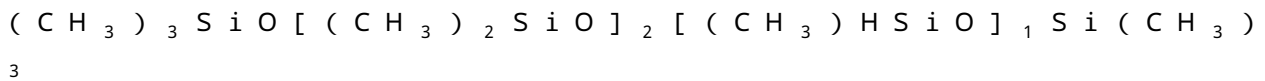
以下の合成例 1～4、比較合成例 1、参考合成例 1 により、ポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物の製造例を示す。これらの組成物を含む整泡剤について、上記の評価を行う。

10

【0127】

<合成例 1>

攪拌機、還流冷却器、温度計および窒素挿入口を備えた 1000 ml (1 L) の 4 つ口フラスコ中に、水素ガス発生量が 60 ml / g であり、構造式が



であるメチルヒドロジェンポリシロキサン 130 g、

20

構造式が  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{CH}_3$  であるアリルポリエーテル 315 g

および ビタミンEを 0.35 g 仕込み、これに、白金濃度が 3.0 質量%の白金ジビニルテトラメチルジシロキサン - イソプロピルアルコール溶液を加えて、80 で反応を行った。さらに、このメチルヒドロジェンポリシロキサン 130 g を加え反応を継続した。さらに、このメチルヒドロジェンポリシロキサンの 140 g を加え反応を継続した。反応に使用したメチルヒドロジェンポリシロキサンの合計量は 400 g であった。3時間後にサンプリングし、アルカリ溶液を使用する水素ガス発生法によりチェックすることにより、当該ヒドロシリル化反応が完結していることを確認した。

次に、減圧下で低沸分を留去した後、硫酸水素ナトリウム・1水和物を 0.1 g、精製水 10.5 g を添加して、75 で 2 時間、加水分解処理を行った後、減圧下で低沸分を留去した。

30

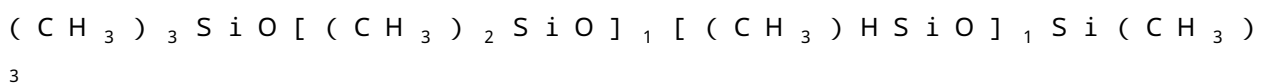
さらに、精製水 10.5 g を添加して 75 で 1 時間、加水分解処理を行った後、減圧下で上記同様にして低沸分を留去し、得られた反応生成物を室温まで冷却し、常圧に戻して、珪藻土 10 g を混合して加圧濾過処理を行うことにより固液分離（触媒の除去）操作を行った。当該操作後の濾液として、「ポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物 1」を得た。

【0128】

<合成例 2>

攪拌機、還流冷却器、温度計および窒素挿入口を備えた 1000 ml (1 L) の 4 つ口フラスコ中に、水素ガス発生量が 75 ml / g であり、構造式が

40



であるメチルヒドロジェンポリシロキサン 100 g、

構造式が  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_2\text{CH}_3$  であるアリルポリエーテル 329 g

および ビタミンEを 0.35 g 仕込み、これに、白金濃度が 3.0 質量%の白金ジビニルテトラメチルジシロキサン - イソプロピルアルコール溶液を加えて、80 で反応

50

を行う。引き続き合成例 1 と同様に 100 g ずつの分割仕込みで反応を継続して反応させる。反応に使用したメチルヒドロジェンポリシロキサン<sup>3</sup>の合計量は 400 g である。

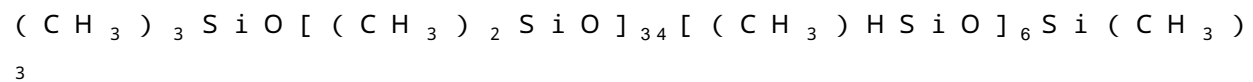
次に、減圧下で低沸分を留去の後、硫酸水素ナトリウム・1水和物を 0.1 g、精製水 10.5 g を添加して、75 で 2 時間、加水分解処理を行い、その後、減圧下で低沸分を留去する。

さらに、精製水 10.5 g を添加して 75 で 1 時間、加水分解処理を行い、その後、減圧下で上記同様にして低沸分を留去し、得られた反応生成物を室温まで冷却し、常圧に戻して、珪藻土 10 g を混合して加圧濾過処理を行うことにより固液分離（触媒の除去）操作を行う。当該操作後の濾液として、「ポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物 2」を得る。

【0129】

<合成例 3>

攪拌機、還流冷却器、温度計および窒素挿入口を備えた 1000 ml (1 L) の 4 つ口フラスコ中に、水素ガス発生量が 44 ml / g であり、構造式が



であるメチルヒドロジェンポリシロキサン 100 g、

構造式が  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{18}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{26}\text{CH}_3$  であるアリルポリエーテル 663 g

さらにビタミンEを 0.35 g および トルエン 140 g を仕込み、これに、白金濃度が 3.0 質量%の白金ジビニルテトラメチルジシロキサン-トルエン溶液を加えて、80 で 3 時間反応を行う。

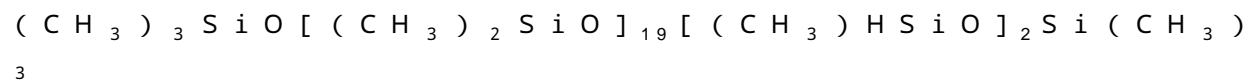
次に、減圧下で低沸分を留去した後、硫酸水素ナトリウム・1水和物を 0.11 g、精製水 11 g を添加して、80 で 2 時間、加水分解処理を行った後、減圧下で低沸分を留去する。

さらに、精製水 11 g を添加して 80 で 1 時間、加水分解処理を行った後、減圧下で上記同様にして低沸分を留去し、得られた反応生成物を室温まで冷却し、常圧に戻して、珪藻土 10 g を混合して加圧濾過処理を行うことにより固液分離（触媒の除去）操作を行う。当該操作後の濾液として、「ポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物 3」を得る。なお、組成物 3 は、軟質スラブ用の整泡剤として有用なものである。

【0130】

<合成例 4>

攪拌機、還流冷却器、温度計および窒素挿入口を備えた 1000 ml (1 L) の 4 つ口フラスコ中に、水素ガス発生量が 27 ml / g であり、構造式が



であるメチルヒドロジェンポリシロキサン 200 g、

構造式が  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{21}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_5\text{CH}_3$  であるアリルポリエーテル 400 g

さらにビタミンEを 0.3 g および イソプロピルアルコール 60 g を仕込み、これに、白金濃度が 3.0 質量%の白金ジビニルテトラメチルジシロキサン-トルエン溶液を加えて、80 で 3 時間反応を行う。

次に、減圧下で低沸分を留去した後、硫酸水素ナトリウム・1水和物を 0.1 g、精製水 10 g を添加して、80 で 2 時間、加水分解処理を行った後、減圧下で低沸分を留去する。

さらに、精製水 10 g を添加して 80 で 1 時間、加水分解処理を行った後、減圧下で上記同様にして低沸分を留去し、得られた反応生成物を室温まで冷却し、常圧に戻して、珪藻土 10 g を混合して加圧濾過処理を行うことにより固液分離（触媒の除去）操作を行

10

20

30

40

50

う。当該操作後の濾液として、「ポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物 4」を得る。なお、組成物 4 は軟質スラブ用の整泡剤として有用なものである。

【0131】

< 比較合成例 1 >

合成例 1 において、硫酸水素ナトリウム・1水和物による処理以降の低臭化処理を行わない以外は合成例 1 と同様にして、「比較組成物 1」を得た。

【0132】

< 参考合成例 >

合成例 2 において、硫酸水素ナトリウム・1水和物による処理以降の低臭化処理を行うかわりに、オートクレーブを使用しラネーニッケルを添加し水素ガスを導入して100、1 MPaにて水素添加反応を行い、「ポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物 5」を得る。

10

【0133】

< 実施例 1 >

合成例 1 で得たポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物 1 を 15%、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリセロールエーテル（ダウケミカル製、SPECFLEX NC 138）85%を混合し、整泡剤 1 を得た。当該整泡剤は、高弾性モールドフォーム用整泡剤として有用である。整泡剤 1 のアルデヒド量および臭気試験を表 2 に示す。

【0134】

< 比較例 1 >

比較合成例 1 で得た比較組成物 1 を 15%、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリセロールエーテル（ダウケミカル製、SPECFLEX NC 138）85%を混合し、比較整泡剤 1 を得た。比較整泡剤 1 のアルデヒド量および臭気試験を表 2 に示す。なお、当該整泡剤は、臭気およびアルデヒド類の発生の問題を除けば、高弾性モールドフォーム用整泡剤として有用である。

20

【0135】

【表 2】

	アセトアルデヒド量(ppm)		プロピオンアルデヒド量(ppm)		臭気試験
	サンプル調製直後	50°C6か月保管後	サンプル調製直後	50°C6か月保管後	
実施例 1 (整泡剤 1)	0.2	0.6	0.6	1.0	◎
比較例 1 (比較整泡剤 1)	0.1	0.5	6.6	10.0	△

30

【0136】

上記の整泡剤 1、比較整泡剤 1 は、ともに高弾性モールドフォーム用整泡剤として有用な組成であるが、実施例に係る整泡剤 1 は、臭気がなく、製造直後 / 加速試験後であっても、アルデヒド類の発生が抑制されており、低臭性の整泡剤として有用であると期待される。一方、比較例においては、整泡剤に臭気があり、かつ、特に製造直後 / 加速試験後におけるプロピオンアルデヒド等のアルデヒド類の発生が顕著であった。

40

【0137】

( 整泡剤 2 )

実施例 1 において、ポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物 1 を、合成例 2 により得たポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物 2 に置き換えても、本発明に係る整泡剤を得ることができる。当該整泡剤は、いずれも、臭気がなく、製造直後 / 加速試験後であっても、アルデヒド類の発生が抑制されており、低臭性の整泡剤として有用である

50

と期待される。

【0138】

(整泡剤3、4)

同様に、合成例3または合成例4により得たポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物3または4は、整泡剤として有用であり、いずれも、臭気がなく、製造直後/加速試験後であっても、アルデヒド類の発生が抑制されており、低臭性の整泡剤として有用であると期待される。

【0139】

以下、実施例1/比較例1にかかる整泡剤1/比較整泡剤1、上記の整泡剤3、4によりポリウレタン発泡体の発泡評価について示す。ここで、各発泡評価例は以下のタイプのウレタンフォームを与えるものである。また、表中の部数は、質量部であり、ポリオールミックス中のOH当量とイソシアネートのNCO当量比は100:100(=Index100)または100:110(=Index110)となるように設計している。

10

発泡評価例1:高弾性モールドウレタンフォーム(整泡剤1または比較整泡剤1)

発泡評価例2:軟質スラブウレタンフォーム(整泡剤3)

発泡評価例3:硬質スラブウレタンフォーム(整泡剤4)

【0140】

<発泡評価例1>

実施例1の整泡剤1または比較例1の比較整泡剤1を用いて高弾性モールドウレタンフォームを作成することができる。具体的には、下表3に示す組成(処方)で、ポリエチレンカップにポリオール、整泡剤、発泡剤および触媒を入れ混合、10秒間攪拌ののち、イソシアネートを投入5秒間攪拌したのち速やかにモールドに移し替える。60で加熱後ウレタンフォームを得ることができる。

20

【表3】

原料	原料名	配合部数
ポリオール	Specflex NC 630	60
ポリマーポリオール	Specflex NC 700	40
発泡剤	水	3.15
アミン触媒	Dabco 33 LV	0.3
アミン触媒	Dabco BL 11	0.2
整泡剤1または比較整泡剤1	—	0.8
イソシアネート	TM-20*	Index 100**

30

\* TM-20はTDI/MDI=80/20混合物

\*\* Index 100は、ポリオールミックス中のOH当量とイソシアネートのNCO当量比が100:100を意味する。

【0141】

上記の発泡処方において、ポリオールおよびポリマーポリオールを低臭化かつ低揮発分低減品を使用し、アミン触媒を反応型触媒に置き換えることにより、必要に応じて、さらに低臭化されたポリウレタン発泡体を得ることができる。当該発泡体は自動車内装材等に有用である。

40

【0142】

<発泡評価例2>

上記の整泡剤3を用いて軟質スラブウレタンフォームを作成することができる。具体的には、下表4に示す組成(処方)で、ポリエチレンカップにポリオール、整泡剤、発泡剤および触媒を入れ混合、10秒間攪拌ののち、イソシアネートを投入8秒間攪拌したのち速やかに木箱に移し替える。その後150オープンで10分加熱後ウレタンフォームを得るこ

50

とができる。

【表 4】

原料	原料名	配合部数
ポリオール	Actcol MN-3050K	100
発泡剤	塩化メチレン	8
発泡剤	水	5
アミン触媒	Dabco 33 LV	0.18
アミン触媒	N-エチルモルフォリン	0.6
スズ触媒	T-9	0.32
整泡剤 3	—	1.2
イソシアネート	TDI-80**	Index 110****

10

\*\*TDI-80は2,4-isomer / 2,6-isomer = 80/20混合物

\*\*\*\* Index 110は、ポリオールミックス中のOH当量とイソシアネートのNCO当量比が100:110を意味する。

【0143】

<発泡評価例 3>

上記の整泡剤 4 を用いて硬質ウレタンフォームを作成することができる。具体的には、下表 5 に示す組成（処方）で、ポリエチレンカップにポリオール、整泡剤、発泡剤および触媒を入れ混合、10 秒間攪拌ののち、イソシアネートを投入 8 秒間攪拌したのち速やかに木箱に移し替える。その後150 オープンで10分加熱後ウレタンフォームを得ることができる。

20

【表 5】

原料	原料名	配合部数
ポリオール	SC-1000	100
発泡剤	水	5
アミン触媒	TMBDA (テトラメチルブタンジアミン)	0.4
整泡剤 4	—	0.4
イソシアネート	PAPI-135****	Index 110****

30

\*\*\*PAPI-135はポリメリックMDI、NCO=31.5%

\*\*\*\* Index 110は、ポリオールミックス中のOH当量とイソシアネートのNCO当量比が100:110を意味する。

【0144】

[参考例]

参考合成例（水素添加）により得るポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物 5 は、合成例 2 のポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物 2 と同様に、整泡剤に利用することができる。例えば、実施例 1 において、ポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物 1 をポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン組成物 5 に置き換えても、比較的臭気の少ない整泡剤を得ることができ、かつ、上記の発泡評価例 1 において、整泡剤 1 を置き換えて使用することができる。ただし、整泡剤 1 または整泡剤 2 に比べて、参考例 1 の整泡剤は水素添加反応を必要とするので、工業的な大量製造が困難であり、低臭化の程度も、本発明の整泡剤と同等か、若干劣るものである。従って、本発明（実施例）に係る整泡剤 1 または整泡剤 2 は、工業生産性およびコスト面で、当該整泡剤に対して優位性を有する。

40

## フロントページの続き

Fターム(参考) 4J034 BA03 BA08 CA03 CA04 CA05 CB03 CB04 CB05 CB07 CB08  
CC03 CC08 DA01 DB04 DB05 DB07 DC02 DC43 DC50 DF16  
DF20 DF22 DG03 DG04 DG14 DQ05 DQ16 DQ18 HA01 HA06  
HA07 HB06 HB07 HC12 HC61 HC64 HC65 JA42 KA01 KB02  
KB05 KC02 KC13 KC16 KC17 KC35 KD02 KD03 KD08 KD12  
KE02 LB02 NA02 NA03 NA06 NA08 NA09 QA01 QB13 QB15  
QB16 QC01 QD03 QD06 RA10 RA12  
4J246 AA03 AB12 BA020 BA02X BB020 BB021 BB02X CA010 CA01U CA01X  
CA240 CA24X CA560 CA56M CA56X EA15 EA17 FA222 FC162 FE03  
FE04 FE32 FE36 GC60 HA44