

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7075347号

(P7075347)

(45)発行日 令和4年5月25日(2022.5.25)

(24)登録日 令和4年5月17日(2022.5.17)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 L	83/12	(2006.01)	C 0 8 L	83/12	
C 0 8 K	5/06	(2006.01)	C 0 8 K	5/06	
C 0 8 G	18/00	(2006.01)	C 0 8 G	18/00	G
C 0 8 L	75/04	(2006.01)	C 0 8 L	75/04	
C 0 8 J	9/04	(2006.01)	C 0 8 J	9/04	1 0 3

請求項の数 13 (全46頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2018-546248(P2018-546248)
 (86)(22)出願日 平成29年10月6日(2017.10.6)
 (86)国際出願番号 PCT/JP2017/036428
 (87)国際公開番号 WO2018/074257
 (87)国際公開日 平成30年4月26日(2018.4.26)
 審査請求日 令和2年9月8日(2020.9.8)
 (31)優先権主張番号 特願2016-204536(P2016-204536)
 (32)優先日 平成28年10月18日(2016.10.18)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)

(73)特許権者 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
 (72)発明者 ファン ソン タイン
 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダ
 ウコーニング株式会社内
 (72)発明者 田村 誠基
 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダ
 ウコーニング株式会社内
 (72)発明者 稲垣 裕之
 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダ
 ウコーニング株式会社内
 (72)発明者 森川 育太郎
 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダ
 ウコーニング株式会社内

最終頁に続く

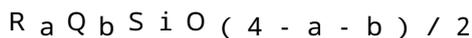
(54)【発明の名称】 ポリエーテル変性シリコン組成物、それを含む界面活性剤、整泡剤、ポリウレタン発泡体形成組成物、化粧品およびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記成分(A)および成分(B)を含有する組成物であって、かつ、イソプロピルアルコール(IPA)を組成物全体に対し1質量%を越えて含有することのない、ポリエーテル変性シリコン組成物を含有する、ハイドロフルオロカーボン類を含有しないポリウレタン発泡体形成組成物用の整泡剤。

(A) 下記一般式(1):



{式中、Rは各々独立に脂肪族不飽和結合を有しない炭素数1~30の1価の炭化水素基またはケイ素原子含有有機基を表し、Qは各々独立に式: $-C_x H_{2x} O-$ ($C_2 H_4 O$) t_1 ($C_3 H_6 O$) t_2 ($C_4 H_8 O$) t_3 - Yで示される(式中、x、 t_1 、 t_2 及び t_3 は、 $2 \leq x \leq 8$ 、 $0 \leq t_1 \leq 6$ 、 $0 \leq t_2 \leq 5$ 、 $0 \leq t_3 \leq 5$ 、 $2 \leq t_1+t_2+t_3 \leq 10$ を満たす数、Yは水素原子、炭素数1~4のアルキル基、 $COCH_3$ 基から選ばれる)ポリオキシアルキレン基含有有機基を表し、a及びbは、それぞれ、 $1 \leq a \leq 5$ 、 $0 \leq b \leq 1$ の範囲にある数である}で表される、1種または2種類以上のポリエーテル変性シリコン、

(B)以下の(B1)又は(B2)から選ばれる、5で液状であり、分子内に1の2級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種類以上のモノオール有機化合物:

(B1)末端水素が炭素数2~8のアルキル基により置換され、かつ、他の末端に、2級

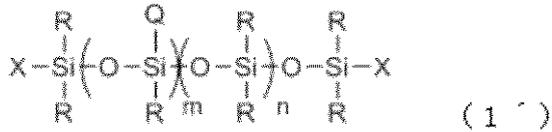
のアルコール性水酸基を有する、炭素数 2 ~ 4 のオキシアルキレン単位の繰り返し数が 2 ~ 3 の範囲の数であるグリコールエーテル化合物、

(B 2) トリプロピレングリコールモノメチルエーテル

【請求項 2】

成分 (A) が、下記一般式 (1 ´) :

【化 1】



10

{ 式中、R 及び Q は前記と同様の定義であり、X は R 又は Q であり、n は 0 ~ 1000 の範囲の数であり、m は 0 ~ 200 の範囲の数である。但し、m = 0 のとき、X の少なくとも一方は Q である } で表される直鎖状のポリエーテル変性シリコンである、請求項 1 に記載のポリウレタン発泡体形成組成物用の整泡剤。

【請求項 3】

一般式 (1 ´) において、n、m が、25 ≤ m + n ≤ 30 の範囲の数である、請求項 2 に記載のポリウレタン発泡体形成組成物用の整泡剤。

【請求項 4】

一般式 (1) または一般式 (1 ´) において、官能基 Q が、 $-C_xH_{2x}O-(C_2H_4O)_t1-Y$ { 2 ≤ x ≤ 8、0 ≤ t1 ≤ 60、Y は水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、COCH₃ 基から選ばれる } で表されるポリオキシエチレン基含有有機基を除くポリオキシアルキレン基含有有機基である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のポリウレタン発泡体形成組成物用の整泡剤。

20

【請求項 5】

成分 (B) が、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、およびトリプロピレングリコールモノメチルエーテルからなる群から選ばれる 1 種または 2 種類以上のモノオール有機化合物である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のポリウレタン発泡体形成組成物用の整泡剤。

30

【請求項 6】

成分 (B) が、蒸留精製された 1 種または 2 種類以上のモノオール有機化合物である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のポリウレタン発泡体形成組成物用の整泡剤。

【請求項 7】

前記の成分 (A) および成分 (B) の質量比が 20 / 80 ~ 96 / 4 の範囲内である、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のポリウレタン発泡体形成組成物用の整泡剤。

【請求項 8】

一般式 (1) または一般式 (1 ´) において、官能基 Q が、 $-C_xH_{2x}O-(C_2H_4O)_t1(C_3H_6O)_t2(C_4H_8O)_t3-Y$ で示されるポリオキシアルキレン基含有有機基であり、式中、x、t1、t2 及び t3 が、2 ≤ x ≤ 8、0 ≤ t1 ≤ 60、0 ≤ t2 ≤ 50、0 ≤ t3 ≤ 50、6 ≤ t1 + t2 + t3 ≤ 50 を満たす数であり、Y は水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、COCH₃ 基から選ばれることを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のポリウレタン発泡体形成組成物用の整泡剤。

40

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のポリウレタン発泡体形成組成物用の整泡剤を含有し、ハイドロフルオロカーボン類を含有しない、ポリウレタン発泡体形成組成物。

【請求項 10】

(a) ポリオール、

50

(b) ポリイソシアナート、

(c) 触媒、

(d) 請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のポリウレタン発泡体形成組成物用の整泡剤、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

を含有し、ハイドロフルオロカーボン類を含有しない、ポリウレタン発泡体形成組成物。

【請求項 1 1】

(a) ポリオール 100 質量部に対して、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のポリウレタン発泡体形成組成物用の整泡剤中の (A) ポリエーテル変性シリコンを 0 . 3 ~ 8 . 0 質量部となる範囲で含有する、請求項 9 または請求項 10 に記載のポリウレタン発泡体形成組成物。

【請求項 1 2】

請求項 9 ~ 11 のいずれか 1 項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。

【請求項 1 3】

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 12 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 (A) 特定構造を有するポリエーテル変性シリコンと、(B) 5 で液状であり、分子内に 1 の 2 級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特定のグリコールエーテル化合物とを含有し、イソプロピルアルコール (IPA) を 1 質量 % 以上含有することのない、新規なポリエーテル変性シリコン組成物およびその製造方法に関する。また、本発明は、当該組成物を含有する界面活性剤、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)、化粧品原料および化粧品に関する。さらに、本発明は、当該組成物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。

【背景技術】

【0002】

ポリエーテル変性シリコンは、平均分子量の設計が可能であり、ポリエーテル部の EO % やサイズ、シリコ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、界面活性能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フォーム処方で、気泡コントロール或いは気泡安定用の界面活性剤として有用である。一方、ポリエーテル変性シリコンは水の存在下においてヒドロゲルを形成し、増粘する傾向にあるため有用性が制限される場合がある。例えば、ポリウレタンフォームを得るための原料組成物において、通常イソシアナート以外の成分 { ポリオール、水、触媒や場合により界面活性剤なども含む } からなる、いわゆるプレミックス液の保存安定性が悪く、工業的には、長時間均質状態を維持し難いという問題が生じる場合がある。また、これと類似した、各成分の相互作用や適合性に関する問題は、幾つかの成分を予めブレンドした処方系として工業的に生産し、販売 (供給) する形態においては、特に注意が必要であり、ポリエーテル変性シリコン組成物を均質な状態で安定して利用できる好適な分散溶媒および製造方法が求められている。

【0003】

特許文献1, 2は、SiH基含有オルガノポリシロキサンと片末端アリル基含有ポリエーテルとのヒドロシリル化反応により製造される、非加水分解型ポリエーテル変性シリコン、及び該シリコンを気泡安定剤或は界面活性剤として使用するポリウレタンフォームの製造方法について、報告している。特許文献1では前記ヒドロシリル化をキシレン又はトルエン溶媒中で実施し、特許文献2ではIPAとトルエンの混合溶媒中で実施した例が示されている。また、特許文献3は、SiH基含有オルガノポリシロキサンと片末端アリル基含有ポリエーテルとのヒドロシリル化をIPA溶媒中で実施した例を開示している。これら揮発性の高い有機溶剤は、その有害性や引火性などの危険リスクが高いため、加熱又は減圧条件下でストリッピング処理によりポリエーテル変性シリコン製品系から除かれている。

10

【0004】

しかしながら、一般的な有機溶剤中でヒドロシリル化を行なった後、該有機溶剤を減圧ストリッピングによって取り除く場合、前記ポリエーテル変性シリコンは気泡安定性に優れるため、攪拌により巻き込まれた気泡が細かく、非常に安定となつて、破泡が抑制されてしまい、反応器の上部空間は直ぐに泡でいっぱいとなり、減圧操作は非常にゆっくりと徐々に進めて行かざるを得ない。すなわち、かかる製造方法は工業上の大量生産において不利である。

【0005】

この問題を解決するため、特許文献4は、前記ポリエーテル変性シリコンの製造をジブロピレングリコール(DPG)等の液状高沸点ポリオール溶媒中で実施し、当該ポリオール溶媒を製品系に残存させておく方法を提案している。しかし、DPGはSiH基含有オルガノポリシロキサンとの親和性が必ずしも良くないため、特に重合度の大きい当該ポリシロキサンを使用した場合にはヒドロシリル化が遅く、結果として脱水素反応やアセタール形成等の副反応が起こり易いという不都合があった。

20

【0006】

特許文献5は、ヒドロシリル化によるポリエーテル変性シリコンの製造をイソステアリルアルコール(ISA)などの液状飽和高級アルコール溶媒中で実施し、当該高級アルコールを製品系に残存させておく方法を提案している。また、このようなポリエーテル変性シリコン組成物が軟質ポリウレタンフォーム用の界面活性剤として有用であったと報告している。特許文献6は、市販のポリエーテル変性シリコン製品にイソステアリルアルコールなどの分岐アルコールを混合したものを気泡安定剤として使用すると共に、水の存在下で発泡させることを特徴とする軟質ポリウレタンフォームの製造方法を開示し、分岐アルコールの効果により微細で欠陥のないセル構造が得られたことを報告している。

30

【0007】

しかし、これら高級アルコール類は分子中に占めるアルキル基の比率が大きく親油性が大きいため、ポリウレタンフォーム形成性組成物中の主成分であるポリオールとの相溶性が充分とは言えない。更に、硬質ポリウレタンフォームの気泡安定剤として使用されるポリエーテル変性シリコンは、HLB(親水・親油バランス)が軟質フォーム用のものよりも一般に大きいため、高級アルコール類はこうした親水性の大きいポリエーテル変性シリコンとの相溶性が不足し、併用が難しい(希釈剤として不適であり、フォーム処方においては破泡剤となりかねない)という問題があった。

40

【0008】

特許文献7は、ヒドロシリル化によるポリエーテル変性シリコンの製造を2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールモノイソブチレート(TEXANOL)等のアルカンジオールモノカルボン酸エステル溶媒中で実施し、当該溶媒を製品系に残存させておく方法を提案している。そして、この様にして得られたポリエーテル変性シリコン界面活性剤は、軟質、硬質、HR(高弾性)の全てのポリウレタンフォームの品質或は性能を改善したことを報告している。TEXANOLはイソステアリルアルコールと比較して分子の極性が大きくメチル分岐の数も多いことから、他成分との相溶性という点で有利であり、ポリオールやポリエーテル変性シリコンへの適合幅が広がった。

50

【 0 0 0 9 】

しかし、ポリエーテル変性シリコンが最も親水性の大きな P E G (ポリエチレングリコール) 単独重合体鎖を有する場合には、特に冬場の低温環境下で T E X A N O L の相溶化力が足りず、界面活性剤の凝固や分離、白濁を食い止めることが難しいため、再加熱・攪拌溶解などハンドリング上の不都合が解決されずに残っている。その他、以下の段落で紹介する特許文献 9 によると、T E X A N O L は揮発性成分を含んでいるため、自動車の内装用トリムフォームに使用するとガラスのフォギング(曇り)を生じさせると指摘されている。

【 0 0 1 0 】

特許文献 8 は、ヒドロシリル化によるポリエーテル変性シリコンの製造を水酸基不含のエステル油中で実施する方法、及びこれにより得られる組成物を開示している。また、該組成物を軟質ポリウレタンフォーム用の界面活性剤として評価した結果、セル構造の均一性に貢献したことを報告している。特許文献 9 は、ヒドロシリル化によるポリエーテル変性シリコンの製造を高沸点天然植物油中で実施する方法、及びこれにより得られる組成物を開示している。また、該組成物を H R (高弾性) ポリウレタンフォーム用の界面活性剤として評価した結果、セルサイズの均一性や圧縮永久ひずみの減少等に貢献したことを報告している。

10

【 0 0 1 1 】

しかし、特許文献 8 で試験されたエステル油は凝固点が 0 より高いものが多く、冬場にはエステル油の凝固に起因した界面活性剤の固化が起こり易い。加えて、長鎖アルキル基等を有するエステル油は、ポリエーテル変性シリコンとの相溶性が低い傾向があり、特に、分子量の大きいポリエーテル変性シリコンの場合には、一旦固化してしまうと、加熱溶融時に相分離を生じやすく、再攪拌しても溶液が均一状態に回復しない場合がある。

20

【 0 0 1 2 】

一方、特許文献 9 で試験された植物油は、上記のエステル油に比べて凝固点が低い点があり、有利に見えるが、植物油はトリグリセライド骨格を基本の分子構造としており、通常 3 つのエステル基を 1 分子中に有する。この結果、植物油の分子量は通常のエステル油の 2 ~ 3 倍と大きく、ポリエーテル変性シリコンに対して一般に相溶性に劣るため、特許文献 9 の試験に使用されたポリエーテル変性シリコンは、H R ポリウレタンフォーム(自動車のシート等の内装用途)向けの低分子量(低重合度)のものに用途が限定されている。

30

【 0 0 1 3 】

さらに、当該制限に加えて、これらのエステル油や植物油、長鎖アルキルベンゼン等の高沸点非反応性溶媒をポリウレタンフォーム用の界面活性剤に含有させた場合、かかる非反応性溶媒はウレタンフォーム中に残存して最終製品からマイグレーション(しみ出し)する場合があります、溶媒として不適當である。

【 0 0 1 4 】

特許文献 10 は、ポリエーテル変性シリコンとカシューナツツシェル油またはその誘導体とを混合して得られる組成物、及び該組成物をポリウレタンフォームの気泡安定剤として使用すること、こうして得られるフォーム等を開示している。

【 0 0 1 5 】

しかし、カシューナツツシェル油はアナカルド酸、カルダノール、カルドール等を含む長鎖アルケニルフェノール誘導体の複雑な混合物であり、アルコール性水酸基よりも酸性度の高いフェノール性水酸基、カルボキシル基を 1 分子中に複数有する成分を含有しているため、ポリエーテル変性シリコン製造時の反応溶媒として活用することは難しい。加えて、これら長鎖アルケニルフェノール誘導体とポリエーテル変性シリコンは分子構造が大きく異なるため、相溶性に乏しい場合がある。更に、カシューナツツシェル油とその誘導体は強い着色を有するため、実用面での用途が限定されるという課題がある。

40

【 0 0 1 6 】

以上の通り、これらの特許文献 1 ~ 10 で提案された界面活性剤およびその用途である気泡安定剤は、特にポリエーテル変性シリコンの溶媒として十分なものではなく、工業的

50

生産や使用過程においての不利、技術の汎用性の不足、或は、十分なフォーム性能を実現できないなどの問題がある。なお、これらの文献には、本願発明の成分（B）は記載も示唆もなされていない。

【0017】

一方、特許文献11および特許文献12には、非加水分解型ポリエーテル変性シリコーンおよびその用途である気泡安定剤としての使用、およびそれを用いる軟質ポリウレタンフォームの製造プロセスが開示されている。当該特許文献11、12には、多数の溶媒が開示されており、シリコーン製造時のゲル化傾向を抑制するために $RO(C_3H_6O)_xH$ で表される溶媒が使用できることが開示されているが、当該溶媒により均一なポリエーテル変性シリコーン組成物（溶液）が実現できることおよび他の溶媒を用いたポリエーテル変性シリコーン組成物（溶液）に対する技術的効果は何ら具体的に開示されておらず、選択可能な溶媒の非限定的な一例の開示に留まっている。加えて、これらの多数の溶媒には、シリコーン製造に用いると、反応の阻害や反応系の不均一化やゲル化を引き起こすために実用性がない溶媒が多数列記されており、最適な溶媒を探索するには当業者が膨大な実験を行って、これらの溶媒の反応性および安定性を検証する必要がある、好適な溶媒を選定する上での具体的な記述を全く欠いているものである。従って、特許文献11および特許文献12には、当該溶媒を選択的にポリエーテル変性シリコーンの分散媒に用いたポリエーテル変性シリコーン組成物およびその技術的利益について当業者が理解できるような明確な教示はなされていない。

10

【0018】

また、特許文献13には、ヒドロシリル化によるポリエーテル変性シリコーンの製造をエチレングリコールフェニルエーテル（PhEG）、プロピレングリコールフェニルエーテル（PhPG）等のフェニルエーテル溶媒中で実施し、当該溶媒を製品系に残存させておくことにより得られる組成物を提案している。これらの溶媒は、ウレタンフォーム製造処方での界面活性剤としての前記ポリエーテル変性シリコーン含有組成物において、界面活性剤の他の性能を犠牲にすることなく透明性を改良し、凝固点を下げるとされている。また、PhEGを20質量%用いて製造したシロキサン重合度の大きい当該ポリエーテル変性シリコーン界面活性剤が、IPA溶媒中のヒドロシリル化及びその後の溶媒除去により製造された対照サンプル（変性シリコーンの設計構造としては同一）と比較して、軟質ポリウレタンフォームの処方で同等の性能を発揮したことを報告している。なお、同文献の実施例の記述から計算すると、このポリエーテル変性シリコーンの化学構造式は $MD_2_2_6D^*_{13}D^{**}_{17}M\{^*=C_3H_6O(EO)_{12}-COCH_3,^{**}=C_3H_6O(EO)_{18}(PO)_{18}-COCH_3\}$ であり、2種類のアルシルポリエーテルは各々それらの消費したいSiH基に対して1.6倍モル過剰に仕込まれ、反応が実施されたと考えられる。

20

30

【0019】

しかし、フェニルエーテル溶媒は一般に高価であるため、これを利用した界面活性剤は、低コストを必要とする大半のポリウレタンフォーム市場において経済的に不利であるという問題があった。加えて、フェニルエーテル溶媒はそれ自身の粘度がやや高いため、希釈によるポリエーテル変性シリコーンの流動性向上もあまり劇的ではない。

40

【0020】

加えて、同特許文献13では、前記と同じ設計構造のポリエーテル変性シリコーンの製造が、プロピレングリコールモノブチルエーテル（BuPG）とジプロピレングリコールモノメチルエーテル（MeDPG）中でも可能であったが、得られた組成物を低温で静置すると徐々に外観の濁りや凝集、分離を生じたと報告しており、これらの分散溶媒を用いる組成物について、当業者の想到を妨げるものである。

【0021】

特許文献14は、ヒドロシリル化によるポリエーテル変性シリコーンの製造方法に関する発明であり、連続ヒドロシリル化反応プロセスによるポリエーテル変性シリコーンの製造を包含する。また、本文中にヒドロシリル化を行うことのできる様々な有機溶媒が例示さ

50

れており、その中に並んで、幾つかのグリコールエーテル類の名称も挙げられている。更に、ヒドロシル化の溶媒を後工程で除去できるとの記述はあるものの（7ページ、段落番号0023～8ページ、段落番号0024）、しかし、特に（B）5で液状であり、分子内に1の2級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特定のグリコールエーテル化合物を、ポリエーテル変性シリコンの溶媒として用いること、当該溶媒を変性シリコン製品系に残存させておくこと、およびそれらの利益については何ら記載も示唆もされていない。

【0022】

一方、特許文献15は、防曇性を有するガラスクリーニング組成物に関する技術であり、a')水溶性のC₁₀-C₁₆アルキル硫酸塩：0.3～5質量%、b')ジエチレングリコール又はジプロピレングリコールのモノメチル又はモノエチルエーテルから選ばれる化合物：1～5質量%、c')イソプロピルアルコール（IPA）：5～15質量%、d')水：93.7～75質量%、及びe')ポリエーテル変性シリコン：0.001～2質量%を含有する組成物が開示されている。すなわち、この文献には、IPA及び水をポリエーテル変性シリコン及びb')成分に対して過剰又は大過剰に添加した組成物しか開示されておらず、本用途において、IPA及び水を多量に含むことが必須である。すなわち、ポリエーテル変性シリコンと、特定のグリコールエーテル化合物とを含む組成物において、IPAの含有量を1質量%未満にすることおよびその利益について、何ら記載も示唆もされていない。

【0023】

特許文献16は、熱硬化型軟質ポリウレタンフォーム用の低粘度気泡安定剤水溶液に関する技術であり、当該水溶液は、a'')ポリエーテル変性シリコン：40～70質量%、b'')有機界面活性剤：0.5～20質量%、c'')水：10質量%以上、d'')有機溶媒添加剤：0質量%以上を含むとされる。また、d'')の具体例として、ジプロピレングリコール、ブチルジグリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、フタレート、ポリエーテル、動物及び植物油、鉱油及びノ又は液体形態の凍結防止剤を包含する群から選択される溶媒が、本文中に記載されている。更に、凍結防止剤の好適な物質として、例えば、低分子量モノオール又はジオール、例えば、エタノール、イソプロパノール、ジプロピレングリコール、エチレングリコール又はブチルジグリコール等が同様に挙げられている。ここで、ブチルジグリコールとはジエチレングリコールモノブチルエーテル（BuDEG）の商品名又は略称である。

【0024】

しかしながら、当該特許文献16には、これらは非限定的な多数の溶媒の一例としての開示に留まり、ポリエーテル変性シリコンと、特定のグリコールエーテル化合物を選択的に分散媒に用いてなる組成物およびその技術効果について、具体的な教示や示唆を与えるものではない。さらに、上記組成物は水溶液であって、有機溶媒は任意成分として添加されるに過ぎない点で、ポリエーテル変性シリコンを特定のグリコールエーテル化合物中に分散させてなる組成物とは異なる技術的思想に基づく、水溶液の発明しか開示されていない。

【0025】

以上の通り、特許文献11～16には、ポリエーテル変性シリコンと、特定のグリコールエーテル化合物を選択的に分散媒に用いてなる組成物およびその技術効果について、明確な開示や示唆を与えるものではない。さらに、これらの文献に主として開示された組成物は、特に界面活性剤やウレタンフォームの整泡剤として使用した場合、その性能、汎用性、品質、安全性、環境適合性、および生産コストの見地から十分に満足できるものではなかった。さらに、これらの文献に開示された組成物は、上記用途に適用することにより技術的、経済的な不利益が生じる場合がある。従って、安定した品質と性能とを有し、界面活性剤、整泡剤等の用途において十分な有用性を有する前記ポリエーテル変性シリコンを含有する新規な組成物の開発が望まれていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0026】

【文献】英国特許第955916号明細書

英国特許第1149744号明細書

米国特許第4122029号明細書(特開昭54-24959号公報)

米国特許第4857583号明細書(特開昭64-87633号公報)

米国特許第4520160号明細書(特開昭60-156733号公報)

米国特許第6506810号明細書(特開2002-167418号)

米国特許第5153293号明細書(特開平5-125189号公報)

米国特許第5648444号明細書(特表平11-504379号公報)

10

米国特許第6071977号明細書(特開平10-279688号公報)

米国特許第8912277号明細書(特表2011-512428号)

米国特許第3629308号明細書

米国特許第3507815号明細書

米国特許第5430097号明細書(特開平7-216089号公報)

国際公開第2007/127004号公報

米国特許第3249550号明細書

米国特許第8034848号明細書(特表2010-501031号)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0027】

本発明は上記課題を解決すべくなされたものであり、工業生産上、低コストかつ大量供給が可能であり、安全性や環境適合性が高く、分散媒を含めた組成物全体として、利便性、配合安定性、取扱作業性、保存安定性等の品質面に優れ、かつ、界面活性剤、整泡剤等の用途において十分な有用性を有するポリエーテル変性シリコーン組成物を提供するものである。さらに、本発明は、当該ポリエーテル変性シリコーン組成物を用いて、それを含む界面活性剤、それを含む整泡剤を提供する事を目的とする。同様に、当該組成物を含む化粧料原料、および化粧料を提供することを目的とする。

【0028】

また、本発明は、前記ポリエーテル変性シリコーン組成物を含有するポリウレタン発泡体形成組成物、およびこれにより調製されるポリウレタン発泡体を提供する事を目的とする。

30

【0029】

更に、本発明は、従来よりも低コストで大量に市場に供給できる、利便性、環境適合性、品質に優れた前記ポリエーテル変性シリコーン組成物の製造方法を提供することを目的とする。

【0030】

本発明は上記課題を解決しようとするものであるが、さらに、本発明者らは、ポリウレタン発泡体形成組成物、およびこれにより調製されるポリウレタン発泡体について、新たな課題を発見した。すなわち、近年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。

40

50

【0031】

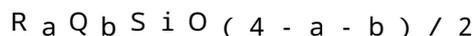
本発明は、このようなLow Emissionの要求を充足する、ポリウレタン発泡体形成組成物、およびこれにより調製されるポリウレタン発泡体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0032】

上記課題を解決すべく、本発明者らは鋭意検討の結果、下記成分(A)および成分(B)を含有する組成物であって、かつ、イソプロピルアルコール(IPA)を組成物全体に対し1質量%を越えて含有することのない、ポリエーテル変性シリコーン組成物により、上記課題を好適に解決できることを見出し、本発明に到達した。

(A) 下記一般式(1)：



{式中、Rは各々独立に脂肪族不飽和結合を有しない炭素数1~30の1価の炭化水素基またはケイ素原子含有有機基を表し、Qは各々独立に式： $-C_x H_{2x} O-$ ($C_2 H_4 O$) t_1 ($C_3 H_6 O$) t_2 ($C_4 H_8 O$) t_3 - Yで示される(式中、x、 t_1 、 t_2 及び t_3 は、 $2 \leq x \leq 8$ 、 $0 \leq t_1 \leq 6$ 、 $0 \leq t_2 \leq 5$ 、 $0 \leq t_3 \leq 5$ 、 $2 \leq t_1+t_2+t_3 \leq 11$ を満たす数、Yは水素原子、炭素数1~4のアルキル基、 $COCH_3$ 基から選ばれる)ポリオキシアルキレン基含有有機基を表し、a及びbは、それぞれ、 $1.0 \leq a \leq 2.5$ 、 $0.0001 \leq b \leq 1.5$ の範囲にある数である}で表される、1種または2種類以上のポリエーテル変性シリコーン、

(B) 以下の(B1)又は(B2)から選ばれる、5で液状であり、分子内に1の2級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種類以上のモノオール有機化合物：

(B1) 末端水素が炭素数2~8のアルキル基により置換され、かつ、他の末端に、2級の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、

(B2) トリプロピレングリコールモノメチルエーテル

【0033】

さらに、本発明者らは、該組成物を含有する界面活性剤、整泡剤、ポリウレタン発泡体形成組成物、化粧品原料または化粧品により、上記課題を好適に解決できることを見出し、本発明に到達した。また、前記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により、上記課題を好適に解決できることを見出し、本発明に到達した。

【0034】

加えて、本発明者らは、オルガノヒドロジェンポリシロキサンと、分子鎖の片末端にアルケニル基を有するポリエーテル化合物とのヒドロシリル化反応を、

(1) 実質的に無溶媒下、

(2) 前記(B)成分であるモノオール有機化合物の存在下、または

(3) 前記成分(B)と異なる揮発性有機溶媒(B')の存在下

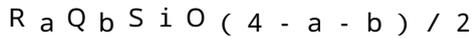
のいずれかにおいて開始ないし進行させる工程から選ばれる工程を少なくとも含み、前記の(1)または(3)の場合にはさらに、前記成分(B)であるモノオール有機化合物と溶媒交換を行う工程を少なくとも含むポリエーテル変性シリコーン組成物の製造方法により上記課題を好適に解決できることを見出し、本発明に到達した。さらに、連続ヒドロシリル化プロセスを含む製造方法により、上記課題を好適に解決できることを見出し、本発明に到達した。

【0035】

すなわち、本発明の目的は、

[1] 下記成分(A)および成分(B)を含有する組成物であって、かつ、イソプロピルアルコール(IPA)を組成物全体に対し1質量%を越えて含有することのない、ポリエーテル変性シリコーン組成物。

(A) 下記一般式(1)：



{式中、Rは各々独立に脂肪族不飽和結合を有しない炭素数1～30の1価の炭化水素基またはケイ素原子含有有機基を表し、Qは各々独立に式： $-C_x H_{2x} O - (C_2 H_4 O)_{t1} (C_3 H_6 O)_{t2} (C_4 H_8 O)_{t3} - Y$ で示される(式中、x、t1、t2及びt3は、 $2 \leq x \leq 8$ 、 $0 \leq t1 \leq 6$ 、 $0 \leq t2 \leq 5$ 、 $0 \leq t3 \leq 5$ 、 $2 \leq t1+t2+t3 \leq 11$ を満たす数、Yは水素原子、炭素数1～4のアルキル基、 $COCH_3$ 基から選ばれる)ポリオキシアルキレン基含有有機基を表し、a及びbは、それぞれ、 $1 \leq a \leq 5$ 、 $0 \leq b \leq 1$ の範囲にある数である}で表される、1種または2種類以上のポリエーテル変性シリコン、

(B)以下の(B1)又は(B2)から選ばれる、5℃で液状であり、分子内に1の2級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種類以上のモノオール有機化合物：

(B1)末端水素が炭素数2～8のアルキル基により置換され、かつ、他の末端に、2級の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、

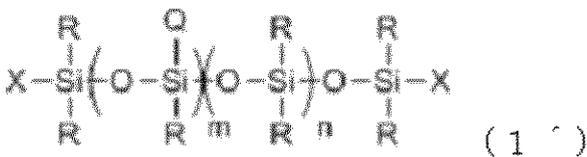
(B2)トリプロピレングリコールモノメチルエーテル

【0036】

好適には、本発明の目的は、下記の組成物により解決される。

[2]成分(A)が、下記一般式(1')：

【化1】



{式中、R及びQは前記と同様の定義であり、XはR又はQであり、nは0～1000の範囲の数であり、mは0～200の範囲の数である。但し、m=0のとき、Xの少なくとも一方はQである}で表される直鎖状のポリエーテル変性シリコンである、[1]に記載のポリエーテル変性シリコン組成物。

[3]一般式(1')において、n、mが、 $25 \leq m+n \leq 30$ の範囲の数である、[2]に記載のポリエーテル変性シリコン組成物。

[4]一般式(1)または一般式(1')において、官能基Qが、 $-C_x H_{2x} O - (C_2 H_4 O)_{t1} - Y$ { $2 \leq x \leq 8$ 、 $1 \leq t1 \leq 6$ 、Yは水素原子、炭素数1～4のアルキル基、 $COCH_3$ 基から選ばれる}で表されるポリオキシエチレン基含有有機基を除くポリオキシアルキレン基含有有機基である、[1]～[3]のいずれか1項に記載のポリエーテル変性シリコン組成物。

[4-1]好適には、一般式(1)または一般式(1')において、 $-C_x H_{2x} O - (C_2 H_4 O)_{t1} (C_3 H_6 O)_{t2} (C_4 H_8 O)_{t3} - Y$ で表される官能基Qが、 $1 < t2 \leq 5$ であり、 $C_3 H_6 O$ で表されるポリプロピレン単位を必須とするポリオキシアルキレン基含有有機基である、[1]～[3]のいずれか1項に記載のポリエーテル変性シリコン組成物。

【0037】

[5]成分(B)が、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、およびトリプロピレングリコールモノメチルエーテルからなる群から選ばれる1種または2種類以上のモノオール有機化合物である、[1]～[4]のいずれか1項に記載のポリエーテル変性シリコン組成物。

10

20

30

40

50

[6] 成分 (B) が、蒸留精製された 1 種または 2 種類以上のモノオール有機化合物である、[1] ~ [5] のいずれか 1 項に記載のポリエーテル変性シリコーン組成物。

[7] 前記の成分 (A) および成分 (B) の質量比が 2 0 / 8 0 ~ 9 6 / 4 の範囲内である、[1] ~ [6] のいずれか 1 項に記載のポリエーテル変性シリコーン組成物。

[7 - 1] 好適には、前記の成分 (A) および成分 (B) の質量比が 3 3 / 6 7 ~ 8 8 / 1 2 の範囲内である、[1] ~ [6] のいずれか 1 項に記載のポリエーテル変性シリコーン組成物。

[8] 一般式 (1) または一般式 (1 ') において、官能基 Q が、 $-C_xH_{2x}O-(C_2H_4O)^{t_1}(C_3H_6O)^{t_2}(C_4H_8O)^{t_3}-Y$ で示されるポリオキシアルキレン基含有有機基であり、式中、 x 、 t_1 、 t_2 及び t_3 が、 $2 \leq x \leq 8$ 、 $0 \leq t_1 \leq 60$ 、 $1 \leq t_2 \leq 50$ 、 $0 \leq t_3 \leq 50$ 、 $6 \leq t_1 + t_2 + t_3 \leq 50$ を満たす数であり、Y は水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、 $COCH_3$ 基から選ばれることを特徴とする、[1] ~ [7] のいずれか 1 項に記載のポリエーテル変性シリコーン組成物。

[8 - 1] さらに、(C) 2 5 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 ~ 5 0 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、

成分 (A) および成分 (B) の和 1 0 0 質量部に対し、0 ~ 3 0 0 質量部の範囲で含有し、組成物全体の 2 5 における粘度が $1 0 \sim 3 0, 0 0 0 \text{ mm}^2 / \text{s}$ の範囲にある、[1] ~ [8] のいずれかのポリエーテル変性シリコーン組成物。

[0 0 3 8]

また、本発明の目的は、前記組成物を含有する以下の発明により解決される。

[9] [1] ~ [8] のいずれかのポリエーテル変性シリコーン組成物を含有する、界面活性剤。

[1 0] [1] ~ [8] のいずれかのポリエーテル変性シリコーン組成物を含有する、整泡剤。

[1 1] [1] ~ [8] のいずれかのポリエーテル変性シリコーン組成物を含有する、ポリウレタン発泡体形成組成物。

[1 2] (a) ポリオール、

(b) ポリイソシアナート、

(c) 触媒、

(d) [1] ~ [8] のいずれかのポリエーテル変性シリコーン組成物を含有する整泡剤、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。

[1 3] (a) ポリオール 1 0 0 質量部に対して、[1] ~ [8] のいずれかのポリエーテル変性シリコーン組成物中の (A) ポリエーテル変性シリコーンを 0 . 3 ~ 8 . 0 量部となる範囲で含有する、[1 1] または [1 2] に記載のポリウレタン発泡体形成組成物。

[1 4] [1 1] ~ [1 3] のいずれか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。

[1 5] 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 [1 4] に記載のポリウレタン発泡体。

[1 6] [1] ~ [8] のいずれかのポリエーテル変性シリコーン組成物を含有する、化粧品原料。

[1 7] [1] ~ [8] のいずれかのポリエーテル変性シリコーン組成物を含有する、化

10

20

30

40

50

粧料。

【 0 0 3 9 】

特に、好適には、本発明の目的は、下記の製造方法により解決される。

[1 8] オルガノハイドロジェンポリシロキサンと分子鎖の片末端にアルケニル基を有するポリエーテル化合物とのヒドロシリル化反応を実質的に無溶媒下で開始する工程 (I) ; および

前記成分 (B) であるモノオール有機化合物を加えて希釈ないし反応促進させる工程 (I I) を少なくとも含む、[1] ~ [8] のいずれか 1 項に記載のポリエーテル変性シリコーン組成物の製造方法。

[1 9] オルガノハイドロジェンポリシロキサンと分子鎖の片末端にアルケニル基を有するポリエーテル化合物とのヒドロシリル化反応を、前記 (B) 成分であるモノオール有機化合物の存在下で開始ないし進行させる工程 (I ') を少なくとも含む、

[1] ~ [8] のいずれか 1 項に記載のポリエーテル変性シリコーン組成物の製造方法。

[2 0] オルガノハイドロジェンポリシロキサンと分子鎖の片末端にアルケニル基を有するポリエーテル化合物とのヒドロシリル化反応を、前記成分 (B) と異なる揮発性有機溶媒 (B ') の存在下において開始ないし進行させる工程 (I ' ') ; および

当該揮発性有機溶媒 (B ') を、前記成分 (B) であるモノオール有機化合物と溶媒交換を行う工程 (I I ') を少なくとも含む、[1] ~ [8] のいずれか 1 項に記載のポリエーテル変性シリコーン組成物の製造方法。

[2 1] オルガノハイドロジェンポリシロキサンと分子鎖の片末端にアルケニル基を有するポリエーテル化合物とのヒドロシリル化反応が、連続ヒドロシリル化プロセスで行われる、[1 8] ~ [2 0] のいずれか 1 項に記載のポリエーテル変性シリコーン組成物の製造方法。

【 発明の効果 】

【 0 0 4 0 】

本発明によれば、工業生産上、低コストかつ大量供給が可能であり、分散媒を含めた組成物全体として、安全性や環境適合性が高く、利便性、配合安定性、取扱作業性、保存安定性等の品質面に優れ、かつ、界面活性剤、整泡剤等の用途において十分な有用性を有するポリエーテル変性シリコーン組成物を提供することができる。また、当該組成物を含有する界面活性剤、整泡剤を提供する事ができる。同様に、当該組成物を含有する化粧品原料、および化粧料を提供することができる。

【 0 0 4 1 】

また、本発明により、前記ポリエーテル変性シリコーン組成物を含有するポリウレタン発泡体形成組成物、およびこれにより調製されるポリウレタン発泡体を提供する事ができる。

【 0 0 4 2 】

更に、本発明により、従来よりも低コストで大量に市場に供給でき、利便性、品質、環境適合性に優れた前記ポリエーテル変性シリコーン組成物の製造方法を提供することができる。これにより、従来技術では解決乃至克服が困難であった、ポリエーテル変性シリコーン組成物の性能上の課題、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、新規なポリエーテル変性シリコーン組成物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。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 4 3 】

以下、本発明のポリエーテル変性シリコーン組成物について詳細に説明する。本発明組成物は、(A) 1 種または 2 種類以上のポリエーテル変性シリコーンと、その分散媒である (B) 特定のモノオール有機化合物を含有する組成物であり、特に、組成物中における成分 (A) / (B) の質量比が 2 0 / 8 0 ~ 9 6 / 4 であることが好ましく、同質量比が 3 3 / 6 7 ~ 8 8 / 1 2 であることが好ましい。また、当該組成物は、その他の任意成分を、さらに含むものであってもよい。まず、各成分について説明する。

【 0 0 4 4 】

10

20

30

40

50

[(A)成分]

(A)成分は、本発明組成物の主成分であり、下記一般式(1)で表される、1種または2種類以上のポリエーテル変性シリコンである。

一般式(1) : $R_a Q_b SiO_{(4-a-b)/2}$

【0045】

一般式(1)において、Rは各々独立に脂肪族不飽和結合を有しない炭素数1~30の1価の炭化水素基またはケイ素原子含有有機基を表し、Qは各々独立に式：



で示されるポリオキシアルキレン基含有有機基を表す。ここで、x、t1、t2及びt3は、 $2 \leq x \leq 8$ 、 $0 \leq t1 \leq 6$ 、 $0 \leq t2 \leq 5$ 、 $0 \leq t3 \leq 5$ 、 $2 \leq t1+t2+t3 \leq 11$ を満たす数、Yは水素原子、炭素数1~4のアルキル基、COCH₃基から選ばれる基である。

10

【0046】

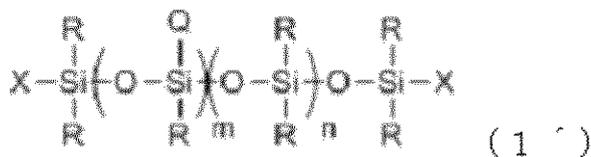
一般式(1)において、a及びbは、それぞれ、 $1 \leq a \leq 2.5$ 、 $0 \leq b \leq 1.5$ の範囲にある数である。当該範囲内にある限り、成分(A)の構造は、直鎖状、分岐鎖状、環状および網状のいかなるシロキサン結合の形態を取るものであってもよいが、界面活性剤、整泡剤、ポリウレタン発泡体形成組成物、化粧品原料または化粧品への使用の見地からは、直鎖状のポリエーテル変性シリコンであることが好ましい。

【0047】

本願にかかる成分(A)として、下記一般式(1')：

【化2】

20



で表される直鎖状のポリエーテル変性シリコンが好適に例示される。

【0048】

一般式(1')中、R及びQは前記と同様の定義であり、XはR又はQであり、nは0~1000の範囲の数であり、mは0~200の範囲の数である。但し、m=0のとき、Xの少なくとも一方はQである。すなわち、成分(A)は、ポリシロキサン鎖の側鎖、末端またはその両方に、Qで表されるポリオキシアルキレン基含有有機基を有する。

30

【0049】

上記の一般式(1)または(1')において、Rは各々独立に脂肪族不飽和結合を有しない炭素数1~30の1価の炭化水素基またはケイ素原子含有有機基であり、好適には、独立に炭素原子数1~10のアルキル基またはアリール基であり、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、s-ブチル、ペンチル、ネオペンチル、シクロペンチル、ヘキシル等の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキル基；フェニル基が例示される。工業的に好適には、Rはメチル基またはフェニル基である。

【0050】

40

一方、Rはその一部が、炭素原子数8~20の長鎖アルキル基；シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基であってもよい。

【0051】

同様に、Rは、その一部が、カルボシロキサンデンドリマー構造を有するケイ素原子含有有機基であってもよく、鎖状シロキサン構造(シロキサンマクロモノマー)を有するケイ素原子含有有機基であってもよい。具体的には、これらの官能基は、たとえば、特開2013-151658号公報等において、官能基L1として開示されたケイ素原子含有有機基であってもよく、かつ好ましい。

【0052】

工業的に好適には、Rはメチル基またはフェニル基であるが、上記の長鎖アルキル基、ケ

50

イ素原子含有有機基等を一部に含むことにより、特に、化粧品に用いる場合に、他の原料との親和性乃至乳化性能、使用感触等が改善される場合がある。

【0053】

Qはケイ素原子に結合したポリオキシアルキレン基含有有機基であり、式：



で定義される。ここで、xは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、 $2 \leq x \leq 8$ であり、同官能基がアルケニル基から誘導される場合、 $2 \sim 6$ 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。なお、一般式(1)または(1')において、Qは同一分子内において2種類以上の異なるポリオキシアルキレン基含有有機基であってよい。

10

【0054】

t1、t2、t3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、 $2 \leq t1 + t2 + t3 \leq 110$ を満たす数であり、好適には $6 \leq t1 + t2 + t3 \leq 50$ であり、より好適には $8 \leq t1 + t2 + t3 \leq 40$ である。t1、t2、およびt3は、各々、 $0 \leq t1 \leq 60$ 、 $0 \leq t2 \leq 50$ 、 $0 \leq t3 \leq 50$ であり、後述する理由から、 $1 \leq t2 \leq 50$ であることが好ましい。

【0055】

本発明において、Qはオキシエチレン単位のみからなると、成分(B)との相溶性が低下する場合があります、オキシプロピレン単位またはオキシブチレン単位を有することが好ましい。特に、Qは、オキシプロピレン単位を少なくとも1個有し、上の式において $1 \leq t2 \leq 50$ であることが好ましく、 $8 \leq t1 + t2 + t3 \leq 40$ かつ $5 \leq t2 \leq 30$ であることがより好ましい。

20

【0056】

逆に、本発明において、成分(B)との相溶性の見地から、Qとして好ましくないポリオキシアルキレン基含有有機基は、 $-C_xH_{2x}O-(C_2H_4O)_{t1}-Y$ ($2 \leq x \leq 8$ 、 $10 \leq t1 \leq 60$ 、Yは水素原子、炭素数1~4のアルキル基、 $COCH_3$ 基から選ばれる)で表される、連結アルキレン基(C_xH_{2x})と末端基Yを除くとポリオキシエチレン構造のみを有する官能基であり、好適には、このような官能基を除いたポリオキシアルキレン基含有有機基である。

30

【0057】

なお、ケイ素原子に結合するアルキレン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、直鎖アルキレン基であっても、イソプロピレン基またはイソブチレン基のような、分岐したイソアルキレン基であってもよい。

【0058】

一般式(1')において、n、mは、直鎖状のポリエーテル変性シリコンのシロキサン重合度であり、nは0~1000の範囲の数であり、mは0~200の範囲の数である。nは好適には1~500の範囲の数であり、mは1~150の範囲の数である。特に、n、mが、 $25 \leq m+n \leq 230$ の範囲の数であることが好ましい。また、 $n > m$ であり、 $25 \leq m+n \leq 230$ かつ、mが1~50の範囲の数であることがより好ましい。

40

【0059】

上記の好適なポリエーテル変性シリコンにあっては、その親水性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が必然的に含まれる事となるので、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。界面活性剤または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。

50

【0060】

このようなポリエーテル変性シリコーンは、分子鎖の片末端にアルケニル基等の炭素 - 炭素二重結合を有するポリエーテル化合物とオルガノヒドロジェンポリシロキサンを任意の溶媒の存在下または不存在下でヒドロシリル化反応させることにより合成することができる。理論上、ポリエーテル化合物中の炭素 - 炭素二重結合と、オルガノヒドロジェンポリシロキサン中の Si - H は 1 : 1 で反応するため、両者が等量ないし、ポリエーテル化合物が小過剰となる量を添加してヒドロシリル化反応させることで合成されていることが特に好ましい。

【0061】

より好適には、本発明の (A) 成分である、ポリエーテル変性シリコーンは下記一般式 (1) (H) :

10

【化3】



{ 式中、R は前記と同様の定義であり、X は R 又は H であり、n、m は前記と同様の数であり、m = 0 のとき、X の少なくとも一方は H である }

で表されるオルガノヒドロジェンポリシロキサン、

下記一般式 (2) :

20



{ 式中、x、t1、t2 及び t3 は前期と同様の数であり、Y は前記と同様の定義であり、 $\text{C}_x \text{H}_{2x-1}$ は炭素 - 炭素二重結合を有する直鎖または分岐鎖状のアルケニル基である }

で示される分子鎖の片末端にアルケニル基を有するポリエーテル化合物とのヒドロシリル化反応により得られたポリエーテル変性シリコーンであることが特に好ましい。

【0062】

[成分 (B)]

成分 (B) は、本発明組成物の特徴的な成分であり、以下の (B1) または (B2) から選ばれる、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である。かかる成分 (B) は、ポリエーテル変性シリコーンの溶媒であり、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

【0063】

特に、成分 (B) 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。

【0064】

成分 (B1) 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 級の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り、比較的低重合度であり、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 級のアルコール性水酸基を有することが必要である。この様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。一方、末端に 2 級以外のアルコール性水酸基、例えば、1 級のアルコール性水酸基を有するジエチレングリコールモノブチルエーテル等のモノオール有機化合物を用いた場合、環境適合性や安全性の面で劣り、本発明の技術的効果を十分に達成することができない点で不適である。

40

50

【 0 0 6 5 】

成分 (B 2) は、トリプロピレングリコールモノメチルエーテルであり、上記の成分 (B 1) の定義に該当しない、末端水素が炭素数 1 のメチル基で置換されたモノオール有機化合物であるが、成分 (B 1) と同様の技術的効果を奏する。これは、成分 (B 2) はトリプロピレノキシ構造を有することから、末端基の影響を加味してなお、成分 (B 1) に近いポリエーテル変性シリコンとの親和性や環境適合性を実現しているものと考えられる。

【 0 0 6 6 】

成分 (B) は、成分 (B 1) または成分 (B 2) 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 種類以上の成分 (B) の混合物であってもよい。ただし、上記の成分 (B 1) または成分 (B 2) に該当しないモノオール有機化合物を用いた場合、特に、目的とするポリエーテル変性シリコンの反応溶媒乃至分散媒として十分に機能せず、本発明の目的を達成できない場合がある。たとえば、本発明者らの検討によると、2 級のアルコール性水酸基を有しない、ジエチレングリコールモノブチルエーテル (B u D E G) 等を溶媒に用いてヒドロシリル化反応を行うと、原料のロット変動などの影響により反応系に微量の酸性不純物が共存していた場合、脱水素反応やアセタール形成などの副反応が助長され易いという問題がある。この他、炭素数 2 ~ 4 のオキシアルキレン単位の繰り返し数が 1 であるグリコールエーテル化合物は、沸点或は引火点が低く、安全性や環境適合性に劣る。この中でも、特に炭素数 2 のセロソルブ類と呼ばれる単純な構造の化合物群は、毒性が強く様々な法律により規制が為されている。

【 0 0 6 7 】

成分 (B) は、成分 (A) の溶媒 (分散媒) として機能する成分であるが、本発明の組成物において、これらの成分は、前記 (A) / (B) の質量比が 2 0 / 8 0 ~ 9 6 / 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) 等の点から重要であり、好ましくは前記 (A) / (B) の質量比は、3 3 / 6 7 ~ 8 8 / 1 2 の範囲内である。また、組成物中の成分 (B) の含有量が 2 0 質量 % 以上、好ましくは 2 5 質量 % 以上であると、特に、組成物全体の低温安定性が改善される利点がある。

【 0 0 6 8 】

前記成分 (A) および成分 (B) を含む本発明のポリエーテル変性シリコン組成物は、2 5 での粘度が 1 0 ~ 3 0 , 0 0 0 mm² / 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。

【 0 0 6 9 】

また、本発明のポリエーテル変性シリコン組成物は、本発明の技術的特徴を損なわない範囲で、ジメチルポリシロキサン、他のポリエーテル変性シリコン等の有機変性シリコン類やシラン類、シリコンレジン等を含んでもよい。その場合、これらの成分 (A) 以外の有機ケイ素化合物の含有量は、本組成物全体において、前記の成分 (A) の質量に対して同量を超えない範囲であることが好ましく、整泡剤または界面活性剤としての機能の見地から、本発明のポリエーテル変性シリコン組成物は、実質的に、他の有機ケイ素化合物を含まない組成物であってもよい。

【 0 0 7 0 】

[成分 (C)]

本発明のポリエーテル変性シリコン組成物は、さらに、任意で、(C) 2 5 で液状であり、末端水酸基の一方がアルキル、アラキル、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 ~ 5 0 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 (C) 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、成分 (C) 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ン組成

10

20

30

40

50

物に追加して使用できる場合がある。

【 0 0 7 1 】

より具体的には、成分 (C) は末端水酸基の一方の置換の有無に応じ、以下の成分 (C 1) および成分 (C 2) から選択される 1 種類以上であってよく、成分 (C 1) および成分 (C 2) の混合物であってよい。

【 0 0 7 2 】

成分 (C 1) は、炭素数 2 ~ 4 のオキシアルキレン単位の繰り返し数 (すなわち、ポリオキシアルキレン部分の重合度) が 4 ~ 5 0 であり、分子鎖両末端に水酸基を有するポリアルキレングリコールである。この様な化合物は液状である事が好ましく、典型的な例としては、各種の重合度を有するポリプロピレングリコールが挙げられる。好ましい炭素数 2 ~ 4 のオキシアルキレン単位の繰り返し数は 4 ~ 3 5 、特に好ましくは 6 ~ 2 0 の範囲のものである。

10

【 0 0 7 3 】

成分 (C 2) は、末端水酸基の一方がアルキル、アラルキル、アリア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、もう一方は未置換の水酸基であり、分子鎖の中央部は繰り返し数が 4 ~ 5 0 のオキシアルキレン単位 (但し、該オキシアルキレンは炭素数が 2 ~ 4 であるものうちから任意に選択される) からなるポリアルキレングリコール誘導体である。この様な化合物は液状である事が好ましく、典型的な例としては各種の重合度を有するポリプロピレングリコールのモノブチルエーテルなどが挙げられる。好ましい炭素数 2 ~ 4 のオキシアルキレン単位の繰り返し数は 4 ~ 3 5 、特に好ましくは 6 ~ 2 0 の範囲のものである。

20

【 0 0 7 4 】

本発明組成物における成分 (C) の含有量は、成分 (A) および成分 (B) の和 1 0 0 質量部に対し、0 ~ 3 0 0 質量部の範囲であり、1 5 ~ 2 0 0 質量部の範囲であってよい。このとき、組成物全体の 2 5 における粘度が 1 0 ~ 3 0 , 0 0 0 m m ² / s の範囲にあることが好ましく、当該粘度範囲を満たすように、或いは求められるポリウレタン発泡体の物性に応じて、成分 (C) 、成分 (A) および成分 (B) の含有量を調整することができる。

【 0 0 7 5 】

本発明のポリエーテル変性シリコーン組成物は、その技術的効果を損なわない限り、成分 (B) および成分 (C) 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。

30

【 0 0 7 6 】

本発明のポリエーテル変性シリコーン組成物は、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、B H T (2 , 6 - ジ - t - 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 E m i s s i o n 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、その質量においてポリエーテル変性シリコーンに対し 1 0 ~ 1 0 0 0 p p m 、好ましくは 5 0 ~ 5 0 0 p p m となる範囲である。

40

【 0 0 7 7 】

[低分子シロキサンの低減]

本発明のポリエーテル変性シリコーン組成物は、ケイ素原子数が 2 0 以下の低分子シロキサンの含有量が 5 0 0 0 p p m (重量) 以下であることが好ましく、2 0 0 0 p p m (重量) 以下が特に好ましい。この値が 5 0 0 0 p p m を超えると、特に本発明のポリエーテ

50

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。

【0078】

[製造方法]

本発明のポリエーテル変性シリコーン組成物は、前記一般式(1′H)で表されるオルガノヒドロジェンポリシロキサンと、前記一般式(2)：



{式中、 x 、 t_1 、 t_2 及び t_3 は前期と同様の数であり、 Y は前記と同様の定義であり、 C_xH_{2x-1} は炭素-炭素二重結合を有する直鎖または分岐鎖状のアルケニル基である}で表される、分子鎖の片方の末端にアルケニル基を有するポリエーテル化合物とを、ヒドロシリル化反応させることにより成分(A)であるポリエーテル変性シリコーンを得ることが好ましい。このとき、ヒドロシリル化反応を開始、あるいは進行させる工程は、無溶媒下で行ってもよく、前記(B)成分であるモノオール有機化合物の存在下で行ってもよく、前記成分(B)と異なる揮発性有機溶媒(B′)の存在下で行ってもよい。なお、無溶媒下/成分(B)と異なる揮発性有機溶媒(B′)の存在下で成分(A)を得るためのヒドロシリル化反応を開始、あるいは進行させた場合、さらに、(B)成分を添加する工程が必要である。

【0079】

ヒドロシリル化反应用触媒は、ヒドロシリル化反応を促進することができる限り特定のものに限定されない。ヒドロシリル化反应用触媒として、これまでに多くの金属及び化合物が知られており、それらの中から適宜選択して本発明に用いることができる。ヒドロシリル化反应用触媒の例として、具体的には、シリカ微粉末又は炭素粉末担体上に吸着させた微粒子状白金、塩化白金酸、アルコール変性塩化白金酸、塩化白金酸のオレフィン錯体、塩化白金酸とビニルシロキサンの配位化合物、白金黒、パラジウム、及びロジウム触媒を挙げることができる。これらの触媒は、定法に従ってトルエン、触媒の配位子化合物、アルコール類、他の適当な極性溶媒、反应用原料であるポリエーテルや不飽和化合物、希釈剤等に溶解或は分散させて反応系に投入することができるが、本発明の成分(B)に希釈して投入することがより好ましい。触媒の溶媒については、必要がある場合にのみ除去すればよい。

【0080】

ヒドロシリル化反应用触媒の使用量は、有効量であり、本発明のポリエーテル変性シリコーン組成物の重合反応を促進する量であれば特に限定されない。具体的には、前記一般式(1′H)で表されるオルガノヒドロジェンポリシロキサンと前記一般式(2)で表される、分子鎖の片方の末端にアルケニル基を有するポリエーテル化合物の和(全体を100質量%とする)に対して、この触媒中の金属原子が質量単位で0.1～300ppm、好適には白金金属原子が、1～100ppmの範囲内となる量である。これは、ヒドロシリル化反应用触媒の含有量が上記範囲の下限未満であると、付加反応が不十分となる場合が

10

20

30

40

50

あり、上記範囲の上限を超えると、不経済であり、かつ、得られる本発明組成物の着色等、透明性に悪影響を及ぼす場合がある。

【0081】

前記のとおり、成分(B)との相溶性、整泡剤としての有用性およびポリエーテル変性シリコーン組成物の安定性を見地から、本発明の成分(A)は、ポリエーテル部分に少なくとも1以上のポリオキシプロピレン単位を有することが好ましく、一般式(2)で表されるポリエーテル化合物はポリオキシプロピレン単位を有することが好ましい。また、オルガノヒドロジェンポリシロキサンに対して、原料であるポリエーテル化合物中のアルケニル基の物質量が、オルガノヒドロジェンポリシロキサン中のケイ素原子結合水素原子に対し、等量あるいは過剰となる量を添加してヒドロシリル化反応させることが好ましい。具体的には、ポリエーテル化合物中のアルケニル基(R^Vi)とオルガノヒドロジェンポリシロキサン中のケイ素原子結合水素原子(Si-H)の物質量の比(モル比)が、 $[R^{Vi}] / [Si-H] = 1.0 \sim 5.00$ 、好ましくは $1.0 \sim 2.00$ となる量で反応させることが好ましい。なお、当該反応後の組成物は、原料に由来する未反応のポリエーテル化合物を含有していてもよい。

10

【0082】

ヒドロシリル化反応の条件は、原料及び後述する溶媒の有無に応じ、任意に選択することができるが、トコフェロール(ビタミンE)またはBHT(ブチル化ヒドロキソトルエン)等の抗酸化剤を少量添加し、窒素等の不活性ガス雰囲気下で室温~200、好適には70~150で加熱攪拌することで得ることができる。なお、抗酸化剤はヒドロシリル化の終了後に添加しても良い。反応時間は、反応スケール、触媒の使用量および反応温度に応じて選択可能であり、数分~数時間の範囲であることが一般的である。また、反応は、品質の改善等を目的として減圧下で行ってもよく、例えば、特開平11-116670号公報で提案された反応条件等が特に制限なく適用可能である。

20

【0083】

なお、ヒドロシリル化反応の終点は、赤外線分光法(IR)によるSi-H結合吸収の消失あるいは以下のアルカリ分解ガス発生法により、水素ガス発生がなくなったことで確認することができる。なお反応原料であるオルガノヒドロジェンポリシロキサン中のケイ素原子結合水素原子(Si-H)を、同方法により分析することで、水素ガス発生量を特定することもできる。

30

<アルカリ分解ガス発生法：試料をトルエン又はIPAに溶解した溶液と、28.5質量%苛性カリのエタノール/水混合溶液を室温で反応させ、発生する水素ガスを捕集管に集めてその体積を測定する方法>

【0084】

また、本発明のポリエーテル変性シリコーン組成物の技術的効果を損なわない限り、副反応の抑制等の目的で、酢酸カリウム、プロピオン酸カリウム、酢酸ナトリウム等のカルボン酸アルカリ金属塩等の緩衝剤を添加することができる。これらは、固体(粉末)のまま反応系に添加すること、メタノール等の極性溶媒や本発明の(B)成分に溶解或は分散させてから反応系に添加すること、予め一般式(2)で表される分子鎖の片方の末端にアルケニル基を有するポリエーテル化合物中に溶解させておくことにより効果を発揮させること、何れもが可能である。添加のタイミングは、ヒドロシリル化反応(主反応)の開始前が望ましいが、主反応の終了後の添加であっても、後工程中や製造後の副反応抑制にある程度の効果がある。カルボン酸アルカリ金属塩の溶解等に使用した極性溶媒は、主反応の開始前、或は終了後にストリッピング操作によって除去することも任意である。

40

【0085】

[任意の精製/低臭化処理]

さらに、本発明のポリエーテル変性シリコーンの用途に応じ、粗製品の精製や低臭化が求められる場合には、水素添加、酸性物質との接触および生成するアルデヒド類を除去する等の公知の精製方法を用いてもよい。これらの方法は、例えば、特開2007-186557号公報の段落0031等で提案された精製方法1および精製方法2や、特開2000

50

- 327785号公報等で提案された匂いの低減方法、本件出願人が特開2011-116902号公報で提案した酸性無機塩を用いた処理方法等から特に制限なく選択することができる。特に、これらの精製方法を行うことで、ポリエーテル変性シリコーン組成物から経時で発生し得る有害なアルデヒド類の量を予め最小化しておくことができるため、そのような精製品はLow Emissionの観点からも有利であり、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発泡体の整泡剤として有用であるほか、化粧品原料としての有用性がさらに改善される利点がある。

【0086】

[無溶媒下でのヒドロシリル化反応 成分(B)の添加]

本発明のポリエーテル変性シリコーン組成物は、前記オルガノヒドロジェンポリシロキサンと分子鎖の片方の末端にアルケニル基を有するポリエーテル化合物とのヒドロシリル化を実質的に無溶媒下で開始する工程、および、反応終了後あるいは反応中に前記成分(B)であるモノオール有機化合物を加えて希釈ないし反応促進させる工程を少なくとも含む製造法により、好適に製造することができる。無溶媒下で反応を完了させた後に成分(B)を加えて希釈する事もできるし、無溶媒下の反応が途中の段階から成分(B)を加えて反応を完了させる事もできる。本製造方法は、原則として、ストリッピング工程を必要としない。また、本発明のポリエーテル変性シリコーンは、整泡剤としての性能に優れるので泡の安定化が起き易い。このため、トルエンのような溶媒存在下で反応を行うと、トルエン等の除去のために減圧除去(ストリッピング)を行うと、発生した泡が破泡せず、反応釜上部まで覆い尽くしてしまうために工業的生産上のサイクルタイムが増大し、不利になる場合があるが、無溶媒下で反応を開始することで、かかる工業生産上の問題を解消できる場合がある。なお、無溶媒下で反応を開始し、ある程度反応が進んでから前記成分(B)であるモノオール有機化合物を添加することで、付加反応に伴う粘度上昇を抑制し、攪拌効率および反応性を改善することもできる。

【0087】

[成分(B)の存在下でのヒドロシリル化反応]

本発明のポリエーテル変性シリコーン組成物は、前記オルガノヒドロジェンポリシロキサンと分子鎖の片方の末端にアルケニル基を有するポリエーテル化合物とのヒドロシリル化を前記成分(B)であるモノオール有機化合物の存在下で開始ないし進行させる工程を少なくとも含む製造法により、好適に製造することができる。本製造方法では、成分(B)以外の溶媒又は希釈剤が同時に存在している事もできるが、そうでない場合にはストリッピング工程を必要としない。一方、成分(B)以外の溶媒又は希釈剤を同時に存在させた場合は、反応終了後にそれらを除く必要がある場合に限りストリッピング工程が必要となる。当該方法は、上記の製造工程における発泡と工業的生産効率の悪化の問題が低減され、成分(B)以外の溶媒を用いない場合には、溶媒交換等の追加の工程を行う必要がなく、反応開始～得られる組成物の粘度が抑制されるために攪拌効率および反応効率に優れ、得られるポリエーテル変性シリコーン組成物の界面活性剤または整泡剤としての品質及び機能を著しく改善するものである。

【0088】

[異なる揮発性有機溶媒(B')の存在下でのヒドロシリル化反応 成分(B)への溶媒交換]

本発明のポリエーテル変性シリコーン組成物は、前記オルガノヒドロジェンポリシロキサンと分子鎖の片方の末端にアルケニル基を有するポリエーテル化合物とのヒドロシリル化を前記成分(B)と異なる揮発性有機溶媒(B')の存在下において開始ないし進行させる工程；および当該成分(B)と異なる揮発性有機溶媒(B')を、前記成分(B)であるモノオール有機化合物と溶媒交換を行う工程を少なくとも含む製造法により、好適に製造することができる。

【0089】

当該方法に使用する揮発性有機溶媒(B')は、前記成分(B)と異なるものであり且つ

10

20

30

40

50

前記成分（B）よりも低沸点のものであれば、特に限定されず、沸点が60以上200未満のものが使用可能である。例えば、エタノール、i-プロピルアルコール、1-ブタノール、t-ブチルアルコール、シクロヘキサノール、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、イソドデカン、トルエン、キシレン、メシチレン、1,4-ジオキサン、ジブチルエーテル、アニソール、4-メチルアニソール、エチルベンゼン、エトキシベンゼン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、2-メトキシエタノール（エチレングリコールモノメチルエーテル）、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、1-エトキシ-2-プロピルアセテート、オクタメチルシクロテトラシロキサン、及びヘキサメチルジシロキサン等の非ハロゲン系溶媒、トリフルオロメチルベンゼン、1,2-ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン、1,3-ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン、1,4-ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン、トリフルオロメチルクロロベンゼン、トリフルオロメチルフルオロベンゼン、ハイドロフルオロエーテル等のハロゲン系溶媒が挙げられる。これらの揮発性有機溶媒は単独で用いてもよく、二種以上を混合して使用してもよい。

【0090】

本発明のポリエーテル変性シリコーンの合成反応を終了した後、ストリッピング等で揮発性有機溶媒（B'）を除去した後に、成分（B）であるモノオール有機化合物と溶媒交換を行うことができる。なお、トルエン等の揮発性有機溶媒（B'）を用いたヒドロシリル化反応工程においては、重合されたポリエーテル変性シリコーンに由来して、攪拌中に発生する泡が安定化される場合があるので、工業的生産過程においては、ストリッピング時の減圧度、加熱温度および攪拌速度は適切に制御することが好ましい。ストリッピング工程中の泡発生による製造時間増大を抑制するため、予めある程度減圧した状態から反応を開始することもできる。

【0091】

ここで、溶媒交換に用いる方法は特に限定されないが、例えば、トルエン等の揮発性有機溶媒（B'）を用いたヒドロシリル化反応工程においては、特開平08-156143号公報に記載の方法に準じて、回転式蒸発装置等を使用して有機溶剤を除去した後に、成分（B）であるモノオール有機化合物と溶媒交換を行ってもよい。

【0092】

以上述べたとおり、本発明に係る液状のポリエーテル変性シリコーンは複数の方法で製造が可能である。しかしながら、製造工程中の泡立ち問題を回避して生産工程を効率化させる観点からは、ストリッピング工程を実質的に含まないプロセスが望ましい。特に成分（B）の存在下でヒドロシリル化反応を開始するプロセスが好ましい。

【0093】

特に、本発明の成分（B）の使用、任意で成分（C）の使用により、本発明に係る液状のポリエーテル変性シリコーンの合成反応を連続ヒドロシリル化プロセスで行うことができる。特に、成分（B）の存在下での連続ヒドロシリル化プロセスは、ポリシロキサン重合度および粘度の比較的高いオロガノヒドロジェンポリシロキサンを原料とする、ポリエーテル変性シリコーン組成物の合成にも好適に適用することができ、バッチプロセス同様に、品質及び乳化乃至整泡性能に優れたポリエーテル変性シリコーン組成物を連続工程で大量かつ低コストに生産できる利点がある。

【0094】

[本発明組成物の使用：界面活性剤等]

本発明のポリエーテル変性シリコーン組成物は、分子内に親水性の互いに異なるシリコーン部位とポリエーテル部位を有するので、従来公知のポリエーテル変性シリコーンの用途に特に制限なく使用することができ、界面活性剤、整泡剤、繊維の潤滑性付与剤、他の高分子材料の反応性原料等に特に制限なく用いることができる。また、本発明のポリエーテル変性シリコーンは、上記の分散媒である成分（B）である特定のモノオール有機化合物との相溶性に優れており、組成物全体として、工業的生産性、利便性、配合安定性、取扱

10

20

30

40

50

作業性、保存安定性等の品質面に優れるため、従来、コストや取扱作業性の見地から適用が進まなかった分野でも、より容易かつ大量に利用できる場合がある。特に、本発明のポリエーテル変性シリコーン組成物は、工業用または化粧品用の界面活性剤として有用であり、その配合先は、塗料、コーティング剤、建築材料、化粧料、親水性付与剤、表面処理剤、発泡性樹脂組成物等であり、特に制限されない。また、界面活性剤としての機能に由来して、特に、塗料用添加剤、乳化剤、可溶化剤、ポリウレタン発泡体用の整泡剤や化粧料原料として有用である。

【 0 0 9 5 】

[本発明組成物の使用：整泡剤]

本発明のポリエーテル変性シリコーン組成物は、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、単なる気泡安定剤に留まらずオープンセル率のコントロール（フォームの通気性のコントロール）が可能であり、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 0 8 - 1 5 6 1 4 3 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、マイクロセルラー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、本発明の成分（A）と成分（B）との配合割合の調節によって、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、本発明の成分（A）と成分（B）との配合割合の調節によって、独泡率やセルサイズのマネージメントが可能である。

【 0 0 9 6 】

さらに、本発明のポリエーテル変性シリコーン組成物は、分散媒である成分（B）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、ポリエーテル変性シリコーンとしての全体分子量やポリエーテル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、ポリエーテル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。特に、成分（B）の存在下でのヒドロシリル化反応により得られる本発明のポリエーテル変性シリコーン組成物は、一般に反応が速いことに加えて高温でのストリッピング工程が不要なことから、性能に悪影響を及ぼす副反応の進行を最小化することができる。従って、当該変性シリコーンは整泡剤の分子量を非常に小さくした設計を求められる、高弾性フォーム（High Resilience Foam）から中程度の分子量の整泡剤が適する硬質フォーム、高分子量（原液は非常に高粘度）であって安定製造の難易度の高い整泡剤が求められる軟質フォーム或はマイクロセルラーフォームを含む、全てのポリウレタンフォーム処方で、気泡コントロール或いは気泡安定用の界面活性剤として優れた効果を再現性よく安定して発揮できるものである。

【 0 0 9 7 】

加えて、本発明のポリエーテル変性シリコーン組成物は、製造工程の選択の幅が広く、所望のポリエーテル変性シリコーンを設計しても、製造工程中で発生する泡制御の問題を起ささないか、容易に解消してしまいうことがので、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、新規なポリエーテル変性シリコーン組成物を含む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。

【 0 0 9 8 】

[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、上記の整泡剤である本発明のポリエーテル変性シリコーン組成物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

10

20

30

40

50

のではない。

【0099】

[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、整泡剤として優れた効果を発揮できるものである。

【0100】

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ーン）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。本発明のポリエーテル変性シリコーン組成物は比較的高分子量の界面活性剤であり、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り、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、軟質スラブ処方にかなり近いウレタン原液系から成るものであり、反応性が速く、またモールド内でバ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。本発明のポリエーテル変性シリコーン組成物は、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。

【0101】

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ーン整泡剤は、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ーン整泡剤が液表面に集まり、炭化を妨げることによる。そのため難燃フォームにおいては、比較的シリコーン含有率の低く、整泡活性の低い整泡剤が適する。本発明のポリエーテル変性シリコーン組成物を、難燃フォーム対応型整泡剤として使用してもよい。

【0102】

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。

【0103】

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低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ー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。

【0104】

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、良好なクラッシュ性、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

10

20

30

40

50

ステム特有の手法となっている。

【0105】

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ー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）があり、これを解消するために、本発明のポリエーテル変性シリコーン組成物を適量併用する事も可能である。

【0106】

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。

10

【0107】

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。

20

【0108】

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、比較的良好的な相溶性を示す。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。

30

【0109】

本発明のポリエーテル変性シリコーン組成物は、好ましく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り、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。

【0110】

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。

40

【0111】

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。

【0112】

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

50

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。

【0113】

低反発フォームの処方は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。

10

【0114】

本発明のポリエーテル変性シリコーン組成物は、こうしたオープンセル率のコントロールに適合した整泡剤であり、機械発泡法による高密度マイクロセルラーフォーム、その他の硬質フォームや軟質フォーム等の分野においても、単なる気泡安定剤に留まらずオープンセル率のコントロールが可能である。

【0115】

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) 請求項1～7のいずれかのポリエーテル変性シリコーン組成物を含有する整泡剤、および

20

(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。以下、各成分を概説する。

【0116】

[(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シドを付加して得られるものであり、例えば、グリセリン、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、シュークロース、ソルビトール、ノボラック、ノニルフェノール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、トリレンジアミン、ジフェニルメタンジアミン等の1種または2種以上にアルキレンオキシドを付加して得られるものが挙げられる。ポリエステルポリオールとしては、アジピン酸、フタル酸、コハク酸等の多官能カルボン酸とグリセリン、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の多官能ヒドロキシル化合物との縮重合により製造される末端に水酸基を有するポリオールが挙げられる。ポリオールは、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。なお、ポリウレタンフォームにLow Emission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。

30

40

【0117】

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 220-028、Voranol 220-094、Voranol 225、Vora

50

no1270、Voranol490およびVoranol800(Dow Chemical Company)の製品ならびにArcol11-34(Bayer Material Science)などを含む。

【0118】

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。

10

【0119】

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る。その配合量は、ポリオール100質量部に対して、ポリエーテル変性シリコン組成物中の(A)ポリエーテル変性シリコンが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。

【0120】

[(b)ポリイソシアナート]

ポリイソシアナートとしては、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)等のものはもちろん、多官能性のタールを含有する粗TDIも使用できる。MDIとしては、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを主成分とする純品のほか、3核体以上の多核体を含有するポリメリックMDIが使用できる。

20

【0121】

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。

【0122】

MDIのイソシアナ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誘導體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レンジイソシアナート(TDI)であり、2,4および2,6異性体ならびにTDIとポリオールの反応より作製されるTDIのイソシアナートプレポリマー、そして他の芳香族もしくは脂肪族ポリイソシアナートおよびウレトニミン修飾ポリイソシアナートとそれらのプレポリマーとを含むそれらの修飾したものを含む。ポリイソシアナートの混合物は当然、本発明の範囲に入る。

30

【0123】

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、イソシアネート指数は、軟質TDIフォームでは一般に85～120であり、高弾性(HR)フォームであるモールドTDIフォームでは通常90～105、モールドMDIフォームでは大抵70～90であり、硬質MDIフォームでは一般に90～130である。ポリイソシアナート硬質フォームの幾つかの例では、250～400という高い指数で製造される。

40

【0124】

[(c)触媒]

ニッケルアセトアセトナート、鉄アセトアセトナート、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

50

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)エーテルのような第三級アミンウレタン触媒、イミダゾール誘導体、カルボン酸四級アンモニウム塩、遅効性三級アミン触媒、一般型三級アミン触媒、低エミッション三級アミン触媒、ノンエミッション三級アミン触媒、および例えばAir ProductsからのDABCO(登録商標)触媒を含む。

【0125】

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。

【0126】

〔(d)本発明のポリエーテル変性シリコーン組成物を含有する整泡剤〕

本発明のポリエーテル変性シリコーン組成物は前記のとおりであるが、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ーン類と、発泡樹脂の種類と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。

【0127】

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、本発明のポリエーテル変性シリコーン組成物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ー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。

【0128】

これらの要求は、本発明のポリエーテル変性シリコーン組成物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ハイドロジェンポリシロキサンや、前記一般式(3)で表される両末端アルケニル基含有ポリエーテルの種類、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。

【0129】

〔(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。水はポリイソシアナ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も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-245fa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HCFO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。

【0130】

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

10

20

30

40

50

D I 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。M D I 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ロフルオロカーボン (H C F C) 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 (H F O 、 H C F 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 (H R) 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 1 0 0 部当たり 5 0 部であり、C O 2 は例えば約 1 ~ 約 1 0 % である。

10

【 0 1 3 1 】

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

20

【 0 1 3 2 】

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)、ポリイソシアナート b)、触媒 c)、本発明のポリエーテル変性シリコン組成物 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。

【 0 1 3 3 】

ポリウレタンフォーム形成組成物の組成範囲の例：

30

6 ~ 8 5 質量部のポリオール a)、1 0 ~ 8 0 質量部のポリイソシアナート b)、0 . 0 1 ~ 5 . 0 質量部の触媒 c)、0 . 1 ~ 2 0 質量部の本発明のポリエーテル変性シリコン組成物 d)、および任意成分として水 0 ~ 9 質量部、非水性発泡剤 0 ~ 4 5 質量部。

【 0 1 3 4 】

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 ~ 1 0 % 相当の範囲内にある事が好ましい。

【 0 1 3 5 】

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。L o w E m i s s i o n 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。

40

【 0 1 3 6 】

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 6 2 から 5 0 0 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

50

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。

【0137】

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、任意の公知で従来的な静電気防止剤、殺菌剤、抗菌剤およびガス退色阻害剤である。

【0138】

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ーフォームである事が好ましい。

【0139】

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ベ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。コンベ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。

【0140】

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 10 cm 程度の板状発泡体を得られる。「アブライアンス」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

10

20

30

40

50

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。

【0141】

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。

【0142】

特殊フォーム或いは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。

10

【0143】

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、本発明のポリエーテル変性シリコーン組成物は、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、当業者の通常の設計変更により、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。

20

・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

30

・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

【0144】

本発明のポリエーテル変性シリコーン組成物を、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、本発明の範囲に含まれる。さらに、言うまでもなく、本発明のポリエーテル変性シリコーン組成物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。

【0145】

[化粧品原料および化粧品]

40

本発明のポリエーテル変性シリコーン組成物は、化粧品原料として有用であり、さらに、前記のとおり、工業的生産工程において比較的低コストに生産可能であり、高付加価値かつ低価格で供給できるという利点を有する。

【0146】

また、本発明は前記ポリエーテル変性シリコーン組成物を含有する化粧品にも関する。かかる化粧品としては、公知のポリエーテル変性シリコーン、グリセリン変性シリコーンまたはポリエーテル変性シリコーンを含有する化粧品およびそれらに記載の化粧品原料成分と同様の成分との組み合わせ及び用途を例示することができる。

【0147】

より具体的には、本発明に係るポリエーテル変性シリコーン組成物を含有する皮膚化粧品

50

または毛髪化粧料が例示される。

【0148】

本発明に係る皮膚化粧料は、本発明に係るポリエーテル変性シリコーン組成物を含有する限り、その形態は、特に限定されないが、溶液状、クリーム状、固形状、半固形状、ゲル状、油中水型あるいは水中油型の乳化組成物（エマルジョン組成物）のいずれであっても良い。具体的には、本発明に係る皮膚化粧料は、化粧水、乳液、クリーム、日焼け止め乳液、日焼け止めクリーム、ハンドクリーム、クレンジング、マッサージ料、洗浄剤、制汗剤、脱臭剤などの基礎化粧品；ファンデーション、メイクアップ下地、頬紅、口紅、アイシャドー、アイライナー、マスカラ、ネイルエナメルなどのメーキャップ化粧品などが例示される。

10

【0149】

同様に、本発明に係る毛髪化粧料は、本発明に係るポリエーテル変性シリコーン組成物を含有する限り、様々な形態で使用できる。例えば、それらをアルコール類、炭化水素類、揮発性環状シリコーン類等に溶解または分散させて用いてもよいし、更には乳化剤を用いて水に分散させてエマルジョンの形態で用いることもできる。また、プロパン、ブタン、トリクロルモノフルオロメタン、ジクロルジフルオロメタン、ジクロルテトラフルオロエタン、炭酸ガス、窒素ガス等の噴射剤を併用してスプレーとして用いることもできる。これらの形態でシャンプー剤、リンス剤、セットローション剤、ヘアスプレー剤、パーマントウエーブ剤、ムース剤、染毛剤等として使用できる。

【0150】

本発明の化粧料は、通常の化粧料に使用される成分、水、粉体または着色剤、アルコール類、水溶性高分子、皮膜形成剤、油剤、油性ゲル化剤、有機変性粘土鉱物、界面活性剤、樹脂、紫外線吸収剤、保湿剤、防腐剤、抗菌剤、香料、塩類、酸化防止剤、pH調整剤、キレート剤、清涼剤、抗炎症剤、美肌用成分（美白剤、細胞賦活剤、肌荒れ改善剤、血行促進剤、皮膚収斂剤、抗脂漏剤等）、ビタミン類、アミノ酸類、核酸、ホルモン、包接化合物等、生理活性物質、香料を任意に添加することができ、従来公知のポリエーテル変性シリコーンやグリセリン変性シリコーン、糖変性シリコーン、ポリエーテル変性シリコーン等を配合してきた化粧料の各種処方、本発明に係るポリエーテル変性シリコーン組成物を置き換えて使用することができる。これらは特に限定されるものではない。なお、本発明の化粧料に加えることのできる各種成分や活用できる処方例の詳細については、特許文献11（国際公開特許 WO 2011/049248号公報）の記載を参照できる。

20

30

【0151】

[先願に既に開示された処方]

本発明に係るポリエーテル変性シリコーン組成物は、様々な外用剤、化粧料に用いることができる。その具体的な処方例としては、出願人らが特許文献11（国際公開特許 WO 2011/049248号公報）に記載した実施例等を開示された各種化粧料・外用剤の処方例中のシリコーン系界面活性剤に相当する適当な成分を、上記の本発明に係るポリエーテル変性シリコーン組成物で置き換えたものは、本願発明に係る化粧料・外用剤の処方例として、本願発明の範囲に包含されるものである。言うまでもなく、本発明にかかる化粧料・外用剤の処方例はこれに限られるものではなく、従来公知のシリコーン系界面活性剤（ポリエーテル変性シリコーン、グリセリン変性シリコーンまたはポリエーテル-ポリシロキサンプロック共重合体）を含有する化粧料のシリコーン系界面活性剤を本発明に係るポリエーテル変性シリコーン組成物で置き換えたものは、本願発明に係る化粧料・外用剤の処方例として、本願発明の範囲に包含される。

40

【実施例】

【0152】

以下、実施例と比較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。なお、下記組成式において、Meはメチル基であり、Me₃SiO基（又は、Me₃Si基）を「M」、Me₂SiO基を「D」、Me₂HSiO基を「MH」、MeHSiO基を「DH」と表記し、MおよびD中のメチル基を何らかの置

50

換基によって変性した単位をM*およびD*等と表記する。また、IPAはイソプロピルアルコールである。

【0153】

<実施例1-1>硬質・軟質フォームの双方に使用可能な界面活性剤

500 mL 反応器に、平均組成式 $MD_4.3.3D^H_6.7M$ で表されるSiH基含有オルガノポリシロキサン43.78 g、平均組成式 $CH_2=CH-CH_2-O(C_2H_4O)_2.4(C_3H_6O)_6-CH_3$ で表される片末端アリルポリエーテル184.22 g、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル(BuDPG)10 gを仕込み、窒素流通下で攪拌しながら93~98 まで加温した。なお、このヒドロシリル化反応におけるアリル/SiHの物質比は1.567であった。白金-2,4,6,8-テトラメチル-2,4,6,8-テトラビニルテトラシロキサン錯体のBuDPG溶液(Pt濃度0.01 wt%)を2.0 g添加したところ、35分後に反応液が透明化した。合計2.5時間反応を行なった。次いで反応液を1 g採取し、アルカリ分解ガス発生法により確認したところ反応は完結していた。

10

【0154】

これにより、平均組成式 $MD_4.3.3D^*_{6.7M}$ {ここで、* = $-C_3H_6O(C_2H_4O)_2.4(C_3H_6O)_6-CH_3$ } で表されるポリエーテル変性シリコンと未反応ポリエーテルとBuDPGとを67.2:27.8:5の比率で含む、透明均一な液状のポリエーテル変性シリコン組成物を得た。ここでポリエーテル部分は、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドのランダム付加体である。(収量235 g)

20

【0155】

<実施例1-2>硬質・軟質フォームの双方に使用可能な界面活性剤

500 mL 反応器に、平均組成式 $MD_4.3.3D^H_6.7M$ で表されるSiH基含有オルガノポリシロキサン40.8 g、平均組成式 $CH_2=CH-CH_2-O(C_2H_4O)_2.4(C_3H_6O)_6-CH_3$ で表される片末端アリルポリエーテル171.7 g、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル(BuDPG)35 gを仕込み、窒素流通下で攪拌しながら92 まで加温した。なお、このヒドロシリル化反応におけるアリル基/SiHの物質比は1.567であった。白金-2,4,6,8-テトラメチル-2,4,6,8-テトラビニルテトラシロキサン錯体のBuDPG溶液(Pt濃度0.02 wt%)を2.5 g添加したところ、30分後に反応液が透明化した。合計2.5時間反応を行なった。次いで反応液を1 g採取し、アルカリ分解ガス発生法により確認したところ反応は完結していた。

30

【0156】

これにより、平均組成式 $MD_4.3.3D^*_{6.7M}$ {ここで、* = $-C_3H_6O(C_2H_4O)_2.4(C_3H_6O)_6-CH_3$ } で表されるポリエーテル変性シリコンと未反応ポリエーテルとBuDPGとを60:25:15の比率で含む、透明均一な液状のポリエーテル変性シリコン組成物を得た。ここでポリエーテル部分は、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドのランダム付加体である。(収量242 g)

【0157】

<実施例1-3>硬質・軟質フォームの双方に使用可能な界面活性剤

上記実施例1-2で得られたポリエーテル変性シリコン組成物25.0 gを35 mL ガラス瓶に秤取し、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル(BuDPG)3.3 gを添加し、栓をして良く振り混ぜることにより、平均組成式 $MD_4.3.3D^*_{6.7M}$ {ここで、* = $-C_3H_6O(C_2H_4O)_2.4(C_3H_6O)_6-CH_3$ } で表されるポリエーテル変性シリコンと未反応ポリエーテルとBuDPGとを53:22:25の比率で含む、透明均一液状のポリエーテル変性シリコン組成物を得た。

40

【0158】

<実施例2-1>軟質フォーム用の界面活性剤

500 mL 反応器に、平均組成式 $MD_7.8D^H_5.0M$ で表されるSiH基含有オルガノポリシロキサン50.6 g、平均組成式 $CH_2=CH-CH_2-O(C_2H_4O)_2.2$

50

(C_3H_6O)₂₂-Hで表される片末端アリルポリエーテル153.4g、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル(BuDPG)34gを仕込み、窒素流通下で攪拌しながら90℃まで加温する。なお、このヒドロシリル化反応におけるアリル基/SiHの物質比は1.64である。白金-2,4,6,8-テトラメチル-2,4,6,8-テトラビニルテトラシロキサン錯体のBuDPG溶液(Pt濃度0.02wt%)を2.0g添加すると、1時間以内に反応液が透明化する。合計3時間反応を行ない、反応液を1g採取し、アルカリ分解ガス発生法により反応の完結を確認する。

【0159】

これにより、平均組成式MD78D*5.0M{ここで、* = -C₃H₆O(C₂H₄O)₂₂(C₃H₆O)₂₂-H}で表されるポリエーテル変性シリコンと未反応ポリエーテルとBuDPGとを60:25:15の比率で含む、液状のポリエーテル変性シリコン組成物が得られる。ここでポリエーテル部分は、エチレンオキシドとプロピレンオキシドのランダム付加体である。

10

【0160】

<実施例3-1>軟質フォーム用の界面活性剤

500mL反応器に、平均組成式MD78D^H5.0Mで表されるSiH基含有オルガノポリシロキサン50.6g、平均組成式CH₂=CH-CH₂-O(C₂H₄O)₁₂(C₃H₆O)₁₆-CH₃で表される片末端アリルポリエーテル65.4g、平均組成式CH₂=CH-CH₂-O(C₂H₄O)₂₅(C₃H₆O)₃₇-CH₃で表される片末端アリルポリエーテル65.3g、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル(BuDPG)58gを仕込み、窒素流通下で攪拌しながら90℃まで加温する。なお、このヒドロシリル化反応におけるアリル基/SiHの物質比は1.58である。白金-2,4,6,8-テトラメチル-2,4,6,8-テトラビニルテトラシロキサン錯体のBuDPG溶液(Pt濃度0.01wt%)を2.0g添加すると、1時間以内に反応液が透明化する。合計3時間反応を行ない、反応液を1g採取し、アルカリ分解ガス発生法により反応の完結を確認する。

20

【0161】

これにより、平均組成式MD78D*3.4D**1.6M{ここで、* = -C₃H₆O(C₂H₄O)₁₂(C₃H₆O)₁₆-CH₃, ** = -C₃H₆O(C₂H₄O)₂₅(C₃H₆O)₃₇-CH₃}で表されるポリエーテル変性シリコンと、未反応ポリエーテルとBuDPGとを55:20:25の比率で含む、液状のポリエーテル変性シリコン組成物が得られる。ここでポリエーテル部分は、エチレンオキシドとプロピレンオキシドのランダム付加体である。

30

【0162】

<実施例4-1>軟質フォーム用の界面活性剤

500mL反応器に、平均組成式MD171D^H19Mで表されるSiH基含有オルガノポリシロキサン48.0g、平均組成式CH₂=CH-CH₂-O(C₂H₄O)₁₂-Hで表される片末端アリルポリエーテル(1)6.7g、平均組成式CH₂=CH-CH₂-O(C₂H₄O)₁₂(C₃H₆O)₁₆-(CO)CH₃で表される片末端アリルポリエーテル(2)78.9g、平均組成式CH₂=CH-CH₂-O(C₂H₄O)₂₅(C₃H₆O)₃₇-(CO)CH₃で表される片末端アリルポリエーテル(3)78.9g、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル(BuDPG)37.5gを仕込み、窒素流通下で攪拌しながら95℃まで加温した。なお、このヒドロシリル化反応におけるアリル基/SiHの物質比は1.31である。白金-2,4,6,8-テトラメチル-2,4,6,8-テトラビニルテトラシロキサン錯体触媒液(Pt濃度24.7wt%)を9μl(0.01g相当)添加すると、10分で反応液が半透明に変化した。このまま2.5時間のエージングを行なった後、反応液を1g採取してアルカリ分解ガス発生法により確認を行ったところ、転化率は75%であり反応は完結していなかった。そこで、125℃まで昇温して更に2時間のエージングを行なった結果、内容液は透明液体となり転化率は90%に達した。反応を完結させるため、BuDPGを25g、前記アリルポ

40

50

リエーテル(2)及び(3)を各々14.4g反応系に追加し、更に前記触媒液を9 μ l(0.01g相当)追加して125で5時間反応を継続した結果、反応が完結した。最終的なアリル基/SiHの物質質量比は1.52となった。なお、内容液は褐色透明液体であり、非常に微量の褐色の白金触媒凝集物(ゲル状)のみが攪拌棒に付着しているのが観察された。

【0163】

これを濾過することにより、平均組成式MD₁₇₁D^{*}_{10.9}D^{**}_{5.1}D^{***}₃M{ここで、* = -C₃H₆O(C₂H₄O)₁₂(C₃H₆O)₁₆-(CO)CH₃, ** = -C₃H₆O(C₂H₄O)₂₅(C₃H₆O)₃₇-(CO)CH₃, *** = -C₃H₆O(C₂H₄O)₁₂-Hで表されるポリエーテル変性シリコンと、未反応ポリエーテルとBuDPGとを49.3:25.7:25の比率で含む、透明均一液状のポリエーテル変性シリコン組成物を得た。ここでポリエーテル部分は、エチレンオキサイドとプロピレンオキサライドのランダム付加体である。

10

【0164】

<比較例1-1>硬質・軟質フォームの双方に使用可能な界面活性剤

500mL反応器に、平均組成式MD₄₃.₃D^H_{6.7}Mで表されるSiH基含有オルガノポリシロキサン43.50g、平均組成式CH₂=CH-CH₂-O(C₂H₄O)₂₄(C₃H₆O)₆-CH₃で表される片末端アリルポリエーテル183.09g、トルエン44.3gを仕込み、窒素流通下で攪拌しながら75まで加温した。なお、このヒドロシリル化反応におけるアリル基/SiHの物質質量比は1.567であった。塩化白金酸の5%IPA溶液(Pt濃度1.9wt%)を200ppm添加し、2時間反応を行なった。次いで反応液を1g採取し、アルカリ分解ガス発生法により確認したところ反応は完結していた。550ppmの重曹を添加して中和した後、反応系を徐々に減圧しながら更に125まで加熱して、泡立ちによる突沸に注意しつつトルエンを少しずつ留去した。トルエンの留去が止まってから40hPa以下で1時間保持したのち、反応系を70まで冷却し、復圧して28.9gの前記片末端アリルポリエーテル(希釈用)を添加し、混合均質化した。更に、珪藻土を用いた濾過操作による固液分離を行った。

20

【0165】

これにより、平均組成式MD₄₃.₃D^{*}_{6.7}M{ここで、* = -C₃H₆O(C₂H₄O)₂₄(C₃H₆O)₆-CH₃}で表されるポリエーテル変性シリコンと未反応ポリエーテルとを62.8:37.2の比率で含む、液状のポリエーテル変性シリコン組成物を得た。ここでポリエーテル部分は、エチレンオキサイドとプロピレンオキサライドのランダム付加体である。(収量230g)

30

【0166】

<比較例1-2>

500mL反応器に、平均組成式MD₄₃.₃D^H_{6.7}Mで表されるSiH基含有オルガノポリシロキサン49.0g、平均組成式CH₂=CH-CH₂-O(C₂H₄O)₂₄(C₃H₆O)₆-CH₃で表される片末端アリルポリエーテル206.0g、ジエチレングリコールモノブチルエーテル(BuDEG)45gを仕込み、窒素流通下で攪拌しながら80まで加温した。なお、このヒドロシリル化反応におけるアリル基/SiHの物質質量比は1.567であった。白金-2,4,6,8-テトラメチル-2,4,6,8-テトラビニルテトラシロキサン錯体触媒液(Pt濃度24.7wt%)を10 μ l(0.012g相当)添加して90~100に加温したところ、40分後に反応液が概ね透明化した。合計2.5時間反応を行なった。次いで反応液を1g採取し、アルカリ分解ガス発生法により確認したところ反応は完結していた。しかし、相当量(体積換算で1~2cm³程度)の褐色の白金触媒凝集物(ゲル状)が攪拌棒に付着し、且つゲル粒子が内容液中に多数浮遊しているのを観察した。

40

【0167】

これを濾過することにより、平均組成式MD₄₃.₃D^{*}_{6.7}M{ここで、* = -C₃H₆O(C₂H₄O)₂₄(C₃H₆O)₆-CH₃}で表されるポリエーテル変性シリ

50

コーンと未反応ポリエーテルとBuDEGとを60:25:15の比率で含む、液状のポリエーテル変性シリコーン組成物を得た。ここでポリエーテル部分は、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドのランダム付加体である。

【0168】

<比較例1-3>

500 mL 反応器に、平均組成式 $MD_4.3.3D^{H_6}.7M$ で表されるSiH基含有オルガノポリシロキサン49.0 g、平均組成式 $CH_2=CH-CH_2-O(C_2H_4O)_2.4(C_3H_6O)_6-CH_3$ で表される片末端アリルポリエーテル206.0 g、平均組成式 $C_4H_9-O(C_3H_6O)_1.1H$ で表されるポリプロピレングリコールモノブチルエーテル(BuPPG)45 gを仕込み、窒素流通下で攪拌しながら100 まで加温した。なお、このヒドロシリル化反応におけるアリル基/SiHの物質比は1.567であった。白金-2,4,6,8-テトラメチル-2,4,6,8-テトラビニルテトラシロキサン錯体触媒液(Pt濃度24.7wt%)を10 μ l (0.012 g相当)添加したところ、1.5時間経過後に反応液が概ね透明化した。合計3時間反応を行なった。次いで反応液を1 g採取し、アルカリ分解ガス発生法により確認したところ反応は完結していた。しかし、相当量(体積換算で1~2 cm^3 程度)の褐色の白金触媒凝集物(ゲル状)が攪拌棒に付着し、且つゲル粒子が内容液中に多数浮遊しているのを観察した。

10

【0169】

これを濾過することにより、平均組成式 $MD_4.3.3D^*6.7M$ {ここで、* = $-C_3H_6O(C_2H_4O)_2.4(C_3H_6O)_6-CH_3$ } で表されるポリエーテル変性シリコーンと未反応ポリエーテルとBuPPGとを60:25:15の比率で含む、液状のポリエーテル変性シリコーン組成物を得た。ここでポリエーテル部分は、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドのランダム付加体である。

20

【0170】

<比較例4-1>軟質フォーム用の界面活性剤

500 mL 反応器に、平均組成式 $MD_1.7.1D^{H_1.9}M$ で表されるSiH基含有オルガノポリシロキサン48.0 g、平均組成式 $CH_2=CH-CH_2-O(C_2H_4O)_1.2-H$ で表される片末端アリルポリエーテル(1)6.7 g、平均組成式 $CH_2=CH-C_2H_4-O(C_2H_4O)_1.2(C_3H_6O)_1.6-(CO)CH_3$ で表される片末端アリルポリエーテル(2)78.9 g、平均組成式 $CH_2=CH-CH_2-O(C_2H_4O)_2.5(C_3H_6O)_3.7-(CO)CH_3$ で表される片末端アリルポリエーテル(3)78.9 g、平均組成式 $C_4H_9-O(C_3H_6O)_1.1H$ で表されるポリプロピレングリコールモノブチルエーテル(BuPPG)37.5 gを仕込み、窒素流通下で攪拌しながら100 まで加温した。なお、このヒドロシリル化反応におけるアリル基/SiHの物質比は1.31である。白金-2,4,6,8-テトラメチル-2,4,6,8-テトラビニルテトラシロキサン錯体触媒液(Pt濃度24.7wt%)を9 μ l (0.01 g相当)添加すると、15分で反応液がほぼ透明に変化した。このまま3.5時間のエージングを行なった後、反応液を1 g採取してアルカリ分解ガス発生法により確認を行ったところ、転化率は75%であり反応は未だ完結していなかった。加えて、相当量の褐色の白金触媒凝集物(ゲル状)が攪拌棒に付着していた。反応を完結させるため、BuPPGを25 g、前記アリルポリエーテル(2)及び(3)を各々14.7 g反応系に追加し、更に前記触媒液を9 μ l (0.01 g相当)追加して125 で3時間のエージングを行なったが、転化率に大きな変化は無かった。やむを得ず、更に前記アリルポリエーテル(2)及び(3)を各々24.6 g反応系に追加し、1時間が経過した時点で様子を確認したところ、ゲル化が生じ内容液が攪拌棒に巻きつく現象が起きていた。このため、ここで実験を終了した。

30

40

【0171】

[反応溶媒或は希釈剤の物性]

ポリエーテル変性シリコーンの好適な溶媒を選定するために、工業生産されている幾つかの候補化合物の物性データを下表1に示した。なお、ポリウレタンフォーム用気泡安定剤

50

としての用途を考慮し、フォームからのマイグレーションを低減するため、非反応性の化合物を除外した。また、冬場の低温下で凝固しやすい化合物や引火点の低い化合物も除外した。ここで、表1の化学構造上、(C₃H₆O)-Hで示される末端構造は、異性体を含みえるが、主として-CH₂CH(CH₃)-OHで示される2級アルコール性水酸基を形成している。

【0172】

[表1]：ポリエーテル変性シリコーン用溶媒（希釈剤）

【表1】

No.	略称	化学構造*	粘度[cs] (25℃)	凝固点 or 流動点 [℃]	沸点 [℃]	引火点 [℃]
RE1	ISA	Me ₂ CH-(CH ₂) ₁₅ -OH	56	< -30	292-302	194
RE2	TEXANOL	Me ₂ CH-(CO)O-CH ₂ CHMe ₂ - CH(OH)-CHMe ₂	13.6	< -50	255-260	120
RE3	PPG	HO(C ₃ H ₆ O) _{6.6} -H	68	45	NA (Polymer)	180
RE4	BuPPG	Butyl-O(C ₃ H ₆ O) _{10.5} -H	70	< -35	NA (Polymer)	210
RE5	PG	HO-(C ₃ H ₆ O)-H	47	< -57	187	99
RE6	DPG	HO-(C ₃ H ₆ O) ₂ -H	73	39	232	132
RE7	TPG	HO-(C ₃ H ₆ O) ₃ -H	56	41	265	141
RE8	PhEG	Phenyl-O-(C ₂ H ₄ O)-H	20.5	14	245	127
RE9	PhDEG	Phenyl-O-(C ₂ H ₄ O) ₂ -H	> 20.5	< -30	283	160
RE10	PhPG	Phenyl-O-(C ₃ H ₆ O)-H	21.4	11	241	115
RE11	BuEG	Butyl-O(C ₂ H ₄ O)-H	3	< -70	171	62
RE12	BuDEG	Butyl-O(C ₂ H ₄ O) ₂ -H	6	< -70	230	107
RE13	BuTEG	Butyl-O(C ₂ H ₄ O) ₃ -H	8	48	271	156
RE14	MeDPG	Me-O(C ₃ H ₆ O) ₂ -H	3.8	- 80	190	79
RE15	BuPG	Butyl-O(C ₃ H ₆ O)-H	3.3	- 80	170	62
1	MeTPG	Me-O(C ₃ H ₆ O) ₃ -H	5.5	- 80	242	122
2	BuDPG	Butyl-O(C ₃ H ₆ O) ₂ -H	4.9	< -60	229	106
3	BuTPG	Butyl-O(C ₃ H ₆ O) ₃ -H	7.3	< -75	274	138
4	PrDPG	Propyl-O(C ₃ H ₆ O) ₂ -H	4.3	< -60	212	94

*Phenyl=C₆H₅, Butyl=C₄H₉, Propyl=C₃H₇, Me=CH₃ である。

【0173】

表1に列記した溶媒のうち、No. RE1～RE15は本願発明の成分(B)に該当しない成分であり、No. 1～No. 4は、本願発明の成分(B)に該当する成分である。以下、これらの成分のうち、ポリエーテル変性シリコーン組成物の溶媒として物性の見地から好適性を比較する。

【0174】

表1のデータより、分岐型高級アルコールであるISA(イソステアリルアルコール, RE1)やポリマー型希釈剤であるPPG誘導体(RE3, RE4)、ジオール類(RE5～RE7)、フェニルグリコール誘導体(RE8～RE10)に関しては、それ自体の粘度が高いためにポリエーテル変性シリコーンの希釈用に用いた場合、低粘度化の効果はあまり劇的ではないと考えられる。すなわち、界面活性剤組成物の低粘度化を図るにはこれら希釈剤の使用比率を増やす必要があり、界面活性効率やイソシアナート指数とのトレードオフを生じやすいことがわかる。

【0175】

加えて、I S Aはポリオールや界面活性剤など極性の高い成分との相溶性に課題があり、P P G誘導体は水との親和性に課題があり、フェニルエーテル誘導体は一般に融点が高く、ポリウレタンフォーム産業で用いるには高価すぎるという課題がある。T E X A N O L (R E 2)は比較的粘度な点は良いが、分子中にオキシアルキレン基と類似した構造要素が少ないため、親水性の強いP E G (ポリエチレングリコール)単独重合体との相溶性に課題があるとされる。

【 0 1 7 6 】

従って、ポリウレタンフォーム形成性組成物の処方や配合される各成分との相溶性を改良し、フォーム特性の安定化や改善、フォームの安定的な生産プロセスの実現に貢献するために、所謂「グリコールエーテル類」と呼ばれる化合物群の中から適切な溶媒のみを選択し、ポリエーテル変性シリコンと組み合わせ、界面活性剤溶液として利用することが好ましい。安全性を考慮すると、当該溶媒の引火点は80 以上、好ましくは90 以上であることが望ましい。

10

【 0 1 7 7 】

加えて、近年のウレタンフォーム材料の市場ニーズとして、Low Emissionの需要が高まっている。これは、揮発成分が少ない(Low VOC (Volatile Organic Compound))或はLow Emission(フォームから外部に放出される化学物質が少ない)、Low Fogging(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)などの要求として表現されることがあるが、実質的な意味はほぼ同じである。従って、当該溶媒はウレタン化反応の段階でポリウレタン骨格に取り込まれることが期待され、かつ、実質的に不揮発性(=200 以上の沸点を有する)のものが好ましい。

20

【 0 1 7 8 】

以上の検討より、上記の表1に列記された溶媒化合物中で、ポリエーテル変性シリコン組成物の溶媒として好適に利用できる可能性がある溶媒はNo. 1 ~ No. 4 及びRE 1 2、RE 1 3であると言える。すなわち、他の溶媒化合物は、溶媒自体の物性として、何らかの不適切な物理的性質を備えているため、好ましくない。さらに、後述するとおり、2級アルコール性水酸基を有しない溶媒RE 1 2、RE 1 3(一級アルコール性水酸基を含有)は、ポリエーテル変性シリコン組成物の溶媒、特に合成溶媒として用いる場合、原料ロット(酸性不純物など)の違いによる再現性や副反応リスクの大きさ、及び組成物としての有用性と生産効率の観点で本願発明に比べて劣る。

30

【 0 1 7 9 】

[実施例、比較例に係る組成物の物性]

上記の実施例1 - 1 ~ 1 - 2、実施例2 - 1 ~ 4 - 1、比較例1 - 1 ~ 1 - 3について、得られた各組成物の設計構造、内容、外観、25 における動粘度(mm^2/s)等を下表1および表2に示す。

【 0 1 8 0 】

[表 2] : 各実施例で得られた各試料の設計構造と内容など

40

50

【表 2】

実施例 No.	反応 性	組成物の性状		ポリエーテル変性シリコーン (A)の構造				溶媒 (B)	(A)/(B) 質量比
		外観	粘度	m	n	t1/t2	Y		
1-1	良好	透明 均一	750	6.7	43.3	24/6	Me	BuDPG	93/7
1-2	良好	透明 均一	369	6.7	43.3	24/6	Me	BuDPG	80/20
1-3	—	透明 均一	216	6.7	43.3	24/6	Me	BuDPG	68/32
2-1	良好	透明	No data	5.0	78	22/22	H	BuDPG	80/20
3-1	良好	透明	No data	5.0	78	12/16 & 25/37	Me & Me	BuDPG	69/31
4-1	やや 低い	ほぼ 透明*	23,770	19	171	12/0 & 12/16 & 25/37	H & COCH3 & COCH3	BuDPG	66/34

10

注*) る過前（反応終了後）に、僅かに触媒凝集物（ゲル）の攪拌棒への付着あり。

20

【0181】

[表 3] : 各比較例で得られた各試料の設計構造と内容など

【表 3】

比較例 No.	反応 性	組成物の性状		ポリエーテル変性シリコーン (A)の構造				溶媒 (b)	(A)/(b) 質量比
		外観	粘度	m	n	t1/t2	Y		
1-1	良好	透明 均一	764	6.7	43.3	24/6	Me	なし	—
1-2	良好	概ね 透明*	405	6.7	43.3	24/6	Me	BuDEG	80/20
1-3	良好	概ね 透明*	571	6.7	43.3	24/6	Me	BuPPG	80/20
4-1	不良	ゲル	測定 不能	19	171	12/0 & 12/16 & 25/37	H & COCH3 & COCH3	BuPPG	66/34

30

注*) る過前（反応終了後）に、相当量の触媒凝集物（ゲル）の攪拌棒への付着あり。

【0182】

比較例 1 - 3 及び比較例 4 - 1 において、ポリエーテル変性シリコーンの希釈剤として使用されているポリグリコール類（BuPPG）は、当該共重合体の合成溶媒として使用を試みたが、当該変性シリコーンの分子量がさほど大きくない前者のケースでは主反応であるヒドロシリル化が進み目的物を得ることができたが、変性シリコーンの分子量がやや大きい後者のケースでは主反応の進行が極めて遅く、反応が完結しないばかりか途中で系全体がゲル化してしまうことが分かった。この原因としては、ポリグリコール類は分子量が大きいために、SiH基含有オルガノポリシロキサンと片末端アルケニル基含有ポリエーテルとを相溶化させる能力や、反応系の粘度を下げて両者が接触や混合する機会を増やす効果に乏しい点が挙げられる。従って、主反応が滞っている間に架橋を引き起こす副反応が無視できない程度に進行した結果、反応液全体のゲル構造化という目に見える現象にまで至ったものと考えられる。この他、変性シリコーンの分子量がさほど大きくない比較例

40

50

1 - 3 のケースであっても、実施例 1 - 1 や実施例 1 - 2 とは異なり、相当量の触媒凝集物（ゲル）が攪拌棒に付着する現象が観察された。これは、ポリグリコール類である B u P P G と触媒との相溶性が不足しているため、触媒を効果的に反応系全体に溶解或は分散させることができなかつた結果起こった現象と推察される。また、これらポリグリコール類は一般に変性シリコンの反応溶媒としては全く認識も利用もされていないこと、及び製造工程中ではアルカリ触媒が利用される場合が多いことから、微量残存しえるアルカリ分を徹底的に全製造バッチについて除去するという必要性は、当該原料の製造業者側に認識されていない。従って、このような原料をヒドロシリル化反応の溶媒として用いた場合には、当該原料の製造ロットごとの不純物レベルの変動により反応が大きく影響を受け（アルカリによる白金触媒の失活による反応停止等）、工業的スケールでの安定した変性シリコンの製造は困難と考えられる。更に、ポリグリコール類は分子中に多数のエーテル結合を有しているため、空気接触により容易に酸化されて過酸化物を生成し易い。過酸化物もまた、白金触媒を失活させてヒドロシリル化の触媒サイクルを中断するため、一般的なポリグリコール類をヒドロシリル化反応溶媒として利用する上で、工業生産上、著しい不利益を伴うものである。

10

【 0 1 8 3 】

比較例 1 - 1 において、ポリエーテル変性シリコンを与えるヒドロシリル化反応は進行するが、トルエンは有毒、可燃性かつ疎水性であり、溶媒置換しない限り、本発明組成物を与えることができない。

【 0 1 8 4 】

一方、比較例 1 - 2 において、本発明の成分（B）に該当しないジエチレングリコールモノブチルエーテル（B u D E G）を溶媒に用いた場合、主反応であるヒドロシリル化が進み目的物を得ることができたが、相当量の触媒凝集物（ゲル）が攪拌棒に付着する現象が観察された。これは、B u D E G と触媒との相溶性が不足しているため、触媒を効果的に反応系全体に溶解或は分散させることができなかつた結果起こった現象と推察される。これに加えて、B u D E G は H A P s 規制（Hazardous Air Pollutants）という有害大気汚染物質に関わる法律に該当する物質であり、米国では規制が行なわれている。従って、安全性や環境適合性の観点からも、実施例で使用した B u D P G と比較すると工業的使用の上で制限が大きい。

20

【 0 1 8 5 】

従来、低分子量で繰り返し単位の少ないグリコールエーテル類は、その構造や性質に比較的類似点が多い事から、所謂「グリコールエーテル」として一括して扱われる事が多かった。ところが、前記ポリエーテル変性シリコンの反応溶媒兼残留性希釈剤として詳細な検討を行った結果、2級アルコール性水酸基を有しない E O 誘導体のグリコールエーテルと2級アルコール性水酸基を有する P O 誘導体のグリコールエーテルとでは、有用性に大きな差異が生じた。実施例 1 - 2 では反応終了後の内容液にゲル状物の発生は全く認められなかったが、比較例 1 - 2 では反応終了時までには相当量の触媒凝集物（ゲル）が攪拌棒に付着する現象が観察された。これらの触媒凝集物は、特に工業的なスケールで生産する場合、濾過作業時のフィルターへの目詰まりや反応容器への残留など、生産効率を著しく悪化させる原因となるため、ラボスケールでは少量観察される程度であっても工業生産上、非常に好ましくない現象である。この他、1級アルコール性水酸基を有する B u D E G においては、当該水酸基の反応性が高いため、反応系に原料由来の微量の酸性不純物が共存していた場合には、当該水酸基が S i H 基含有オルガノポリシロキサンの反応点と競合的に反応して封鎖する可能性が高いと考えられ、ヒドロシリル化反応の設計よりも低分子量の（ポリシロキサン主鎖に結合したポリエーテルペンダント鎖の数がより少ない）ポリエーテル変性シリコンが得られてしまうリスクも高い。このような懸念もあるため、表 4 に比較例 1 - 1 ~ 1 - 3 と実施例の 1 - 1 , 1 - 2 の G P C 分析結果の比較を示した。この分析に当たっては、比較例合成試験でゲル発生があったものについては、濾過後の試料を G P C に供した。

30

40

【 0 1 8 6 】

50

上記のGPC分析における測定条件は、以下のとおりである。

< GPC 測定条件 >

溶離液： クロロホルム（試薬特級）

測定温度： 40

検出器： 屈折率計（プラス側にピーク検出）

流速： 1.0 mL/min

校正： 標準ポリスチレンにより実施

サンプル溶液の注入量： 100 μ L（試料濃度 1 重量%）

【0187】

〔表4〕：アルコール性水酸基の性質とポリエーテル変性シリコーンのGPCデータとの関係

10

【表4】

試料	希釈剤 (後添加)	希釈剤の 水酸基の アルコール性	共重合体の 数平均分子量	共重合体に対する未反 応ポリエーテルのピー ク面積比%	SiOCシグナル の強度 (²⁹ Si-NMR)
比較例 1-1	原料ポリエ ーテル	なし	23,700	175	ND (未検出)
実施例 1-1	BuDPG	2級	23,000	115	ND (未検出)
実施例 1-2	BuDPG	2級	23,600	122	ND (未検出)
比較例 1-2	BuDEG	1級	23,500	130	ND (未検出)
比較例 1-3	BuPPG	2級	23,700	149*	ND (未検出)

20

注*) 未反応ポリエーテルピークに希釈剤であるBuPPGのピークが一部重なって、計算にカウントされている。

30

【0188】

上記の分子量のあまり大きくないポリエーテル変性シリコーン試料群に関しては、GPC及び²⁹Si-NMRから判断する限りは、目的物であるポリエーテル変性シリコーン（共重合体）が概ね正常に得られていると考えられる。しかし、1級アルコール性水酸基を有するBuDEGを反応溶媒として使用した比較例1-2と2級アルコール性水酸基を有するBuDPGを反応溶媒として使用した実施例1-1、実施例1-2のGPCを比較すると、比較例のほうが共重合体に対し残存している未反応ポリエーテルの量が多いことが分かる。従って、今回の²⁹Si-NMRの感度では検出ができなかったが、比較例1-2においては一部であるが、本来反応すべきアシルポリエーテルではないもの（量的に考えてBuDEGの可能性が高い）が、原料ポリシロキサン中のSi-H基を脱水素反応により消費したと考えられる。

40

【0189】

即ち、末端水酸基が2級アルコール性水酸基である、低分子量で繰り返し単位の少ないグリコールエーテル類は、上記のような競合反応に関与せず、設計どおりにオルガノハイドロジェンポリシロキサンとアシル基含有ポリエーテル原料のヒドロシリル化反応が選択的に進行して、単一の分子量分布を有し、設計構造に近い分子量を有するポリエーテル変性シリコーンが得られたものと推測される。

【0190】

以上の表2および表4に示すとおり、本願発明の成分(B)であるモノオール有機化合物を用いることで、単一の分子量分布を有し、設計分子構造に近い有用性の高いポリエーテ

50

ル変性シリコーン組成物を得られることが確認された。しかも、本願発明の成分（B）によるポリエーテル変性シリコーン組成物の粘度低下効果（ハンドリング性、生産効率及び反応性の向上にも寄与する）は、比較例の希釈剤等に比べ顕著に優れている。本発明に係る前記ポリエーテル変性シリコーンの反応溶媒兼残留性希釈剤として、特に本発明の成分（B）である、5 で液状であり、分子内に1の2級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特定のグリコールエーテル化合物が有用であると言及された事例は発明者らが調査した範囲内において報告されていないものである。

【0191】

さらに、成分（B）である、低分子量で繰り返し単位の少ないグリコールエーテル類は、一般的に蒸留精製されたものが販売されていることから、不純物によるヒドロシリル化阻害の問題もなく、また分子構造的にもSiH基含有オルガノポリシロキサンと片末端アルケニル基含有ポリエーテルとを相溶化させる能力が高く、副反応を最小限に抑制しつつ単一の主成分分子量分布を有するポリエーテル変性シリコーン組成物を与える反応溶媒兼希釈剤として有用である。

【0192】

[実施例、比較例に係る組成物の物性：ヒドロゲル形成性]

次に、本発明者らは、ポリエーテル変性シリコーンが水の存在下において増粘或はヒドロゲルを形成する傾向により、その使用が制限される問題に関し、本発明の組成物による解決を試験した。例えば、オープンセル率を調節或いはオープンセル化したいウレタンフォーム処方や、プレミックス液の保存安定性が必要なケース、幾つかの成分を予めブレンドした処方システムとして販売するケースなどがこの問題の影響を受けてきた。ここでは、本発明のポリエーテル変性シリコーン組成物として実施例1-1、1-2を、従来技術によるポリエーテル変性シリコーン組成物として比較例1-1、1-3を取り上げ、両者の水との混和性試験を行った。以下に試験方法を示した。

【0193】

<試験方法>

ポリエーテル変性シリコーン組成物40gと水20gとを200mlガラス瓶に仕込み、室温下にホモディスペルミキサーにて1600rpm×5分間の混合を行なった。得られた混合物の調製直後の性状と、室温で一日静置した後の性状を観察して記録した。ここで見出された結果を以下の表5に示す。

【0194】

[表5]：水混和性試験の結果

【表5】

試料	成分(A)%	未反応ポリエーテル%	希釈剤(B) or (b) %	水%	調製直後の性状	一日後の性状
比較例1-1	42%	25%	NA	33%	透明粘稠液体	同左
実施例1-1	45%	19%	BuDPG 3%	33%	透明粘稠液体	同左
実施例1-2	40%	17%	BuDPG 10%	33%	低粘度透明液体	同左
比較例1-3	40%	17%	BuPPG 10%	33%	白濁粘稠液体	同左

【0195】

以上の結果より、本発明のポリエーテル変性シリコーン組成物は、従来のポリエーテル変性シリコーン組成物と比べ、変性シリコーン濃度の高い場合であっても水との接触による増粘やヒドロゲル形成を起こし難く、本発明にかかる（B）成分の配合量を増やすことに

より前記の問題が効果的に解消される事が分かる。また、この課題解決には、前記ポリエーテル変性シリコーン（A）と、本発明にかかる（B）成分との併用による前記組成物の形成が鍵であったことも明らかになった。一方、比較例1-3についての水混和性試験の結果から明らかな様に、BuPPGを希釈剤として利用したポリエーテル変性シリコーン組成物は、水との相溶性が悪く白濁する上、ヒドロゲル形成による増粘を抑制する効果も認められなかった。

【0196】

以上のように、本発明のポリエーテル変性シリコーン組成物は、オープンセル率を調節或いはオープンセル化したいウレタンフォーム処方（例えば軟質フォーム等）あるいはプレミックス液の保存安定性が必要なケース、硬質・軟質・HRなど用途に関わらず幾つかの成分を予めブレンドした処方システムとして販売するケースなどに幅広く使用が可能である。

10

【0197】

[実施例、比較例に係る組成物の低温安定性]

上記の実施例及び比較例に係る組成物を、35mLガラス瓶に各々約28g~29g秤取して栓をした後、内部温度を1とした防爆型冷蔵庫に入れて2時間が経過し、恒温となった時点での各組成物の外観を観察して記録した。結果を下表にまとめた。

【表6】

試料	希釈剤（後添加）の種類	組成物中の希釈剤の量（質量%）	外観（25℃）	外観（1℃）
比較例1-1	原料ポリエーテル	11.3	微濁~半透明液体	白濁液体
比較例1-2	BuDEG	15	透明均一液体	白濁液体
比較例1-3	BuPPG	15	透明均一液体	白濁液体
実施例1-1	BuDPG	5	透明均一液体	白濁液体
実施例1-2	BuDPG	15	透明均一液体	白濁液体
実施例1-3	BuDPG	25	透明均一液体	透明均一液体
実施例4-1	BuDPG	25	透明均一液体	透明均一液体

20

30

【0198】

以上の結果より、反応に使用する原料ポリエーテルのEO/PO比（質量比）が75/25と大きくポリエーテル鎖長も長いポリエーテル変性シリコーン組成物は、表中に示した、25/1における比較例1-1~1-3、実施例1-1~1-2の外観の対比結果を見て分かる通り、低温下では外観の白濁を容易に生じるものであったが、本発明の希釈剤であるBuDPGの添加量を増量して25%とすることにより低温安定性が飛躍的に向上し、25の場合と全く変わらない透明均一液体の外観を維持できることが確認できた。更に、反应用原料ポリエーテルの一つとして、変性シリコーン組成物の外観の白濁を起こしやすいとされるモノアリルエーテル化PEG-12単独重合体を使用した実施例4-1に関しては、本発明の希釈剤であるBuDPGを25%の添加量で使用した組成物であるが、非常に低温安定性に優れており、25の場合と全く変わらない透明均一液体の外観を維持できることを確認できた。

40

【0199】

[実施例、比較例に係る組成物のポリウレタンフォーム処方および試験結果]

更に本発明者らは、ポリウレタンフォームの種類と、それに適合するポリエーテル変性シリコーンの分子量との傾向に対する知見に基づき、下記の実施・比較例に係る試料を硬質ウレタンフォーム処方に配合し、発泡試験を実施した。本発明に係るポリエーテル変性シリコーン組成物（試料）としては、分子量のあまり大きくない実施例1-1, 1-2を選択し、トルエン中の反応により製造した従来技術によるポリエーテル-ポリシロキサン共

50

重合体組成物である比較例 1 - 1 との比較を行った。

< 試験方法 >

下表 7 にテストした硬質フォーム処方を示す。なお、界面活性剤の添加部数(質量部)を 3 段階に変化させて発泡させ、フォームの状態を観察した。

【 0 2 0 0 】

[表 7] : 硬質ポリウレタンフォーム形成組成物

【 表 7 】

成分名	内容	添加部数	質量%	
プレミックス用成分	ポリオール	ソルビトール系ポリエーテルポリオール (水酸基価 4 5 0)	1 0 0	3 2 . 6 2
	3 級アミン触媒	Me ₂ N-(CH ₂) ₆ -NMe ₂	1 . 8	0 . 5 9
	水	(発泡剤) *	6 . 0	1 . 9 6
	ポリエーテル変性シリコーン組成物	界面活性剤組成物	又は 0.7 又は 0.4	0.33 又は 0.23 又は 0.13
イソシアナート	ポリメチレンポリフェニルポリイソシアナート (インデックス 1 1 0、NCO% = 3 1 . 5)	1 9 7 . 8	6 4 . 5 0	
合計		306.6 **	100.00 **	

* イソシアナートとの反応により、炭酸ガスを発生する。

** 界面活性剤の部数が 1.0 の場合の合計値

【 0 2 0 1 】

「硬質ポリウレタンフォーム発泡体の形成」

合計量が、表 6 の 1 6 . 7 % であるようなスケールで、本発明のポリウレタンフォーム形成組成物の調製およびポリウレタンフォーム発泡体の形成を行った。なお、作業はおよそ 2 5 の恒温室内で行ない、原料も全て恒温に達している状態から使用した。

【 0 2 0 2 】

< 試験方法 >

2 0 0 m l ポリカップにポリオール、水、触媒および界面活性剤を正確に計量し、円盤ブレード型ディスパーミキサーにより 1 5 秒間 3 5 0 0 r p m で攪拌した。

その後、イソシアナートを前述の予め混合されたプレミックス液へと添加し、同じブレードを用いて 7 秒間、3 5 0 0 r p m で混合した。

均一に混合されたウレタンフォーム形成組成物を、8 秒間かけて 1 L ペーパーカップへと注ぎ、フリー発泡させた。

そのまま、恒温室内で 4 0 ~ 6 0 分間静置した。

2 時間後、それぞれの発泡体を上部より半分に切断し、フォーム高さ及び切断面のセル構造を観察し、記録した。

【 0 2 0 3 】

[表 8] : 硬質ポリウレタンフォーム発泡体の評価結果

10

20

30

40

50

【表 8】

界面活性剤の種類	活性剤 1.0部		活性剤 0.7部		活性剤 0.4部	
	フォーム高さ	セル構造	フォーム高さ	セル構造	フォーム高さ	セル構造
比較例1-1	基準	微細	基準	微細	基準	粗い
実施例1-1	基準と同等	微細	基準よりやや高い	微細	基準よりやや高い	やや粗い
実施例1-2	基準と同等	微細	基準よりやや高い	微細	基準よりやや高い	やや粗い

10

【0204】

以上の結果より、本発明に係る溶媒成分(B)を含むポリエーテル変性シリコン組成物を用いた、硬質ポリウレタンフォーム発泡体は、溶媒にトルエンを用いた比較例1-1の組成物に比べ、硬質ポリウレタンフォーム用のセル構造、フォーム高さのいずれにも同等或は優れており、本発明のポリエーテル変性シリコン組成物の気泡安定剤或いは界面活性剤としても優れた効果と有用性が確認された。

【0205】

以下は、実施例2-1、3-1、4-1で製造した軟質フォーム用界面活性剤の使用に適したポリウレタンフォーム形成性組成物の処方例である。

20

【0206】

[表9]：軟質ポリウレタンフォーム形成組成物

【表9】

成分名		内容	添加部数	質量%
プレミックス用成分	ポリオール	グリセリン系ポリエーテルポリオール (水酸基価56)	100	53.95
	アミン触媒	NN-ジメチルエタノールアミン/ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル/トリエチレンジアミン/ジプロピレングリコール=28/11/11/50混合物	0.2	0.11
	水	(発泡剤)*	5.5	2.97
	ジクロロメタン	CH ₂ Cl ₂	10.0	5.39
	スズ触媒	オクチル酸スズ	0.27	0.15
	ポリエーテル変性シリコン組成物	界面活性剤組成物 例) 実施例2-1又は 実施例3-1又は 実施例4-1	0.8	0.43
イソシアナート		トリレンジイソシアナート(インデックス110)	68.6	37.00
合計			185.37	100.00

30

40

* イソシアナートとの反応により、炭酸ガスを発生する。

50

【 0 2 0 7 】

[表 1 0] : 軟質ポリウレタンフォーム形成組成物

【 表 1 0 】

成分名	内容	添加部数	質量%	
プレミックス用成分	ポリオール	グリセリン系ポリエーテルポリオール (水酸基価 56)	100	59.70
	アミン触媒	トリエチレンジアミン/ ジプロピレングリコール =33/67混合物	0.2	0.12
		N-エチルモルフォリン	0.1	0.06
	水	(発泡剤) *	3.3	1.97
	ジクロロメタン	CH ₂ Cl ₂	20.0	11.94
	スズ触媒	オクチル酸スズ	0.6	0.36
	ポリエーテル変性シリコーン組成物	界面活性剤組成物 例) 実施例 2-1 又は 実施例 3-1 又は 実施例 4-1	0.6	0.36
イソシアナート	トリレンジイソシアナート (インデックス 105)	42.7	25.49	
合計		167.50	100.00	

* イソシアナートとの反応により、炭酸ガスを発生する。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

C 0 8 G 1 0 1 / 0 0 (2 0 0 6 . 0 1)

F I

C 0 8 J 9 / 0 4

C F F

C 0 8 G 1 0 1 : 0 0

審査官 佐藤 玲奈

(56)参考文献

特開 2 0 0 5 - 1 0 5 2 7 2 (J P , A)

特開平 1 0 - 3 2 4 7 6 0 (J P , A)

特開平 0 5 - 1 7 9 2 9 3 (J P , A)

特開 2 0 0 5 - 1 8 7 9 8 5 (J P , A)

特開 2 0 1 3 - 0 7 6 0 6 2 (J P , A)

特開 2 0 0 4 - 3 5 2 9 1 8 (J P , A)

特開平 0 6 - 2 7 1 8 0 3 (J P , A)

特開 2 0 0 3 - 0 7 7 9 1 0 (J P , A)

中国特許出願公開第 1 0 4 5 9 2 8 2 9 (C N , A)

中国特許出願公開第 1 0 4 5 9 2 8 4 0 (C N , A)

中国特許出願公開第 1 0 3 3 1 7 7 8 3 (C N , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

C 0 8 L 8 3 / 1 2

C 0 8 K 5 / 0 6

C 0 8 G 1 8 / 0 0

C 0 8 G 1 0 1 / 0 0

A 6 1 K

A 6 1 Q

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)