

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年12月8日(08.12.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/255356 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 83/12 (2006.01) *C08K 5/06* (2006.01)
C08G 77/46 (2006.01) *C08L 71/00* (2006.01)
Chiba (JP), 稲垣 裕之 (INAGAKI Hiroyuki);
〒2990108 千葉県市原市千種海岸2番2ダ
ウ・東レ株式会社内 Chiba (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/022115 (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP,
KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW,
MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE,
PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (22) 国際出願日: 2022年5月31日(31.05.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2021-094164 2021年6月4日(04.06.2021) JP
- (71) 出願人: ダウ・東レ株式会社 (DOW TORAY
CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1408617 東京都品川区東
品川二丁目2番24号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: ファン ソン タイン (PHAN Son Thanh);
〒2990108 千葉県市原市千種海岸2番2ダ
ウ・東レ株式会社内 Chiba (JP), 田村 誠
基 (TAMURA Seiki); 〒2990108 千葉県市原市
千種海岸2番2ダウ・東レ株式会社内
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,

(54) Title: MANUFACTURING METHOD FOR POLYETHER-POLYSILOXANE BLOCK COPOLYMER COM-
POSITION, POLYETHER-POLYSILOXANE BLOCK COPOLYMER COMPOSITION, AND USE THEREFOR

(54) 発明の名称: ポリエーテルーポリシロキサンプロック共重合体組成物の製造方法、ポリエ
ーテルーポリシロキサンプロック共重合体組成物およびその用途

(57) Abstract: [Problem] To provide a hydrosilylation process for an (AB)_n polyether-modified silicone composition having sufficient quality and foam stabilization properties, even when an inexpensive glycol ether compound is used as a starting material. [Solution] Provided is a manufacturing method for a composition containing a polyether-polysiloxane block copolymer (A'), said method comprising: a step 1 for mixing at least (a1) an alkenyl-terminated polyether and a starting material component including (N+S) a specific sodium monocarboxylate solution; a step 2 for removing a solvent component (S) from the system; and a step for causing the starting material component to undergo a hydrosilylation reaction (in parts by weight, the ratio of a component (B') to the total quantity of the component (a1), a component (a2), and the component (B'), i.e. total quantity : component (B'), is 100:40-80, and the Na⁺ content in a component (N) relative to the component (B') is in the range of 3.8-43 wt ppm). Also provided are a composition having foam enhancing properties, and uses for the manufacturing method and the composition.

(57) 要約: [課題] 低価格なグリコールエーテル化合物を原料として使用した場合であっても、十分な品質および整泡性を有する (A B) _n 型ポリエーテル変性シリコン組成物のヒドロシリル化反応プロセス等を提供する。[解決手段] 少なくとも (a 1) 両末端アルケニルポリエーテル、(N + S) 特定の一価カルボン酸ナトリウム塩溶液を含む原料成分を混合する工程1、溶媒成分 (S) を系外に取り除く工程2、および、原料成分をヒドロシリル化反応させる工程 (ただし、重量部で成分(a1)、成分(a2)および成分 (B') の合計量: 成分 (B') = 1 0 0 : 4 0 ~ 8 0、成分 (B') に対して、成分 (N) 中の Na⁺ の含有量が 3. 8 ~ 4 3 w t . p p m の範囲) を有する、ポリエーテルーポリシロキサンプロック共重合体 (A') を含む組成物の製造方法、泡増強性の組成物およびそれらの使用。

ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

ポリエーテルーポリシロキサンプロック共重合体組成物の製造方法、ポリエーテルーポリシロキサンプロック共重合体組成物およびその用途

技術分野

[0001] 本発明は特定構造を有するポリエーテルーポリシロキサンプロック共重合体とグリコールエーテル化合物とを含有するポリエーテルーポリシロキサンプロック共重合体含有組成物を製造するための改良されたヒドロシリル化反応プロセスに関する。また、本発明は、さらに、特定量の一価カルボン酸ナトリウム塩を含み、泡増強性が改善されたポリエーテルーポリシロキサンプロック共重合体含有組成物に関する。さらに、本発明は、これらの組成物を含有する界面活性剤、ポリウレタンフォーム用整泡剤（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）に関する。

背景技術

[0002] (1) 両末端SiH基含有オルガノポリシロキサンと(2) 両末端にC=C基を含有するポリエーテルとのヒドロシリル化反応により得られる直鎖状オルガノポリシロキサンーポリエーテルブロックコポリマーは、非加水分解性の(A B)_n型ポリエーテル変性シリコーンとして知られている(特許文献1、2)。これらのブロックコポリマーは、ヒドロシリル化反応をトルエン溶媒中で実施することにより得られたが、トルエンはその有害性や引火性などの危険リスクが高いため、通常は加熱又は減圧条件下で、ストリッピング処理により製品系から除かれる。同様に、当該ブロックコポリマーを含むキシレン溶液が知られ、また商品化されていたが、同様に引火性かつ有害な有機溶媒を含む問題があった。

[0003] 特許文献3は、トルエン中で当該コポリマーの合成を行なった後、希釈剤であるポリプロピレングリコールを添加し、更にトルエンをストリッピング操作によって除去した溶媒交換法による実施例を開示したほか、希釈剤としてウ

レタンフォーム処方で使用されるポリオール類も使用可能であることに言及した。更に、比較例として長鎖アルキルベンゼンを反応溶媒兼希釈剤とした市販整泡剤を取り上げた。前記溶媒交換法は、(A B) n 型ポリエーテル変性シリコーン整泡剤の粘度を下げハンドリング性を改善するほか、ウレタンフォームの低VOC (Volatile Organic Compound) 化という点でも有利であるが、溶媒交換時の泡立ちによる生産効率の低さに課題がある。長鎖アルキルベンゼンは、整泡剤の製造工程を簡略化できる利点はあるが、ウレタンフォーム中に残存してVOCの原因となり、更には最終製品からマイグレーション（しみ出し）する問題がある。

[0004] 特許文献4は、減圧下にヒドロシリル化反応を行うことによるシロキサンーポリオキシアルキレンコポリマーの製造法に関するものであり、IPP（パルミチン酸イソプロピル）を反応溶媒兼希釈剤とした(A B) n 型ポリエーテル変性シリコーン組成物を開示した。しかし、IPPに代表されるエステル油は、特に低温下で前記コポリマーとの相溶性不良による分離を起こし易い問題があるほか、整泡剤に含まれているとウレタンフォームからのVOC及びマイグレーションの原因となり得る。

[0005] 特許文献5は、非加水分解性の(A B) n 型ポリエーテル変性シリコーン或いはこれに類する構造体のうち、特に高分子量の共重合体を、増粘やゲル化を起こさずに安定的に製造する技術を開示した。この中で、当該共重合体を流動イソパラフィン中で合成した後、ストリッピングにより未反応物等の低沸物を留去（但し、流動イソパラフィンの大半は共重合体の希釈剤として残存）した実施例を示した。しかし、流動イソパラフィンは、整泡剤に含まれているとウレタンフォームからのVOC及びマイグレーションの原因となり得る。

[0006] 特許文献6は、これら文献1～5にかかる問題を解決すべく為された発明であり、(A) 非加水分解性の(A B) n 型ポリエーテル変性シリコーンと、(B) 末端水素が炭素数1～8の炭化水素基により置換され、かつ、他の末端に2級のアールコール性水酸基を有する特定のグリコールエーテル化合物と

を含有する組成物、その製造方法、それを含む整泡剤等を開示した。この（B）成分は、（A）成分の製造用の反応溶媒兼希釈剤として利用でき、更にウレタンフォーム形成時には水酸基の反応性によりウレタン樹脂骨格に取り込まれるため、フォームのVOC最小化と整泡剤の効率的生産を両立できる利点がある。

[0007] 特許文献7は、SiH含有化合物とオレフィン性不飽和基を末端に有する化合物との塩化白金酸触媒によるヒドロシリル化が、水やアルコール類の存在下では相当の副反応を生ずるため充分に行えない問題に対する解決策として、強酸の存在下でも系のpHを5～7に維持する緩衝剤水溶液を共存させ、前記ヒドロシリル化を実施することを提案した。

[0008] 特許文献8は、反応促進剤（或いは触媒変性剤）として、 RCO_2M （式中、MはH、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウムイオンおよびテトラアルキルホスホニウムイオンから成る群より選択され、Rは炭素原子数2～20の1価の炭化水素基）で表されるカルボン酸又はカルボン酸塩の存在下に、無溶媒で、末端に水酸基を有するモノアルケニルポリエーテルのヒドロシリル化反応を行うことを特徴とする、側鎖型ポリエーテル変性シリコーンの製造方法を開示した。実施例では、モノアリルポリエーテルに対して0.02～0.5 wt. %のプロピオン酸ナトリウム又は酪酸ナトリウムが使用されたが、反応系にはSiH基含有ポリシロキサンとの中和に用いられた85%リン酸水も混在していたことから、この系における実際の緩衝剤システムの構成は複雑であり、工業的に利用しやすい緩衝剤システムや特定量の緩衝剤を用いた場合の効果などについて記載も示唆もされていなかった。

[0009] 特許文献9は、一般的な側鎖型ポリエーテル変性シリコーン界面活性剤を、ジプロピレングリコール等のオレフィン性不飽和基を有さない高沸点ポリオール溶媒中でヒドロシリル化反応により調製するプロセス、および当該シリコーン界面活性剤とポリオール溶媒からなる混合物（ここで、混合物中のポリオール含有量は少なくとも5 wt. %であり、少なくとも100 ppmの反応促進剤であるC2～C19の一価カルボン酸のアルカリ又はアルカリ土

類金属塩を含有する)を請求した。この文献中の試験例では、塩化白金酸のエタノール溶液をヒドロシリル化の触媒として使用し、緩衝剤としては、混合物全体に対して550ppmのオレイン酸ナトリウム(例7)、550ppmの酪酸ナトリウム(例8)、550ppmの酢酸カリウム(例9)が使用されていた。

[0010] 特許文献10は、軟質ポリウレタンフォーム用の界面活性剤組成物として、同用途に適した非加水分解性の側鎖型ポリエーテル変性シリコーン99.98~90 wt. %と、有機酸塩0.02~10 wt. %とを含む混合物を請求した。この技術では、有機酸塩の添加とポリエーテル変性シリコーンの製造工程は互いに独立しており、有機酸塩は固体のまま或いは水溶液としてポリエーテル変性シリコーンに添加され、含水量を低下させるための加熱は任意である。得られた界面活性剤組成物は、軟質ポリウレタンフォームの高さと通気性を改良したとされる。実施例で試験された有機酸塩とその添加量は、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム:0.2~1.6 wt. %、パトリエンスルホン酸ナトリウム:0.4 wt. %、ビス-(2,4,4-トリメチルペンチル)ホスフィン酸ナトリウム:、オレイン酸カリウム:0.4 wt. %であった。

[0011] 特許文献11は、一般的な側鎖型ポリエーテル変性シリコーンの、有機溶媒中での白金触媒によるヒドロシリル化による製造方法を請求しており、過酸化物価とカルボニル総量を抑制した高純度のモノアルケニル末端ポリエーテルを使用することにより、低臭化されたポリエーテル変性シリコーンが得られることを特徴とし、反応後の水蒸留工程と所定量の酸化防止剤の添加、および任意で、水に溶かした時のpHが5.5~8であるような緩衝剤の添加を具備していた。この技術では、緩衝剤の添加はポリエーテル変性シリコーンが合成された後に行われる。参考例1~4では、触媒として塩化白金酸のIPA溶液が、緩衝剤として酢酸ナトリウムのメタノール溶液(有機溶媒を除くポリエーテル変性シリコーン組成物に対して、酢酸ナトリウムとして100 wt. ppm)が使用された。

- [0012] 特許文献 1 2 は、静的混合プラグフロー反応器を利用する、シリコン共重合体のヒドロシリル化による無溶媒連続生産プロセスを開示した。ポリエーテル末端の水酸基が封鎖されていない場合は、カルボン酸塩などの緩衝剤を使用することが推奨されており、この塩をポリエーテル中に予め溶解させた後、前記反応器に導入した：実施例 1 9 では、ポリエーテルに対して 1 0 0 w t . p p m のプロピオン酸ナトリウムが使用された。一方、比較例 1 2 では、実施例 1 9 と全く同じ原料を用いて、2 つのタンク式連続反応器と 1 つのプラグフロー反応器をこの順に連結させ、連続的に原料の供給と排出を行うことにより側鎖型ポリエーテル変性シリコンを製造した。
- [0013] 特許文献 1 3 は、ポリオルガノシロキサンーポリオキシエチレンブロック共重合体〔特定の (A B) n 型ポリエーテル変性シリコン〕、その製法、及びそれを含むベシクル組成物を開示した。例 1 ～ 4 では、1,3-diethenyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane 白金錯体のジメチルシロキサン溶液を触媒として、4 8 4 ～ 6 8 8 p p m の酢酸ナトリウム存在下、キシレン溶媒中で反応を行い、前記 (A B) n 型ポリエーテル変性シリコンを調製した。例 8 ～ 1 1 では、同様の (A B) n 型ポリエーテル変性シリコンを、同じ触媒により、4 3 8 ～ 5 0 0 p p m の酢酸ナトリウム存在下、I P A 溶媒中で反応を行って調製した。これらの反応溶媒は、反応終了後にストリッピング操作により除去された。
- [0014] なお、特許文献 1 3 には、当該 (A B) n 型ポリエーテル変性シリコンを製造するにあたり必要に応じて使用可能な多数の反応溶媒が開示され、プロピレングリコール又はジプロピレングリコールのモノエーテルも含まれていたが、選択可能な溶媒の非限定的な一例としての開示に留まっていた。加えて、これら多数の溶媒には、(A B) n 型ポリエーテル変性シリコンの製造に用いると、反応の阻害や反応系の不均一化、副反応等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欠いていた。特に、

(B) 末端水素が炭素数 1 ～ 8 の炭化水素基により置換され、かつ、他の末端に 2 級のアアルコール性水酸基を有する特定のグリコールエーテル化合物を、ポリウレタンフォーム用整泡剤の主成分として適する構造の (A B) n 型ポリエーテル変性シリコーンの合成反応溶媒兼希釈剤として用いることができる点、それによる当該整泡剤の工業的生産プロセスの改良、当該整泡剤とプレミクス液との良好な相溶性によるウレタンフォームの微細セル化の実現や利益については、何ら記載も示唆もされていなかった。従って、特許文献 1 3 には、特許文献 6 の発明及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されていなかった。

[0015] 特許文献 1 4 は、少なくとも 1 つの末端不飽和脂肪族炭化水素基を有し、かつ 5 0 p p m 未満のアルカリ金属含量を有するポリエーテルと、0. 0 0 5 未満の酸価を有するオルガノヒドロジェンシロキサンとをヒドロシリル化反応させることからなる、1 モル%未満の $-Si-O-C-$ 含有量を有するポリエーテル変性シリコーンの製造プロセスを開示した。実験例では全て、無溶媒条件下に一般的な側鎖型ポリエーテル変性シリコーンの合成反応が実施されており、1 3 p p m の酢酸ナトリウム（比較例 4）或いは 1 5 p p m の酢酸カリウム（比較例 5）の反応系への添加が、反応速度の遅延をもたらしたと報告した。この技術は、ヒドロシリル化に係るシロキサン側及びポリエーテル側の双方に、イオン性不純物含有量の少ない精製された原料を用いることにより、途中停滞の無い優れた反応性を連続的に反応系において維持し、その結果ポリエーテル変性シリコーンの安定的且つ効率的な生産を実現するというコンセプトを基本としている。また、使用可能な多数の反応溶媒が開示され、プロピレングリコール又はジプロピレングリコールのモノエーテルも含まれていたが、これらを (A B) n 型ポリエーテル変性シリコーンの合成溶媒として利用した際に生じる前記特有の問題や原因に関しては、全く言及が無かった。従って、特許文献 1 4 と本発明の技術思想とは異なるものである。

[0016] 特許文献 1 5 は、一般的な側鎖型ポリエーテル変性シリコーンと前記 (B)

に類するものと含有する組成物、その製造方法、それを含む整泡剤等を開示した。この段落0084において、副反応の抑制等の目的でカルボン酸アルカリ金属塩等の緩衝剤を添加できること、及びその添加方法に関する複数の選択肢が示されていた。更に、当該塩の溶解に極性溶媒を使用した場合、主反応の開始前、或は終了後にストリッピング操作による除去が任意に行える旨の記述があった。しかしながら、緩衝剤の種類と使用方法是非限定的な開示に留まっており、実施例／比較例においても緩衝剤は使用されず、緩衝剤成分の好適な添加量に関する情報は全く無かった。加えて、低価格（B）原料を（AB）*n*型ポリエーテル変性シリコーン（A）の合成溶媒として利用した際に生じる前記特有の問題を、特許文献15から窺い知ることが困難であり、従ってその最善の解決方法に関しても何ら具体的且つ特定の手段は示されていなかった。

[0017] 一方、特許文献1～15には、ヒドロシリル化反応により（AB）*n*型ポリエーテル変性シリコーン等を製造する工程において、カルボン酸のアルカリ金属塩を含む緩衝剤の使用を教示していたが、ヒドロシリル化反応プロセスの改善を目的として、前記反応の開始前に特定の緩衝剤溶液を原料系に混合し、次いで緩衝剤の溶媒を除去して後反応を開始する具体的な実験例や、それに伴う技術的効果について何ら記載も示唆もされていなかった。特に、これらの文献中には、特定構造の「（AB）*n*型ポリエーテル変性シリコーン」と「末端水素が炭素数1～8の炭化水素基により置換され、かつ、他の末端に2級のアールコール性水酸基を有する特定のグリコールエーテル化合物」を主成分として含む組成物について、その品質問題を解決するために改善されたヒドロシリル化反応プロセスの事例および技術的効果について、何ら記載も示唆もされていなかった。

[0018] これに加えて、特許文献1～15における緩衝剤の役割或いは期待効果は、系中の酸性物質を中和する（これにより製造時の副反応を抑制＝主反応を促進、或いは製造後、製品保管中の経時変化を抑制）機能を基盤としたものである。即ち、これらの文献における弱アルカリ性緩衝剤は、文言上の表現と

して、緩衝剤、反応促進剤、触媒変性剤、低臭化のための添加剤などと複数あるが、それを発現させる根本の機能は中和或いは系のpH調整に帰結するものであり、特定量のナトリウム塩が組成物中に溶存可能な少量存在する場合、その組成物に特異的に増強された界面活性能力・泡保持能力が付与されるという、本発明者らによる新たな機能の発見を示唆する記載も示唆もなされていない。

先行技術文献

特許文献

[0019] 特許文献1：米国特許第3957842号明細書（特開昭56-22395号公報）

特許文献2：米国特許第4150048号明細書

特許文献3：特開平08-156143号公報

特許文献4：米国特許第5869727号明細書（特開平11-116670号公報）

特許文献5：特開2006-282820号公報（特許第4875314号公報）

特許文献6：国際公開第2016/166979号公報（米国特許第10717872号明細書）

特許文献7：米国特許第3398174号明細書

特許文献8：米国特許第4847398号明細書（特公平5-51619号公報）

特許文献9：米国特許第4857583号明細書（特開平1-87633号公報）

特許文献10：米国特許第5472987号明細書（特許第2599237号公報）

特許文献11：米国特許第5696192号明細書（特開平9-202829号公報）

特許文献12：米国特許第6593436号明細書

特許文献13：国際公開第2005／103117号公報

特許文献14：米国特許第8008407号明細書（特許第5101598号公報）

特許文献15：国際公開第2018／074257号公報（US20200048427A1）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0020] 以上述べたように、(A B) n型ポリエーテル変性シリコーンは、共重合体の平均分子量の設計が可能であり、ポリエーテル部のEO／PO比やサイズ、シリコーン部の重量％等によっても、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ため、様々な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発揮することが期待される。しかしながら、公知技術においては、上記のような工業的生産コストに直結する製造上の課題、性能や品質上の課題およびこれらに起因してその潜在的価値にもかかわらず市場への普及が不十分である等の課題を抱えている。

[0021] 本発明者らが先に特許文献6で提案した(A B) n型ポリエーテル変性シリコーンおよび特定のグリコールエーテル化合物を含有する組成物、整泡剤等は上記の課題をある程度好適に解決可能であったが、本発明者らは、当該組成物を得るにあたり、グリコールエーテル化合物の品質が、その製造時の品質に大きく影響することという新たな課題を見出した。すなわち、低価格かつ酸価の高いグリコールエーテル化合物を用いると、ヒドロシリル化反応時に組成物全体が低粘度になって整泡性が低下したり、その透明度（光透過率）が損なわれ、整泡剤として期待される性能が十分に達成できなくなる場合がある。

[0022] これに加えて、発明者らは、本発明にあたり、これらの特許文献に記載されていない新たな課題および解決手段を見出した。近年、(A B) n型ポリエーテル変性シリコーンの主用途であるマイクロセルラーフォーム製造においては、泡保持能力が当該整泡剤への重要な要求特性になってきている。具体

的には、整泡剤の添加量を減らせる（コスト削減）可能性および発泡剤や巻き込みガス等の増量により低密度フォームを設計した際にも、許容される物理特性を有するフォームが得られやすい（軽量化による省エネルギーの実現）ことから、強い泡保持力を有するマイクロセルラーフォーム用の整泡剤が強く求められている。

[0023] ここで、泡保持力向上のための従来の手法は、 n 数の大きな高分子量体・高粘度品を得るよう整泡剤処方設計をすること、即ち、原料ポリエーテルとポリシロキサンとの $C=C/SiH$ モル比を1.0に近い値として反応させるものである。しかし、この方法では、原料の僅かの計量誤差や製造ロットごとの品質変動、或いは製造条件の若干の違い等により、得られる整泡剤の粘度に大きな影響が出ることが知られており、規格外品が製造される頻度も大きいという問題がある。また、高粘度の製品は生産性や取扱性が悪く、必然的に更なるコスト上昇をもたらす。

[0024] 上記の特許文献6の技術は、この複合的で複雑な問題にある程度の改善を与えたが、工業的な簡便さや生産効率の改善という点で、更なる改善の余地を残していた。特に、整泡剤は、安価に、工業的に大量かつ安定的に供給することが求められることから、高度な生産管理を求められる従来技術を用いて得た整泡剤組成物は、市場に普及させる上で未解決の課題を残している。

[0025] 以上のポリウレタンフォーム用のシリコーン整泡剤に関する市場からの要求、および高性能なシリコーン整泡剤の市場への普及を鑑み、低コスト、かつ原料の軽量誤差やロットの影響（酸価など）を受けにくく、安定的かつ平易に製造可能であって、コストインユースと供給性に優れ、かつ、ポリウレタンフォーム用整泡剤の用途において十分なパフォーマンス、特に、同フォームシステムにおける起泡性、気泡の増強性、気泡制御性および気泡安定性を有する、 $(AB)_n$ 型ポリエーテル変性シリコーンを用いる整泡剤およびその製造プロセス、それを用いた処方開発が強く望まれている。

課題を解決するための手段

[0026] 上記課題を解決すべく、本発明者らは鋭意検討の結果、以下の工程1～工程

3を有する特定構造のポリエーテルポリシロキサンブロック共重合体（A'）を含む組成物の製造方法（以下、「本製造方法」または「本発明の製造方法」ということがある）により、上記課題を解決できることを見出し、本発明に到達した。

工程1：少なくとも

（a1）両末端アルケニル基含有ポリエーテル、および

（N+S）以下の成分（N）および成分（S）を含むナトリウム塩溶液

（N）炭素原子数が2～18の範囲にある一価カルボン酸ナトリウム塩、

（S）（S1）水および（S2）炭素原子数1～4の一価飽和アルコールから選ばれる1種類以上の溶媒

を含む原料成分を混合する工程；

工程2：

工程1の溶媒（S）を加熱および／又は減圧により系外に取り除く工程；

工程3：前記の成分(a1)と（a2）両末端SiH基含有オルガノポリシロキサンとを、前記の成分（N）、（B'）特定のグリコールエーテル化合物、ヒドロシリル化反応触媒の存在下、ヒドロシリル化反応させる工程（ただし、成分(a1)、成分(a2)および成分（B'）の合計量を100重量部としたとき、成分（B'）の使用量が40～80重量部の範囲であり、かつ、成分（B'）の使用量に対して、成分（N）中のナトリウムカチオン（Na⁺）の含有量が3.8～43wt. ppmの範囲となる量である）

[0027] 本製造方法は、上記の工程1～工程3を一つの反応容器内で行うことができ、かつ、好ましい。また、工程1は、前記の成分(a1)と成分(N+S)を混合する限り、その他の原料成分を含む原料成分の混合工程であってもよい。ただし、工程1においては、前記の成分(a2)とヒドロシリル化反応触媒が原料系中に共存しないことが極めて好ましい。

[0028] 本製造方法は、ヒドロシリル化反応後の組成物を濾過する工程；ヒドロシリル化反応後に上記の成分（A'）および成分（B'）と相溶し、かつ、特定の（C1）～（C3）成分から選ばれるポリエーテル化合物を添加し、混合

均質化する工程；および任意のタイミングで酸化防止剤を添加する工程から選ばれる工程をさらに有してもよい。

[0029] また、上記課題は、(A'') 特定の構造を有するポリエーテルポリシロキサンブロック共重合体、および(B') 特定のグリコールエーテル化合物、および(N) 炭素原子数が2～18の範囲にある一価カルボン酸ナトリウム塩を含み、成分(A'')：成分(B')の質量比が20：80～60：40となる範囲であり、かつ、成分(A'')と成分(B')の和に対して、成分(N)中のナトリウムカチオン(Na^+)を0.6～6.7wt.ppmの範囲で含有する泡増強性の組成物（以下、「本泡増強性の組成物」ということがある）およびその使用により、上記課題を解決できることを見出し、本発明に到達した。

[0030] また、上記課題は、本発明により得られた組成物を含む界面活性剤、ポリウレタンフォーム用整泡剤、又はポリウレタンフォーム用プレミクス液（以下、「界面活性剤等」という）により解決される。同様に、上記課題は、本製造方法を含む界面活性剤等の製造方法、および本組成物または上記の製造方法により得られた本組成物を含むポリウレタン発泡体形成組成物、およびこれらを原料とするポリウレタンフォームにより解決される。

発明の効果

[0031] 本発明の製造方法により、原料の品質およびロットばらつきに起因する影響が抑制されており、低コスト、かつ原料の計量誤差やロットの影響（酸価など）を受けにくく、安定的かつ平易に製造可能であって、コストインユースと供給性に優れ、かつ、ポリウレタンフォーム用整泡剤の用途において十分なパフォーマンスを有する、(AB)_n型ポリエーテル変性シリコーン組成物の改良されたヒドロシリル化反応プロセスを含む製造方法、および当該製造方法により得られた組成物の整泡剤等の用途を提供することができる。

[0032] 特に、本発明の製造方法により、低価格のグリコールエーテル化合物を原料として使用した場合であっても、酸価が非常に少なく高価格であるグリコールエーテル化合物を原料として使用した場合と同等の品質および整泡剤とし

ての性能を有する（ＡＢ）ｎ型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ため、高性能な（ＡＢ）ｎ型ポリエーテル変性シリコーンを主成分とする界面活性剤等（特に、整泡剤）を低コストで安定的かつ大量に製造することが可能となり、これらを市場に広く普及させることが可能となると期待される。

[0033] これに加えて、本発明にかかる泡増強性の組成物により、安定的かつ平易に製造可能であって、コストインユースと供給性に優れ、かつ、ポリウレタンフォーム用整泡剤の用途において十分なパフォーマンス、特に、同フォームシステムにおける起泡性、気泡の増強性、気泡制御性および気泡安定性を有する、（ＡＢ）ｎ型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。

[0034] より具体的には、本発明により、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様々な分野においても、特に微細セル形成性と泡保持力、起泡力、フォーム体積という点で優れ、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た、ポリエーテルポリシロキサンブロック共重合体組成物を提供することができる。また、該組成物からなるポリウレタンフォーム用整泡剤を提供する事ができる。

[0035] なお、本発明にかかる組成物は、前記の成分（Ａ' '）、成分（Ｂ'）および特定量の成分（Ｎ）の使用により、低粘度或いは分子量のさほど大きくない当該（ＡＢ）ｎ型ポリエーテル変性シリコーン整泡剤であっても、特異的に増強された界面活性および泡保持能力を具備するので、製造時に $C=C/SiH$ モル比を１．０に近い条件に設定しなくても実用上十分な性能を確保することができ、生産管理が容易になるという利点を有する。

図面の簡単な説明

[0036] [図１]ナトリウムイオン（ Na ）のＢＤＰＧに対する添加量[ppm]と、ポリエーテルポリシロキサンブロック共重合体組成物の粘度変化率との関係、およびその目標水準を示した図

[図2]組成物中のナトリウムイオン (Na) の含有量[ppm]と、ポリエーテルーポリシロキサンプロック共重合体組成物の泡保持力[cm]との関係、およびその目標水準を示した図

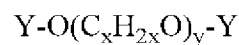
発明を実施するための形態

[0037] 以下、本発明の、ポリエーテルーポリシロキサンプロック共重合体を含む組成物の改良されたヒドロシリル化反応プロセスによる製造方法について詳細に説明する。まず、前記組成物の製造に用いる各原料について、製造プロセスとの関わりも含めて説明する。

[0038] [原料成分(a1)]

成分(a1)は、下記一般式 (1) :

[化1]



(式中、 x は 2 ないし 4 の数であり、 y は $(C_xH_{2x}O)_y$ で示されるポリエーテル部分の分子量が 400～5000 の範囲となる数を表し、 Y は末端に反応性 $C=C$ 基を有する炭素数 2～8 の 1 価の炭化水素基を表し、ポリエーテル部分は少なくとも 1 のオキシプロピレン基を含有する)

で表される両末端アルケニル基含有ポリエーテルであり、後述する成分(a2)とヒドロシリル化反応することにより前記ポリエーテルーポリシロキサンプロック共重合体 (A') を与える。

[0039] ここで、基 Y はビニル基、アリル基、メタリル基、イソプレニル基、ヘキセニル基、オクテニル基などから選択可能であるが、特に好ましくは、アリル基及び／又はメタリル基である。 y は、好ましくは、 $(C_xH_{2x}O)_y$ で示されるポリエーテル部分の分子量が 1500～5000 の範囲となる数であり、当該ポリエーテル部分全体を構成するオキシエチレン (C_2H_4O) 単位の質量比は、平均して 30～80% の範囲内にあることが好ましい。

[0040] 成分(a1)は、一般的には、末端に水酸基を有するポリエーテルと強アルカリとのアルコールを、ハロゲン化アルケニルと求核置換反応させたのち、低沸点物や副生した塩などを取り除くことによって製造される。この反応では

、水酸基の封鎖率が完全でない場合が多く、基 Y の中に不純物としての水酸基が若干量含まれるのが通常である。封鎖率は、好ましくは 90 モル%以上であり、より好ましくは 95 モル%以上であり、特に好ましくは 98 モル%以上である。

[0041] 成分(a1)に含まれる水分量は 0.5 wt. %以下が望ましく、より好ましくは 0.2 wt. %以下、特に好ましくは 0.1 wt. %以下である。成分(a1)は吸湿し易いため、状況によっては、ヒドロシリル化反応の開始前に反応器内で脱水処理を行っても良い。

[0042] また、成分(a1)は酸化劣化を起こし易いため、成分(a1)の合成反応終了後に 100～1000 ppm 程度の酸化防止剤を添加し、原料中に溶解させておいてもよい。好適な酸化防止剤の一例は、ビタミン E である。

[0043] [成分 (N + S)]

成分 (N + S) は、本発明の製造方法の特徴的な構成の一つであり、特に後述する原料成分 (B') 及びその他の原料に由来する微量の酸分を中和する働きのある緩衝剤システムであり、これにより前記ポリエーテルーポリシロキサンブロック共重合体 (A') を製造する際の副反応を抑制し、所望の設計及び品質の共重合体 (A') 或いは (A') と (B') とを主成分とする組成物／整泡剤を安定的かつ効率的に得ることを可能にすることができる。一方、当該緩衝剤システムは、成分(a1)、後述する成分(a2)および成分 (B') の合計 100 重量部に対して成分 (B') の使用量が 40～80 重量部の範囲内とした上で、後述する成分 (N) の量が (B') の実使用量に対して、ナトリウムイオン換算で 3.8～43 wt. ppm の範囲内とする必要がある。上記の条件を満たさない場合や他の緩衝剤を用いても、本発明の目的が十分達成できない場合がある。

[0044] また、本発明にかかる製造方法においては、前記組成物中のナトリウム含有量が、組成物全体に対して 0.6～6.7 wt. ppm の範囲内にあることを特徴とする前記製造方法であることが特に好ましい。当該範囲内にある場合、製造上の利点に加え、後述する泡増強効果が実現できるためである。

- [0045] より具体的には、成分（N+S）は、（N）炭素数2～18の一価カルボン酸ナトリウムおよび（S1）水および（S2）炭素原子数1～4の一価飽和アルコールから選ばれる1種類以上の溶媒を含むナトリウム塩溶液である。
- [0046] 成分（N）は、緩衝剤成分である炭素数2～18の一価カルボン酸ナトリウム塩であり、炭素数2～8の一価カルボン酸ナトリウム塩から選ばれる1種類以上が好ましく、炭素数2～4の一価カルボン酸ナトリウム塩から選ばれる1種類以上が特に好ましい。このような例としては、酢酸ナトリウム、プロピオン酸ナトリウム、酪酸ナトリウム等が挙げられ、酢酸ナトリウムが最も好ましい。
- [0047] 成分（S）は、成分（N）の溶媒であって、（S1）水および（S2）炭素原子数1～4の一価飽和アルコールから選ばれる1種類以上の液体化合物である。成分（S）の使用により、対アニオンを含むナトリウム塩を系中に均一かつ容易に添加及び分散することができる。なお、成分（S）は、成分（N）の溶解性と他成分との相溶性、安全性に優れることが好ましく、前記成分（S1）および（S2）から選ばれる2種類以上の混合物であってもよい。
- [0048] （S1）は水であり、イオン交換水、純水、超純水、精製水、蒸留水、水道水など、不純物の少ない水を利用するのが好ましい。
- [0049] （S2）の具体例としては、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、イソブチルアルコールなどが挙げられる。塩の溶解力の観点からはメタノール又はエタノールが好ましく、安全性の観点からはエタノール又はイソプロピルアルコールが好ましい。
- [0050] 原料成分（N+S）であるナトリウム塩溶液中の（N）カルボン酸ナトリウム塩の濃度は、使用する塩の使用する溶媒への溶解度によって変わるが、実用上は0.5～20wt. %、好ましくは1～10wt. %の範囲内にあるのがよい。（S1）水は、炭素数2～18の一価カルボン酸ナトリウム塩の良溶媒である場合が多く、塩の種類によっては30wt. %あるいはそれ以

上の濃度で溶解できる場合もある。このような高濃度溶液をそのまま使用しても構わないが、溶液としての添加部数が小さな値になるため、計量誤差のインパクトが大きい点に留意する必要がある。また、原料系にロスなく定量的に投入できたかどうか：仕込みラインの途中に滞留等しないよう、注意や対策も必要である。また、原料成分（N+S）の調製には、最初に高濃度水溶液を作成しておいて、次いで（S2）炭素数1～4の飽和一価アルコールを適量加えて希釈する方法をとっても良い。

[0051] 成分（S）を含むナトリウム塩溶液は、成分(a1)を少なくとも含む原料系に混合される。これにより、成分（N）を固体粒子のまま原料系に混合する場合に比べて、均一かつ微細な分散状態が達成され、かつ、原料系（特に、後述する原料成分（B'））に由来する酸不純物を効果的に中和することができる。また、ヒドロシリル化反応終了後の製品系の外観（透明性）という点でも有利であり、その後に濾過精製工程を行う場合、その負担も軽くなるという利点がある。

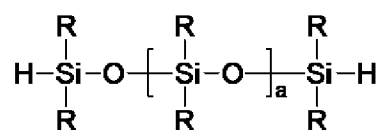
[0052] 本発明において、成分（S）は、成分（N）を系中に添加した後の工程において、副反応防止目的で、ヒドロシリル化反応の開始前に、ストリッピング等の加熱および／又は減圧を伴う公知の手段により、系中から除去される。成分（S）を除去後の混合物は、上記の原料成分（N）と成分(a1)を少なくとも含み、成分（N）が混合物中に均一かつ微細に分散された形態をとる。

[0053] [原料成分(a2)]

成分(a2)は、一般式（2）で表される両末端Si-H基含有オルガノポリシロキサン

一般式（2）：

[化2]



（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1～9の1価の

炭化水素基を表し、 a は1～200の数を表す）であり、前記の成分(a1)とのヒドロシリル化反応により前記ポリエーテルポリシロキサブロック共重合体(A')を与える。

[0054] ここで、特に好ましいRはメチル基である。また、製造される整泡剤の有用性およびハンドリング性を見地からは、上記一般式(5)において、 a が10～45の範囲の数であることが好ましい。

[0055] 成分(a2)は、通常は、両末端SiH基含有オルガノジシロキサンと低分子環状ジオルガノシロキサンとを所望のモル比で仕込み、酸触媒の存在下に重合を行わせ、平衡状態に達した後に触媒を中和し、中和塩等を除去することにより製造される。平衡反応の性質上、生成系には目的物である両末端SiH基含有オルガノポリシロキサンの他、10～15wt.%相当の低分子環状ジオルガノシロキサンが残存していることが一般的である。

[0056] ここで、本発明にかかるポリエーテルポリシロキサブロック共重合体組成物を、低VOC／エミッション型ポリウレタンフォーム用整泡剤として使用する場合、組成物中にケイ素原子数が20以下の低分子シロキサンを実質的に含まないことが好ましい。

[0057] 一方、本組成物の製造方法において、当該共重合体の合成後（すなわち、ヒドロシリル化反応後）にストリッピング工程を実質的に有しなければ大変生産効率が改善される。特に、前記共重合体を合成した後のストリッピング工程は、減圧に伴う激しい発泡現象を起こし易いため、避けることが好ましい。従って、成分(a2)から事前に低分子シロキサン、特に低分子環状シロキサンを除去しておくことが好ましい。成分(a2)から低分子シロキサンを除去するには数多くの方法がある。例えば、SiH基含有オルガノポリシロキサンの平衡混合物中にアルゴンガスや窒素ガス等の不活性ガスを少量ずつ吹き込みながら高温、高真空下で処理する方法、SiH基含有オルガノポリシロキサンの平衡混合物を薄膜化して、例えば、0.5mm以下の減圧下において50～130℃の加熱条件下でストリッピングする方法、SiH基含有オルガノポリシロキサンの平衡混合物に、低分子シロキサンを溶解し高分子シロキサンを

溶解しない有機溶剤、例えば、メタノール、エタノール、アセトン等の有機溶剤を加えて低分子シロキサンを抽出除去する方法がある。

[0058] 具体的には、成分(a2)は、ケイ素原子数が6以下の低分子環状シロキサンの含有量の合計が3000ppm（重量）以下であることが好ましく、300ppm（重量）以下が特に好ましい。このような低分子環状シロキサンとしては、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が代表的なものである。なお、成分(a2)中の低分子シロキサンの含有量は、例えば、成分(a2)に有機溶媒を加えて希釈し、その希釈液をガスクロマトグラフィ分析装置に導入して分析することにより測定できる。

[0059] [成分（B'）]

成分（B'）は、末端水素が炭素数1～8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1～3の範囲の数であり、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種類以上のグリコールエーテル化合物である。本発明にかかる製造方法において、成分（B'）は、成分（A'）の合成反応における溶媒として組成物中に導入され、当該組成物即ち整泡剤のハンドリング性やポリウレタンフォーム処方中で併用される他成分との相溶性などを改善する機能を有する。

[0060] 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、このような化合物の例としては、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、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、トリプロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、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から選ばれる１種または２種類以上のグリコールエーテルが挙げられる。特に好ましいものは、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から選ばれる１種または２種類以上のグリコールエーテルである。

[0061] 本発明にかかる製造方法において、単一の前記グリコールエーテルを使用する場合、その純度は少なくとも９０ｗｔ．％以上であることが望ましい。好ましくは、純度は９５ｗｔ．％以上であり、９８．５ｗｔ．％以上であることが特に好ましい。原料 iv) として複数種の前記グリコールエーテルを併用する場合にも、各々のグリコールエーテルの純度は前述の通り高純度であることが好ましい。

[0062] また、前記の通り、成分（Ｂ'）は製造業者により、或いは保管状況等の影響により微量の酸性物質を含有している場合がある。成分（Ｂ'）中の酸性物質の含有量は、０．０２ｗｔ．％以下であることが望ましく、０．０１ｗｔ．％以下であることが更に好ましく、０．００１ｗｔ．％以下であることが特に好ましい。

[0063] 成分（Ｂ'）に含まれる水分量は０．５ｗｔ．％以下が望ましく、より好ましくは０．２ｗｔ．％以下、特に好ましくは０．１ｗｔ．％以下である。成分（Ｂ'）は吸湿し易いため、状況によっては、ヒドロシリル化反応の開始前に反応器内で脱水処理を行っても良い。

[0064] 本発明にかかる製造法により得られる組成物において、成分（Ａ'）：成分（Ｂ'）の質量比は２０：８０～６０：４０となる範囲である。従って、原料となる成分(a1)、成分(a2)および成分（Ｂ'）の合計１００重量部に対して成分（Ｂ'）の使用量が４０～８０重量部の範囲内となる範囲で使用的ことが、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る。

[0065] [原料成分：ヒドロシリル化反応触媒]

本発明にかかる製造方法において、先に述べた成分(a1)および成分(a2)は、有効量のヒドロシリル化反応触媒の存在下、ヒドロシリル化反応により成分

(A') を形成する。ここで、ヒドロシリル化反応触媒は、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ず、公知のヒドロシリル化反応触媒の中から適宜選択して本発明に用いることができる。ヒドロシリル化反応触媒の具体的な例として、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、白金黒などの白金を含むヒドロシリル化反応触媒が挙げられる。

[0066] 本発明にかかる製造方法において、特に好適なヒドロシリル化反応触媒は、中性の白金錯体触媒であり、1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン白金錯体が特に好ましい。他方、塩化白金酸やアルコール変性塩化白金酸などの酸性のヒドロシリル化反応触媒を使用する場合、緩衝剤システムを構成する(N) 特定の一価カルボン酸ナトリウム塩またはその他の緩衝剤の使用または増量が必要になる場合がある。

[0067] ヒドロシリル化反応触媒の使用量は有効量であって特に制限されるものではないが、成分(a1)および成分(a2)の全体質量を100質量%とする場合、ヒドロシリル化反応触媒中の金属原子（特に白金族金属原子）が質量単位で0.1～200ppmとなる量であり、1～50ppmの範囲となる量が好ましい。これは、ヒドロシリル化反応触媒の含有量が前記下限未満であると、ヒドロシリル化反応による共重合反応の進行が不十分となる場合があり、前記上限を超えると、不経済であり、かつ、得られる組成物の着色等、透明性に悪影響を及ぼす場合があるためである。

[0068] [原料成分：酸化防止剤]

本発明にかかるポリエーテル-ポリシロキサンプロック共重合体組成物は、空気中の酸素により徐々に酸化され、変質する場合がある。これを防止するため、フェノール系、ヒドロキノン系、ベンゾキノン系、芳香族アミン系、又はビタミン類等の酸化防止剤を添加し、酸化安定性を向上させることができる。このような酸化防止剤としては、例えば、BHT（2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール）、ビタミンEなどを用いることができる。

[0069] 酸化防止剤は、成分（A'）、成分（B'）、および任意で成分（C）の和 100質量部に対して1～1000wt. ppmの範囲で含有させることが好ましく、より好ましくは50～500ppmとなる範囲である。

[0070] 本発明の製造方法において、酸化防止剤を製造原料系に添加するタイミングは任意であり、ヒドロシリル化反応前後を含む任意の時点で原料または合成後の組成物に添加することができるが、特に、上記の量的範囲となるように、前記の成分(a1)と共に添加することが好ましい。

[0071] [原料成分：その他の緩衝剤]

本発明の製造方法において、緩衝剤システムは前記の成分（N+S）であるカルボン酸ナトリウム塩溶液であるが、任意選択により、さらに、
（K）炭素、水素、酸素のみから成り、炭素原子数は1～8の範囲内にあり、ベンゼン環構造を含まない一価の対アニオンを有するカリウム塩、およびその他のアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩から選ばれる緩衝剤を添加してもよい。

[0072] 一例として、その他の緩衝剤となるカリウム塩として、炭酸カリウム、安息香酸カリウム、乳酸カリウム、ラウリン酸カリウム、オレイン酸カリウム、炭酸水素カリウム、酢酸カリウム、プロピオン酸カリウム、酪酸カリウム、イソ酪酸カリウム、2-エチルヘキサン酸カリウムなどが挙げられるが、これらに限定されない。

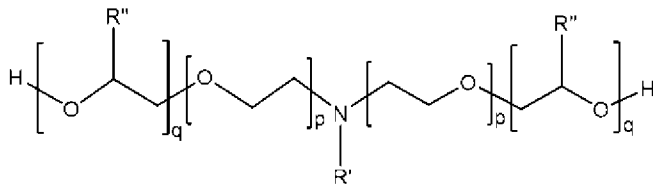
[0073] 緩衝剤の添加に当たっては、成分（N）と共に、あるいは成分（N）と別に、当該緩衝剤を前記の成分（S）である水および／または炭素原子数1～4の一価飽和アルコールに溶解乃至分散させた緩衝剤溶液の形態で本組成物中に配合することが好ましい。なお、発明の技術的効果を損なわない範囲であれば、緩衝剤を固体のまま用いてもよい。

[0074] [原料成分：その他の中和剤]

本発明の製造方法において、前記の成分（N+S）であるナトリウム塩溶液と共に、中和剤として、

（M）下記一般式：

[化3]



(式中、 R' は炭素数 1 ～ 18 の 1 価の炭化水素基を表し、 R'' はメチル基又はエチル基を表し、 p は 0 ～ 20 の数を表し、 q は 1 ～ 20 の数を表し、(ポリ) オキシエチレン部及びもう一方の (ポリ) オキシアルキレン部の結合様式はランダム型でもブロック型でもよい) で表される (ポリ) オキシアルキレン 3 級アミン化合物を適量添加してもよい。

[0075] このような (ポリ) オキシアルキレン 3 級アミン化合物は、具体的には、 $R'N[(CH_2CH_2O)_4\{CH_2CH(CH_3)O\}_4H]_2$ (R' = ココアルキル基) の平均分子式で表される 3 級アミン化合物等が挙げられる。

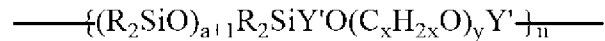
[0076] これらの緩衝剤 (その溶解乃至分散溶媒含む) または中和剤は、本発明にかかる製造方法における技術的効果を損なわない範囲で、製造原料系に添加することができる。前記の成分 (N + S) であるナトリウム塩溶液に加えて、上記の緩衝剤や中和剤を用いて、その存在下にヒドロシリル化反応を行うことで、製造原料系の酸性物質等の中和により、成分 (B') 等の品質に由来する影響をさらに低減できる場合があるほか、添加剤の種類によっては、最終的に得られる組成物の泡増強効果などが実現できる場合がある。

[0077] [成分 (A')]

本発明にかかる製造方法は、前記の成分 (a1) および成分 (a2) の改良されたヒドロシリル化反応プロセスであり、特定構造のポリエーテルーポリシロキサンブロック共重合体 (A') を含む組成物を与える。本製造方法により合成される成分 (A') は、界面活性剤等の主剤であり、特に、ポリウレタンフォーム用の整泡剤として利用できる。

[0078] 成分 (A') は本組成物の主たる成分の一つであり、
一般式 (3) :

[化4]



で表される構成単位を分子内に有するポリエーテルーポリシロキサンプロック共重合体である。

[0079] 上記の構造を満たす限り、成分（A'）の末端基は特に制限されるものではないが、後述するヒドロシリル化反応により合成される場合、その分子鎖末端の構造は、

Z¹：ポリエーテル部分に結合したアルケニル基、水酸基、アルコキシ基またはアセトキシ基；および

Z²：ケイ素原子に結合し、ヘテロ原子を有しない一価の炭化水素基、水酸基、アルコキシ基、C 1～C 8 ハイドロカーボンオキシアルキレンオキシ基又は水素

から選ばれる 1 種類以上の官能基であることが好ましい。

[0080] 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 1～9 の 1 価の炭化水素基を表し、炭素数 1～9 のアルキル基が例示される。工業的には、メチル基が特に好ましい。Y' は炭素－珪素結合によって隣る珪素原子に且つ酸素原子によってポリオキシアルキレンブロックに結合している炭素数 2～8 の 2 価の炭化水素基であり、炭素数 3～4 の 2 価の炭化水素基であることが好ましく、イソブチレン基であることが特に好ましい。

[0081] a は 1～200 の数であり、x は 2 ないし 4 の数であり、y は (C_xH_{2x}O)_y で示されるポリエーテル部分の分子量が 400～5000 の範囲となる数を表し、ポリエーテル部分は少なくとも 1 のオキシプロピレン基を含有し、n は少なくとも 2 の数である。

[0082] 整泡剤としての有用性および共重合体の安定性を見地から、成分（A'）であるポリエーテルーポリシロキサンプロック共重合体の片末端または両末端はポリエーテル部分を含む官能基で封鎖されていることが好ましく、その場合、末端基は前記の Z¹ で表され、ポリエーテル部分に結合したアルケニル基、水酸基、アルコキシ基またはアセトキシ基であることが好ましく、特に、

メタリル基であることが好ましい。なお、成分（A'）の原料に両末端S i H基含有オルガノポリシロキサンを用いた場合、末端S i Hの一部は、後述する成分（B'）の水酸基と反応する場合があります、その末端基の一部が（B'）に由来するグリコールエーテルの残基となってもよい

[0083] 一方、成分（A'）の末端基は、ヘテロ原子を有する反応性官能基を含まないことが好ましく、特に、エポキシ基である開環反応性の反応性官能基やアミン基などを含まないことが好ましい。

[0084] 成分（A'）は、その原料である両末端S i H基含有オルガノポリシロキサンと両末端アルケニル基含有ポリエーテルとのモル比（反応比）を調節することにより、共重合体の平均分子量の設計が可能である。また、ポリエーテル部のEO%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のコントロールがしやすい。従って、当該共重合体組成物は様々なタイプのポリウレタンフォーム処方、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発揮できるものである。

[0085] [特に好適な成分（A' '）および特異的な泡増強効果等の発現]

整泡剤としての有用性およびハンドリング性の見地から、上記一般式（3）においてaは10～45の範囲の数であり、yはポリエーテル（ポリオキシアルキレン）部分の分子量が1500～5000の範囲となる数であり、かつ当該ポリエーテル部分全体を構成するオキシエチレン（C₂H₄O）単位の質量比が、平均して30～80%の範囲内にある事が特に好ましい。本発明において、一般式（3）において、前記条件を満たす構造を有するポリエーテルーポリシロキサンプロック共重合体を、特に好ましい形態として、成分（A' '）と呼ぶ。

[0086] 上記の範囲では、ポリエーテルーポリシロキサンプロック共重合体の親水性のバランスがよく、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ネ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。

[0087] さらに、好適な構造を有する成分（A' '）であるポリエーテルーポリシロキサンプロック共重合体、前記の成分（B'）および成分（N）を含む組成物において、各成分が限られた量的関係を満たす場合、泡増強性等のさらなる利点を得ることができる場合がある。

[0088] 具体的には、成分（A' '）と成分（B'）とを質量比で、成分（A' '）：成分（B'）＝20～60：80～40（ここで、成分（A' '）と成分（B'）の総量を100とする）の範囲で含有し、更に、成分（N）である炭素数2～18の一価カルボン酸のナトリウム塩を成分（A' '）と成分（B'）の総量に対してナトリウム換算で0.6～6.7 wt. ppmの範囲で含有する組成物は、特異的に増強された界面活性能力・泡保持能力を有し、界面活性剤、ポリウレタンフォーム用整泡剤、又はポリウレタンフォーム用プレミックス液の成分として極めて有用である。

[0089] [本発明の製造方法：工程1～4]

本発明の製造方法は、以下の工程1～3を必須とし、さらに、任意の濾過工程（工程4）を有してもよい。特に、工業的生産性と得られる組成物の品質確保の見地から、本発明の製造方法において、これらの工程1～工程3を一つの反応容器内で行うことが、特に好ましい。

[0090] [工程1：原料成分の混合工程]

工程1は、少なくとも、前記の原料成分(a1)である両末端アルケニル基含有ポリエーテル、前記の成分(N+S)であるナトリウム塩溶液を含む原料成分を混合する工程である。成分(S)を用いることで、成分(N)のナトリウム塩は原料成分(a1)中に均一かつ微細に分散され、本発明にかかる原料系（特に、後述する原料成分（B'））に由来する酸不純物を効果的に中和することができる。また、ヒドロシリル化反応終了後の製品系の外観（透明性）という点でも有利であり、その後に濾過精製工程を行う場合、その負担も軽

くなるという利点がある。工程 1 における混合手段は、均一混合が実現できる限り、特に限定されず、ミキサー、攪拌翼等を用いる機械的混合・攪拌手段が簡便である。

[0091] ここで、工程 1 は、前記の成分(a1)、前記の成分 (N + S) 、および任意選択によりその他の原料成分から選ばれる 1 種類以上を混合する工程であってもよい。例えば、成分(a1)と前記の酸化防止剤を事前混合して、前記の成分 (N + S) と共に混合してもよく、成分(a1)、成分(a2)、成分 (B⁺) 、成分 (N+S) 、酸化防止剤等の添加剤を予め混合してもよく、本発明の製造方法においては特に制限されない。ただし、成分(a2)とヒドロシリル化反応触媒を工程 1 で共存させないことが好ましい。工程 1 および工程 2 において、予期しない形でのヒドロシリル化反応や副反応が起こりやすくなるためである。従って、工程 1 において、成分(a2)とヒドロシリル化反応触媒の原料系への投入は選択的であることが好ましく、特にヒドロシリル化反応触媒は工程 1 で原料系に加えないことが好ましい。なお、ヒドロシリル化反応触媒が成分(a1)との相溶性に優れ、且つ成分 (N + S) との接触により失活を起こさない場合には、当該触媒を成分(a1)中に溶解させて利用することも可能であるが、そうでない場合には、触媒の凝集によるスカム発生や反応効率の低下が起こるため、注意が必要である。

[0092] なお、工程 1 において混合した原料成分によって、その後の他の原料成分を変える必要がある点には注意すべきである。例えば、工程 1 で成分(a1)、成分 (N + S) および酸化防止剤のみを混合して、工程 2 で後述する溶媒 (S) の除去を行う場合、成分 (S) を除去後の混合物は成分(a1)、成分 (N) および酸化防止剤からなる混合物なので、当該混合物に、その他の原料成分(a2)、成分 (B⁺) およびヒドロシリル化反応触媒をさらに添加して、工程 3 のヒドロシリル化反応を行うことになる。他方、工程 1 がヒドロシリル化反応触媒以外の以外の全ての原料成分を含む混合の形態であれば、成分 (S) を除去後の混合物に未添加のヒドロシリル化反応触媒のみを添加すれば足り、工程 3 でのヒドロシリル化反応を行うことができる。

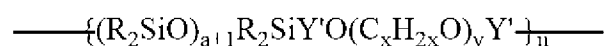
[0093] [工程 2 : 溶媒 (S) の除去工程]

工程 2 は、工程 1 の後工程であり、副反応防止目的で、溶媒である成分 (S) をストリッピング等の加熱および／又は減圧を伴う公知の手段により、系外に除去する工程である。工程 2 により成分 (S) を原料中から除去しないと、安価で純度の低い原料成分 (B') を用いた場合のヒドロシリル化反応プロセスにおける副反応防止という技術的課題が解決できない場合がある。なお、成分 (S) を除去後の混合物は、上記の原料成分 (N) と成分(a1)を少なくとも含み、成分 (N) が混合物中に均一かつ微細に分散された形態をとる。

[0094] [工程 3 : ヒドロシリル化反応プロセス]

工程 3 は、工程 2 で得た原料成分 (N) と成分(a1)を含む混合物、前記の成分(a2)、前記の成分 (B') を含む溶液およびヒドロシリル化反応触媒の存在下、ヒドロシリル化反応させる工程 (ただし、成分(a1)、成分(a2)および成分 (B') の合計量を 100 重量部としたとき、成分 (B') の使用量が 40～80 重量部の範囲であり、かつ、成分 (B') の使用量に対して成分 (N) 中のナトリウムカチオン (Na⁺) の含有量が 3.8～43 wt. ppm の範囲となる量である) を有することにより特徴づけられる。ここで、成分 (N) の使用量は、成分(a1)、成分(a2)および成分 (B') の合計量に対してナトリウムカチオン (Na⁺) の含有量が 0.6～6.7 wt. ppm の範囲内となる量が特に好ましい。当該ヒドロシリル化反応プロセスにより、(A') 上記の一般式 (3) :

[化5]



で表される構成単位を分子内に有するポリエーテルーポリシロキサンプロック共重合体が合成される。本発明において、特に好適には、一般式 (3) において、前記条件を満たす構造を有するポリエーテルーポリシロキサンプロック共重合体 (A'') を得ることが特に好ましい。

[0095] 本発明にかかるヒドロシリル化反応プロセスにおいて、成分(a1)中の末端ア

ルケニル基(R-Vi)の物質量が、成分(a2)のケイ素原子結合水素原子(Si-H)に対し、等量あるいは小過剰となる量であることが好ましく、より具体的には $[R-Vi] / [Si-H]$ で表される物質量子比（モル比）が1.0～1.5であることが好ましく、1.1～1.2となる範囲にあることが特に好ましい。

[0096] 特許文献6（国際公開第2016/166979号公報）に記載の通り、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、発泡樹脂の種類の適合性には相関があり、低分子量体が適するフォームから高分子量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。

[0097] 加えて、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、本発明にかかるポリエーテルーポリシロキサンブロック共重合体組成物およびその製造方法にもこれらの手法が適用可能である。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から、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。

[0098] 整泡剤に対する要求は、本発明に係る(AB)_n型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、例えば前記一般式(2)で表される両末端SiH基含有オルガノポリシロキサン(a2)の鎖長や前記一般式(1)で表される両末端アルケニル基含有ポリエーテル(a1)の種類、これらの反応比率や質量比等を適宜調節し、或い

はポリエーテル部のEO／PO％や分子量によっても、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できるので、所望により、好適な整泡剤を自由に設計することができる。

[0099] 本発明にかかるヒドロシリル化反応条件は、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）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50～100℃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反応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、特許文献4（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。

[0100] 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両末端SiH基含有オルガノ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。以下はその概要である。

＜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＞

[0101] 本組成物の製造方法において、ヒドロシリル化反応によりポリエーテルポリシロキサンプロック共重合体（A'）を合成する工程の後、ストリッピング工程を有しないことが好ましい。成分（A'）の合成後の製造工程における、プロセス中の泡立ち現象を回避するためである。なお、前記成分（A'）および成分（B'）を主成分とする組成物は、25℃での粘度が100～60,000mm²/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望ましい。

[0102] [工程 4 : 濾過工程]

本組成物の製造方法において、ヒドロシリル化反応の後に、任意で、得られた組成物の濾過工程をさらに有することが好ましい。ここで、濾過に用いるフィルター、濾材等の手段は、製造スケール、異物の種類または程度に応じて適宜選択可能であるが、廃棄物低減、作業者の安全確保、作業効率、本組成物の整泡剤用途における品質や性能確保の見地から、ゼータ電位式吸着濾過フィルター、バッグフィルター、カートリッジフィルター等の使用が好適である。なお、工程 4 は、後述する成分 (C) の添加の前後のいずれのタイミングで行ってよく、所望の光透過率等に応じて 2 回以上行ってもよい。

[0103] 上記の濾過工程は特に制限されるものではないが、ヒドロシリル化反応後の組成物を、光透過率 (580 nm) が 90% 以上、より好ましくは 95% 以上となるように濾過することができる。

[0104] [成分 (C) の添加]

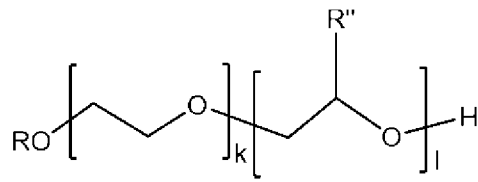
本組成物の製造方法において、前記成分 (A') および成分 (B') を主成分とする組成物に、さらに、以下の成分 (C) を、成分 (A') の含有量が 1 質量% 以上となるよう添加し、混合均質化してもよい。

[0105] 成分 (C) は、合成後の成分 (A')、成分 (B') および成分 (N1) 等と相溶し、かつ、下記の (C1) ~ (C3) 成分から選ばれるポリエーテル化合物であり、組成物全体を混合均質化することで、本組成物の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、本発明にかかる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) を改善できる利点がある。また、本組成物を含む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、成分 (C) を使用してもよく、かつ好ましい。なお、成分 (C) を系中に添加するタイミングは任意で選択可能である。

[0106] (C1) 下記一般式 (4) に示すポリエーテルモノオール。

一般式 (4) :

[化6]



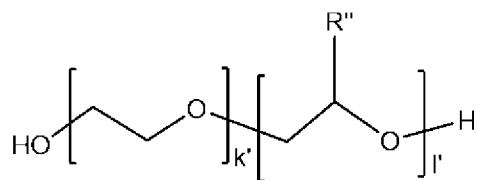
(式中、Rは脂肪族不飽和結合を有しない炭素数1～9の1価の炭化水素基を表し、R''はメチル基又はエチル基を表し、kは $0 \leq k \leq 20$ 、lは $4 \leq l \leq 50$ の条件を満たし、且つポリエーテル部分のオキシエチレン部のwt.%は60以下である)、

[0107] 成分(C1)の好ましい具体例としては、 $k=0$ 、 $\text{R}=\text{n-C}_4\text{H}_9$ 、 $\text{R}''=\text{CH}_3$ であるポリプロピレングリコールn-ブチルエーテルが挙げられ、これはハンドリングが容易で安価に入手し易い利点がある。特に、 $4 \leq l \leq 33$ の範囲のものは前記組成物との相溶性に優れ、好ましい。更に、低VOCを追求したり(C1)由来の水酸基濃度を減らしたい場合には、 $10 \leq l \leq 33$ の範囲のものが好ましい。

[0108] (C2) 下記一般式(5)に示すポリエーテルジオール。

一般式(5)：

[化7]



(式中、R''は前記と同じ意味を表し、k'は $0 \leq k' \leq 10$ 、l'は $4 \leq l' \leq 70$ の条件を満たし、且つポリエーテル部分のオキシエチレン部のwt.%は30以下である)

[0109] 成分(C2)の好ましい具体例としては、 $k'=0$ 、 $\text{R}''=\text{CH}_3$ であるポリプロピレングリコールが挙げられ、これはハンドリングが容易で安価に入手し易い利点がある。特に、 $4 \leq l' \leq 34$ の範囲のものは前記組成物との相溶性に優れ、好ましい。

- [0110] (C3) ポリエーテル部分のオキシエチレン部のwt. %が20以下であり、平均分子量が500～4500の範囲内にあり、グリセリンおよび／またはトリメチロールプロパンへの炭素数2～4のアルキレンオキシドの付加重合により得られるポリエーテルトリオール。
- [0111] 成分(C3)の好ましい具体例としては、グリセリンへのプロピレンオキシド付加重合により得られるポリエーテルトリオールが挙げられ、平均分子量が概ね1500～3500程度までのものが、ハンドリングが容易で前記組成物との相溶性に特に優れるため好ましい。
- [0112] 成分(C)は、前記組成物に対して、成分(A')の含有量が1質量%以上となる範囲で含有させてよい。
- [0113] 成分(C)を添加するタイミングは、好適には、ヒドロシリル化反応の後であり、このとき、成分(C)を含む組成物全体の25℃における粘度が100～35,000mm²/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')の含有量を調整し、これらを混合均質化することができる。なお、既に説明した通り、成分(C)を添加する技術的意図は粘度等の調整に限られるものではない。
- [0114] 前記の成分(A')と成分(B')の質量比が20/80～60/40の範囲内にあり、さらに成分(B')の実使用量に対して、前記カルボン酸ナトリウム塩の量がナトリウム換算で3.8～43wt. ppmの範囲内にある前記組成物に、更に前記成分(C)を含有する組成物は整泡剤または界面活性剤、特に、ポリウレタンフォーム用整泡剤またはポリウレタンフォーム用プレミクス液として有用である。
- [0115] 特に、合成後の成分(A')がさらに、成分(A'')となる構造上の特徴を満たしており、当該成分(A'')と成分(B')の質量比が20/80～60/40の範囲内にあり、炭素数2～18の一価カルボン酸のナトリウム塩を、成分(A'')と成分(B')の総量に対してナトリウム換算で0.6～6.7wt. ppmの範囲で含有し、さらに、成分(A'')の含有

量が1～20質量%となる範囲で成分（C）を添加した組成物は、上記の用途において特に有用であり、製造面の優位性だけでなく、組成物として泡増強効果等の特異な技術的效果が期待できる。

[0116] [その他の任意成分]

本発明の製造方法により得られる組成物は、主として界面活性剤等として使用することが好ましく、その技術的特徴を損なわない範囲で、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、ストレートシリコン類、有機系の界面活性剤等を含んでもよい。その場合、これらの含有量は、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い。なお、このような組成物も、界面活性剤等の用途、特に、ポリウレタンフォーム用整泡剤として好適に利用することができる。

[0117] 本組成物には、本発明の技術的效果を損なわない範囲において、後述するポリウレタン発泡体形成性組成物に使用可能な成分の少なくとも一部を、その他の任意成分として事前に添加してよい。

[0118] 本組成物の製造方法において、すでに説明したその他の任意成分、前記の成分（B'），成分（C）を添加し、混合均質化してもよい。また、本組成物の製造方法において、本発明の技術的效果を損なわない範囲において、後述するポリウレタン発泡体形成性組成物に使用可能な成分の少なくとも一部を、その他の任意成分として本組成物に添加し、混合均質化してもよい。これにより、整泡剤成分と所望の成分を含む、均質なポリウレタンフォーム用プレミクス液が調整できる利点がある。

[0119] 本組成物には有機溶媒を使用してもよいが、本発明にかかる製造方法において、BTX（ベンゼン、トルエン、キシレン）溶媒等の、芳香族炭化水素系溶媒の使用および混入を避けることができるため、厳しいVOC／エミッション管理やBTX等不含を必要とする現在のポリウレタン産業界のニーズに応えることが可能である。

[0120] [本製造法がもたらす利益]

本組成物の製造方法は、安価で品質にばらつきのある原料も利用できる効率

的な製造プロセスであり、所望の高分子量或いは整泡性の強い共重合体を設計しても、製造工程中で発生する泡制御の問題を起こさないか、容易に解消してしまいうことができるので、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、および品質上の課題を総合的に解決することができる。このため、本製造方法により得られたポリエーテルーポリシロキサンプロック共重合体組成物を用いることで、当該組成物を含む整泡剤を市場に十分に安定的に普及させ、高性能な原料として活用することが可能になると期待される。

[0121] 以上の通り、本発明のポリエーテルーポリシロキサンプロック共重合体組成物（上記の製造方法により得られたものを含む）は、ポリウレタンフォームの製造に用いる整泡剤として特に有用であり、界面活性剤、ポリウレタンフォーム用整泡剤としてそのまま利用できる。或いは、ウレタンフォーム用プレミクス液に配合し、システムとして利用してよい。

[0122] [本組成物の使用]

本発明にかかるポリエーテルーポリシロキサンプロック共重合体組成物は、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ーポリシロキサンプロック共重合体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、繊維の潤滑性付与或いは柔軟剤、表面処理或いはコーティング剤、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。特に、本発明のポリエーテルーポリシロキサンプロック共重合体組成物は、工業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、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。さらに、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、ポリウレタンフォーム用の整泡剤として有用である。

[0123] 本組成物の特に好適な用途は、界面活性剤、ポリウレタンフォーム用整泡剤、又はポリウレタンフォーム用プレミクス液であり、以下、整泡剤としての利用についてより詳細に説明する。なお、本明細書において、ポリウレタン

フォームを「ポリウレタン発泡体」または「フォーム」と表現する場合がある。

[0124] [整泡剤としての使用]

前記の通り、本発明にかかるポリエーテルポリシロキサンブロック共重合体組成物は、比較的簡便に製造でき、かつ原料に由来する品質影響を受けにくく、コストインユースに優れるので、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。

[0125] 特に、ポリウレタンフォーム用整泡剤あるいはポリウレタンフォーム用プレミクス液として用いる場合、本組成物は、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や設計が容易であり、プレミ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ション組成物中での各種成分との相溶性にも優れ、しかもマイクロセルラー用途や低反撥フォーム用途での整泡性にも優れるという利点を有する。

[0126] [好適な成分 (A') , 成分 (B') および成分 (N) を含み、泡増強効果を有する組成物]

一般式 (3) において、前記の構造上の特徴を満たす成分 (A') 、前記の成分 (B') 、および、(N) 炭素原子数が 2 ~ 18 の範囲にある一価カルボン酸ナトリウム塩

を含み、成分 (A') : 成分 (B') の質量比が 20 : 80 ~ 60 : 40 となる範囲であり、かつ、成分 (A') と成分 (B') の和に対して、成分 (N) 中のナトリウムカチオン (Na^+) を 0.6 ~ 6.7 wt. ppm の範囲で含有する組成物は、成分 (A') 、成分 (B') またはこれらを特定の質量比で併用した場合に比して、組成物およびそれを含む整泡剤の泡増強性が著しく改善される。一方、成分 (N) の使用量には臨界的意義があり、前記の範囲外では、泡増強性等の技術的效果が十分に達成できない場合がある。具体的には、泡増強性の実現には、ナトリウム塩である成分 (N) は、好適な構造上の特徴を持つ成分 (A') 及び (B') と併用する必要がある。

り、かつ、その使用量が前記下限を下回ると泡増強性が不十分となる場合があり、前記上限を超えると、配合系の相溶性バランスの限界を超えて成分が系中に析出しやすくなり、十分な泡増強が発現しない場合がある。

[0127] 本発明にかかる泡増強効果を有する組成物を得る方法は、成分（N）の使用量を上記の範囲に限定し、かつ、成分（A' '）を与えるような原料成分(a1)、成分(a2)を使用する限り、上記同様の製造方法であってよく、かつ、好ましいが、当該製造方法に限定されるものではない。例えば、成分（N）を添加する場合、前記の工程1において、成分（S）に代えて、溶媒（S3）炭素原子数3～9の範囲内にある飽和ジオール化合物から選ばれる1種類以上の液体化合物（例えば、プロピレングリコール等）に分散させて製造原料系中に添加してよく、その場合、工程2における成分（S）の除去工程を省いて、溶媒（S3）を残したまま残りの原料成分を加えてヒドロシリル化反応を行ってよく、かつ、好ましい。すなわち、上記の泡増強効果を有する組成物を得る方法は、上記の工程1～3を必須としない方法であってよく、上記の成分上の構成を満たす限り、本発明にかかる泡増強効果を有する組成物は製造方法により特定される必要はない。

[0128] [本組成物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フォーム]

本発明にかかるポリウレタン発泡体形成組成物およびポリウレタンフォームは、本発明のポリエーテルポリシロキサブロック共重合体組成物（上記の製造方法により得られたものを含む）を含む、または、少なくとも一部の原料として用いるものであればフォームの種類、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。

[0129] 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。これらの詳細については、例えば、特許文献6（国際公開第2016／166979号公報）を参照することができる。本発明にかかる組成物および整泡剤は汎用性であり、これらの様々な

ポリウレタンフォーム処方に配合した場合でも、整泡剤として優れた効果または工業的生産上の利益を実現できるものである。

[0130] また、前記の通り、本発明にかかる組成物および整泡剤は、B T X溶媒を不含とすることが容易であり、安価かつ大量に製造が可能であるので、L o w V O C／エミッション型のポリウレタンフォームを得るのに適する。また、フォーム製造業者やフォームの処方（システム）設計業者がB T X不含のフォーム或いはプレミクスシステム等を製造することを容易にする。なお、V O C／エミッション或いは臭気の少ないポリウレタンフォームを製造するためには、後述するポリオールに不揮発性の酸化防止剤を添加しておくことが好ましい。

[0131] 本発明の製造方法により得られたポリエーテルーポリシロキサンプロック共重合体組成物は、以下の成分を含むポリウレタン発泡体形成性組成物中の一原料：（d）整泡剤として使用することが好適である。

- （a）ポリオール、
- （b）ポリイソシアネート、
- （c）触媒、
- （d）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、

[0132] 上記の（d）整泡剤以外の、ポリウレタン発泡体形成性組成物の原料成分およびその使用量については、当該分野における公知の原料を選択して用いることができ、例えば、特許文献6（国際公開第2016／166979号公報）に記載の各成分を参照することができる。

[0133] なお、殆どのポリウレタンフォームに好適な整泡剤として、本発明にかかる組成物を用いることができる。その配合量は、（a）ポリオール100質量部に対して、前記組成物中の（A'）ポリエーテルーポリシロキサンプロック共

重合体が0.1～10質量部となる範囲であり、0.5～5質量部となる範囲が好ましく、1.0～3.0質量部がより好ましい。

[0134] 本発明にかかる「ポリエーテルーポリシロキサンプロック共重合体（A'）を含む組成物」を利用して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、軟質フォーム、低反発フォーム、HRフォーム、又はマイクロセルラーフォームであることができる。これらの詳細およびその製造プロセスについては、例えば、特許文献6（国際公開第2016/166979号公報）を参照することができ、特許文献6に記載の整泡剤の少なくとも一部または全部を本発明にかかる組成物を整泡剤に置き換えて、これらのポリウレタン発泡体を得ることができる。また、特許文献3（特開平08-156143号公報）や国際公開第2021/131378号公報の実施例・比較例等に記載された整泡剤或いはポリエーテルーポリシロキサンプロック共重合体組成物の製造方法に、本発明で得られた手法〔例えば、本発明の（N）成分を反応前に適量添加してから反応させる〕を追加して活用すること、これにより各種ポリウレタン発泡体において泡性能の増強を図ることやセルサイズの調節を行うことは任意に可能である。

[0135] 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、本発明の製造方法により得られる「ポリエーテルーポリシロキサンプロック共重合体（A'）を含む組成物」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、フォームの低VOC／エミッション化に貢献できるものである。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。

・ 米国特許第7825205号明細書（特許第5422115号公報）

・ 特開2014-210832号公報

- ・特開平０７－０９０１０２号公報
- ・特許文献３（特開平０８－１５６１４３号公報）、特公昭５７－０１４７
９７号公報
- ・特許文献６（国際公開第２０１６／１６６９７９号公報）
- ・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
- ・特表２０１０－５００４４７号公報、特表２０１０－５０４３９１号公報
、特表２０１０－５３８１２６号公報、特表２０１１－５２８７２６号公報
、特表２０１３－５２９７０２号公報等に記載された粘弾性ポリウレタンフ
ォームの製造

[0136] 更に、本発明の製造方法により得られるポリエーテルーポリシロキサンブロッ
ック共重合体組成物を、ポリウレタンフォーム以外の、（ＡＢ） n 型ポリエ
ーテル変性シリコーンにとって既知の工業用途、例えば繊維処理剤、衣類用
柔軟剤、塗料添加剤等に利用することは任意である。

[0137] [本発明の技術要素をその他のヒドロシリル化反応プロセスに転用すること
の開示および教示]

本発明にかかるナトリウム塩溶液、および後述する比較例等で使用するカル
ボン酸塩等は、その機能を鑑みて、類似したヒドロシリル化反応プロセスに
においても同様のプロセス上の有利な効果が期待される。従って、本発明にか
かるヒドロシリル化反応プロセスを参考にして、オルガノポリシロキサン主

鎖にポリエーテル側鎖及び／又は末端鎖がグラフト結合した構造体を主成分とする、汎用的な非加水分解型ポリエーテル変性シリコーンを、本発明に係るナトリウム塩溶液、或いは比較例にて検討したその他の緩衝剤等をこれらのヒドロシリル化反応プロセスに適用して、その生産効率および生産コスト等を改善することができる。また、これらの非加水分解型ポリエーテル変性シリコーンを製造する際に、ヒドロシリル化反応の開始前に適量の緩衝剤を本発明にかかるナトリウム塩溶液と同様にして原料系に混合し、次いで緩衝剤の溶媒をストリッピング等により除去した後、ヒドロシリル化反応を開始させる手法により製造することができ、当明細書の本記載は、そのような教示および示唆を与えることを目的とする。

実施例

[0138] 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_3SiO 基（又は、 Me_3Si 基）を「M」、 Me_2SiO 基を「D」、 MeHSiO 基を「M^H」と表記し、MおよびD中のメチル基をいずれかの置換基によって変性した単位をM^RおよびD^Rと表記する。また、IPAはイソプロパノール、MeOHはメタノール、BDPGはジプロピレングリコールモノブチルエーテル、EOはエチレンオキシド又はオキシエチレン基、POはプロピレンオキシド又はオキシプロピレン基を表す。

<参考データ1>

本発明の組成物および製造方法は、使用する原料の品質の影響を緩和し、実用上十分な性能を実現することを特徴の一つとする。BDPGの供給業者による品質の違いは表1の通りであり、H社、L社のBDPGは純度、水分量、酸価などが異なる。

[表1] : BDPGの供給業者による品質の違い

[表1]

検査項目	H社（高価格）	L社（低価格）
純度 [wt. %]	99.8	99.1
水分 [wt. %]	0.02	0.01
色相 (APHA)	10	3
酸価 [wt. %]	0.0010	< 0.01
比重 (25/25℃)	0.914	0.90—0.92
蒸留範囲 (760mmHg) 又は沸点 [℃]	231	222—232

[0139] 以下の実験例において、直鎖状オルガノポリシロキサン—ポリエーテルブロックコポリマーの原料成分として、

(a1-1)平均組成式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{35}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{27}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ で表されるビスメタリルポリエーテル（不飽和度 0.67 meq/g 、水酸基価 0.8 mg-KOH/g ）

(a1-2)平均組成式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{35}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{27}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ で表されるビスメタリルポリエーテル（不飽和度 0.64 meq/g 、水酸基価 2.1 mg-KOH/g ）

(a1-3)平均組成式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{35}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{27}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ で表されるビスメタリルポリエーテル（不飽和度 0.60 meq/g 、水酸基価 3.8 mg-KOH/g ）

(a1-4)平均組成式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{35}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{27}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ で表されるビスメタリルポリエーテル（不飽和度 0.63 meq/g 、水酸基価 0.7 mg-KOH/g ）

(a1-5)平均組成式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{35}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{27}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ で表されるビスメタリルポリエーテル（不飽和度 0.64 meq/g 、水酸基価 1.2 mg-KOH/g ）

*備考：(a1-1)～(a1-5)はビスメタリルポリエーテルのロット違い原料に対応する。

(a2-1)平均組成式 $\text{M}^{\text{H}}\text{D}_{20}\text{M}^{\text{H}}$ で表されるメチルヒドロジェンポリシロキサン

ヒドロシリル化反応触媒：1、3-ジビニル-1，1，3，3-テトラメチ

ルジシロキサン白金錯体の配位子溶液（Pt濃度0.43wt%）を用いた。

また、（B'）成分として上記のH社製またはL社製のBDPGを使用する場合、「（B'）BDPG（H社）」または「（B'）BDPG（L社）」と表記する。

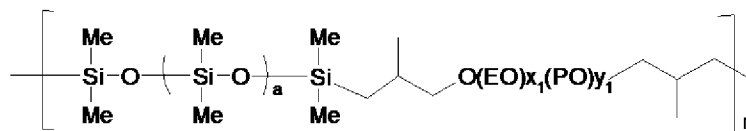
[0140] [各実験例における光透過率（T%）]

以下の実験例において、得られた各組成物の透明度（T%）は、波長580nmの光透過率を分光光度計により測定した。結果をT%として表中に示す。

[0141] [実施例1]

500mL反応器に、(a1-3)ビスメタリルポリエーテル104.19g（天然ビタミンEを500ppm含有）、（N+S）5wt.%酢酸ナトリウム（N）のMeOH（S）溶液0.15gを仕込み、窒素ガス流通下で攪拌しながら60℃まで加温した。全体が均一に混合された後、同一の反応容器内において温度60～80℃、2mmHgの条件下で30分間のストリッピング操作によりMeOHを系外に取り除いた。復圧し、攪拌下に(a2-1)メチルハイドロジェンポリシロキサン45.81g、（B'）BDPG（L社）150gを追加し、更にヒドロシリル化反応触媒を0.08mL添加し、60～80℃で5時間反応を行なった結果、反応がほぼ完結した。これにより、平均組成式

[化8]



（ここで、 $a=20$ ， $x_1=35$ ， $y_1=27$ ， $n \div 6$ ）

で表される構成単位を少なくとも含有する直鎖状オルガノポリシロキサンポリエーテルブロックコポリマーとBDPGとを50：50の比率で含む、ほぼ透明液状のポリエーテルポリシロキサンプロック共重合体組成物「1

619 mm²/s, (25℃)」を得た。

[0142] 原料のC=C基とSi-H基のモル比をC=C/SiH=1.10としたため、共重合体の両末端は主としてポリエーテルで封鎖された形(=末端官能基はポリエーテルに結合したメタリル基又は水酸基)と考えられる。また、反応中に一部のSi-H基は系内の水分やアルコール類と脱水素縮合を起こし得るので、共重合体末端の一部はSiOH或いはSiO-R¹(R¹はBDPG等の残基)の構造を含むと考えられる。なお、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。これは、比較例1-1~1-3においても同様である。

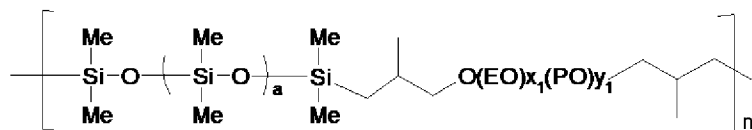
[0143] [比較例1-1]

MeOHのストリッピングによる除去を行わず、ヒドロシリル化反応触媒を0.08 mL添加し、60~90℃で6時間反応を行ったほかは実施例1と同様に、半透明~ほぼ透明液状のポリエーテル-ポリシロキサンプロック共重合体組成物「1581 mm²/s, (25℃)」を得た。

[0144] [比較例1-2]

500 mL反応器に、(a2-1)メチルヒドロジェンポリシロキサン45.81 g、(a1-3)ビスメタリルポリエーテル104.19 g(天然ビタミンEを500 ppm含有)、(B')BDPG(L社)150 gを仕込み、窒素ガス流通下で攪拌しながら60℃まで加温した。ヒドロシリル化反応触媒を0.04 mL添加し、60~80℃で3時間反応を行なった。次いで反応液を少量採取し、アルカリ分解ガス発生法により確認したところ反応はほぼ完結していた。これにより、平均組成式

[化9]



(ここで、a=20, x1=35, y1=27, n<6)

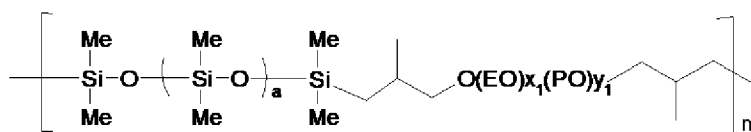
で表される構成単位を少なくとも含有する直鎖状オルガノポリシロキサン-

ポリエーテルブロックコポリマーとBDPGとを50:50の比率で含む、不透明液状のポリエーテルポリシロキサンプロック共重合体組成物「931 mm²/s, (25℃)」を得た。

[0145] [比較例1-3]

原料成分として、さらに、酢酸ナトリウム固体0.009gを仕込み、窒素ガス流通下で攪拌しながら56℃まで加温した後、ヒドロシリル化反応触媒を0.08mL添加し、60~80℃で6時間反応を行なった他は比較例1-2と同様にして、平均組成式

[化10]



(ここで、 $a = 20$, $x_1 = 35$, $y_1 = 27$, $n \div 6$)

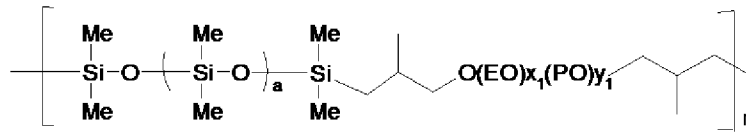
で表される構成単位を少なくとも含有する直鎖状オルガノポリシロキサン-ポリエーテルブロックコポリマーとBDPGとを50:50の比率で含む、半透明液状のポリエーテルポリシロキサンプロック共重合体組成物「1528 mm²/s, (25℃)」を得た。

[0146] [実施例2: 実施例1のビスメタリルポリエーテルのロット違い時の再現性確認試験]

500mL反応器に、(a1-1)ビスメタリルポリエーテル86.19g(天然ビタミンEを500ppm含有)、(N+S)5wt.%酢酸ナトリウム(N)のMeOH(S)溶液0.12gを仕込み、窒素ガス流通下で攪拌しながら60℃まで加温した。全体が均一に混合された後、同一の反応容器内において温度60~80℃, 3mmHgの条件下で40分間のストリッピング操作によりMeOHを系外に取り除いた。復圧し、攪拌下に(a2-1)メチルヒドロジェンポリシロキサン38.81g、(B')BDPG(L社)125gを追加し、更にヒドロシリル化反応触媒を0.06mL添加し、60~90℃で6時間反応を行なった結果、反応がほぼ完結した。これにより、平均

組成式

[化11]



(ここで、 $a = 20$ ， $x_1 = 35$ ， $y_1 = 27$ ， $n \div 6$)

で表される構成単位を少なくとも含有する直鎖状オルガノポリシロキサンーポリエーテルブロックコポリマーとBDPGとを50：50の比率で含む、ほぼ透明液状のポリエーテルーポリシロキサンプロック共重合体組成物「1714 mm²/s，(25℃)」を得た。

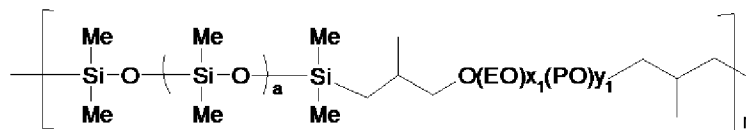
[0147] 原料のC=C基とSi-H基のモル比をC=C/SiH=1.20としたため、共重合体の両末端は主としてポリエーテルで封鎖された形(=末端官能基はポリエーテルに結合したメタリル基又は水酸基)と考えられる。また、反応中に一部のSi-H基は系内の水分やアルコール類と脱水素縮合を起こし得るので、共重合体末端の一部はSiOH或いはSiO-R¹(R¹はBDPG等の残基)の構造を含むと考えられる。なお、ここでポリエーテル部分は、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドのランダム付加体である。これは比較例3、比較例4-1においても同様である。

[0148] [実施例3：実施例2の再現性確認試験]

500 mL 反応器に、(a1-4)ビスメタリルポリエーテル86.70 g(天然ビタミンEを500 ppm含有)、(N+S)5 wt.%酢酸ナトリウム(N)のMeOH(S)溶液0.12~0.13 gを仕込み、窒素ガス流通下で攪拌しながら攪拌しながら60℃まで加温した。全体が均一に混合された後、同一の反応容器内において、60~80℃、7~8 mmHgの条件下で30分間のストリッピング操作によりMeOHを系外に取り除いた。復圧し、攪拌下に(a2-1)メチルヒドロジェンポリシロキサン 38.31 g、(B) BDPG(L社)125 gを追加し、更にヒドロシリル化反応触媒を0.06 mL添加し、70~80℃で3時間反応を行なった結果、反応の完結

を確認できた。これにより、平均組成式

[化12]



(ここで、 $a = 20$ ， $x_1 = 35$ ， $y_1 = 27$ ， $n \div 6$)

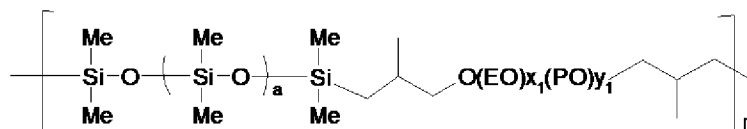
で表される構成単位を少なくとも含有する直鎖状オルガノポリシロキサンーポリエーテルブロックコポリマーとBDPGとを50：50の比率で含む、ほぼ透明液状のポリエーテルーポリシロキサンプロック共重合体組成物「1634 mm²/s，(25℃)」を得た。

[0149] 原料のC=C基とSi-H基のモル比をC=C/SiH=1.15としたため、共重合体の両末端は主としてポリエーテルで封鎖された形(=末端官能基はポリエーテルに結合したメタリル基又は水酸基)と考えられる。また、反応中に一部のSi-H基は系内の水分やアルコール類と脱水素縮合を起こし得るので、共重合体末端の一部はSiOH或いはSiO-R¹(R¹はBDPG等の残基)の構造を含むと考えられる。なお、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。

[0150] [比較例2]

1 L 反応器に(a2-1)メチルヒドロジェンポリシロキサン75.25 g、(a1-2)ビスメタリルポリエーテル174.75 g、(B')BDPG(H社)250 g、天然ビタミンEを0.25 g仕込み、窒素流通下で攪拌しながら80～90℃まで加温した。ヒドロシリル化反応触媒を0.56 g添加し、2.5時間反応を行なった。次いで反応液を少量採取し、アルカリ分解ガス発生法(残存したSi-H基をKOHのエタノール/水溶液によって分解し、発生した水素ガスの体積から反応率を計算する)により確認したところ反応は完結していた。これにより、平均組成式

[化13]



(ここで、 $a = 20$ ， $x_1 = 35$ ， $y_1 = 27$ ， $n \div 6$)

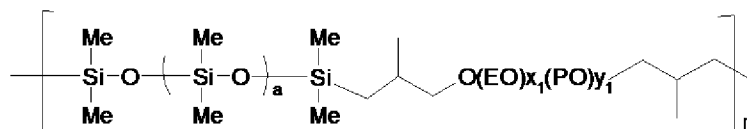
で表される構成単位を少なくとも含有する直鎖状オルガノポリシロキサンーポリエーテルブロックコポリマーとBDPGとを50：50の比率で含む、ほぼ透明液状のポリエーテルーポリシロキサンプロック共重合体組成物「1680mm2/s，(25℃)」を得た。

[0151] なお、平均組成式を簡易に表記したが、原料のC=C基とSi-H基のモル比はC=C/SiH=1.18としたため、共重合体の両末端はポリエーテルで封鎖された形(=末端官能基はポリエーテルに結合したメタリル基又は水酸基)となっている。また、反応中に一部のSi-H基は系内の水分やアルコール類と脱水素縮合を起こし得るので、共重合体末端の一部はSiOH或いはSiO-R'(R'はBDPG或いはIPA等の残基)の構造を含むと考えられる。なお、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。

[0152] [比較例3：比較例1-1の再現性確認試験]

500mL反応器に、(a2-1)メチルヒドロジェンポリシロキサン38.81g、(a1-1)ビスメタリルポリエーテル86.19g(天然ビタミンEを500ppm含有)、(B')BDPG(L社)125g、(N+S)5wt.%酢酸ナトリウム(N)のMeOH(S)溶液0.12~0.13gを仕込み、窒素流通下で攪拌しながら46℃まで加温した。ヒドロシリル化反応触媒を0.06mL添加し、60~80℃で4時間反応を行なった。反応液を少量採取しアルカリ分解ガス発生法により確認したところ、反応はほぼ完結していた。これにより、平均組成式

[化14]



(ここで、 $a = 20$ ， $x_1 = 35$ ， $y_1 = 27$ ， $n \div 6$)

で表される構成単位を少なくとも含有する直鎖状オルガノポリシロキサンーポリエーテルブロックコポリマーとBDPGとを50：50の比率で含む、半透明～ほぼ透明液状のポリエーテルーポリシロキサンプロック共重合体組成物「1533mm²/s，(25℃)」を得た。

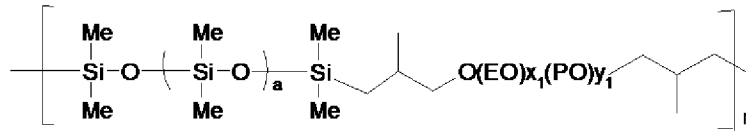
[0153] [比較例4-1：比較例3の再現性確認試験]

500mL反応器に、(a2-1)メチルヒドロジェンポリシロキサン38.30g、(a1-4)ビスメタリルポリエーテル86.70g(天然ビタミンEを500ppm含有)、(B')BDPG(L社)125g、(N+S)5wt.%酢酸ナトリウム(N)のMeOH(S)溶液0.12～0.13gを仕込み、窒素流通下で攪拌しながら51℃まで加温した。ヒドロシリル化反応触媒を0.06mL添加し、50～80℃で3.5時間反応を行なった結果、反応の完結を確認できた。半透明～ほぼ透明液状のポリエーテルーポリシロキサンプロック共重合体組成物「1383mm²/s，(25℃)」を得た。

[0154] [比較例4-2]

500mL反応器に、(a2-1)メチルヒドロジェンポリシロキサン43.56g、(a1-4)ビスメタリルポリエーテル81.45g(天然ビタミンEを500ppm含有)、(B')BDPG(L社)125gを仕込み、窒素流通下で攪拌しながら45℃まで加温した。ヒドロシリル化反応触媒を0.06mL添加し、45～80℃で4.5時間反応を行なった結果、反応がほぼ完結した。これにより、平均組成式

[化15]



(ここで、 $a = 20$ ， $x_1 = 35$ ， $y_1 = 27$ ， $n > 6$)

で表される構成単位を少なくとも含有する直鎖状オルガノポリシロキサンーポリエーテルブロックコポリマーとBDPGとを50：50の比率で含む、ほぼ透明液状のポリエーテルーポリシロキサンプロック共重合体組成物「7300cP，(25℃)」を得た。

[0155] [各実験における評価基準]

直鎖状オルガノポリシロキサンーポリエーテルブロックコポリマーを与えるヒドロシリル化反応プロセスについては、原料および反応系の相違を考慮し、以下のように評価した。

ヒドロシリル化反応性（以下、単に「反応性」ということがある）については、実施例1を「可」として、

より良好な反応性の場合「良」、

特に優れた反応性の場合「優」

として評価した。

また、得られた組成物の粘度（変化率）については、同一のビスメタリルポリエーテルを用いた各実施例（1～3）を「0%」（＝基準）とした各実験例における粘度の上下値を%で表中に示した。ただし、比較例2については、BDPGソースが異なるため、粘度変化率の評価対象としていない。

[0156] [小括]

一連の実験結果を表2に示す。BDPG原料が異なる比較例2とC=C/Vi比が異なる比較例4-2を除き、比較しやすいように同一ロットのビスメタリルポリエーテル原料を用い、C=C/Vi比が同一の実施例／比較例を表中にまとめた。

[0157] まず、実施例1～3は、比較的安価で酸価がやや高いL社製のBDPGを原

料に用いたものであり、いずれのロットのビスメタリルポリエーテル原料を用いた場合でも、高価なH社製のBDPGを原料とする比較基準品である比較例2と対比した場合、ほぼ遜色のない反応性、粘度、透明性（すなわち、光透過率T%）を備えたポリエーテルポリシロキサンプロック共重合体組成物を製造することができた。即ち、本発明にかかる製造方法を用いることで、副反応が効果的に抑制され、実用上十分な高粘度を有し、共重合体の重合度がより高く、設計構造により近い、実用上十分な品質を備えた組成物が得られることが分かった。

[0158] 一方、比較例2は、緩衝剤や酢酸ナトリウムを含まず、国際公開第2016/166979号公報（特許文献6）の参考例1-1の内容に概ね対応する。酸価が低く、高純度、高価なH社製のBDPGを使用することで、コポリマーの分子量を含め、実用的な粘度、外観を有する組成物を得ることができたが、H社製のBDPGは高価であるので、本組成物を低価格かつ安定的に市場に供給することが困難である。

[0159] 他方、同一のビスメタリルポリエーテル原料を用い、かつ、C=C/Vi比が同一の実施例／比較例を対比した場合、本発明の製造方法により得た実施例にかかる組成物は比較例に比して高粘度で、副反応が抑制されており、かつ、透明性に優れるものであった。これらの効果は、緩衝剤成分が原料中に微細に分散され、かつ、不要な分散媒が事前に除去されているので、効率の良い酸性物質の中和が行われているためと考えられる。

[0160] これに対して、ストリッピングを行わない比較例1-1、2-1、3-1等では、いずれも、実施例にかかる組成物に粘度、透明性が及ばない結果であり、緩衝剤を欠く比較例1-2や固体添加した比較例1-3では、粘度や透明性が、これらの比較実験と比べてさらに劣るものであった。従って、本発明の製造方法を用いない場合、安価なL社製のBDPGを使用したりすると副反応の抑制を含め、本発明の技術的效果が達成できないことが確認された。なお、これらの結果は、ビスメタリルポリエーテル原料のロットが同一の場合、共通する結果であり、良好な再現性が確認された。

[0161] 比較例 4 - 2 は、原料の $C=C$ 基と $Si-H$ 基のモル比： $C=C/SiH$ の真値を、1.0 に近いであろう条件（各原料の分析結果から単純計算すると 0.95）に設定することにより、安価な L 社製の BDPG を用い、かつ、緩衝剤無しの不利な条件下でも、高分子量（高粘度）の組成物を得ることを目的としている。

[0162] この実験例では、一連の実験例中、最も高粘度の組成物を得ることはできたが、各実施例や比較基準品である比較例 2 と比較しても非常に高粘度であり、この手法を商業的生産に用いた場合、合成後の組成物に大きな粘度ばらつきが生じることが強く示唆された。さらに、生産管理の見地からは、このように原料に合わせて生産ごとに厳密な $C=C/SiH$ の設計を行うことは困難であり、工業的生産性および生産コストが悪化する問題が内在している。加えて、比較例 4 - 2 の結果は、厳密な生産管理を行っても、原料のロット毎或いは保管条件等による品質変動や計量誤差、製造条件の些細な変動等によって生成物の粘度に大きなばらつきが生じ、品質規格を外れた製品を生じやすいことを強く示唆するものであるから、本発明の製造方法に代えて、 $C=C/SiH$ の真値を厳密に管理する生産手法は、本組成物を低価格かつ安定的に市場に供給するという目的を達成する上で不適當であり、特に、安定した品質規格での工業生産性に欠けることが強く懸念される。

[0163]

[表2]

実験No.	反応性	粘度 (変化率%)	n	T%	緩衝剤 [ppm]	C=C/S iH	緩衝剤名称と補足 情報	BDPG	ヒュスメリルホ リエーテル
実施例 1	可	1619 (± 0)	6	76	50	1.10	CH ₃ COONa (微分散状態)	L社	a1-3
比較例1-1	可	1581 (-2.3)	6	71	50	同上	CH ₃ COONa (MeOH共存) *ストリピングなし	L社	
比較例1-2	良	931 (-42.5)	<6	40	0	同上	なし	L社	
比較例1-3	可	1528 (-5.6)	6	63	60	同上	CH ₃ COONa (固体として添加)	L社	
比較例 2	優	1680 *	6	83	0	1.18	なし	H社	a1-2
実施例 2	可	1714 (± 0)	6	78	50	1.20	CH ₃ COONa (微分散状態)	L社	a1-1
比較例 3	良	1533 (-10.3)	6	70	50	同上	CH ₃ COONa (MeOH共存) *ストリピングなし	L社	
実施例 3	優	1634 (± 0)	6	76	50	1.15	CH ₃ COONa (微分散状態)	L社	a1-4
比較例4-1	優	1383 (-15.4)	<6	69	50	同上	CH ₃ COONa (MeOH共存) *ストリピングなし	L社	
比較例4-2	良	7300 ($+347$) **	>6	77	0	0.95	なし	L社	

*) H社製のBDPGを原料とする比較基準品であり、粘度変化率の評価対象にしていない。

**) 他の実験例に比べて粘度ばらつきが大きく、安定した工業生産性に懸念がある。

[0164] [実施例4-1～4-3, 実施例5他: 酢酸ナトリウムのBDPGに対する添加量[ppm]の有効範囲]

酢酸ナトリウムのBDPGに対する添加量[ppm]の有効範囲を確認するため、本発明の製造方法において、酢酸ナトリウムの添加量を変えて直鎖状オルガノポリシロキサン-ポリエーテルブロックコポリマーを含む組成物を製造し、酢酸ナトリウムの添加量(ppm)と得られる組成物の粘度の関係を図1に示した。なお、これらの実施例等においては、前記の実施例1～実施例3の場合とは異なり、最初にヒドロシリル化反応触媒を除く全原料をフラスコ(反応容器)に仕込み、混合後に、ストリピングで脱MeOH処理を行った後、ヒドロシリル化反応触媒を添加して反応を開始させる手順とした。なお

、原料には、L社製のBDPGを用い、(a1-4)または(a1-2)のビスメタリルポリエーテルを利用している。

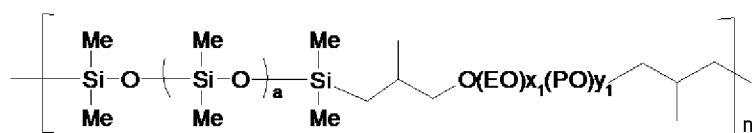
[基準品および目標水準]

ここで、良好な粘度を有する組成物を与えた実施例4-1および実施例5を基準品(±0%)として、粘度減少率がこれらの基準品から5%以内にある場合に実用上十分であると考え、粘度減少率-5%を目標水準として、図1における実線で示した。

[0165] [実施例4-1]

1 L 反応器に、(a2-1) メチルヒドロジェンポリシロキサン 127.12 g、(a1-4)ビスメタリルポリエーテル 272.88 g (天然ビタミンEを500 ppm 含有)、(B') BDPG (L社) 400 g、(N+S) 5 wt.% 酢酸ナトリウム (N) の MeOH (S) 溶液 0.16 g (酢酸ナトリウムとして BDPG に対して 20 wt. ppm) を仕込み、窒素流通下で攪拌しながら加温を開始した。75~80℃, 65-90 mmHg の条件下で30分間のストリッピング操作により MeOH を系外に取り除いた。復圧し、ヒドロシリル化反応触媒を 0.21 mL 添加し、80~85℃で3.5時間エー징ングを行ったところ反応が完結した。これにより、平均組成式

[化16]



(ここで、 $a = 20$, $x_1 = 35$, $y_1 = 27$, $n \div 6$)

で表される構成単位を少なくとも含有する直鎖状オルガノポリシロキサン-ポリエーテルブロックコポリマーとBDPGとを50:50の比率で含む、淡黄色透明液状のポリエーテル-ポリシロキサンプロック共重合体組成物「1862 mm²/s, (25℃)」を得た。

[0166] 原料のC=C基とSi-H基のモル比をC=C/SiH=1.10としたため、共重合体の両末端は主としてポリエーテルで封鎖された形(=末端官能

基はポリエーテルに結合したメタリル基又は水酸基)と考えられる。また、反応中に一部のSi-H基は系内の水分やアルコール類と脱水素縮合を起こし得るので、共重合体末端の一部はSiOH或いはSiO-R¹(R¹はBDPG等の残基)の構造を含むと考えられる。なお、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。これは以下の実施例4-2~4-3、比較例5において共通である。

[0167] [実施例4-2]

5 wt. %酢酸ナトリウムのMeOH溶液0.16 gに代えて、5 wt. %酢酸ナトリウムのMeOH溶液0.32 g(酢酸ナトリウムとしてBDPGに対して40 wt. ppm)を用いた他は、実施例4-1とほぼ同様にして実験を行った。淡黄色透明液状のポリエーテルーポリシロキサンブロック共重合体組成物「1891 mm²/s, (25℃)」を得た。

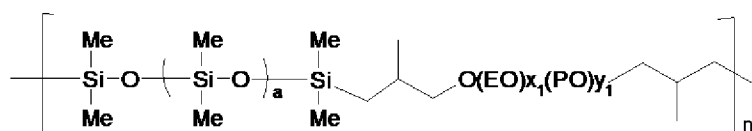
[0168] [実施例4-3]

5 wt. %酢酸ナトリウムのMeOH溶液0.16 gに代えて、5 wt. %酢酸ナトリウムのMeOH溶液0.80 g(酢酸ナトリウムとしてBDPGに対して100 wt. ppm)を用いた他は、実施例4-1とほぼ同様にして実験を行った。淡黄色透明液状のポリエーテルーポリシロキサンブロック共重合体組成物「1862 mm²/s, (25℃)」を得た。

[0169] [比較例5：酢酸ナトリウム不使用(=0 wt. ppm)]

1 L反応器に、(a2-1)メチルヒドロジェンポリシロキサン124.69 g、(a1-4)ビスメタリルポリエーテル267.66 g(天然ビタミンEを500 ppm含有)、(B')BDPG(L社)393 gを仕込み、窒素ガス流通下で攪拌しながら68℃まで加温した。ヒドロシリル化反応触媒を0.21 mL添加し、70~85℃で4時間反応を行なったところ反応は完結していた。これにより、平均組成式

[化17]



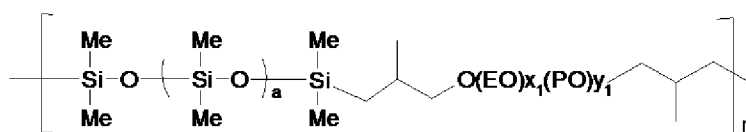
(ここで、 $a = 20$, $x_1 = 35$, $y_1 = 27$, $n < 6$)

で表される構成単位を少なくとも含有する直鎖状オルガノポリシロキサンーポリエーテルブロックコポリマーとBDPGとを50:50の比率で含む、淡黄色透明液状のポリエーテルーポリシロキサンプロック共重合体組成物「 $624 \text{ mm}^2/\text{s}$, (25°C)」を得た。

[0170] [実施例5]

3 L 反応器に、(a2-1) メチルヒドロジェンポリシロキサン403.92 g、(a1-5)ビスメタリルポリエーテル946.08 g (天然ビタミンEを500 ppm含有)、(B') BDPG (L社) 1350 g、(N+S) 2 wt. %酢酸ナトリウム (N) のMeOH (S) 溶液2.70 g (酢酸ナトリウムとしてBDPGに対して40 wt. ppm) を仕込み、窒素流通下で攪拌しながら加温を開始した。 $55 \sim 85^\circ\text{C}$, $15 \sim 20 \text{ mmHg}$ の条件下で1時間のストリッピング操作によりMeOHや水分等を系外に取り除いた。復圧し、ヒドロシリル化反応触媒を0.31 ml 添加し、 $55 \sim 85^\circ\text{C}$ で2.5時間エージングを行ったところ反応が完結した。これにより、平均組成式

[化18]



(ここで、 $a = 20$, $x_1 = 35$, $y_1 = 27$, $n \div 6$)

で表される構成単位を少なくとも含有する直鎖状オルガノポリシロキサンーポリエーテルブロックコポリマーとBDPGとを50:50の比率で含む、淡黄色透明液状のポリエーテルーポリシロキサンプロック共重合体組成物「 $1552 \text{ mm}^2/\text{s}$, (25°C)」を得た。

[0171] 原料のC=C基とSi-H基のモル比をC=C/SiH=1.18としたため、共重合体の両末端は主としてポリエーテルで封鎖された形 (=末端官能基はポリエーテルに結合したメタリル基又は水酸基) と考えられる。また、反応中に一部のSi-H基は系内の水分やアルコール類と脱水素縮合を起こ

し得るので、共重合体末端の一部は SiOH 或いは SiO-R^1 (R^1 はBDPG等の残基)の構造を含むと考えられる。なお、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。これは比較例6において共通である。

[0172] [比較例6：酢酸ナトリウム過剰(=200 wt.ppm)]

2 wt. %酢酸ナトリウムのMeOH溶液2.70gに代えて、
2 wt. %酢酸ナトリウムのMeOH溶液13.5g (酢酸ナトリウムとしてBDPGに対して200 wt. ppm)を用い、MeOHや水分等のストリッピング時間を3時間とした他は、実施例5とほぼ同様にして実験を行った。淡黄色透明液状のポリエーテルポリシロキサンプロック共重合体組成物「1193 mm²/s, (25℃)」を得た。

[0173] [小括]

下表3に実験結果をまとめて示す。

[表3]

実験No.	反応性	粘度 (変化率%)	n	T%	緩衝剤 [ppm]	Na [ppm]	緩衝剤名称と補足情報	BDPG	ビスメタリル ポリエーテル
実施例4-1	優	1862 (- 1.5)	6	>90	20	5.5	CH ₃ COONa (微分散状態)	L社	a 1-4
実施例4-2*	優	1891 (± 0)	6	>90	40	11.0	同上	L社	
実施例4-3	優	1862 (- 1.5)	6	>90	100	27.7	同上	L社	
比較例5	優	624 (- 67.0)	<6	>90	0	0	なし	L社	
実施例5*	優	1552 (± 0)	6	96	40	11.0	CH ₃ COONa (微分散状態)	L社	a 1-5
比較例6	優	1193 (- 23.0)	<6	99	200	55.4	同上	L社	

*一連の実験における基準品として扱い、同じビスメタリルポリエーテル原料を使用した場合に-5%の粘度変化率を「目標水準」とした。

[0174] 実施例4-1～4-3、実施例5においては、酸価のやや高いL社製BDPGを用いても、実用上十分な粘度を有する組成物を得ることができた。一方、緩衝剤としての酢酸ナトリウムを用いなかった比較例5では、副反応を十分に抑制できず、低粘度品しか得られなかった。また、L社製BDPG中の

酸性物質を中和するのに十分な量であっても、比較例 6 においては、組成物の粘度が低下した。このことは、過剰量の酢酸ナトリウムは却って副反応の原因となる可能性を示唆しており、添加量に技術的意義が存在する。以上の図 1 のグラフに基づき、得られたポリエーテルーポリシロキサンプロック共重合体組成物が上記の目標水準（基準品に対して-5%の粘度変化率）より小さな絶対値の粘度変化率を与える酢酸ナトリウムの添加量は、ナトリウムイオン換算で、BDPG に対して 3.8～43 ppm の範囲であった。当該実績値に基づき、本発明にかかる特定のナトリウム塩の添加量の上限値および下限値を決定した。

[0175] 本発明にかかる実施例 2、実施例 3、比較例 3、比較例 4-1 サンプルの²⁹S i NMR による分析結果のまとめであり、得られた組成物中の主成分であるポリエーテルーポリシロキサンプロック共重合体（A'）の平均構造情報を示したものである。なお、表 4 における平均構造（物質質量比）は成分（A'）の末端基の合計を 2 とした値のモル比として示した。

[0176] [表 4]：実施例 2、実施例 3、比較例 3、比較例 4-1 の²⁹S i NMR 分析結果

[表 4]

構造単位	実施例 2	比較例 3	実施例 3	比較例 4-1
M ^R	1.97	1.97	1.97	1.96
M ^{OX}	0.03	0.03	0.03	0.04
D	20.1	19.6	19.9	19.8

R = -CH₂CHMeCH₂O(EO)_{x1}(PO)_{y1}-, OX = OH 又は アルコキシ基

[0177] ²⁹S i NMR によつては、実施例と比較例の主成分の平均化学構造の差異を明確に検出はできず、何れも概ね正常に合成できているように見える。

[0178] 本発明にかかる実施例 2、実施例 3、比較例 3、比較例 4-1 サンプルの、クロロホルム溶離液による GPC（検出器：屈折率計）分析結果のまとめである。ここで、平均分子量はポリスチレン換算値である。

[表 5]：上記各試料の GPC データ（共重合体の設計上重合度 n = 6）

[表5]

試料	共重合体のピーク数、形状	共重合体の数平均分子量	共重合体に対する未反応メタリルポリエーテルのピーク面積比%
実施例 2	1つの山	37, 300	10.8
比較例 3	1つの山	37, 500	12.0
実施例 3	1つの山	37, 900	11.0
比較例 4-1	1つの山	36, 100	12.9

[0179] GPC分析結果より、4検体とも、ポリウレタンマイクロセルフォーム用の気泡安定剤として性能を発揮できる目安とされる分子量30,000を超えた共重合体を得られ、未反応で残存する両末端メタリル基含有ポリエーテル原料の割合も少なかったことを確認できた。但し、比較例4-1は、他の3点と比べ共重合体のピークが若干低分子量側にずれており、未反応ポリエーテルの残存比率も大きかった。

[0180] [実施例 6]

メチルヒドロジェンポリシロキサン、ビスメタリルポリエーテル、及び(B')BDPG(L社)について、実施例5と同一ロットを使用し、実施例5に準じた製造手順で、主原料合計量が約3.5tとなるように各原料の投入量をスケールアップし、4m³反応器にて工場生産試験を行った。工場の生産システムはラボ実験ほど清浄な条件にすることが難しかったようで、ヒドロシリル化反応により多くの時間を要したが、反応がほぼ完結した段階で淡黄色透明液状かつ粘度の目標値をクリアした。その後、ゼータ電位式吸着濾過フィルターによる濾過を行った。淡黄色透明液状[光透過率T%(580nm)=97]のポリエーテルーポリシロキサンプロック共重合体組成物「1557mm²/s, (25℃)」を得た。

[0181] [実施例 7：実施例 2 の濾過品]

上記の実施例2で得られたポリエーテルーポリシロキサンプロック共重合体組成物100gを、直径90mmのゼータ電位式吸着濾過フィルターによって濾過し、微黄色透明均一な濾液80.3gを得た。これにより、組成物の光透過率T%(580nm)は、ろ過前78%からろ過後97%に改善した

。

[0182] [整泡剤としての更なる性能評価および濾過品の意義]

工業的スケールの濾過品である実施例6、先に述べた実施例2の濾過品である実施例7を準備し、後述するホモディスパーミキサーを用いる「泡保持力の試験」を行い、実施例等にかかる組成物についてより詳細な性能評価を行った。また、その外観変化の有無を確認した。

[0183] [泡保持力の試験]

実施例2と実施例7、実施例6と比較例4-2のサンプルについて、ホモディスパーミキサーを用いて以下の手順により、界面活性剤としての泡保持能力を試験した。なお、攪拌力を高めるためにディスパーの鋸刃の向きは回転方向に対して逆向きで固定した。

[手順]

1. 清浄な200mL広口ガラス瓶に整泡剤サンプル30gを仕込み、静置する。
2. サンプルの液面の高さを計測し、記録する。メニスカスに沿って油性マジックペンで線を引き、線の上端部の高さを液面の初期高さとして扱う。概ね、線の下端は瓶の底から18mm、栓の上端が瓶の底から20mmの位置となる。
3. ホモディスパーの鋸刃を液中央部に浸し、高さは鋸刃がガラス瓶の底に触れぬ程度に、わずかに高い位置にセットする。
4. サンプルの入ったガラス瓶をクランプで固定する。
5. ホモディスパーにより3000rpm、2分間の攪拌を行う。
6. 攪拌が止まったら、鋸刃を泡だった液に触れぬよう約1cm高い位置に動かして固定し、短時間の空回転をさせて鋸刃に付着した液を取り除く。
7. ガラス瓶を取り外し、泡の高さ（上端）に油性マジックペンで印をつけ、初期高さとの差[cm]を求める。この数値の大小により泡保持力の良し悪しを判断した。

注) 手順6~7は30秒程度の短時間で行った。但し、発生した泡の高さは、少

なくとも

3～5分程度はほとんど変化しないという事が、試験後の観察により分かった。

[0184] 上記のサンプルについて、室温での長期保存安定性を外観及び光透過率を測定することによって評価した。

[0185] また、上記サンプルについて「酸分解 - ICPMS法」によってNa [ppm]の定量を行った。分析値を、2回の測定値の平均値として得た。

[0186] 以下の表6に、泡保持力と保存安定性、Na含有量の試験結果をまとめた。

[表6] : サンプルの泡保持力と保存安定性、Na含有量の関係

[表6]

番号	外観 (経過月数, 1%波長580nm)		泡保持力[mm]	Na [ppm] *
	初期	経時1		
実施例2	淡黄色ほぼ透明均一液体 (0M, 78%)	同左 (5M, 80%)	+ 3.0	7.5
実施例7 (上記ろ過後)	微黄色透明均一液体 (0M, 97%)	同左 (>7M, 97%)	+ 5.0	1.1
実施例6 (ろ過品)	淡黄色透明均一液体 (0M, 97%)	同左 (>7M, 97%)	+ 6.5	4.3
比較例4-2	淡黄色ほぼ透明均一液体 (0M, 77%)	同左 (3M, 75%)	+ 1.5	分析なし (無添加)

* ICPMS法で定量された分析値

[0187] 表6より、本発明の製造方法により得られる「ポリエーテルーポリシロキサンプロック共重合体(A')」を含む組成物は、ろ過を行わなくとも分離等の不都合は生じず均一液体の性状を維持できている(実施例2)が、ろ過をすることにより外観の安定性が更に改善すると共に泡保持力までも向上する(実施例7)という予期せぬ利益が見いだされた。ナトリウム塩を添加していない比較例4-2は、高粘度であり、一般的に整泡剤として有利な特性を備えているはずであるが、同様な効果は確認できなかった。一方、濾過によりナトリウムイオンの含有量が低下した実施例7は、同一のポリマー成分を含む実施例2と比較しても泡保持性に優れることから、組成物中のナトリウム含有量[ppm]と、ポリエーテルーポリシロキサンプロック共重合体組成物の泡保

持力[cm]との関係を図2にプロットした。

[0188] 図2において、泡保持力の目標値を4.0cmと設定した。このグラフから概算した結果、ポリエーテルポリシロキサブロック共重合体組成物の泡保持力が目標水準に達するための、ナトリウムの含有量の範囲は、組成物（特に、成分（A'）と成分（B）の和）に対しておよそ0.6～6.7wt.ppmと求まった。この範囲は臨界的意義を有し、製造方法におけるナトリウム含有量と異なり、最終的に得られた組成物中のナトリウム含有量を上記の範囲にコントロールすることで、緩衝剤としての効果とは全く異なる、泡増強性という新たな機能を実現できることが確認された。

[0189] さらに、実施例7と比較例4-2のサンプルについて、ポリエーテルポリオール的一种であるポリプロピレングリコール（平均分子量425，略称PPG-425）と混合し、プレミクス溶液を作成した。この時、サンプル：PPG=6.0g：24.0gの質量比であったことから、溶液中のポリエーテルポリシロキサブロック共重合体（A'）の濃度は10wt.%であった。これらを、順に実施例8および比較例7とする。

[0190] 前記の[泡保持力の試験]および[手順]に従って、これらプレミクス溶液の泡保持性を試験した。この時、整泡剤なしのPPG-425（30g）を、参照検体として併せて試験した。結果を以下の表7にまとめた。表中の泡体積増加率[%]は、比較例4-2のサンプルを用いた比較例7のデータを基準に（ゼロとして）算出した。

[0191] [表7]：プレミクス溶液の泡保持力

[表7]

番号	プレミクス外観	泡保持力 [mm]	泡体積増加率 [%]	整泡剤 (粘度@25C)	Na [ppm] 対整泡剤
実施例8	透明均一液体	+ 16.5	+ 230	実施例7 (1714mm ² /s)	1.1
比較例7	ほぼ透明～半透明均一液体	+ 5.0	(± 0)	比較例4-2 (7300cP)	分析なし (無添加)
参照検体	透明均一液体 (PPG単独)	+ 0.5	NA	なし	NA

[0192] 比較例7は、極めて高粘度であり、一般的に整泡剤として有利な特性を備え

ていると思われる比較例４－２の整泡剤組成物を使用しており、本試験において実用上有効な性能を有することが確認できた。しかしながら、それより遥かに低粘度の実施例７の整泡剤を用いた実施例８のプレミクス溶液は、比較例７に対して、起泡性や泡保持性がさらに優れており、極めて限られた量の一価カルボン酸ナトリウム塩を含むポリエーテルポリシロキサンプロック共重合体組成物において、ポリマーの粘度や分子量以上に大きな泡増強効果が達成されたものである。

[0193] [実施例９～１１：成分（Ｃ）を含む組成物およびその相溶性評価]

以下の実験では、実施例６のサンプル（以下、「Exサンプル」または「Ex」と表現する）と様々なポリエーテルポリオールやポリグリコール誘導体との相溶性を調査した。Exサンプルとの相溶性に優れるものは、本発明の製造方法により得られる「ポリエーテルポリシロキサンプロック共重合体（A'）を含む組成物」の希釈剤として利用でき、本発明に係るポリウレタンフォーム用整泡剤を構成することができる。或いは、本発明に係る組成物を配合するウレタンフォーム用プレミクス液のベースポリオールとして適すると言える。これら希釈剤の別の効果としては、前記整泡剤の水酸基価を調節することができ、それによってポリウレタンフォームの予め設計された強度、或いは架橋密度への影響を制御することが可能となる。更には、フォームの通気性やセルサイズのコントロールにも有効である。

[0194] ここで、実施例９～１１の位置づけは以下の通りである。

実施例９：Exサンプルとポリエーテルモノオール（Ｃ１）の相溶性評価試験

実施例１０：Exサンプルとポリエーテルジオール（Ｃ２）の相溶性評価試験

実施例１１：Exサンプルとポリエーテルトリオール（Ｃ３）の相溶性評価試験

[0195] [相溶性の評価試験]

Exサンプルと成分（Ｃ）を、合計が１０ｇとなるよう $E_x/C = 5.0\text{ g} / 5.0\text{ g}$ 、 $2.0\text{ g} / 8.0\text{ g}$ 、 $0.5\text{ g} / 9.5\text{ g}$ という３段階の配合比で２５ｍｌスクリュウ管に仕込み、以下の手順で相溶性の試験：液外観の目視

確認を行った。

〔手順〕

1. スクリュー菅に栓をして10回程度上下によく振り混ぜたのち、50℃の恒温槽に10～15分程度静置して気泡を大体消す。
2. 50℃での外観を記録したのちスクリュー菅を取り出し、室温に戻す。
3. 室温での外観を記録したのち、外観が白濁して不均一なサンプルは、そのまま1夜間静置して経過観察する。外観が半透明～透明であり目視で均一なサンプルは、5℃の冷蔵庫に1～2時間静置して外観の変化を観察する。
4. 冷蔵庫に入れたサンプルの5℃での外観を記録したのちスクリュー菅を取り出し、室温に戻す。また、室温での外観が手順3の外観記録（室温）と大差ないか確認する。
5. 手順3で白濁したサンプルの1夜間静置後の外観を記録する。

なお、外観の評価は以下の基準に従って記入した。

＊両者の中間的な場合は「～」とした。

◎：透明均一液体

○：半透明～ほぼ透明均一液体

△：半透明均一液体

×：不透明な白濁液体

[0196] ＜実施例9：ポリエーテルモノオール（C1）との相溶性評価試験＞

Exサンプルと下表8に示す構造および分子量を有するポリエーテルモノオール（C1）について相溶性を評価した結果を表8に示す。

[表8]

<実施例 9> C1の構造 平均分子量/E0 wt. %	Ex/C1 = 50/50 (A')/(B')/C1 = 25/25/50	Ex/C1 = 20/80 (A')/(B')/C1 = 10/10/80	Ex/C1 = 5/95 (A')/(B')/C1 = 2.5/2.5/95
実施例 9-1 Bu-O(PO) _{4.5} -H Mw: 340 / 0	50℃: ◎ 20℃: ◎ 5℃: ◎	50℃: ◎ 20℃: ◎ 5℃: ◎	50℃: ◎ 20℃: ◎ 5℃: ◎
実施例 9-2 Bu-O(EO) _{4.8} (PO) _{3.7} -H Mw: 500 / 50	50℃: ◎ 20℃: ◎ 5℃: ◎	50℃: ◎ 20℃: ◎ 5℃: ◎	50℃: ◎ 20℃: ◎ 5℃: ◎
実施例 9-3 Bu-O(EO) _{10.5} (PO) _{8.0} -H Mw: 1000 / 50	50℃: ◎ 20℃: ◎ 5℃: ◎	50℃: ◎ 20℃: ◎ 5℃: ◎~○	50℃: ◎ 20℃: ◎ 5℃: ◎
実施例 9-4 Bu-O(PO) ₃₈ -H Mw: 2300 / 0	50℃: ◎ 20℃: ◎ 5℃: ◎~○	50℃: ○ 20℃: △ 5℃: △~×	50℃: ◎~○ 20℃: ○ 5℃: ○
実施例 9-5 Bu-O(EO) ₃₃ (PO) ₂₅ -H Mw: 3000 / 50	20℃: × 一夜後: 分離 (ガムアップ)	20℃: × 一夜後: 分離 (ガムアップ)	20℃: × 一夜後: 分離 (ガムアップ)
実施例 9-6 Me-O(EO) _{8.4} -H Mw: 400 / 100	20℃: × 一夜後: 分離 (ガムアップ)	20℃: × 一夜後: 分離 (ガムアップ)	20℃: × 一夜後: 分離 (ガムアップ)

注) 表 8 中の C 1 の構造について、E0鎖とP0鎖は簡単のためブロック型の表記をしているが、実際にはランダム共重合体である。

[0197] <実施例 10: ポリエーテルジオール (C2) との相溶性評価試験>

Exサンプルと下表 9 に示す構造および分子量を有するポリエーテルジオール (C2) について相溶性を評価した結果を表 9 に示す。

[表9]

<実施例 10> C2の構造 平均分子量/E0 wt. %	Ex/C2 = 50/50 (A')/(B')/C2 = 25/25/50	Ex/C2 = 20/80 (A')/(B')/C2 = 10/10/80	Ex/C2 = 5/95 (A')/(B')/C2 = 2.5/2.5/95
実施例 10-1 HO-(PO) _{11.7} -H Mw: 700 / 0	50℃: ◎ 20℃: ◎ 5℃: ◎	50℃: ◎ 20℃: ◎ 5℃: ◎	No data
実施例 10-2 HO-(PO) ₃₄ -H Mw: 2000 / 0	50℃: ◎ 20℃: ◎ 5℃: ◎	50℃: ◎ 20℃: ◎ 5℃: ◎~○	50℃: ◎ 20℃: ◎ 5℃: ◎~○
実施例 10-3 HO-(PO) ₆₉ -H Mw: 4000 / 0	50℃: ◎ 20℃: ○ 5℃: △~×	50℃: △~×	50℃: △ 20℃: △ 5℃: △
実施例 10-4 HO(EO) ₂₀ (PO) ₁₅ -H Mw: 1750 / 50	20℃: × 一夜後: 分離 (ガムアップ)	20℃: × 一夜後: 分離 (ガムアップ)	20℃: × 一夜後: 分離 (ガムアップ)

注) 表 9 中の C 2 の構造 (比較例 9-1) について、E0鎖とP0鎖は簡単のためブロック型の表記をしているが、実際にはランダム共重合体である。

[0198] <実施例 11: ポリエーテルトリオール (C3) との相溶性評価試験>

Exサンプルと下表 10 に示す構造および分子量を有するポリエーテルトリオール (C3) について相溶性を評価した結果を表 10 に示す。

[表10]

<実施例 11> C3の構造 平均分子量/E0 wt. %	Ex/C3 = 50/50	Ex/C3 = 20/80	Ex/C3 = 5/95
	(A')/(B')/C3 = 25/25/50	(A')/(B')/C3 = 10/10/80	(A')/(B')/C3 = 2.5/2.5/95
実施例 11-1 グリセリンのP0単独付加重合体 Mw: 1000 / 0	50℃: ◎ 20℃: ◎ 5℃: ◎	50℃: ◎ 20℃: △~× 5℃: △~×	50℃: ◎~○ 20℃: △ 5℃: △
実施例 11-2 グリセリンのP0単独付加重合体 Mw: 3000 / 0	50℃: ◎ 20℃: ◎ 5℃: ◎	50℃: ◎~○ 20℃: △~× 5℃: △~×	50℃: ◎~○ 20℃: ○ 5℃: ○~△
実施例 11-3 グリセリンのP0単独付加重合体 Mw: 4000 / 0	50℃: ◎ 20℃: ◎ 5℃: △	50℃: △ 20℃: △~× 5℃: △~×	50℃: △ 20℃: △ 5℃: △
実施例 11-4 グリセリンのE0/P0付加重合体 Mw: 2800 / 50	20℃: × 一夜後: 分離 (ガムアップ)	20℃: × 一夜後: 分離 (ガムアップ)	20℃: × 一夜後: 分離 (ガムアップ)

注) 表 10 中の C 3 の構造 (比較例 10-1) は E0/P0 ランダム共重合体である。

[0199] [成分 (C1) について]

表 8 に示す通り、ポリエーテルモノオールを希釈剤として利用する場合、P O (プロピレンオキシド) の単独付加重合物の場合には、付加モル数が 40 近くと長鎖になっても (A') 成分との相溶性が概ね維持されており、混合液の安定性が良好であった。一方で、E O (エチレンオキシド) と P O の付加共重合体の場合には、E O の wt. % = 50 で一定として分子量を 500, 1000, 3000 で比較した結果、E O の付加モル数の合計が 30 を超えた最後のケースで安定性が極端に悪化した。更に、E O の単独付加重合物は (A') 成分と全く相溶しないことから、ポリエーテルモノオールの構造中に P O の重合単位が必要であることも明らかとなった。

[0200] これらの結果から、ポリエーテルモノオールを希釈剤として利用する場合の

E O付加モル数の上限は20付近、P Oの付加モル数の上限は50付近、且つ構造中のE Oのwt. %の上限は60付近と推定した。本発明者らの経験上、ポリエーテルモノオールのエ Oのwt. %が70以上となると凝固点が上昇し、冬場の低温下ではそれ自体が沈殿物や外観の白濁を生じる傾向にあるため、本発明においてポリエーテルモノオールを希釈剤として利用する場合のエ Oのwt. %の上限を60付近に設定した。

[0201] [成分(C2)について]

表9に示す通り、ポリエーテルジオールを希釈剤として利用する場合、P O（プロピレンオキシド）の単独付加重合物の場合には、付加モル数が35付近の長鎖になっても（A'）成分との相溶性が非常に良好であり、混合液の安定性も良好であった。P Oの付加モル数が70付近となると相溶性の低下が認められるが、Ex/C2 = 50/50という（A'）成分濃度の高い条件下では混合液の安定性は許容範囲内であり、整泡剤としても使用可能と考えられる。一方、E O（エチレンオキシド）とP Oの付加共重合体としてはE Oのwt. % = 50且つ分子量1750のものを試験したが、安定性が極端に悪化することが分かった。

[0202] これらの結果から、ポリエーテルジオールを希釈剤として利用する場合のエ O付加モル数の上限は10付近、P Oの付加モル数の上限は70付近、且つ構造中のE Oのwt. %の上限は30付近と推定した。

[0203] [成分(C3)について]

表10に示す通り、ポリエーテルトリオールは、ポリエーテルジオールやポリエーテルモノオールと比較して、成分（A'）及び成分（B'）を主成分とする本発明にかかる組成物との相溶性がやや低下している傾向が認められた。P Oの単独付加重合体であるポリエーテルトリオールの場合、Ex/C3 = 20/80の配合比で相溶性が不十分な結果となった。しかし、Ex/C3 = 50/50という（A'）成分濃度の高い条件下では混合液の安定性は許容範囲内であり、整泡剤として使用可能と考えられる。また、Ex/C3 = 5/95という（A'）成分濃度の低い条件（ポリウレタンフォーム用プレミクス液の状況を想定）

でも、混合液の安定性は許容範囲内であった。一方、EO（エチレンオキシド）とPOの付加共重合体としてはEOのwt. % = 50且つ分子量2800のものを試験したが、安定性が極端に悪化することが分かった。

[0204] これらの結果から、ポリエーテルトリオールを希釈剤として利用する場合、その構造中のEOのwt. %の上限は20付近、平均分子量の範囲は凡そ500～4500と推定した。

[0205] [総括]

以上の実施例等により、本発明にかかる工程1～3を含む、改善されたヒドロシリル化反応プロセスを含む製造方法を用いることにより、安価で酸値の高いグリコールエーテル化合物（B'）を原料に用いた場合のポリエーテルポリシロキサンプロック共重合体（A'）を含む組成物およびそれを用いる整泡剤の生産効率を著しく改善し、かつ、その品質上の課題を解決可能であり、かつ、その技術的效果は、品質にばらつきのあるビスメタリルポリエーテル等の原料を使用した場合であっても、良好な再現性を確認することができた。

[0206] 特に、本発明により、安価なグリコールエーテル化合物（B'）を原料として使用しても、酸価が非常に少なく高価格であるグリコールエーテル化合物（B'）を使用した場合と同等の品質を達成できる、好適な緩衝剤成分或いは緩衝剤システム、当該緩衝剤の好適な添加量の範囲を明らかにし、当該緩衝剤を利用する前記（AB）_n型ポリエーテル変性シリコーン組成物の好適な製造方法を提供するものである。

[0207] さらに、本発明により、特定の構造のポリエーテルポリシロキサンプロック共重合体（A'）を含む組成物であって、グリコールエーテル化合物（B'）とナトリウム塩の含有量が極めて限定された範囲にある場合、従来の緩衝剤としてのナトリウム塩の技術的效果とは異なる、泡増強性の組成物が得られることが確認できた。同様に、本発明にかかる組成物と成分（C）との好適な組み合わせ、相溶性の関係についても実用上十分な知見を得た。

[0208] 以上の実験結果により、本発明により、従来の品質およびプロセス上の問題

を簡便な手段により解決し、低コストで安定的かつ大量に市場に供給できる、前記ポリエーテルーポリシロキサンプロック共重合体組成物、その改良された製造方法、更に、コストインユースおよび泡増強性にも優れた該組成物、及びそれからなるポリウレタンフォーム用整泡剤が実現可能であることが理解され、期待される。

請求の範囲

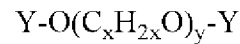
[請求項1]

工程 1 :

少なくとも、

(a1)下記一般式 (1) :

[化1]



(式中、 x は2ないし4の数であり、 y は $(C_xH_{2x}O)_y$ で示されるポリエーテル部分の分子量が400～5000の範囲となる数を表し、 Y は末端に反応性 $C=C$ 基を有する炭素数2～8の1価の炭化水素基を表し、ポリエーテル部分は少なくとも1のオキシプロピレン基を含有する)

で表される両末端アルケニル基含有ポリエーテル、および

(N+S)以下の成分(N)および成分(S)を含むナトリウム塩溶液
(N)炭素原子数が2～18の範囲にある一価カルボン酸ナトリウム塩、

(S) (S1)水および(S2)炭素原子数1～4の一価飽和アルコールから選ばれる1種類以上の溶媒
を含む原料成分を混合する工程；

工程 2 :

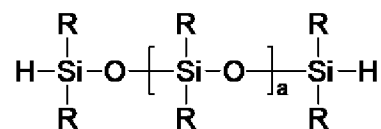
工程1の溶媒(S)を加熱および／又は減圧により系外に取り除く工程；

工程 3 :

工程2の後に、前記の成分(a1)と、

(a2)下記一般式 (2) :

[化2]



(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1～9の1価の炭化水素基を表し、aは1～200の数を表す)、
で表される両末端SiH基含有オルガノポリシロキサンとを、
前記の成分(N)、

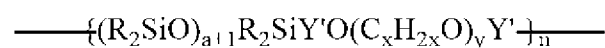
(B')末端水素が炭素数1～8の炭化水素基により置換され、かつ、他の末端に、2級のアアルコール性水酸基を有する、炭素数2～4のオキシアルキレン単位の繰り返し数が1～3の範囲の数であり、酸素以外のヘテロ原子を含有しないことを特徴とする、1種または2種類以上のグリコールエーテル化合物、および
有効量のヒドロシリル化反応触媒の存在下、ヒドロシリル化反応させる工程

(ただし、成分(a1)、成分(a2)および成分(B')の合計量を100重量部としたとき、成分(B')の使用量が40～80重量部の範囲であり、かつ、成分(B')の使用量に対して成分(N)中のナトリウムカチオン(Na⁺)の含有量が3.8～43wt.ppmの範囲となる量である)

を有する、

下記一般式(3)：

[化3]



(式中、Rは前記同様の基、a、x、yは前記同様の数であり、nは少なくとも2の数であり、Y'は炭素-珪素結合によって隣る珪素原子に且つ酸素原子によってポリオキシアルキレンブロックに結合している炭素数2～8の2価の炭化水素基を表す)

で表される構成単位を分子内に有するポリエーテル-ポリシロキサンブロック共重合体(A')を含む組成物の製造方法。

[請求項2]

上記の工程1～工程3を一つの反応容器内で、行うことを特徴とする、請求項1に記載の組成物の製造方法。

- [請求項3] 上記の工程 1 が、前記の成分(a1)、前記の成分 (N + S)、および任意選択によりその他の原料成分から選ばれる 1 種類以上を混合する工程であり、かつ、工程 1 においては前記の成分(a2)とヒドロシリル化反応触媒が原料系中に共存しないことを特徴とする原料成分の混合工程である、請求項 1 または請求項 2 に記載の組成物の製造方法。
- [請求項4] 成分 (A') が、その分子鎖末端に、
Z¹ : ポリエーテル部分に結合したアルケニル基、水酸基、アルコキシ基またはアセトキシ基；および
Z² : ケイ素原子に結合し、ヘテロ原子を有しない一価の炭化水素基、水酸基、アルコキシ基または C 1 ~ C 8 ハイドロカーボンオキシアルキレンオキシ基
から選ばれる 1 種類以上の官能基を有するポリエーテルーポリシロキサンプロック共重合体である、請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれか 1 項に記載の組成物の製造方法。
- [請求項5] 工程 3 で得た組成物を、光透過率 (580 nm) が 90 % 以上となるように濾過する工程をさらに有する、請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれか 1 項に記載の組成物の製造方法。
- [請求項6] 前記の一般式 (2) および (3) において、a が 10 ~ 45 の範囲の数であり、
前記の一般式 (1) および (3) において、y が (C_xH_{2x}O)_y で示されるポリエーテル部分の分子量が 1500 ~ 5000 の範囲となる数であり、かつ、当該ポリエーテル部分全体に対するオキシエチレン (C₂H₄O) 単位の平均含有量が、30 ~ 80 質量%の範囲内にある、
請求項 1 ~ 請求項 5 のいずれか 1 項に記載の組成物の製造方法。
- [請求項7] 成分 (B') が、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、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジブ

ロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、トリプロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、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から選ばれる1種または2種類以上のグリコールエーテルである、請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の組成物の製造方法。

[請求項8]

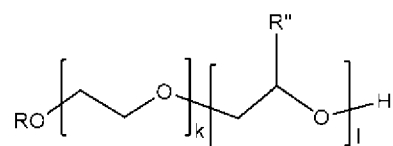
工程3の後に、

(C) 前記の成分(A')および成分(B')を含む組成物に相溶し、かつ、下記の(C1)～(C3)成分から選ばれる1種類以上のポリエーテル化合物を添加し、混合均質化する工程(ただし、成分(C)の使用量は、最終的に得られる組成物中の成分(A')の含有量が1重量%以上となる量)をさらに有する、請求項1～請求項7のいずれか1項に記載の組成物の製造方法。

(C1) 下記一般式(4)に示すポリエーテルモノオール

一般式(4) :

[化4]

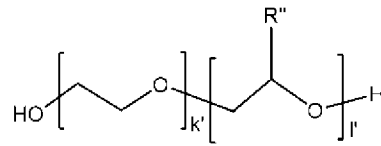


(式中、Rは脂肪族不飽和結合を有しない炭素数1～9の1価の炭化水素基を表し、R''はメチル基又はエチル基を表し、kは $0 \leq k \leq 20$ 、lは $4 \leq l \leq 50$ の条件を満たし、且つポリエーテル部分のオキシエチレン部のwt. %は60以下である)、

(C2) 下記一般式(5)に示すポリエーテルジオール

一般式(5) :

[化5]



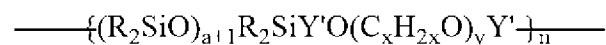
(式中、 R'' は前記と同じ意味を表し、 k' は $0 \leq k' \leq 10$ 、 l' は $4 \leq l' \leq 70$ の条件を満たし、且つポリエーテル部分のオキシエチレン部の $w t. \%$ は 30 以下である)、

(C3) ポリエーテル部分のオキシエチレン部の $w t. \%$ が 20 以下であり、平均分子量が $500 \sim 4500$ の範囲内にあり、グリセリンおよび／またはトリメチロールプロパンへの炭素数 $2 \sim 4$ のアルキレンオキシドの付加重合により得られるポリエーテルトリオール

[請求項9] 任意のタイミングで、前記の成分 (A') および成分 (B') の和 100 質量部に対して、 $1 \sim 1000 w t \%$ の範囲で酸化防止剤を添加する工程をさらに有する、請求項 $1 \sim$ 請求項 8 のいずれか 1 項に記載の組成物の製造方法。

[請求項10] ($A' -'$) 一般式 (3') :

[化6]



(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 $1 \sim 9$ の 1 価の炭化水素基を表し、 a は $10 \sim 45$ の範囲の数であり、 x は 2 ないし 4 の数であり、 y は $(\text{C}_x\text{H}_{2x}\text{O})_y$ で示されるポリエーテル部分の分子量が $1500 \sim 5000$ の範囲となる数であり、かつ、当該ポリエーテル部分全体に対するオキシエチレン ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$) 単位の平均含有量が、 $30 \sim 80$ 質量%の範囲内となる数であり、当該ポリエーテル部分は少なくとも 1 のオキシプロピレン基を含有し、 n は少なくとも 2 の数であり、 Y' は炭素-珪素結合によって隣る珪素原子に且つ酸素原子によってポリオキシアルキレンブロックに結合している炭素数 $2 \sim 8$ の 2 価の炭化水素基を表す)

で表される構成単位を分子内に有するポリエーテルポリシロキサンブロック共重合体、

(B') 末端水素が炭素数 1～8 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 1～3 の範囲の数であり、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 種類以上のグリコールエーテル化合物、および

(N) 炭素原子数が 2～18 の範囲にある一価カルボン酸ナトリウム塩

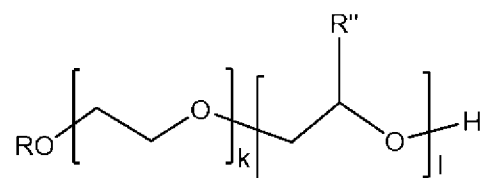
を含み、成分 (A'') : 成分 (B') の質量比が 20 : 80～60 : 40 となる範囲であり、かつ、成分 (A'') と成分 (B') の和に対して、成分 (N) 中のナトリウムカチオン (Na^+) を 0.6～6.7 wt. ppm の範囲で含有する組成物。

[請求項11]

さらに、(C) 前記の成分 (A'') および成分 (B') を含む組成物に相溶し、かつ、下記の (C1)～(C3) 成分から選ばれる 1 種類以上のポリエーテル化合物を含有する、請求項 10 に記載の組成物。

(C1) 下記一般式 (4) に示すポリエーテルモノオール
一般式 (4) :

[化7]

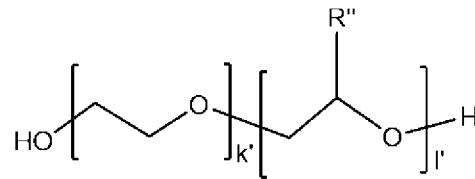


(式中、R は脂肪族不飽和結合を有しない炭素数 1～9 の 1 価の炭化水素基を表し、R'' はメチル基又はエチル基を表し、k は $0 \leq k \leq 20$ 、l は $4 \leq l \leq 50$ の条件を満たし、且つポリエーテル部分のオキシエチレン部の wt. % は 60 以下である)、

(C2) 下記一般式 (5) に示すポリエーテルジオール

一般式（５）：

[化8]



（式中、 R'' は前記と同じ意味を表し、 k' は $0 \leq k' \leq 10$ 、 l' は $4 \leq l' \leq 70$ の条件を満たし、且つポリエーテル部分のオキシエチレン部の $w t. \%$ は 30 以下である）、

（Ｃ３）ポリエーテル部分のオキシエチレン部の $w t. \%$ が 20 以下であり、平均分子量が $500 \sim 4500$ の範囲内にあり、グリセリンおよび／またはトリメチロールプロパンへの炭素数 $2 \sim 4$ のアルキレンオキシドの付加重合により得られるポリエーテルトリオール

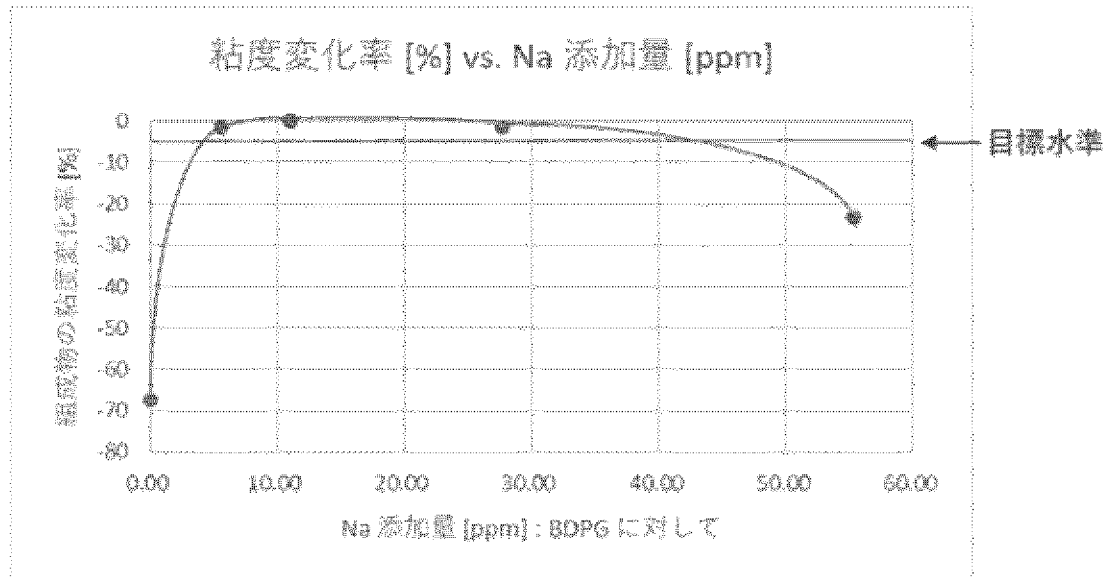
[請求項12] 請求項１～請求項９のいずれか１項に記載の組成物の製造方法により得られた組成物または請求項１０～請求項１１のいずれか１項に記載の組成物の、界面活性剤、ポリウレタンフォーム用整泡剤、又はポリウレタンフォーム用プレミクス液としての使用。

[請求項13] 請求項１～請求項９のいずれか１項に記載の組成物の製造方法を含む、界面活性剤、ポリウレタンフォーム用整泡剤、又はポリウレタンフォーム用プレミクス液の製造方法。

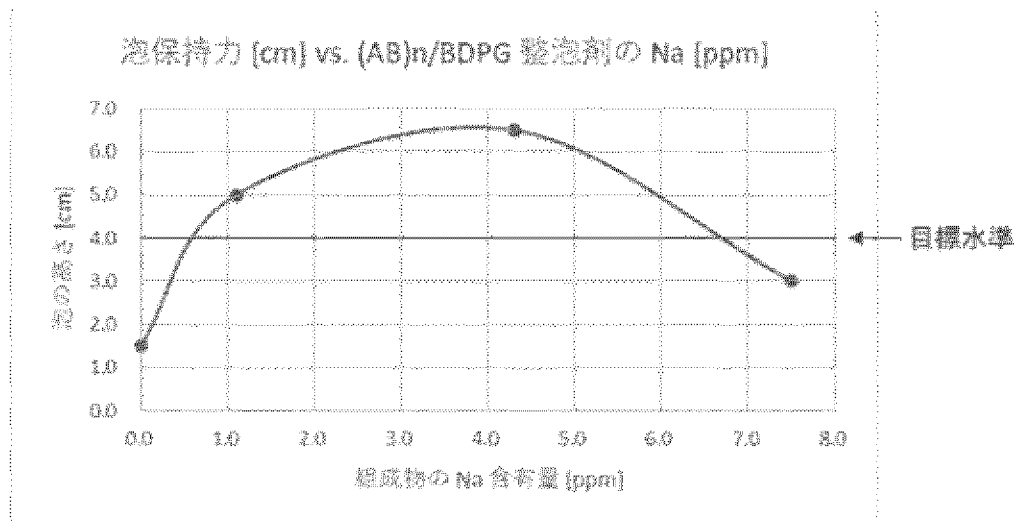
[請求項14] 請求項１～請求項９のいずれか１項に記載の組成物の製造方法により得られた組成物または請求項１０～請求項１１のいずれか１項に記載の組成物を含む、ポリウレタン発泡体形成組成物。

[請求項15] 請求項１～請求項９のいずれか１項に記載の組成物の製造方法により得られた組成物または請求項１０～請求項１１のいずれか１項に記載の組成物を原料とする、ポリウレタンフォーム。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/022115

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08L 83/12</i> (2006.01)i; <i>C08G 77/46</i> (2006.01)i; <i>C08K 5/06</i> (2006.01)i; <i>C08L 71/00</i> (2006.01)i FI: C08L83/12; C08L71/00 Z; C08G77/46; C08K5/06 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																	
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08L83/12; C08G77/46; C08K5/06; C08L71/00 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAPLUS/REGISTRY (STN)																	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y A</td> <td>WO 2016/166979 A1 (DOW CORNING TORAY CO., LTD.) 20 October 2016 (2016-10-20) claims, paragraphs [0053], [0055], [0123]</td> <td>10-12, 14-15 1-9, 13</td> </tr> <tr> <td>Y A</td> <td>JP 2011-527350 A (BYK CHEM GMBH) 27 October 2011 (2011-10-27) claims, paragraphs [0099], [0115]</td> <td>10-12, 14-15 1-9, 13</td> </tr> <tr> <td>Y A</td> <td>JP 2016-128538 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 14 July 2016 (2016-07-14) claims, paragraphs [0034], [0037], [0038], [0042], [0067], [0068]</td> <td>10-12, 14-15 1-9, 13</td> </tr> <tr> <td>Y A</td> <td>JP 2002-348379 A (DOW CORNING ASIA LTD.) 04 December 2002 (2002-12-04) claims, paragraphs [0001], [0005], [0015], [0019]-[0021], [0027]</td> <td>10-12, 14-15 1-9, 13</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	Y A	WO 2016/166979 A1 (DOW CORNING TORAY CO., LTD.) 20 October 2016 (2016-10-20) claims, paragraphs [0053], [0055], [0123]	10-12, 14-15 1-9, 13	Y A	JP 2011-527350 A (BYK CHEM GMBH) 27 October 2011 (2011-10-27) claims, paragraphs [0099], [0115]	10-12, 14-15 1-9, 13	Y A	JP 2016-128538 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 14 July 2016 (2016-07-14) claims, paragraphs [0034], [0037], [0038], [0042], [0067], [0068]	10-12, 14-15 1-9, 13	Y A	JP 2002-348379 A (DOW CORNING ASIA LTD.) 04 December 2002 (2002-12-04) claims, paragraphs [0001], [0005], [0015], [0019]-[0021], [0027]	10-12, 14-15 1-9, 13
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.															
Y A	WO 2016/166979 A1 (DOW CORNING TORAY CO., LTD.) 20 October 2016 (2016-10-20) claims, paragraphs [0053], [0055], [0123]	10-12, 14-15 1-9, 13															
Y A	JP 2011-527350 A (BYK CHEM GMBH) 27 October 2011 (2011-10-27) claims, paragraphs [0099], [0115]	10-12, 14-15 1-9, 13															
Y A	JP 2016-128538 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 14 July 2016 (2016-07-14) claims, paragraphs [0034], [0037], [0038], [0042], [0067], [0068]	10-12, 14-15 1-9, 13															
Y A	JP 2002-348379 A (DOW CORNING ASIA LTD.) 04 December 2002 (2002-12-04) claims, paragraphs [0001], [0005], [0015], [0019]-[0021], [0027]	10-12, 14-15 1-9, 13															
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.																	
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family																	
Date of the actual completion of the international search 25 July 2022		Date of mailing of the international search report 09 August 2022															
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.															

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/022115**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2015-524001 A (MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS INC.) 20 August 2015 (2015-08-20)	10-12, 14-15
A	paragraph [0063]	1-9, 13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/022115

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2016/166979	A1	20 October 2016	US 2019/0233646 A1 claims, paragraphs [0191], [0112], [0191]-[0193] KR 10-2017-0132306 A CN 107922740 A TW 201704350 A	
JP	2011-527350	A	27 October 2011	US 2011/0185947 A1 claims, paragraphs [0105], [0120] WO 2010/003610 A1	
JP	2016-128538	A	14 July 2016	(Family: none)	
JP	2002-348379	A	04 December 2002	(Family: none)	
JP	2015-524001	A	20 August 2015	US 2015/0011667 A1 paragraph [0063] WO 2013/142062 A2 KR 10-2014-0138926 A CN 104822772 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 83/12(2006.01)i; C08G 77/46(2006.01)i; C08K 5/06(2006.01)i; C08L 71/00(2006.01)i FI: C08L83/12; C08L71/00 Z; C08G77/46; C08K5/06										
B. 調査を行った分野										
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08L83/12; C08G77/46; C08K5/06; C08L71/00										
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの										
<table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2022年	日本国実用新案登録公報	1996-2022年	日本国登録実用新案公報	1994-2022年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2022年									
日本国実用新案登録公報	1996-2022年									
日本国登録実用新案公報	1994-2022年									
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)										
C. 関連すると認められる文献										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
Y A	WO 2016/166979 A1（東レ・ダウコーニング株式会社）20.10.2016（2016-10-20） 特許請求の範囲、[0053]、[0055]、[0123]	10-12, 14-15 1-9, 13								
Y A	JP 2011-527350 A（ペーパースロンカー ヘミー ゲゼルシャフト ミット ベシュレン クター ハフトゥング）27.10.2011（2011-10-27） 特許請求の範囲、[0099]、[0115]	10-12, 14-15 1-9, 13								
Y A	JP 2016-128538 A（信越化学工業株式会社）14.07.2016（2016-07-14） 特許請求の範囲、[0034]、[0037]-[0038]、[0042]、[0067]-[0068]	10-12, 14-15 1-9, 13								
Y A	JP 2002-348379 A（ダウ コーニング アジア株式会社）04.12.2002（2002-12-04） 特許請求の範囲、[0001]、[0005]、[0015]、[0019]-[0021]、[0027]	10-12, 14-15 1-9, 13								
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。										
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 </td> <td> “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献 </td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献						
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 25.07.2022		国際調査報告の発送日 09.08.2022								
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 尾立 信広 4J 8380 電話番号 03-3581-1101 内線 3457								

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2015-524001 A (モメンティブ パフォーマンス マテリアルズ インコーポレイ テッド) 20.08.2015 (2015 - 08 - 20)	10-12, 14-15
A	[0063]	1-9, 13

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/022115

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2016/166979	A1	20.10.2016	US 2019/0233646 A1 特許請求の範囲、[0109]、 [0112]、[0191]-[0193] KR 10-2017-0132306 A CN 107922740 A TW 201704350 A	
JP	2011-527350	A	27.10.2011	US 2011/0185947 A1 特許請求の範囲、[0105]、 [0120] WO 2010/003610 A1	
JP	2016-128538	A	14.07.2016	(ファミリーなし)	
JP	2002-348379	A	04.12.2002	(ファミリーなし)	
JP	2015-524001	A	20.08.2015	US 2015/0011667 A1 [0063] WO 2013/142062 A2 KR 10-2014-0138926 A CN 104822772 A	