

(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
2016 年 10 月 20 日(20.10.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/166979 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 83/12 (2006.01) C08K 5/05 (2006.01)
A61K 8/894 (2006.01) C08K 5/06 (2006.01)
C08G 18/00 (2006.01) C08L 71/02 (2006.01)
C08G 77/46 (2006.01) C08G 101/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/002004
- (22) 国際出願日: 2016 年 4 月 13 日(13.04.2016)
- (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 2015-082742 2015 年 4 月 14 日(14.04.2015) JP
- (71) 出願人: 東レ・ダウコーニング株式会社(DOW CORNING TORAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町一丁目 5 番 1 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 東レ・ダウコーニング株式会社内 Chiba (JP). 田村 誠基(TAMURA, Seiki); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸 2 番 2 東レ・ダウコーニング株式会社内 Chiba (JP). 稲垣 祐之(INAGAKI, Hiroyuki); 〒2990108 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 Chiba (JP). 森川 育太郎(MORIKAWA, Ikutaro); 〒2990108 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 Chiba (JP).

- (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (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, ZW), ユーロアジア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (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:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: POLYETHER-POLYSILOXANE BLOCK COPOLYMER COMPOSITION, SURFACTANT AND FOAM STABILIZER INCLUDING SAME, POLYURETHANE FOAM-FORMING COMPOSITION, COSMETIC, AND PREPARATION METHOD THEREOF

(54) 発明の名称: ポリエーテル-ポリシロキサンプロック共重合体組成物、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、化粧料およびその製造方法

(57) Abstract: [Problem] To provide: a novel polyether-polysiloxane block copolymer composition having excellent foam stabilizing properties, homogeneity in a premixed solution, and stability, and also having excellent compatibility with various components; a method for preparing the copolymer composition; a foam stabilizer and the like including the copolymer composition; and a polyurethane foam. [Solution] This polyether-polysiloxane block copolymer composition contains: (A) a polyether-polysiloxane block copolymer in which molecules have a structural unit represented by the following general formula (1), $[-\text{SiR}_2\text{O}-(\text{SiR}_2\text{O})_a-\text{SiR}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}(\text{CxH}_2\text{xO})_y-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-]_n-$, and the end group of which is an alkenyl group bonded to a polyether moiety; and (B) a liquid monool organic compound which is (B1) a glycol ether compound of low polymerization degree in which hydrogen at one end is substituted by a hydrocarbon group and which has a secondary alcoholic hydroxyl group at the other end thereof, or (B2) a higher alcohol compound having a branched alkyl group containing 12 or more carbon atoms, wherein the amount of dimethyl polysiloxane contained in the composition is less than the mass of component (A).

(57) 要約: 整泡性、プレミックス液の均質性、安定性に優れ、また各種成分との相溶性にも優れた、新規なポリエーテル-ポリシロキサンプロック共重合体組成物とその製造方法、同共重合体組成物を含む整泡剤等、およびポリウレタン発泡体を提供する事を目的とする。【解決手段】 (A) 下記一般式(1): $[-\text{SiR}_2\text{O}-(\text{SiR}_2\text{O})_a-\text{SiR}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}(\text{CxH}_2\text{xO})_y-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-]_n-$ で表される構成単位を分子内に有し、その末端基が、ポリエーテル部分に結合したアルケニル基等である、ポリエーテル-ポリシロキサンプロック共重合体、および (B) 液状のモノオール有機化合物であって、(B1) 末端水素が炭化水素基により置換され、他の末端に、2 級のアアルコール性水酸基を有する低重合度のグリコールエーテル化合物、または (B2) 炭素数 12 以上の分岐アルキル基を有する高級アルコール化合物を含有し、かつ、ジメチルポリシロキサンを成分 (A) の質量以上含有しない、ポリエーテル-ポリシロキサンプロック共重合体組成物。

WO 2016/166979 A1

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、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、化粧料およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は（Ａ）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、（Ｂ）５℃で液状である特定のモノオール有機化合物とを含有し、ジメチルポリシロキサンを成分（Ａ）の質量以上含有しない、新規な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）、化粧料原料および化粧料に関する。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] （１）両末端ＳｉＨ基含有オルガノポリシロキサンと（２）両末端メタ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得られる直鎖状オルガノポリシロキサナーポリエーテルブロックコポリマーは、（ＡＢ） 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）。さらに、高重合度の非加水分解型直鎖状オルガノポリシロキサナーポリエーテルブロックコポリマーを気泡安定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は、特許文献２により報告されている。しかしながら、当該ブロックコポリマーを含む組成物としての実例は、ヒドロシリル化反応をトルエン溶媒中で実施した結果得られたトルエン溶液のみであった。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、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ている。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、同様に引火性が

つ有害な有機溶媒を含む問題があった。

[0003] また、前記 (A B) n 型ポリエーテル変性シリコーンの応用に関し、幾つかの報告がなされている (特許文献 3 ~ 8)。特許文献 3, 4 は前記 (A B) n 型ポリエーテル変性シリコーンを含む化粧料に関するものであり、特許文献 1, 2 と同様にトルエン中で当該変性シリコーンの合成を行なった後、トルエンを除いたものについて、幾つかの化粧品処方に配合した実施例を開示している。また、本文中で、当該共重合体は単独又は水、各種有機溶媒に溶解して用いると述べている。同様に、特許文献 5、特許文献 6 には、前記 (A B) n 型ポリエーテル変性シリコーンをトルエン等の有機溶媒中で合成したものをウレタンフォームの整泡剤 (気泡安定剤) として用いることが開示されているが、トルエン等をストリッピング処理により製品系から除く必要がある。なお、特許文献 6 には、トルエン中で当該共重合体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実施例が開示されているほか、希釈剤としては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を言及している。更に、比較例として長鎖アルキルベンゼンを反応溶媒とした市販整泡剤を取り上げている。

[0004] しかしながら、特許文献 6 に示されたとおり、トルエン中でヒドロシリル化を行なった後、希釈剤であるポリプロピレングリコールやその誘導体を添加し、トルエンを減圧ストリッピングにより除く溶媒交換が行うと、前記 (A B) n 型ポリエーテル変性シリコー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、非常に安定となって、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。これに対し、特許文献 6 には、整泡剤を、長鎖アルキルベンゼン中で合成し、そのまま使用することが開示されているが、かかる非反応性の溶媒は、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 (滲み出し) する問題がある。

[0005] すなわち、これらの文献 1～6 には、特定のモノオール有機化合物を、前記 (A B) n 型ポリエーテル変性シリコーンの溶媒に用い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だけでなく、工業的生産過程において不利であったり、十分な性能を実現できない問題がある。

[0006] ここで、特許文献 7 は、前記 (A B) n 型ポリエーテル変性シリコーンの中でも、特に高分子量の特定構造体を含む毛髪化粧品に関する。ここでは、当該構造体を多数の化粧品処方に配合した実施例を開示しており、その多くにおいて過剰量のジメチルポリシロキサンを当該構造体と併用している。特許文献 8 は、前記 (A B) n 型ポリエーテル変性シリコーンの中でも特に高分子量の特定構造体と、ジオルガノポリシロキサンおよび鉱物油から選択された少なくとも 1 種からなるベースオイルとを含む、繊維系状物処理用のストレート油剤に関する。この用途では、繊維系状物の連続的な高速処理が工程上重要であり、油剤の粘度は最大でも $100\text{ mm}^2/\text{s}$ (望ましくは $50\text{ mm}^2/\text{s}$) 以下と低く保つ必要がある。従って、この実施例では $10\text{ mm}^2/\text{s}$ のジメチルポリシロキサンを当該構造体に対して 40 倍を超える大過剰で混合し、使用している。すなわち、これらの文献には、ジメチルポリシロキサンを前記 (A B) n 型ポリエーテル変性シリコーンに対して過剰に添加した組成物しか開示されておらず、各用途において、ジメチルポリシロキサンを多量に含むことが必須である。すなわち、前記 (A B) n 型ポリエーテル変性シリコーンを含む組成物において、ジメチルポリシロキサンの含有量を一定量以下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。

[0007] 同様に、特許文献 9 は、前記 (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、増粘やゲル化などを起こさずに安定的に製造するための技術を開示している。この実施例の一つにおいて、当該共重合体を流動イソパラフィン (水添ポリイソブテン) 中で合成した後、ストリッピング (加熱減圧条件下) により未反応物等の低沸物を留去したと述べている。また、本文では、当該共重合体を合成するため

のヒドロシリル化反応工程において使用可能な溶媒として、幾つかの有機溶媒とジメチルポリシロキサンを例示している。しかしながら、特定のモノオール有機化合物を、前記 (A B) n 型ポリエーテル変性シリコーンの溶媒に用いること、当該組成物においてジメチルポリシロキサンの含有量を一定量以下にすること、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。

[0008] すなわち、特許文献 1 ～ 9 に開示された組成物は、界面活性剤やウレタンフォームの整泡剤として用いることができない組成物であるか、トルエン等の毒性の高い有機溶媒中での合成により得られたものをプロピレングリコール等で溶媒置換する工程で必然的に工業生産上不利であったり、整泡剤としての性能に課題があったりして、その性能および製造コストに改善の余地が残されていた。従って、これらの組成物は、界面活性剤や整泡剤としての有用性において、十分に満足できるものではなく、性能やコスト面の問題から、その広範な普及が妨げられてしまう問題を抱えていた。

[0009] 一方で、特許文献 10 にはオープンセル型のポリウレタンフォームおよびその製造プロセスにおいて、硬質フォーム／軟質フォームのいずれにおいてもオープンセル効果の高い界面活性剤の重要性が指摘されており、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ことの重要性が指摘されている。しかしながら、特に特許文献 10 で、公知の (A B) n 型ポリエーテル変性シリコーン (= (A B) n コポリマー) は水の存在下においてヒドロゲルを形成する傾向にあるため有用性が制限されると指摘されている。これは、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、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、長時間均質状態で存在し難い不利益を指しているものと考えられる。

[0010] (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 % 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、界面活性性能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、低分子量の整泡剤が求められる高弾性フォーム（High Resilience Foam）以外の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発揮できると考えられる。特に、近年求められるオープンセル率の制御において、極めて有用である。しかしながら、公知技術においては、上記のような性能上の課題、工業的生産コストに直結する製造上の課題、用途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。従って、これら複数の課題を解決し、従来よりも低コストで大量に市場に供給でき、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（A B） n 型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

[0011] 特許文献1：米国特許第4 1 5 0 0 4 8号明細書

特許文献2：米国特許第4 2 4 2 4 6 6号明細書

特許文献3：特開平04－211605号公報（米国特許第5660819号明細書）

特許文献4：特開平04－234307号公報（米国特許第5472686号明細書）

特許文献5：特開平07－090102号公報（特許第3319833号公報）

特許文献6：特開平08－156143号公報

特許文献7：国際公開第2004／058198号公報（米国特許第8114391号明細書）

特許文献8：特開2005－060876号公報

特許文献9：特開2006－282820号公報（特許第4875314号公報）

特許文献10：特表2010－539280号公報（米国特許第843606

4号明細書)

特許文献11：国際公開第2011/049248号公報（米国特許第8784787号明細書）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] 本発明は上記課題を解決すべくなされたものであり、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た、新規な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。

[0013] また、本発明は、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。

[0014] 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、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の製造方法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

[0015] 上記課題を解決すべく、本発明者らは鋭意検討の結果、

(A) 特定の構成単位を有し、その末端基(−Z)が、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、水酸基またはアルコキシ基から選ばれる1種類以上の官能基である、ポリエーテルーポリシロキサンプロック共重合体、および

(B) (B1) 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の範囲の数であるグリコールエーテル化合物または（B2）炭素数12以上の分岐アルキル基を有する高級アルコール化合物から選ばれる、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種類以上のモノオール有機化合物を（A）／（B）＝10／90～90／10の質量比で含有し、かつ、ジメチルポリシロキサンを成分（A）の質量以上含有しない、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。また、本発明者らは、さらに（C）25℃で液状であり、末端水酸基の一方がアルキル、アラルキル、アリール基から選択される炭素数1～8の炭化水素基により置換されていてもよい、炭素数2～4のオキシアルキレン単位の繰り返し数が4～50の範囲であるポリアルキレングリコールまたはその誘導体から選ばれる1種類以上を、成分（A）および成分（B）の和100質量部に対し、10～300質量部の範囲で含有し、組成物全体の25℃における粘度が100～35,000mm²/sの範囲にある、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。

[0016] 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、化粧料原料または化粧料により、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。

[0017] 加えて、本発明者らは、特定の両末端SiH基含有オルガノポリシロキサンと特定の両末端メタリル基含有ポリエーテル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

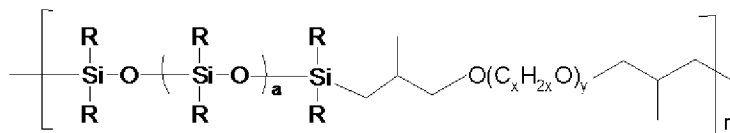
も含み、前記の（１）または（３）の場合にはさらに、前記成分（Ｂ）であるモノオール有機化合物と溶媒交換を行う工程を少なくとも含むポリエーテルーポリシロキサンプロック共重合体組成物の製造方法により上記課題を好適に解決できることを見出し、本発明に到達した。

[0018] すなわち、本発明の目的は、

[１] 下記成分（Ａ）および成分（Ｂ）を（Ａ）／（Ｂ）＝１０／９０～９０／１０の質量比で含有し、かつ、ジメチルポリシロキサンを成分（Ａ）の質量以上含有しない、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：

（Ａ） 下記一般式（１）：

[化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１～９の１価の炭化水素基を表し、xは２ないし４の数であり、aは１～２００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の範囲となる数であり、nは少なくとも２の数である）

で表される構成単位を分子内に有し、その末端基（－Ｚ）が、

Ｚ^１：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

Ｚ^２：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、水酸基またはアルコキシ基

から選ばれる１種類以上の官能基である、ポリエーテルーポリシロキサンプロック共重合体、

（Ｂ） 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種類以上のモノオール有機化合物：

(B 1) 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 の範囲の数であるグリコールエーテル化合物、

(B 2) 炭素数 12 以上の分岐アルキル基を有する高級アルコール化合物。

[1-1] 成分 (A) において、上記末端基 (—Z) がエポキシ基を含まず、その一部が上記の成分 (B) に由来するモノオール有機化合物の残基であってもよいポリエーテル—ポリシロキサンプロック共重合体である、[1] 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。

[1-2] 実質的にジメチルポリシロキサンを含有しない、[1] 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。

により解決される。

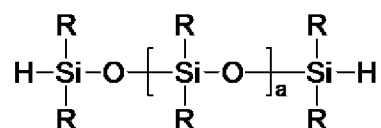
[0019] 好適には、本発明の目的は、下記の組成物により解決される。

[2] 成分 (A) が、前記の一般式 (1) において、a が 10 ～ 45 の範囲の数であり、y は $(C \times H_2 \times O)_y$ で示されるポリエーテル部分の分子量が 2000 ～ 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) 単位の質量比が、平均して 35 ～ 90 % の範囲内にある、[1] 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。

[3] 成分 (A) が、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) :

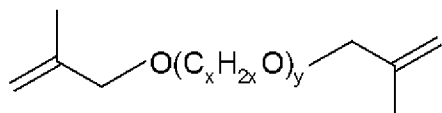
[化2]



(式中、R は前記同様の基、a は前記同様の数)

、および

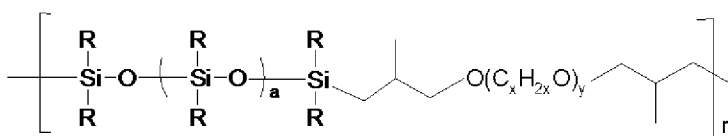
下記一般式（３）：



（式中、 x 、 y は前記同様の数）

に示す両末端メタ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得られ、

一般式（１）：



（式中、 R は前記同様の基、 x 、 a 、 y 、 n は前記同様の数）

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、〔１〕または〔２〕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。

〔４〕成分（Ｂ）が、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、〔１〕～〔３〕のいずれか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。

〔５〕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（イソ）プロピルエーテル、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、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、２－ブチル－１－オクタノール、２－ヘキシル－１－デカノール、２－オクチル－１－ドデカノール、イソステアリルアルコール、および２

ーデシルー 1ーテトラデカノールから選ばれる 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。

[6] 前記の成分(A)および成分(B)の質量比が 20/80～70/30の範囲内である、[1]～[5]のいずれか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。

[7] さらに、(C) 25℃で液状であり、末端水酸基の一方がアルキル、アラルキル、アリール基から選択される炭素数 1～8の炭化水素基により置換されていてもよい、炭素数 2～4のオキシアルキレン単位の繰り返し数が 4～50の範囲であるポリアルキレングリコールまたはその誘導体から選ばれる 1 種類以上を、

成分(A)および成分(B)の和 100質量部に対し、10～300質量部の範囲で含有し、組成物全体の 25℃における粘度が 100～35,000 m²/s の範囲にある、[1]～[6]のいずれか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。

[7-1] 成分(C)が、炭素数 2～4のオキシアルキレン単位の繰り返し数が 6～20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 種類以上である、[7]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。

[0020] 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。

[8] [1]～[7]のいずれか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を含有する、界面活性剤。

[9] [1]～[7]のいずれか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を含有する、整泡剤。

[10] [1]～[7]のいずれか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を含有する、ポリウレタン発泡体形成組成物。

[11] (a) ポリオール、

(b) ポリイソシアナート、
(c) 触媒、
(d) [1] ~ [7] のいずれか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。

[12] (a) ポリオール 100質量部に対して、[1] ~ [7] のいずれか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を0.5 ~ 8.0質量部となる範囲で含有する、[10] または [11] に記載のポリウレタン発泡体形成組成物。

[13] [10] ~ [12] 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。

[14] 硬質フォーム、半硬質フォーム、軟質フォーム、又はマイクロセルラーフォームである、[13] に記載のポリウレタン発泡体。

[15] [1] ~ [7] のいずれか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を含有する、化粧品原料。

[16] [1] ~ [7] のいずれか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を含有する、化粧品。

[0021] 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。

[17] 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と前記一般式(3)で表される両末端メタリル基含有ポリエーテル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；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を少なくとも含む、

〔１〕～〔７〕のいずれか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の製造方法。

〔１８〕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と前記一般式（３）で表される両末端メタリル基含有ポリエーテル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を少なくとも含む、

〔１〕～〔７〕のいずれか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の製造方法。

〔１９〕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と前記一般式（３）で表される両末端メタリル基含有ポリエーテル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；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、

〔１〕～〔７〕のいずれか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の製造方法。

〔２０〕ストリッピング工程を実質的に有しない、〔１７〕または〔１８〕に記載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の製造方法。

発明の効果

〔００２２〕本発明によれば、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ション組成物中での各種成分との相溶性にも優れた、新規な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、整泡剤を提供することができる。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。特に、本発明の新規なポリエ

ーテルーポリシロキサンプロック共重合体組成物を含有する整泡剤は、上記の利点から、極めて有用性が高いものである。

[0023] また、本発明により、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。本発明の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を整泡剤に用いて得られるポリウレタン発泡体は、極めて有用である。

[0024] 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、従来技術では克服が困難であった、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ーポリシロキサンプロック共重合体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。

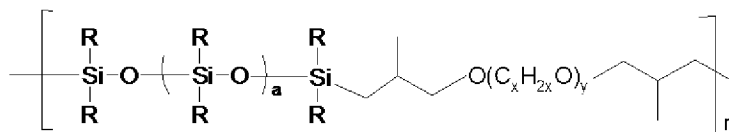
発明を実施するための形態

[0025] 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組成物について詳細に説明する。本発明組成物は、下記の成分（A）および成分（B）を（A）／（B）＝10／90～90／10の質量比で含有し、かつ、ジメチルポリシロキサンを成分（A）の質量以上含有しないことを特徴とする。まず、各成分について説明する。

[0026] [（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）：

[化3]



（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、xは2ないし4の数であり、aは1～200の数であり

、 y は $(C \times H_2 \times O)_y$ で示されるポリエーテル部分の分子量が400～5000の範囲となる数であり、 n は少なくとも2の数である。)

で表される構成単位を分子内に有し、その末端基(—Z)が、

Z^1 ：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

Z^2 ：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、水酸基またはアルコキシ基

から選ばれる1種類以上の官能基である、ポリエーテル—ポリシロキサンプロック共重合体である。

[0027] (A)成分は、上記の特定の構成単位を有し、その末端基(—Z)が、前記の Z^1 および Z^2 から選ばれる1種類以上の官能基である、ポリエーテル—ポリシロキサンプロック共重合体である。ここで、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、ポリエーテル—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(—Z)は、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、片末端または両末端がポリエーテル部分を含む官能基で封鎖されたポリエーテル—ポリシロキサンプロック共重合体は、両末端にメタリル基等を有するポリエーテル原料を、両末端SiH基含有オルガノポリシロキサンに対して、ポリエーテル原料中のメタリル基の物質量が、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に対し、等量あるいは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、容易に合成しうる。

[0028] 一方、整泡剤としての有用性および共重合体の安定性、安全性の見地から、上記末端基(—Z)はヘテロ原子を有する反応性官能基を含まないことが必要であり、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必要である。なお、ポリエーテル—ポリシロキサンプロック共重合体を合成する際に、両末端SiH基含有オルガノポリシロキサン

を原料に用いた場合、末端S i Hの一部は、後述するモノオール有機化合物と反応する場合があります、本発明の（A）成分の一部は、末端基（-Z）の一部が上記の成分（B）に由来するモノオール有機化合物の残基であってもよい。

[0029] 整泡剤としての有用性および共重合体のハンドリング性の見地から、上記一般式（1）において、前記aが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2000～4500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（ C_2H_4O ）単位の質量比が、平均して35～90%の範囲内にある事が特に好ましい。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。

[0030] 上記一般式（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1～9の1価の炭化水素基であり、炭素数1～9のアルキル基が例示される。好適には、メチル基またはエチル基である。工業的には、メチル基が特に好ましい。

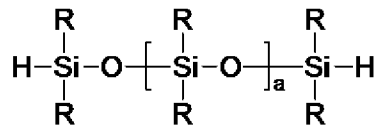
[0031] このようなポリエーテルーポリシロキサンプロック共重合体は、分子鎖の両末端にメタリル基等の炭素-炭素二重結合を有するポリエーテル原料と両末端S i H基含有オルガノポリシロキサンを任意の溶媒の存在下または不存在下でヒドロシリル化反応させることにより合成することができる。前記の通り、その片末端または両末端は、両末端はポリエーテル部分を含む官能基で封鎖されていることが好ましく、ポリエーテル原料中のメタリル基の物質量が、両末端S i H基含有オルガノポリシロキサン中のケイ素原子結合水素原子に対し、等量あるいは小過剰となる量を添加してヒドロシリル化反応させ

ることで合成されていることが特に好ましい。

[0032] より好適には、本発明の（Ａ）成分である、ポリエーテルーポリシロキサンブロック共重合体は下記一般式（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4]

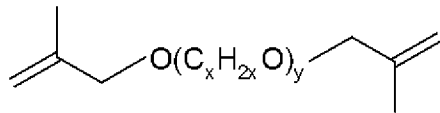


（式中、a は前記同様の数）

および、下記一般式（３）に示す両末端メタリル基含有ポリエーテル

一般式（３）：

[化5]



（式中、x, y は前記同様の数である）

とのヒドロシリル化反応により得られたポリエーテルーポリシロキサンブロック共重合体であることが特に好ましい。

[0033] [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、ポリエーテルーポリシロキサンプロック共重合体の溶媒であり、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ーポリシロキサンプロック共重合体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。

[0034] 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い。

[0035] 成分（Ｂ１）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の範囲の数であるグリコールエーテル化合物であり、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、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が必要である。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（イソ）プロピルエーテル、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、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、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、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。

[0036] 成分（Ｂ２）は、炭素数１２以上の分岐アルキル基を有する高級アルコール化合物であり、このような化合物の例としては、２－ブチル－１－オクタノール、２－ヘキシル－１－デカノール、２－オクチル－１－ドデカノール、イソステアリルアルコール、２－デシル－１－テトラデカノールなどが挙げられる。一方、直鎖状のアルキル基を有する高級アルコール化合物を用いた場合、これらは融点が高いために容易に固化・析出しやすい点、またポリエーテル－ポリシロキサンプロック共重合体との相溶性にも劣るため混合物が分離を起こしやすい点により、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。

[0037] 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 10／90～90／10の範囲にあることが、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、20／80～70／30の範囲内である。

[0038] 前記成分（A）および成分（B）を含む本発明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重要である。

[0039] また、本発明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は、主として整泡剤または界面活性剤であり、前記の成分（A）の質量に対して同量を超えるジメチルポリシロキサンを含有することはなく、実質的にジメチルポリシロキサンを含有しないことが特に好ましい。ジメチルポリシロキサンは疎水性のシリコーン系油剤であり、本発明の組成物の分散媒にジメチルポリシロキサンを含む場合には、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場合がある。なお、本発明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以外の有機ケイ素化合物、例えば、他のポリエーテル変性シリコーン等の有機変性シリコーン類やシラン類等を含んでもよい。その場合、これらのジメチルポリシロキサン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ーポリシロキサンブロック共重合体組成物は、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。

[0040] [成分（C）]

本発明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は、さらに

、（Ｃ）２５℃で液状であり、末端水酸基の一方がアルキル、アラルキル、アリール基から選択される炭素数１～８の炭化水素基により置換されていてもよい、炭素数２～４のオキシアルキレン単位の繰り返し数が４～５０の範囲であるポリアルキレングリコールまたはその誘導体から選ばれる１種類以上を含んでもよい。かかる成分（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）を改善できる利点がある。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、前記ポリエーテルーポリシロキサンプロック共重合体組成物に追加して使用できる利点がある。

[0041] 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（Ｃ１）および成分（Ｃ２）から選択される１種類以上であってよく、成分（Ｃ１）および成分（Ｃ２）の混合物であってもよい。

[0042] 成分（Ｃ１）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４～５０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。このよう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４～３５、特に好ましくは６～２０の範囲のものである。

[0043] 成分（Ｃ２）は、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、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４～５０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。このよう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4～35、特に好ましくは6～20の範囲のものである。

[0044] 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100質量部に対し、10～300質量部の範囲であり、15～200質量部の範囲であってもよい。このとき、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)の含有量を調整することができる。

[0045] 本発明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。

[0046] 本発明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は、空気中の酸素により徐々に酸化され、変質する。これを防止するためフェノール類、ヒドロキノン類、ベンゾキノン類、芳香族アミン類、又はビタミン類等の酸化防止剤を入れ、酸化安定性を増加させることができ、かつ好ましい。このような酸化防止剤としては、例えば、BHT(2,6-ジ-tert-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。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ポリシロキサンプロック共重合体に対し10～1000ppm、好ましくは50～500ppmとなる範囲である。

[0047] [低分子シロキサンの低減]

本発明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は、ケイ素原子数が20以下の低分子シロキサンの含有量が5000ppm(重量)以下であることが好ましく、2000ppm(重量)以下が特に好ましい。こ

の値が5000ppmを超えると、特に本発明のポリエーテルポリシロキサンブロック共重合体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、本発明組成物に有機溶媒を加えて低分子シロキサンを溶媒抽出し、その抽出液を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。

[0048] かかる低分子シロキサンの低減は、例えば、特開2000-313730号公報等に記載の方法によって得られる本発明組成物から低分子シロキサンを除去することによって製造される。この低分子シロキサンを除去する方法としては数多くの方法がある。例えば、シリコーン系整泡剤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、本発明組成物を薄膜化して、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、シリコーン系整泡剤に、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。ここで、高温での処理で熱分解が懸念される場合は本発明組成物として影響を及ぼさない程度の抗酸化剤を予め添加することもできる。

[0049] [製造方法]

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、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と前記一般式（３）で表される、分子鎖の両末端にメタリル基を有するポリエーテルとを、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ーポリシロキサンプロック共重合体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。

[0050] 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。ヒドロシリル化反応触媒として、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。ヒドロシリル化反応触媒の例として、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。

[0051] 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ーポリシロキサンプロック共重合体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（２）で表される両末端ＳｉＨ基含有オルガノポリシロキサンと前記一般式（３）で表される、分子鎖の両末端にメタリル基を有するポリエーテルの和（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０．０１～１，０００ｐｐｍ、好適には白金金属原子が、０．１～５００ｐｐｍ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、共重合反応が不十分となる場合があり、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。

[0052] 前記のとおり、整泡剤としての有用性および共重合体の安定性の見地から、本発明の成分（A）は、片末端または両末端がポリエーテル部分を含む官能基で封鎖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であることが好ましく、両末端にメタリル基等を有するポリエーテル原料を、両末端Si-H基含有オルガノポリシロキサンに対して、ポリエーテル原料中のメタリル基の物質量が、両末端Si-H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に対し、等量あるいは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が好ましい。具体的には、ポリエーテル原料中のメタリル基（ R^v ）と両末端Si-H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（ $Si-H$ ）の物質量の比（モル比）が、 $[R^v] / [Si-H] = 1.0 \sim 1.50$ 、好ましくは $1.0 \sim 1.20$ となる量で反応させることが好ましい。

[0053] 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（ブチル化ヒドロキシトルエン）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。

[0054] 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両末端Si-H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。

＜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＞

[0055] また、本発明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等のカルボン酸アルカリ金属塩等を添加することができる。

[0056] [任意の精製／低臭化処理]

さらに、本発明のポリエーテルポリシロキサンプロック共重合体の用途に応じ、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2000-327785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、ポリウレタン発泡体に配合された場合であっても経時で発生する有害なアルデヒド類の量が極めて少なくなり、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、化粧料原料としての有用性がさらに改善される利点がある。

[0057] [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ポリシロキサンプロック共重合体組成物は、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と前記一般式（3）で表される分子鎖両末端にメタリル基（R^{vi}）を有するポリエーテル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ーポリシロキサンプロック共重合体は、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、共重合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。なお、無溶媒下におけるポリエーテルーポリシロキサンプロック共重合体の合成方法として、特開平０１－１０１３３３号公報に記載の方法等を用いてもよい。

[0058] [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ーポリシロキサンプロック共重合体組成物は、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と前記一般式（３）で表される分子鎖両末端にメタリル基を有するポリエーテル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間

題が殆どなく、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ーポリシロキサンプロック共重合体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しうるものである。

[0059] [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ーポリシロキサンプロック共重合体組成物は、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と前記一般式（3）で表される分子鎖両末端にメタリル基を有するポリエーテル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。

[0060] 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℃未満のものが好ましく使用される。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。

[0061] 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ーポリシロキサンプロック共重合体に由来して、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。

[0062] 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。

[0063] 以上述べたとおり、本発明に係る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。

[0064] [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。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。

[0065] [本発明組成物の使用：整泡剤]

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、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、しかもマイクロセルラー用途での気泡保持性にも優れるという利点を有する。

[0066] さらに、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、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と前記一般式（３）で表される両末端アルケニル基含有ポリエーテルとのモル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をコントロールする事ができる。従って、当該変性シリコ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）以外の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発揮できるものである。

[0067] 加えて、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、製造工程の選択の幅が広く、所望の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ーポリシロキサンプロック共重合体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。

[0068] [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ーポリシロキサンプロック共重合体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のではない。

[0069] [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、分子量の小さい整泡剤が一般的に求められる高弾性フォーム以外の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。

[0070] 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低く、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ーポリシロキサンブロック共重合体組成物は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、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は、軟質スラブ処方にか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、またモールド内でパックのかけられた条件であることから、高い通気性を確保することが重要となる。本発明のポリエーテルーポリシロキサンブロック共重合体組成物は、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。

[0071] 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融した時、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ーポリシロキサンブロック共重合体組成物を、難燃フォーム対応型整泡剤として使用してもよい。

[0072] 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。

[0073] 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。

- [0074] 高い活性を必要とするTDIベース処方にはより整泡力、ファインセル化の強いタイプ、一方、比較的独泡性が強いMDIベースの処方にはより整泡力の弱い、良好なクラッシング性、高い通気性を与えるタイプが適している。また整泡力の強いタイプと弱いタイプを併用することでセルサイズ・通気性を調整することが広く生産に応用されており、このシステム特有の手法となっている。
- [0075] しかし、高弾性フォームの用途で汎用される、非常に低分子量のポリエーテル変性シリコンや低分子量子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ポリシロキサンプロック共重合体組成物を適量併用する事も可能である。
- [0076] 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。
- [0077] 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。
- [0078] 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E0（エチレンオキサイド）比率が高く、かつ末端が水酸基（-OH）のタイプが、比較的良好な相溶性を示す。

[0079] 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、この系に適合した、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、硬質ウレタンフォーム、および水処方においても特に制限なく配合することができる。

[0080] 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。

[0081] 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。

[0082] 硬質フォームは多くの用途で断熱性が重視されるため、通常は独泡率の高いクローズドセル型のフォームが必要とされるが、幾つかの用途では寸法安定性のほうを重視し、部分的にオープンセル化するように界面活性剤の選択やフォーム組成物の処方に工夫を行っている。逆に、一般的な軟質フォームでは、ポリオールとイソシアナートとの反応によるポリウレタン構造の形成と、反応熱及び発泡剤によるフォーム盛り上がり、架橋の進行により構造体が強度を増すことによってストップする瞬間に、構造体内の全てのセル（気泡）膜が破れ（オープンして）連通化（連続通気化）するように処方設計されている。

[0083] 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。

[0084] 本発明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。

[0085] 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ポリシロキサンプロック共重合体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ものである。以下、各成分を概説する。

[0086] [(a) ポリオール]

ポリオールとしては、例えば、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール等が挙げられる。ポリエーテルポリオールとしては、多価アルコール、糖類、フェノール類、フェノール誘導体、芳香族アミン等にアルキレンオキサイドを付加して得られるものであり、例えば、グリセリン、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、エチレングリコール、ジエチレング

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

[0087] 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、Voranol 270、Voranol 490およびVoranol 800 (Dow Chemical Company) の製品ならびにArcol 11-34 (Bayer Material Science) などを含む。

[0088] 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。

[0089] 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

ルーポリシロキサンプロック共重合体組成物中の（A）ポリエーテルルーポリシロキサンプロック共重合体が0.5～8.0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。

[0090] [(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。

[0091] 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。

[0092] 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誘導体との任意の割合の組み合わせより作製される。同じく好適なものはトル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。

[0093] 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な

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。ポリイソシアヌレ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。

[0094] [(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。

[0095] 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。

[0096] [(d) 本発明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を含有する整泡剤]

本発明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、本発明のポリエーテルーポリシロキサブロック共重合体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] これらの要求は、本発明のポリエーテルーポリシロキサブロック共重合体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）で表される両末端SiH基含有オルガノポリシロキサンや、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。

[0099] [(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H

C F Oのようなハイドロフルオロオレフィン類、ならびに i s o -、c y c l o - 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。

[0100] 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 (H R) フォームのうち T 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 100 部当たり 50 部であり、C O 2 は例えば約 1 ～ 約 10 % である。

[0101] しかし、特にマイクロセルラーの用途では、発泡剤として水、ハイドロフルオロカーボン類、低沸点炭化水素等を使用する化学発泡によるポリウレタンフォームでは、硬度が低すぎ、最終製品に求められる寸法精度が出し難く、引張強度や耐摩耗性等の機械的強度も不十分であるため、通常、機械発泡に

よる高密度フォームが製造されている。即ち、ここでは機械攪拌により巻き込まれる空気又は窒素ガス等が、主として気泡の核を構成する。

[0102] 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ーポリシロキサンプロック共重合体組成物 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。

[0103] 6～85 質量部のポリオール a)、10～80 質量部のポリイソシアナート b)、0.01～5.0 質量部の触媒 c)、0.1～20 質量部の本発明のポリエーテルーポリシロキサンプロック共重合体組成物 d)、および任意成分として水 0～6 質量部、非水性発泡剤 0～45 質量部。

[0104] 更に、前記ポリウレタンフォーム形成組成物中に含まれ得る水の質量は、前記ポリオールの質量に対して 0～10% 相当の範囲内にある事が好ましい。

[0105] 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。

[0106] 例えば、任意選択の成分 e) として、架橋剤もしくは鎖伸長剤として作用する分子当たり 2 から 8 個のヒドロキシル基と 62 から 500 の分子量を持つポリヒドロキシル末端化合物を含有し得る。3 から 8 個のヒドロキシル基を持つ架橋剤はグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、マンニトール、ソルビトール等を含む。二個のヒドロキシル基を持つ有用な鎖伸長剤の例は、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、エチレングリコール、2,3-ブタンジオール、

2-メチルー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。

[0107] 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ミ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。

[0108] 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、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。

[0109] 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。

[0110] また、硬質フォームの場合には、目的や用途に応じてより細分化した製造法が採用されている。例えば、「スプレーフォーム」と呼ばれるものは、ポリウレタンフォーム形成組成物を建築現場などの現場でスプレー発泡させて固める方式である。「ラミネーションボード」と呼ばれるものは、主としてプレハブ建築の断熱材として使用されるものであるが、「断熱ボード」、或いは「連続ラミネーションボードストック」などと呼ばれる事もある。ラミネーションボードの製造では、上下に向かい合った面材の間を、ローラーを通じて連続的に供給される発泡されたフォーム形成組成物が、流れながら硬化してゆき、最終的に厚み10cm程度の板状発泡体を得られる。「アプライアンス」と呼ばれるものは、専ら冷蔵庫用の断熱材向けのフォームであり、注入成型法により、工場内にて全自動プロセスで生産される。但し、このケースでは金型にフォーム形成組成物を注入して発泡・硬化させて終了であり、金型から発泡体を取り出すことはない。冷蔵庫用フォームの処方上の特徴は、断熱性を重視するため発泡剤として水を使うことは無い（炭酸ガスは熱を伝え易い性質を持つため）という点である。「現場注入」と呼ばれるものは、文字通りの意味であるが、現場で金型にフォーム形成組成物を注入して発泡・硬化させて終了する方式のもので、冷蔵庫用途以外を指す。

[0111] 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。

[0112] 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、連続コンベアー上に混合原液を流し、通常、幅1～2m、高さ0.2～0.6mの断面が角又はカマボコ状に連続発泡させた後、所定長さ（多くは1～2m）の食パン形状に裁断する。加工事業所にはこの形で出荷され、スラブ品からは色々な形状の製品を切り出し・加工する事が出来る。モールド品はプラスチック又は金属製の型（モールド）に原液を注入して発泡させた後、型から取り出すもので、複雑な形状の製品でも寸法精度良く大量に成形する事が出来る。

[0113] 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ポリシロキサンプロック共重合体組成物は、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、当業者の通常的设计変更により、成分の一部をさらに置き換え、粘度等の変化に応じて、その製造条件を適宜変更するものであってもよい。

- ・特表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

[0114] 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を、上記特許公開公報等の製造方法に適用して得られたポリウレタンフォームは、本発明の範囲に包含される。さらに、言うまでもなく、本発明の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。

[0115] [化粧品原料および化粧品]

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、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。

[0116] また、本発明は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ーポリシロキサンプロック共重合体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。

[0117] より具体的には、本発明に係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を含有する皮膚化粧品または毛髪化粧品が例示される。

[0118] 本発明に係る皮膚化粧品は、本発明に係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品は、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。

[0119] 同様に、本発明に係る毛髪化粧品は、本発明に係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。そ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、パーマネントウエーブ剤、ムース剤、染毛剤等として使用できる。

[0120] 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、油溶性ゲル化剤、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ンやグリセリン変性シリコン、糖変性シリコン、ポリエーテルポリシロキサンプロック共重合体等を配合してきた化粧料の各種処方に、本発明に係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。

[0121] [先願に既に開示された処方]

本発明に係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、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

ルーポリシロキサンプロック共重合体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、本願発明の範囲に含まれるものである。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ルー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ルーポリシロキサンプロック共重合体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、本願発明の範囲に含まれる。

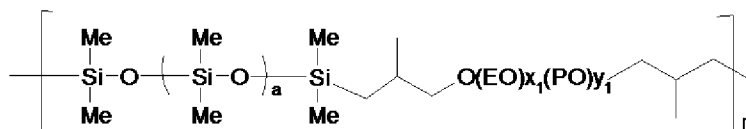
実施例

[0122] 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である。

[0123] <実施例 1-1>

1 L 反応器に、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 75.25 g、平均組成式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{33}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{25}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ で表されるビスメタリルポリエーテル 174.75 g、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル（BDPG）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。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IPA溶液（Pt濃度0.45 wt%）を0.56 g 添加し、2.5時間反応を行った。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。これにより、平均組成式

[化6]



(ここで、 $a = 20$ ， $x_1 = 33$ ， $y_1 = 25$ ， $n = 6$)

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、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を得た。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基のモル比はおよそ7：6であるため、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)となっている。また、反応中に一部のSi-H基はIPA或いはBDPGの水酸基と脱水素縮合反応を起こし得るので、共重合体末端の一部はSiO-iPr或いはSiO-R¹(R¹はBDPG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。

[0124] <実施例1-2>

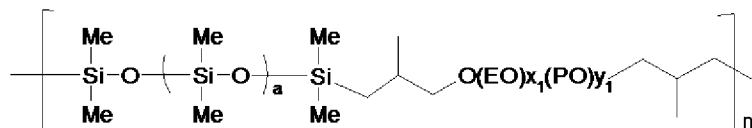
BDPGをプロピレングリコールモノブチルエーテル(BPG)に置き換えた他は、実施例1-1と同様にして実験を行った。直鎖状オルガノポリシロキサンーポリエーテルブロックコポリマーの合成反応における反応性などの挙動は、実施例1-1と同様であった。

[0125] <実施例2-1>

1 L 反応器に、平均組成式 $M^H D_{20} M^H$ で表されるメチルヒドロジェンポリシロキサン85.55 g、平均組成式 $CH_2=C(CH_3)CH_2-O(C_2H_4O)_{33}(C_3H_6O)_{25}-CH_2-C(CH_3)=CH_2$ で表されるビスメタリルポリエーテル164.45 g、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル(BDPG)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。白金-2, 4, 6, 8-テ

トラメチルー 2, 4, 6, 8-テトラビニルテトラシロキサン錯体の IPA 溶液 (Pt 濃度 4.5 wt %) を 0.056 g 添加し、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。これにより、平均組成式

[化7]



(ここで、 $a = 20$, $x_1 = 33$, $y_1 = 25$, $n > 10$)

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、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を得た。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 基のモル比はおよそ 1 : 1 であり、若干ポリエーテル過剰の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) となっている。また、反応中に一部の Si-H 基は IPA 或いは BDPG の水酸基と脱水素縮合反応を起こし得るので、共重合体末端の一部は Si-O-iPr 或いは Si-O-R' (R' は BDPG 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。

[0126] <実施例 2-2>

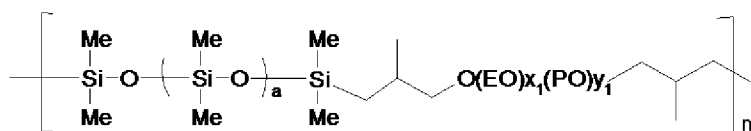
BDPG をプロピレングリコールモノブチルエーテル (BPG) に置き換え、他は、実施例 2-1 と同様にして実験を行った。直鎖状オルガノポリシロキサン-ポリエーテルブロックコポリマーの合成反応における反応性などの挙動は、実施例 2-1 と同様であった。

[0127] <実施例 2-3 無溶媒>

1 L 反応器に、平均組成式 $M^H D_{20} M^H$ で表されるメチルヒドロジェンポリシロキサン 84.25 g、平均組成式 $CH_2 = C(CH_3)CH_2 - O(C_2$

$\text{H}_4\text{O})_{33}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{25}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ で表されるビスメタリルポリエーテル 165.75 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 85～95℃まで加温した。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 IPA 溶液 (Pt 濃度 0.45 wt %) を 0.56 g 添加し、2.5 時間反応を行なったところ、非常に高粘度の液に変化した。次いで反応液を 1 g 採取し、トルエンで希釈して低粘度化したのちアルカリ分解ガス発生法により反応率を確認したところ、ガス発生量がトレースであったため反応がほぼ完結したものと判断した。次いで、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル (BDPG) 250 g を反応液に添加して 1 時間の混合均質化を行なったのち、念のため再度サンプリングを行なって反応率を調査したところ、約 36 ppm 相当のケイ素結合水素原子が検出された。そこで 85～95℃で 3.5 時間の熟成を行なったところ、反応が完結した。これにより、平均組成式

[化8]



(ここで、 $a = 20$, $x_1 = 33$, $y_1 = 25$, $n > 10$)

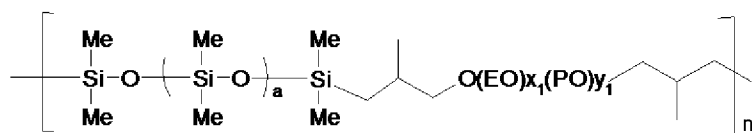
で表される構成単位を少なくとも含有する直鎖状オルガノポリシロキサン-ポリエーテルブロックコポリマーと BDPG とを 50 : 50 の比率で含む、液状のポリエーテル-ポリシロキサブロック共重合体組成物を得た。なお、平均組成式を簡易に表記したが、原料の $\text{C}=\text{C}$ 基と $\text{Si}-\text{H}$ 基のモル比はおよそ 1 : 1 であり、若干ポリエーテル過剰のため共重合体の両末端はポリエーテルで封鎖された形 (=末端官能基はポリエーテルに結合したメタリル基) となっている。また、反応中に一部の $\text{Si}-\text{H}$ 基は IPA 或いは BDPG の水酸基と脱水素縮合反応を起こし得るので、共重合体末端の一部は $\text{Si}-\text{O}-i\text{Pr}$ 或いは $\text{Si}-\text{O}-\text{R}'$ (R' は BDPG 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。

[0128] <実施例 2-4 溶媒置換法>

1 L 反応器に、平均組成式 $M^H D_{20} M^H$ で表されるメチルハイドロジェンポリシロキサン 84.25 g、平均組成式 $CH_2=C(CH_3)CH_2-O(C_2H_4O)_{33}(C_3H_6O)_{25}-CH_2-C(CH_3)=CH_2$ で表されるビスメタリルポリエーテル 165.75 g、トルエン 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。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 IPA 溶液 (Pt 濃度 0.45 wt %) を 0.56 g 添加し、2 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。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。約 3/4 のトルエンが除かれた段階で復圧し、250 g のジプロピレングリコールモノブチルエーテル (BDPG) を反応系に加えたのち、再度減圧して残存するトルエンを注意深く留去した。トルエンの留去が終わった時点で共重合体と BDPG の重量比は 50 : 50 であったが、この段階で内容物は非常に高粘度であり、攪拌が困難な状況であった。そこで、更に BDPG 250 g × 2 回を追加投入して希釈を行った。これにより、平均組成式

[化9]



(ここで、 $a = 20$, $x_1 = 33$, $y_1 = 25$, $n > 10$)

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 33 : 67 の比率で含む、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を得た。翌朝

フラスコ内容物を確認したところ、室温下では依然として粘度が非常に高く、ハンドリングし難いことが分かった。そこで、フラスコ内容物 60 g を 200 ml ガラス瓶に小分けし、これに更に BDPG を 20 g 添加して、ホモディスパーミキサーにて 1600 rpm × 5 分間の混合を行なった。これにより、上記平均組成式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 25 : 75 の比率で含む、液状のポリエーテルーポリシロキサブロック共重合体組成物を得た。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 基のモル比はおよそ 1 : 1 であり、若干ポリエーテル過剰の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）となっている。また、反応中に一部の Si-H 基は IPA の水酸基と脱水素縮合反応を起こし得るので、共重合体末端の一部は SiO-iPr 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。

[0129] <実施例 2-5>

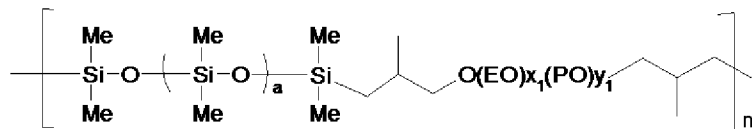
前述の実施例 2-1 に倣って、但し BDPG を 2-ヘキシル-1-デカノール (HDL) に変更して実験を行った。直鎖状オルガノポリシロキサンーポリエーテルブロックコポリマーの合成反応における反応性などの挙動は、実施例 2-1 と同様であった。

[0130] <実施例 3-1>

1 L 反応器に、平均組成式 $M^H D_{20} M^H$ で表されるメチルヒドロジェンポリシロキサン 102.15 g、平均組成式 $CH_2=C(CH_3)CH_2-O(C_2H_4O)_{33}(C_3H_6O)_{25}-CH_2-C(CH_3)=CH_2$ で表されるビスメタリルポリエーテル 231.2 g、BDPG を 166.7 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 100~110℃まで加温した。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 IPA 溶液 (Pt 濃度 0.45 wt%) を 0.

7.4 g 添加し、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。これにより、平均組成式

[化10]



(ここで、 $a = 20$ ， $x_1 = 33$ ， $y_1 = 25$ ， $n = 6$)

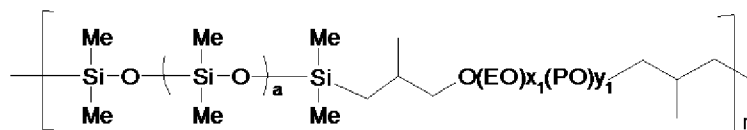
で表される構成単位を少なくとも含有する直鎖状オルガノポリシロキサン-ポリエーテルブロックコポリマーとBDPGとを67:33の比率で含む、液状のポリエーテル-ポリシロキサンプロック共重合体組成物を得た。なお、平均組成式を簡易に表記したが、原料のC=C基とSi-H基のモル比はおおよそ7:6であるため、共重合体の両末端はポリエーテルで封鎖された形(=末端官能基はポリエーテルに結合したメタリル基)となっている。また、反応中に一部のSi-H基はIPA或いはBDPGの水酸基と脱水素縮合反応を起こし得るので、共重合体末端の一部はSiO-iPr或いはSiO-R¹(R¹はBDPGの残基)の構造を含むと考えられる。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。

[0131] <実施例3-2>

1 L 反応器に、平均組成式 $M^H D_{20} M^H$ で表されるメチルヒドロジェンポリシロキサン112.9 g、平均組成式 $CH_2 = C(CH_3)CH_2 - O(C_2H_4O)_{33}(C_3H_6O)_{25} - CH_2 - C(CH_3) = CH_2$ で表されるビスメタリルポリエーテル262.1 g、プロピレングリコールモノブチルエーテル(BPG)を125 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90℃まで加温した。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IPA溶液(Pt濃度0.45 wt%)を0.83 g 添加し、100℃で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。これにより、平均組成式

[化11]



(ここで、 $a = 20$ ， $x_1 = 33$ ， $y_1 = 25$ ， $n = 6$)

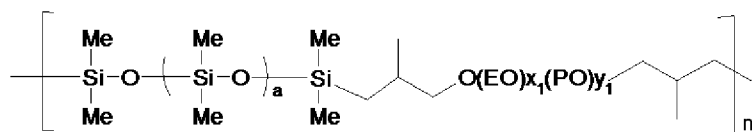
で表される構成単位を少なくとも含有する直鎖状オルガノポリシロキサンーポリエーテルブロックコポリマーとBPGとを75：25の比率で含む、液状のポリエーテルーポリシロキサンプロック共重合体組成物を得た。なお、平均組成式を簡易に表記したが、原料のC=C基とSi-H基のモル比はおよそ7：6であるため、共重合体の両末端はポリエーテルで封鎖された形(=末端官能基はポリエーテルに結合したメタリル基)となっている。また、反応中に一部のSi-H基はIPA或いはBPGの水酸基と脱水素縮合反応を起こし得るので、共重合体末端の一部はSiO-iPr或いはSiO-R¹(R¹はBPGの残基)の構造を含むと考えられる。なお、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。

[0132] <実施例4-1>

1 L 反応器に、平均組成式 $M^H D_{20} M^H$ で表されるメチルヒドロジェンポリシロキサン76.75 g、平均組成式 $CH_2 = C(CH_3)CH_2 - O(C_2H_4O)_{52}(C_3H_6O)_{10} - CH_2 - C(CH_3) = CH_2$ で表されるビスメタリルポリエーテル173.25 g、BDPGを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85～95℃まで加温した。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IPA溶液(Pt濃度0.45 wt%)を0.56 g 添加し、2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。これにより、平均

組成式

[化12]



(ここで、 $a = 20$ ， $x_1 = 52$ ， $y_1 = 10$ ， $n = 6$)

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、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を得た。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基のモル比はおおよそ7：6であるため、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)となっている。また、反応中に一部のSi-H基はIPA或いはBDPGの水酸基と脱水素縮合反応を起こし得るので、共重合体末端の一部はSiO-iPr或いはSiO-R¹(R¹はBDPG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。

[0133] <実施例4-2>

BDPGをプロピレングリコールモノブチルエーテル(BPG)に置き換えた他は、実施例4-1と同様にして実験を行った。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の合成反応における反応性などの挙動は、実施例4-1と同様であった。

[0134] <実施例5-1>

前述の実施例3-1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60gと、 $n\text{-BuO}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{13}\text{-H}$ 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{BPPG-13}20gとを200mlガラス瓶に仕込み、室温下にホモディスパーミキサーにて1600rpm×5分間の混合を行なった。これにより、共重合体：BDPG：{BPPG

— 1 3 } = 2 : 1 : 1 の存在比である液状のポリエーテル—ポリシロキサンブロック共重合体組成物を得た。

[0135] <実施例 5 - 2>

前述の比較例 3 - 1 で得られたガム状のポリエーテル—ポリシロキサンプロック共重合体組成物 60 g と、 $n\text{-BuO}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{13}\text{-H}$ 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 {BPPG-13} 100 g とを 200 ml ガラス瓶に仕込み、栓をして 60℃ 恒温槽内での加温および振り混ぜ操作を繰り返し、ガムを部分的に溶解させた。その後、ホモディスペーミキサーにて室温 1600 rpm × 5 分間の混合を行ない、均質化した。これにより、共重合体 : BDPG : {BPPG-13} = 2 : 1 : 5 の存在比である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を得た。

[0136] <実施例 5 - 3>

前述の実施例 2 - 4 で得られたポリエーテル—ポリシロキサンプロック共重合体組成物 40 g と、 $\text{HO}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_7\text{-H}$ で表されるポリプロピレングリコール (PPG-7) 40 g とを 200 ml ガラス瓶に仕込み、室温下にホモディスペーミキサーにて 1600 rpm × 5 分間の混合を行なった。これにより、共重合体 : BDPG : {PPG-7} = 1 : 3 : 4 の存在比である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を得た。

[0137] <実施例 5 - 4>

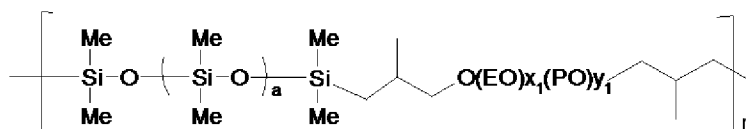
前述の実施例 3 - 2 で得られたポリエーテル—ポリシロキサンプロック共重合体組成物 40 g と、ドデシルベンゼン (DB) 35 g とを 200 ml ガラス瓶に仕込み、室温下にホモディスペーミキサーにて 1600 rpm × 5 分間の混合を行なった。これにより、共重合体 : BPG : DB = 3 : 1 : 3.5 の存在比である液状のポリエーテル—ポリシロキサンプロック共重合体組成物を得た。

[0138] <比較例 1 - 1>

1 L 反応器に、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 75.25 g、平均組成式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{33}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{25}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ で表されるビスメタリルポリエーテル 174.75 g、ヘキシレングリコール (HG, 別名 2-メチルペンタン-2,4-ジオール) 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。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 IPA 溶液 (Pt 濃度 0.45 wt %) を 0.56 g 添加し、1.5~2 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 (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) により反応率を確認したところ、反応が遅く完結していないことが分かった。そこで、反応液を 115~120℃ まで加熱して 2~3 時間反応を継続した結果、反応が完結した。これにより、平均組成式

[化13]



(ここで、 $a = 20$, $x_1 = 33$, $y_1 = 25$, $n = 6$)

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 HG とを 50 : 50 の比率で含む、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を得た。なお、平均組成式を簡易に表記したが、原料の $\text{C}=\text{C}$ 基と Si-H 基のモル比はおおよそ 7 : 6 であるため、共重合体の両末端はポリエーテルで封鎖された形となっている。また、反応中に一部の Si-H 基は IPA 或いは HG の水酸基と脱水素縮合反応を起こし得るので、共重合体末端の一部は $\text{SiO}-\text{iPr}$ 或いは $\text{SiO}-\text{R}^1$ (R^1 は HG 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。

[0139] <比較例 1 - 2> ~ <比較例 1 - 6>

HGを別の以下の低分子量ジオール化合物に変更したほかは、比較例 1 - 1と同様にして、実験を行った。

比較例 1 - 2 : プロピレングリコール (PG)

比較例 1 - 3 : ジプロピレングリコール (DPG)

比較例 1 - 4 : トリプロピレングリコール (TPG)

比較例 1 - 5 : 1, 2 - ブチレングリコール (1, 2 - BG)

比較例 1 - 6 : 1, 3 - ブチレングリコール (1, 3 - BG)

上記の実験において、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合成反応における反応性などの挙動は、比較例 1 - 1と同様であった。

[0140] <比較例 1 - 7>

1 L 反応器に、平均組成式 $M^H D_{20} M^H$ で表されるメチルヒドロジェンポリシロキサン 75.25 g、平均組成式 $CH_2 = C(CH_3)CH_2 - O(C_2H_4O)_{33}(C_3H_6O)_{25} - CH_2 - C(CH_3) = CH_2$ で表されるビスメタリルポリエーテル 174.75 g、 $HO(C_3H_6O)_7 - H$ で表されるポリプロピレングリコール (PPG-7) 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。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IPA溶液(Pt濃度0.45 wt%)を0.56 g 添加し、1.5~2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反応率を確認したところ、全く反応が進行していないことが分かった。そこで、更に2倍量の触媒を追加して反応液を115~120℃まで加熱して2~3時間反応を継続し、同様に反応率を確認したが、全く反応が進行していなかった。加熱攪拌を停止して一週間静置したのちフラスコ内容物を確認すると、シロキサン層とポリエーテル層の二層に分離しており、この条件下では共重合体の合成が不可能である事が分かった。

[0141] <比較例 1 - 8>

前述の比較例 1 - 7 に倣って、但し PPG-7 を $n\text{-BuO}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{13}\text{-H}$ 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に変更して実験を行った。しかし、同様に全くヒドロシリル化反応が進行せず、シロキサン層とポリエーテル層の二層分離が確認され、共重合体の合成が不可能であることが分かった。

[0142] <比較例 1 - 9>

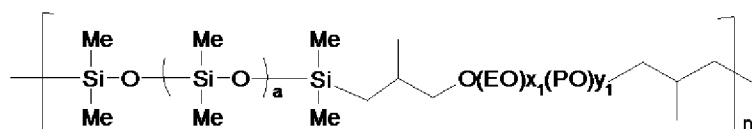
1 L 反応器に、平均組成式 $\text{M}^{\text{H}}\text{D}_{20}\text{M}^{\text{H}}$ で表されるメチルヒドロジェンポリシロキサン 75.25 g、平均組成式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{33}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{25}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ で表されるビスメタリルポリエーテル 174.75 g、ジエチレングリコールモノブチルエーテル (BDEG) 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。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 IPA 溶液 (Pt 濃度 0.45 wt %) を 0.56 g 添加し、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。これにより、比較例 1 と同様に、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 BDEG とを 50 : 50 の比率で含む、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を得ることができた。

[0143] <比較例 2 - 1>

1 L 反応器に、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 75.25 g、平均組成式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{33}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{25}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ で表されるビスメタリルポリエーテル 174.75 g、トルエン 375 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 70~80℃ まで加温した。塩化白金酸の 10% IPA 溶液 (Pt 濃度 3.8 wt %) を 0.05 g 添加し、2 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。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。約 3/4 のトルエンが除かれた段階で復圧し、125 g の $n\text{-BuO}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{13}\text{-H}$ 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 {BPPG-13} を反応系に加えたのち、再度減圧して残存するトルエンを注意深く留去した。復圧して 125 g の BPPG-13 を添加し、混合均質化した。これにより、平均組成式

[化14]



(ここで、 $a = 20$, $x_1 = 33$, $y_1 = 25$, $n = 6$)

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 BPPG-13 とを 50 : 50 の比率で含む、液状のポリエーテル-ポリシロキサブロック共重合体組成物を得た。なお、平均組成式を簡易に表記したが、原料の $\text{C}=\text{C}$ 基と Si-H 基のモル比はおよそ 7 : 6 であるため、共重合体の両末端はポリエーテルで封鎖された形となっている。また、反応中に一部の Si-H 基は IPA の水酸基と脱水素縮合反応を起こし得るので、共重合体末端の一部は SiO-iPr 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。

[0144] <比較例 2-2>

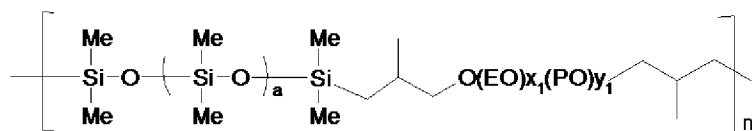
1 L 反応器に、平均組成式 $\text{M}^{\text{H}}\text{D}_{20}\text{M}^{\text{H}}$ で表されるメチルヒドロジェンポリシロキサン 84.25 g、平均組成式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{33}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{25}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ で表されるビスメタリルポリエーテル 165.75 g、ベンジルアルコール (BZL) 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。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 IPA 溶液 (Pt 濃度 0.45 w

t %) を 0.56 g 添加して 1.5 時間反応を行なったが、外観は強く白濁し反応が進行している様子は認められなかった。そこで、反応温度を 100℃として更に 2 時間熟成を行ったが、反応率にも外観にも変化は無かった。触媒を同量追加して、反応温度 120–125℃までアップして更に 7 時間の熟成を行なったにもかかわらず反応が完結しなかったため、実験を中止した。

[0145] <比較例 3 – 1>

1 L 反応器に、平均組成式 $M^H D_{20} M^H$ で表されるメチルヒドロジェンポリシロキサン 76.75 g、平均組成式 $CH_2=C(CH_3)CH_2-O(C_2H_4O)_{52}(C_3H_6O)_{10}-CH_2-C(CH_3)=CH_2$ で表されるビスメタリルポリエーテル 173.25 g、ヘキシレングリコール (HG, 別名 2-メチルペンタン-2,4-ジオール) 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 85~110℃まで加温した。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 IPA 溶液 (Pt 濃度 0.45 wt %) を 0.56 g 添加し、2 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反応率を確認したところ、反応が遅く完結していないことが分かった。そこで、反応液を 120℃まで加熱して 7 時間反応を継続した結果、反応が完結した。これにより、平均組成式

[化15]



(ここで、 $a = 20$, $x_1 = 52$, $y_1 = 10$, $n = 6$)

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 HG とを 50 : 50 の比率で含む、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を得た。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 基のモル比はおよ

そ 7 : 6 であるため、共重合体の両末端はポリエーテルで封鎖された形となっている。また、反応中に一部の Si-H 基は IPA 或いは HG の水酸基と脱水素縮合反応を起こし得るので、共重合体末端の一部は Si-O-iPr 或いは Si-O-R¹ (R¹ は HG 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。

[0146] <比較例 3-2>

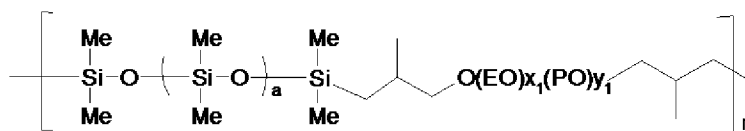
HG をジエチレングリコールモノブチルエーテル (BDEG) に置き換えた他は、比較例 3-1 と同様にして実験を行った。しかしながら、合成実験時の反応性は悪く、比較例 3-1 と同様であった。

[0147] [実施例、比較例に係る組成物の物性]

上記実施例 1-1 ~ 1-2、実施例 2-1 ~ 2-5、実施例 3-1 ~ 3-2、実施例 4-1 ~ 4-2、実施例 5-1 ~ 5-3、比較例 1-1 ~ 1-9、比較例 2-1 ~ 2-2、比較例 3-1 ~ 3-2 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 (mm²/s) 等を下表 1 および表 2 に示す。

[0148] なお、全く合成できなかった比較例 1-7、1-8 以外の組成物は全て、以下に示す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 (A) 成分として含有している。

[化16]



[0149] [表 1] : 実施例で得られた各試料の設計構造と内容など

[表1]

実施 例 No	反応 性	組成物の性状		共重合体(A)の構造				(B)	(C)	A/B/C
		外観	粘度	a	x1	y1	n			
1-1	良好	透明	1700	20	33	25	6	BDPG	無し	50/50/0
1-2	良好	透明	500	20	33	25	6	BPG	無し	50/50/0
2-1	良好	透明	6600	20	33	25	>1 0	BDPG	無し	50/50/0
2-2	良好	透明	1200	20	33	25	>1 0	BPG	無し	50/50/0
2-3	可	半透明	50400	20	33	25	>1 0	BPDG	無し	50/50/0
2-4	良好	透明	17500	20	33	25	>1 0	BPDG	無し	25/75/0
2-5	良好	半透明	12300	20	33	25	>1 0	HDL	無し	50/50/0
3-1	可	半透明	15000	20	33	25	6	BDPG	無し	67/33/0
3-2	可	半透明	21600	20	33	25	6	BPG	無し	75/25/0
4-1	良好	半透明	4500	20	52	10	6	BDPG	無し	50/50/0
4-2	良好	透明	1500	20	52	10	6	BPG	無し	50/50/0
5-1	可	半透明	2300	20	33	25	6	BDPG	BPPG-13	50/25/25
5-2	可	透明	9100	20	33	25	>1 0	BDPG	BPPG-13	25/12/63
5-3	良好	透明	2500	20	33	25	>1 0	BDPG	PPG-7	12/38/50
5-4	可	半透明	1000	20	33	25	6	BPG	DB * 任意成分	40/13/47

注 *) ドデシルベンゼン

[0150] [表2] : 比較例で得られた各試料の設計構造と内容など

[表2]

比較 例No.	反応 性	組成物の性状		共重合体(A)の構造				(B')	(C)	A/B/C
		外観	粘度	a	x1	y1	n			
1-1	不良	不透明	—	20	33	25	6	HG	無し	50/50/0
1-2	不良	分離	—	20	33	25	6	PG	無し	50/50/0
1-3	不良	分離	—	20	33	25	6	DPG	無し	50/50/0
1-4	不良	分離	—	20	33	25	6	TPG	無し	50/50/0
1-5	不良	分離	—	20	33	25	6	1,2BG	無し	50/50/0
1-6	不良	白濁	—	20	33	25	6	1,3BG	無し	50/50/0
1-7	不能	分離	—	—	—	—	—	無し	PPG-7	—
1-8	不能	分離	—	—	—	—	—	無し	BPPG-13	—
1-9	良好	不透明	—	20	33	25	6	BDEG	無し	50/0/50
2-1	良好	透明	10000	20	33	25	6	無し	BPPG-13	50/0/50
2-2	不良	不透明	—	20	33	25	—	BZL	無し	50/50/0
3-1	不良	不透明	—	20	52	10	6	HG	無し	50/50/0
3-2	不良	不透明	—	20	52	10	6	BDEG	無し	50/50/0

[0151] 以上の結果より、成分（B）に該当しない低分子量のジオール化合物は（A B） n型ポリエーテルーポリシロキサンプロック共重合体の溶媒としては適さない事が分かった。これは、共重合体との親和性が低いためと思われるが、大半のケースで組成物の分離を引き起こすためである。HGはこの群の中では比較的共重合体との親和性があると考えられるものの、これを反応溶媒として用いて得られる組成物は濁りが強く、ヒドロシリル化の進行も遅いことから、工業的生産工程において用いることは困難である。

[0152] また、従来から（A B） n型ポリエーテルーポリシロキサンプロック共重合体の希釈剤として使用されているポリグリコール類を、当該共重合体の合成溶媒として使用することはできなかった。ヒドロシリル化反応が全く進行しないためである。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、両末端Si-H基含有オルガノポリシロキサンと両末端メタリ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。また、これらポリグリコール類の製造工程中ではアルカリ触媒が利用される場合が多いため、微量残存したアルカリ分がヒドロシリル化反応に用いる白金触媒を失活させている可能性が高いと考えられる。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、著しい不利益を伴うものである。

[0153] 以上より、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末端SiH基含有オルガノポリシロキサンと両末端メタリル基含有ポリエーテルとを相溶化させる能力が高く、(AB)_n型ポリエーテルーポリシロキサンプロック共重合体の反応溶媒兼希釈剤として有用であったものと考えられる。なお、本発明に係る前記(AB)_n型ポリエーテルーポリシロキサンプロック共重合体の反応溶媒兼残留性希釈剤として、本発明の成分(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。

[0154] これに加えて、本発明者らは更なる発見をした。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ことから、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(AB)_n型ポリエーテルーポリシロキサンプロック共重合体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、EO誘導体のグリコールエーテルとPO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ある事が分かった。これは、得られる組成物の外観だけではなく、下表3に示すとおり、比較例1-9と実施例の1-1, 1-2のGPC分析結果の比較、比較例3-2と実施例4-1, 4-2のGPC分析結果の比較からも明らかである。

[0155] [表3] : いくつかの実施例、比較例で得られた各試料のGPCデータ(共重合体の設計上重合度 $n=6$)

[表3]

試料	希釈剤	希釈剤の水酸基	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%
比較例 1-9	BDEG	1級	2つの山々	20,000	85.8
実施例 1-1	BDPG	2級	1つの山	39,300	11.5
実施例 1-2	BPG	2級	1つの山	31,800	19.8
比較例 3-2	BDEG	1級	2つの山々	26,200	23.2
実施例 4-1	BDPG	2級	1つの山	46,100	8.6
実施例 4-2	BPG	2級	1つの山	40,200	11.3

[0156] 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%）

[0157] 即ち、1級水酸基を有するBDEGを反応溶媒として使用した場合には高分子量の共重合体を得られず、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が多かった。これに対して、2級水酸基を有するBDPG、BPGを反応溶媒として使用した場合には、ポリウレタンマイクロセルラ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。前者のケースでは、1級水酸基の反応性が高いため、これが両末端SiH基含有オルガノポリシロキサンのも末端を封鎖した比率が無視できないほど高く、設計から程遠い低分子量共重合体になったと考えられる。即ち、末端水酸基が2級である、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が特異的に、本発明にかかる用途で有用である事が明らかとなった。

[0158] 次に、本発明者らは、一級水酸基を有するモノオール有機化合物であっても

、水酸基の結合した炭素原子の近傍に嵩高い置換基がある化合物や疎水性の大きい化合物の場合には、水酸基の反応（本発明のケースでは副反応に相当）が起こり難くなると予想し、本発明にかかるヒドロシリル化反応溶媒兼残留性希釈剤として利用可能なものがあるのではないかと考えた。希釈剤として望ましい低融点特性（冬季でも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容易には固化させない利便性）と、相溶化能力、工業生産規模での入手のし易さやコスト等を考慮し、炭素数 12～24 の分岐アルキル基を有する液状の高級アルコール化合物とベンジルアルコールを取り上げ、試験を行った。この結果、驚いたことに前者のケース（実施例 2-5）のみが目的を達成する効果を有する事を見出した。この様にして得られた、本発明に係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（実施例 2-5）を、前記と同じ条件で GPC 測定した結果を以下の表 4 に示す。

[0159] [表 4] : いくつかの実施例、比較例で得られた各試料の GPC データ（共重合体の設計上重合度 $n > 10$, $n = 6$ ）

[表4]

試料	反応溶媒	希釈剤	メタリル/Si-Hモル比	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%
比較例2-1	トルエン	BPPG-13	1.18 ($n = 6$)	46,500	7.3
実施例1-1	BDPG		1.18 ($n = 6$)	39,300	11.5
実施例2-1	BDPG		約1.0	57,900	6.3
実施例2-2	BPG		約1.0	40,300	12.5
実施例2-3	無し	BDPG	約1.0	10,200	1.5
実施例2-5	HDL		約1.0	62,900	5.0

[0160] 以上の結果より、炭素数 12～24 の分岐アルキル基を有する液状の高級アルコール化合物も、本発明に係るポリエーテルーポリシロキサンプロック共重合体の反応溶媒兼希釈剤として有用である事が確認された。また、実施例 1-1, 2-1 の比較より、両末端メタリル基含有ポリエーテルの両末端 Si-H 基含有オルガノポリシロキサンに対するモル比を調節することによって、マイクロセラー用気泡安定剤として実用的な範囲で共重合体の分子量をコントロールできる事も確認された。

[0161] 次に、本発明者らは、特許文献１０（特表２０１０－５３９２８０号公報）で指摘されている（ＡＢ）_nコポリマーが水の存在下においてヒドロゲルを形成する傾向により、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）で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。具体的には、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として実施例１－１を、従来技術（特許文献６：特開平０８－１５６１４３号公報）による（ＡＢ）_n型ポリエーテルーポリシロキサンプロック共重合体として比較例２－１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。

[0162] 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５０ｇと水５０ｇとを２００ｍｌガラス瓶に仕込み、室温下にホモディスパーミキサーにて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。ここで見出された劇的な結果を以下の表５に示す。

[0163] [表５]：水混和性試験の結果

[表５]

試料	共重合体 %	希釈剤%	水%	調製直後の性状	一日後の性状
比較例２－１	２５％	BPPG-13 ２５％	５０％	全体が濃い白色粉状の固体ゲル	全体が濃い白色粉状の固体ゲル
実施例１－１	２５％	BDPG ２５％	５０％	半透明均一液体で流動性良好	上部に少量のクリーミング、但し流動性良好

[0164] 以上の結果より、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は、従来の（ＡＢ）_n型ポリエーテルーポリシロキサンプロック共重合体の有していた水との接触によるヒドロゲル形成問題を完全に解決するものである事が実証された。また、この課題解決には、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）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。よって、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、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）向けに幅広く使用が可能である。

[0165] 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ンの分子量との傾向に対する知見に基づき、ピックアップした幾つかの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ーポリシロキサンプロック共重合体組成物（試料）としては、比較的分子量の小さいものを選択し、従来技術（特許文献6：特開平08-156143号公報）による（AB）_n型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である比較例2-1との比較を行った。以下にテストした硬質フォーム処方を示す。

[0166] [表6]：硬質ポリウレタンフォーム形成組成物

[表6]

成分名		内容	添加部数	重量%
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450)	100	32.62
	3級アミン触媒	$\text{Me}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NMe}_2$	1.8	0.59
	水	(発泡剤)*	6.0	1.96
	ポリエーテルー ポリシロキサンプ ブロック共重合 体組成物	界面活性剤	1.0	0.33
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110、NCO%=31.5）	197.8	64.50
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。

[0167] 「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16.7%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25℃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。

[0168] 200ml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15秒間3500rpm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、3500rpm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1L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40～60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。

[0169] [表7]：硬質ポリウレタンフォーム発泡体の評価結果

[表7]

界面活性剤の種類	共重合体の 数平均分子量	希釈剤 (界面活性剤 中50%含有)	フォーム高さ c m	セル構造
比較例2-1	46, 500	BPPG-13	19	粗い
実施例1-1	39, 300	BDPG	19	微細
実施例1-2	31, 800	BPG	19	微細

[0170] 以上の結果より、本発明に係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、硬質ポリウレタンフォーム用の気泡安定剤或いは界面活性剤としても優れた効果を有することが確認された。

[0171] 最後に、表8にマイクロセルラーポリウレタンフォーム形成組成物のフォーム処方例を示し、その製造工程を簡単に示す。

[0172] [表8]：マイクロセルラーポリウレタンフォーム形成組成物の例

[表8]

成分の分類		内容	処方例1	処方例2	処方例3	処方例4
プレミックス用成分	ポリマーポリオール（水酸基価33）	ポリオール中でアクリロニトリル・スチレンの重合を行って得たポリマー粒子分散体	100	100	100	100
	触媒	ニッケルアセチルアセテート10倍希釈品	2.0	2.0	2.0	2.0
	気泡安定剤	実施例1-1	10	—	—	—
		実施例2-1	—	10	—	—
		実施例5-2	—	—	15	—
		実施例5-3	—	—	—	20
	変性MDI	MDIをカルボジイミド変性したもの、NCO%=29.0	15.8	15.8	15.8	15.8
合計			127.8	127.8	132.8	137.8

[0173] 「製造工程の例」

- 1) プレミックス液と、イソシアナート（イソシアネートインデックスが107となる量）を、窒素ガスを送りながらダイナミックミキサーによって1分間攪拌混合し、そのまま型に注入する。
- 2) 160℃で30分間一次硬化させた後、110℃で4時間二次硬化させる。
- 3) その後、このものに金属製のシャフトを圧入接着し、端部のカット、表面の研磨等を行ってマイクロセルラーポリウレタン発泡体を得る。

[0174] [期待される効果]

本発明に係るポリウレタンフォームは、整泡剤（気泡安定剤）中に、非反応性のドデシルベンゼンのような残留性物質を含まないため、得られたマイクロセルラーフォームはマイグレーション（しみ出し）の問題を起こし難い。

本発明の気泡安定剤中に含まれる希釈剤：（B）成分は、ウレタンフォーム処方において適度な揮発性と反応性を有するため、例えば処方例1，2では揮発効果に伴うセルオープニング作用の増大（高通気性で柔軟な発泡体の形成）が期待される。また、（B）成分の使用量を減らして不揮発性のPPG-7を配合した気泡安定剤を用いた処方例4では、フォームの架橋密度アップに貢献するため低通気性で強度に優れた発泡体の形成が期待される。処方例3では、先の2つの中間的なバランスの取れた物性の発泡体の形成が期待さ

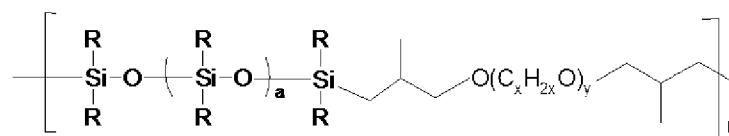
れる。

請求の範囲

[請求項1] 下記成分（A）および成分（B）を（A）／（B）＝10／90～90／10の質量比で含有し、かつ、ジメチルポリシロキサンを成分（A）の質量以上含有しない、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：

（A） 下記一般式（1）：

[化17]



（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、xは2ないし4の数であり、aは1～200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の範囲となる数であり、nは少なくとも2の数である）

で表される構成単位を分子内に有し、その末端基（－Z）が、

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、水酸基またはアルコキシ基

から選ばれる1種類以上の官能基である、ポリエーテルーポリシロキサンプロック共重合体、

（B） 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種類以上のモノオール有機化合物：

（B1）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の範囲の数であるグリコールエーテル化合物、

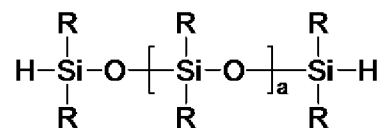
(B2) 炭素数12以上の分岐アルキル基を有する高級アルコール化合物。

[請求項2] 成分(A)が、前記の一般式(1)において、aが10～45の範囲の数であり、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2000～5000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(C₂H₄O)単位の質量比が、平均して35～90%の範囲内にある、請求項1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。

[請求項3] 成分(A)が、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)：

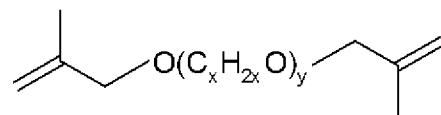
[化18]



(式中、Rは前記同様の基、aは前記同様の数)

、および

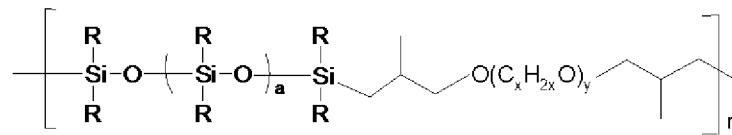
下記一般式(3)：



(式中、x、yは前記同様の数)

に示す両末端メタ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得られ、

一般式(1)：



(式中、Rは前記同様の基、x、a、y、nは前記同様の数)

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ブロック共重合体である、請求項1または請求項2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。

[請求項4] 成分(B)が、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、請求項1～3のいずれか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。

[請求項5] 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(イソ)プロピルエーテル、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、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、2-ブチル-1-オクタノール、2-ヘキシル-1-デカノール、2-オクチル-1-ドデカノール、イソステアリルアルコール、および2-デシル-1-テトラデカノールから選ばれる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。

[請求項6] 前記の成分(A)および成分(B)の質量比が20/80～70/30の範囲内である、請求項1～5のいずれか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。

[請求項7] さらに、(C) 25℃で液状であり、末端水酸基の一方がアルキル、

アラルキル、アリール基から選択される炭素数 1～8 の炭化水素基により置換されていてもよい、炭素数 2～4 のオキシアルキレン単位の繰り返し数が 4～50 の範囲であるポリアルキレングリコールまたはその誘導体から選ばれる 1 種類以上を、

成分 (A) および成分 (B) の和 100 質量部に対し、10～300 質量部の範囲で含有し、組成物全体の 25℃における粘度が 100～35,000 mm²/s の範囲にある、請求項 1～6 のいずれか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。

[請求項 8] 請求項 1～7 のいずれか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を含有する、界面活性剤。

[請求項 9] 請求項 1～7 のいずれか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を含有する、整泡剤。

[請求項 10] 請求項 1～7 のいずれか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を含有する、ポリウレタン発泡体形成組成物。

[請求項 11] (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ポリシロキサンプロック共重合体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。

[請求項 12] (a) ポリオール 100 質量部に対して、請求項 1～7 のいずれか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中の (A) ポリエーテルポリシロキサンプロック共重合体を 0.5～8.0 質

量部となる範囲で含有する、請求項 10 または請求項 11 に記載のポリウレタン発泡体形成組成物。

[請求項13] 請求項 10～12 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。

[請求項14] 硬質フォーム、半硬質フォーム、軟質フォーム、又はマイクロセルラーフォームである、請求項 13 に記載のポリウレタン発泡体。

[請求項15] 請求項 1～7 のいずれか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を含有する、化粧料原料。

[請求項16] 請求項 1～7 のいずれか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を含有する、化粧料。

[請求項17] 前記一般式 (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と前記一般式 (3) で表される両末端メタリル基含有ポリエーテル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；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を少なくとも含む、

請求項 1～7 のいずれか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の製造方法。

[請求項18] 前記一般式 (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と前記一般式 (3) で表される両末端にメタリル基を有するポリエーテル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を少なくとも含む、

請求項 1～7 のいずれか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の製造方法。

[請求項19] 前記一般式 (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と前記一般式 (3) で表される両末端メタリル基含有ポリエーテル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；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
、
請求項1～7のいずれかのポリエーテルーポリシロキサンプロック共
重合体組成物の製造方法。

[請求項20] ストリッピング工程を実質的に有しない、請求項17または請求項18
に記載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の製
造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/002004

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L83/12(2006.01)i, A61K8/894(2006.01)i, C08G18/00(2006.01)i, C08G77/46(2006.01)i, C08K5/05(2006.01)i, C08K5/06(2006.01)i, C08L71/02(2006.01)i, C08G101/00(2006.01)n

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, A61K8/894, C08G18/00, C08G77/46, C08K5/05, C08K5/06, C08L71/02, C08G101/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-194218 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 30 September 2013 (30.09.2013), paragraph [0080] & US 2013/0253215 A1 paragraph [0093] & EP 2641929 A2 & KR 10-2013-0108150 A & CN 103319720 A	1-20
A	JP 7-316010 A (L'Oreal), 05 December 1995 (05.12.1995), claims 1, 6 to 8; paragraph [0059] & EP 684041 A1 & DE 69500223 T2 & FR 2720274 A1 & ES 2103146 T3 & CA 2149599 A1	1-20

☒ 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
06 June 2016 (06.06.16)

Date of mailing of the international search report
14 June 2016 (14.06.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/002004

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-153802 A (Fujifilm Corp.), 16 August 2012 (16.08.2012), claim 1; paragraph [0039] & WO 2012/101941 A1	1-20
A	JP 7-90102 A (Nippon Unicar Co., Ltd.), 04 April 1995 (04.04.1995), claim 1; paragraph [0012] (Family: none)	1-20
A	JP 11-116670 A (OSI Specialties, Inc.), 27 April 1999 (27.04.1999), paragraphs [0033], [0034] & US 5869727 A column 11, lines 26 to 60 & EP 896015 B1 & DE 69827083 T2 & BR 9815761 A & CN 1208741 A & CA 2242303 A1	1-20

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08L83/12(2006.01)i, A61K8/894(2006.01)i, C08G18/00(2006.01)i, C08G77/46(2006.01)i, C08K5/05(2006.01)i, C08K5/06(2006.01)i, C08L71/02(2006.01)i, C08G101/00(2006.01)n

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））

Int.Cl. C08L83/12, A61K8/894, C08G18/00, C08G77/46, C08K5/05, C08K5/06, C08L71/02, C08G101/00

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

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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）

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
A	JP 2013-194218 A（信越化学工業株式会社）2013.09.30, 段落[0080] & US 2013/0253215 A1, 段落[0093] & EP 2641929 A2 & KR 10-2013- 0108150 A & CN 103319720 A	1-20
A	JP 7-316010 A（ロレアル）1995.12.05, [請求項1], [請求項6]-[請求項8], 段落[0059] & EP 684041 A1 & DE 69500223 T2 & FR 2720274 A1 & ES 2103146 T3 & CA 2149599 A1	1-20

☑ 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。

* 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矛盾するものではなく、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

06.06.2016

国際調査報告の発送日

14.06.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

小森 勇

4 J

4770

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 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
A	JP 2012-153802 A (富士フイルム株式会社) 2012. 08. 16, [請求項 1], 段落[0039] & WO 2012/101941 A1	1-20
A	JP 7-90102 A (日本ユニカー株式会社) 1995. 04. 04, [請求項 1], 段落[0012] (ファミリーなし)	1-20
A	JP 11-116670 A (オーエスアイ スペシャルティーズ インコーポ レーテッド) 1999. 04. 27, 段落[0033], [0034] & US 5869727 A, 第 11 欄第 26-60 行 & EP 896015 B1 & DE 69827083 T2 & BR 9815761 A & CN 1208741 A & CA 2242303 A1	1-20