

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5265544号
(P5265544)

(45) 発行日 平成25年8月14日 (2013. 8. 14)

(24) 登録日 平成25年5月10日 (2013. 5. 10)

(51) Int. Cl.	F I
C O 8 G 18/00 (2006. 01)	C O 8 G 18/00 G
C O 8 G 77/46 (2006. 01)	C O 8 G 77/46
C O 8 G 18/30 (2006. 01)	C O 8 G 18/30 F
C O 8 G 101/00 (2006. 01)	C O 8 G 101:00

請求項の数 26 (全 37 頁)

(21) 出願番号	特願2009-524155 (P2009-524155)	(73) 特許権者	507375465
(86) (22) 出願日	平成19年7月25日 (2007. 7. 25)		エヴォニク ゴールドシュミット ゲーエ
(65) 公表番号	特表2010-501031 (P2010-501031A)		ムペーハー
(43) 公表日	平成22年1月14日 (2010. 1. 14)		ドイツ国, エッセン 4 5 1 2 7, ゴール
(86) 国際出願番号	PCT/EP2007/057665		ドシュミットシュトラッセ 1 0 0
(87) 国際公開番号	W02008/019928	(74) 代理人	100079108
(87) 国際公開日	平成20年2月21日 (2008. 2. 21)		弁理士 稲葉 良幸
審査請求日	平成22年1月18日 (2010. 1. 18)	(74) 代理人	100109346
(31) 優先権主張番号	102006038661. 2		弁理士 大貫 敏史
(32) 優先日	平成18年8月18日 (2006. 8. 18)	(72) 発明者	ルディガー ランダース
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		ドイツ国, エッセン 4 5 2 5 7, ハイ
			ベルクヴェーク 4 7

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリウレタン熱軟質フォームの製造におけるポリエーテルシロキサンを有する低粘度の水性ポリウレタン熱軟質フォーム安定化溶液の使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

熱硬化可撓性ポリウレタンフォームの製造で使用する低粘度水性熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液であって、次の成分：

4 0 重量％～ 7 0 重量％のポリエーテルシロキサン、

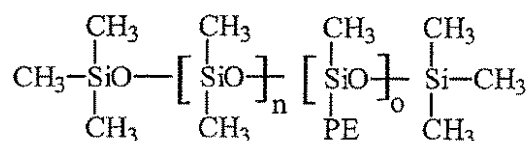
0 . 5 重量％～ 2 0 重量％の有機界面活性剤、

1 0 重量％の水、

0 重量％の有機溶媒添加剤を含み、

前記ポリエーテルシロキサンが、次式 (I I I) :

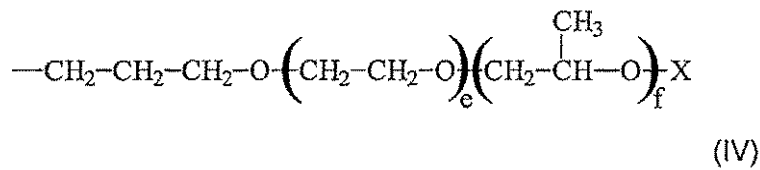
【化 1】



(III)

n = 50 ~ 120、
o = 3 ~ 20、及び
PE は、次式 IV :

【化 2】



10

(式中、

X = H、アルキル、アシル、アセチル又はアリール基、

e = 0 ~ 100、

f = 0 ~ 120、ここで e + f = 15) を有する] を有することを特徴とする、低粘度水性熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液。

【請求項 2】

式 (III) 中、n = 60 ~ 100、o = 3.5 ~ 18 であり、

式 (IV) 中、e = 1 ~ 50、f = 1 ~ 50 であることを特徴とする、請求項 1 に記載の熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液。

20

【請求項 3】

式 (III) 中、n = 65 ~ 90、o = 4 ~ 15 であり、

式 (IV) 中、e = 5 ~ 30、f = 10 ~ 30 であることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液。

【請求項 4】

前記ポリエーテル単位が、500 g/mol ~ 7000 g/mol の分子量を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液。

【請求項 5】

前記ポリエーテル単位におけるエチレンオキシドの分率が 10 重量% ~ 100 重量%であり、又は前記ポリエーテル単位におけるプロピレンオキシドの分率が 10 重量% ~ 100 重量%であることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液。

30

【請求項 6】

前記ポリエーテルシロキサンのポリエーテル単位全体で平均した前記プロピレンオキシド分率が、40 重量% ~ 90 重量%であることを特徴とする、請求項 5 に記載の熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液。

【請求項 7】

前記ポリエーテルシロキサンが、10000 g/mol ~ 50000 g/mol の分子量を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液。

40

【請求項 8】

前記熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液が、

42 重量% ~ 68 重量%のポリエーテルシロキサン含有量、

1 重量% ~ 10 重量%の有機界面活性剤、

15 重量% ~ 55 重量%の水、及び

0 重量% ~ 15 重量%の有機溶媒添加剤

を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液。

【請求項 9】

50

前記熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液が、

4 5 重量 % ~ 5 5 重量 % のポリエーテルシロキサン、

1 重量 % ~ 1 0 重量 % のアルキルベンゼンスルホネート、

3 0 重量 % ~ 5 0 重量 % の水、及び

1 重量 % ~ 1 0 重量 % のジブロピレングリコール

を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液。

【請求項 1 0】

前記熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液が、 $100\text{ mPa}\cdot\text{s} \sim 5000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ の粘度を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液。

10

【請求項 1 1】

透明溶液であることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液。

【請求項 1 2】

室温で保存安定性であり、少なくとも 1 4 日の期間にわたって相分離及び / 又は沈殿が発生しないことを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液。

【請求項 1 3】

4 0 の曇点を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液。

20

【請求項 1 4】

前記有機界面活性剤が、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、非イオン界面活性剤及び / 又は両性界面活性剤を包含する群から選択されることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液。

【請求項 1 5】

前記アニオン界面活性剤が、アルキルスルフェート、脂肪族アルコールスルフェート、第二級アルキルスルフェート、パラフィンスルホネート、アルキルエーテルスルフェート、アルキルポリグリコールエーテルスルフェート、アリアルスルホネート、脂肪族アルコールエーテルスルフェート、アルキルベンゼンスルホネート、アルキルフェノールエーテルスルフェート、アルキルホスフェート、リン酸モノ - 、ジ - 、トリ - エステル、アルキルエーテルホスフェート、エトキシ化脂肪族アルコールリン酸エステル、ホスホン酸エステル、スルホ琥珀酸ジエステル、スルホ琥珀酸モノエステル、エトキシ化スルホ琥珀酸モノエステル、スルホスクシンアミド、 α - オレフィンスルホネート、アルキルカルボキシレート、アルキルエーテルカルボキシレート、アルキルポリグリコールカルボキシレート、脂肪酸イセチオネート、脂肪酸メチルタウリド、脂肪酸サルコシド、アリアルスルホネート、ナフタレンスルホネート、アルキルグリセリルエーテルスルホネート、ポリアクリレート及び / 又は α - スルホ脂肪酸エステルを包含する群から選択されることを特徴とする、請求項 1 4 に記載の熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液。

30

【請求項 1 6】

前記カチオン界面活性剤が、エステル第四級塩、及び / 又はトリアルキル第四級塩を包含する群から選択されることを特徴とする、請求項 1 4 に記載の熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液。

40

【請求項 1 7】

前記非イオン界面活性剤が、アルコールエトキシレート、脂肪族アルコールポリグリコールエーテル、脂肪酸エトキシレート、脂肪酸ポリグリコールエステル、グリセリドモノアルコキシレート、アルカノールアミド、脂肪酸アルキロールアミド、エトキシ化アルカノールアミド、脂肪酸アルキロールアミド - エトキシレート、イミダゾリン、エチレンオキシド - プロピレンオキシドブロックコポリマー、アルキルフェノールエトキシレート、アルキルグルコシド、エトキシ化ソルビタンエステル及び / 又はアミンアルコキシレ

50

ートを包含する群から選択されることを特徴とする、請求項 1 4 に記載の熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液。

【請求項 1 8】

前記両性界面活性剤が、アンホアセテート、アンホジアセテート、グリシネート、アンホプロピオネート、スルタイン、アミノオキシド及び / 又はベタインを包含する群から選択されることを特徴とする、請求項 1 4 に記載の熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液。

【請求項 1 9】

さらなる添加剤として、有機及び無機塩を包含する群からの少なくとも 1 つの塩性化合物を、 0 重量 % ~ 5 重量 % の分率で含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液。

10

【請求項 2 0】

さらなる添加剤として、 3 の官能基を有する少なくとも 1 つのポリヒドロキシ - 官能化合物を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液。

【請求項 2 1】

触媒、発泡剤、殺生剤、酸化防止剤、緩衝物質及び / 又は難燃剤を包含する群から選択される少なくとも 1 つの添加剤を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液。

【請求項 2 2】

20

アミン、ポリオール及び / 又は水を含む熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤ブレンドであって、前記熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤ブレンドの全重量を基準にして、少なくとも 4 0 重量 % の、上記請求項 1 ~ 2 1 のいずれか一項に記載の前記熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液を有することを特徴とする、熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤ブレンド。

【請求項 2 3】

熱硬化可撓性ポリウレタンフォームの製造における、請求項 1 ~ 2 1 のいずれか一項に記載の前記熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液又は請求項 2 2 に記載の前記熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤ブレンドの使用。

【請求項 2 4】

30

請求項 1 ~ 2 1 のいずれか一項に記載の熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液及び / 又は請求項 2 2 に記載の熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤ブレンドを使用して、ポリオールとイソシアネートとの反応から得られる熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム。

【請求項 2 5】

3 セル / c m ~ 2 5 セル / c m の範囲の孔径分布を有することを特徴とする、請求項 2 4 に記載の熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム。

【請求項 2 6】

請求項 2 4 又は 2 5 に記載の熱硬化可撓性ポリウレタンフォームを含む製品。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0 0 0 1】

本特許出願の主題は、ポリエーテルシロキサンを含む低粘度水性熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液、及び熱硬化可撓性ポリウレタンフォームの製造におけるその使用、並びに熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液により製造される熱硬化可撓性ポリウレタンフォームに関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

可撓性ポリウレタンフォームは、現在、マットレス、布張り家具又は自動車シートの製造で様々な使用を見出している。これらは、イソシアネートとポリオールとの反応により

50

製造される。熱硬化可撓性ポリウレタンフォームの製造の過程では、フォーム安定剤が膨張フォームを安定化するのに役立つ。これらの安定化剤の不存在下では、熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム製造中の反応混合物の表面張力が高くなりすぎ、これは熱硬化可撓性ポリウレタンフォームが製造過程で崩壊することを意味する。

【 0 0 0 3 】

ポリエーテルシロキサンは、特に、熱硬化可撓性ポリウレタンフォームを安定化するために使用される。

【 0 0 0 4 】

EP - A 1 0 5 2 0 3 9 2 は、可撓性ポリウレタンフォームのための表面活性組成物を記載しており、その組成物は、従来の可撓性ポリウレタンフォームの製造において使用できる、99.98重量%～90重量%の表面活性「非加水分解」シロキサンポリエーテルを含み、前記シロキサンポリエーテルが、キャップされた末端基を持たない少なくとも26個のケイ素原子を伴うシロキサン鎖を含む成分(A)；及び0.02重量%～10重量%の一般式 $A_n M_m$ を有する有機酸の塩を含む成分(B)を含む混合物であり、重量数字は、シロキサンポリエーテル及び有機酸の塩の合計重量を基準とする。

【 0 0 0 5 】

フォーム安定剤混合物におけるポリエーテルシロキサンの非常に高い濃度は、一般的に、粘度の増加をもたらす。高粘度が、加工処理中にフォーム安定剤混合物の部分についての良好な流動挙動にとって有害であることは1つの欠点である。さらなる欠点は、熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム反応混合物でのそのようなフォーム安定剤混合物の急速かつ同時均質分布が十分に可能ではないことである。

【 0 0 0 6 】

ポリエーテルシロキサン含有フォーム安定剤混合物の高粘度が、特に、熱硬化可撓性ポリウレタンフォームの製造の関連において不利である理由は、混練頭部での吸入排出(pumping)を妨げ、又はそのような吸入排出を不可能にさえするからである。当該技術分野内では、5000 mPa・sの粘度が上限と見なされる。したがって、この種のフォーム安定剤混合物は、有機溶媒、例えば、低分子量ジオール等、例えば、エチレングリコール、ジプロピレングリコール又はジエチレングリコールと混合される。いくつかの場合、短鎖ポリエーテル、植物油又は工業溶媒、例えば、プロピレンカーボネート又はフタレート化合物が同様に使用される。これらの溶媒のすべての欠点は、それらが、熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム中へ、フォームの製造にとって実際に必要のない無関係の物質を導入することである。さらに、程度の大小はあっても、これらの物質は環境的に有害でありかつ可燃性である。

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

本発明の目的は、前述の欠点の少なくとも1つを回避する、高濃度のポリエーテルシロキサンを含む低粘度フォーム安定剤混合物を提供することである。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 8 】

本発明の目的は、熱硬化可撓性ポリウレタンフォームの製造で使用する低粘度水性熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液であって、次の成分：

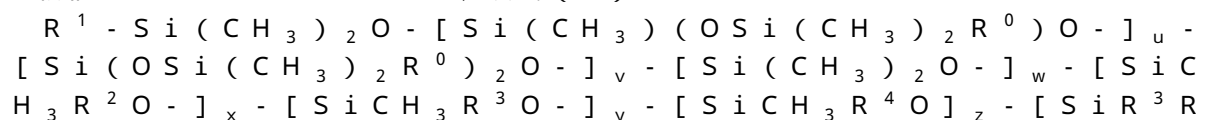
40重量%～70重量%のポリエーテルシロキサン、

0.5重量%～20重量%の有機界面活性剤、

10重量%の水、

0重量%の有機溶媒添加剤を含み、

前記ポリエーテルシロキサンが、次式(I)



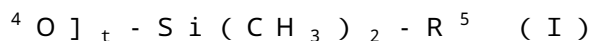
10

20

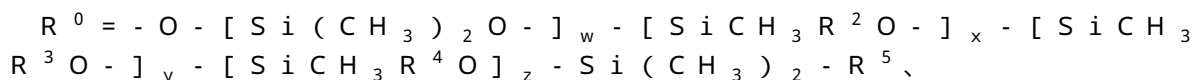
30

40

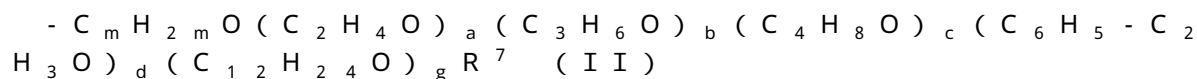
50



(式中、



R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 = 互いに同じか異なり、それぞれの場合、1 ~ 12 個の炭素原子のアルキル若しくはアリール基、あるいはそれぞれの場合、 $-\text{CH}_2 - \text{R}^6$ 若しくは $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{R}^6$ 又は式 (II)



のポリアルキレンオキシドポリエーテル、

$\text{R}^6 = \text{H}$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CN}$ 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ のアルキル、 $-\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}$ (エポキシド環)、 $-\text{アルキル}-\text{OH}$ 、 $-\text{アリール}-\text{OH}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{R}^8 - \text{O} - \text{R}^9$ 、 $-\text{R}^8 - \text{O} - \text{CO} - \text{R}^9$ 、又はアルキレン、 $-\text{R}^8 - \text{O} - \text{R}^9 -$ 、 $-\text{R}^8 - \text{COO} - \text{R}^9$ 、 $-\text{R}^8 - \text{O} - \text{R}^9 - \text{O} - \text{R}^8 -$ 、 $-\text{R}^8 - \text{COO} - \text{R}^9 - \text{OOC} - \text{R}^8 -$ 、 $-\text{R}^8 - \text{OOC} - \text{R}^9 - \text{COO} - \text{R}^8 -$ からなる群から選択されるさらなるシロキサン基に対する二価架橋、

$\text{R}^7 = \text{H}$ 、アルキル、アシル、アセチル若しくはアリール基、アルキル - 若しくはアリール - ウレタン基、又はアルキレン、 $-\text{R}^8 - \text{O} - \text{R}^9 -$ 、 $-\text{R}^8 - \text{COO} - \text{R}^9$ 、 $-\text{R}^8 - \text{O} - \text{R}^9 - \text{O} - \text{R}^8 -$ 、 $-\text{R}^8 - \text{COO} - \text{R}^9 - \text{OOC} - \text{R}^8 -$ 、 $-\text{R}^8 - \text{OOC} - \text{R}^9 - \text{COO} - \text{R}^8 -$ からなる群から選択されるさらなるシロキサン基に対する二価架橋

$\text{R}^8 = \text{アルキル} -$ 又は $\text{アリール} -$ 、

$\text{R}^9 = \text{アルキル} -$ 又は $\text{アリール} -$ 、

$u = 0 \sim 5$ 、

$v = 0 \sim 5$ 、

$t = 0 \sim 15$ 、

$w = 15 \sim 130$ 、

$x = 0 \sim 15$ 、

$y = 0 \sim 15$ 、

$z = 0 \sim 15$ 、

$m = 0 \sim 4$ 、

$a = 0 \sim 160$ 、

$b = 0 \sim 140$ 、

$c = 0 \sim 50$ 、

$g = 0 \sim 50$ 、

$d = 0 \sim 50$

であり、 $a + b + c + d + g \leq 10$ であり、ただし、 $x + y + z + t \leq 3$ であり、少なくとも1つの置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は式 II のポリエーテルであり、前記成分の重量分率は、前記成分の全重量分率が、前記熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液を基準にして100重量%を超えないように選択される)を有する、低粘度水性熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液により達成される。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】

【発明を実施するための形態】

【0010】

モノマー単位からポリマー鎖への分布に関して、式 II のポリエーテルは、ランダム、ブロック状又は勾配を伴って変化するものであってもよい。

【0011】

熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液中のポリエーテルシロキサン成分は、式

10

20

30

40

50

I の 2 つ以上のポリエーテルシロキサンからなってもよい。

【 0 0 1 2 】

前記成分の重量分率は、別途特定されない限り、成分の全重量分率が、熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液を基準にして 1 0 0 重量 % を超えないように選択される。

【 0 0 1 3 】

別途特定されない限り、重量数字は、熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液の全重量を基準とする。

【 0 0 1 4 】

別途特定されない限り、それぞれの成分は、個々の成分又は混合物の形態を取り得る。実際には、混合物を構成することがポリエーテルシロキサンにとっては好ましい。同様に、界面活性剤混合物の形態を取ることが界面活性剤にとっては好ましいものであり得る。

【 0 0 1 5 】

本発明により使用できるポリエーテルシロキサン、有機界面活性剤、水、有機溶媒添加剤、及び適切な場合には、さらなる添加剤、化合物は、それぞれの場合で互いに異なる。例えば、界面活性剤は、発明による有用な式 I のポリエーテルシロキサンを含まず、あるいは有機溶媒添加剤は有機界面活性剤を含まず、逆も同様である。

【 0 0 1 6 】

驚くべきことに、本発明の熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液は、界面活性剤が存在してなく他の点では同じ組成物よりも、はるかに低い粘度を示すことが分かった。

【 0 0 1 7 】

本発明の熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液は、好ましくは、 1 0 % 重量 ~ 6 0 重量 % の水、特に、 1 5 % 重量 ~ 5 9 . 5 重量 % の水、及び 0 % 重量 ~ 2 0 重量 % の有機溶媒添加剤を含んでもよい。

【 0 0 1 8 】

本発明の熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液は、界面活性剤が存在してなく他の点では同じ組成物の粘度よりも、少なくとも 1 0 % 、好ましくは、少なくとも 2 0 % 、さらに好ましくは、少なくとも 3 0 % 、さらに好ましくは、なお少なくとも 4 0 % 、さらに好ましくは、少なくとも 5 0 % 、最も好ましくは、少なくとも 6 0 % 低い粘度を有し得る。

【 0 0 1 9 】

本発明の低粘度水性熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液が、 5 0 0 0 m P a · s の粘度を有する場合は特に好ましい。

【 0 0 2 0 】

熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液の全重量を基準にして、 4 0 % 重量 ~ 5 0 重量 % のポリエーテルシロキサンを含む本発明の低粘度水性熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液が、 0 . 0 5 P a · s ~ 3 P a · s 、好ましくは、 0 . 0 1 P a · s ~ 2 P a · s 、さらに好ましくは、 0 . 1 5 P a · s ~ 1 P a · s の範囲内にある粘度を有する場合はなおさらに好ましい。

【 0 0 2 1 】

熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液の全重量を基準にして、 > 5 0 % 重量 ~ < 6 5 重量 % のポリエーテルシロキサンを含む本発明の低粘度水性熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液が、 0 . 1 P a · s ~ 5 P a · s 、好ましくは、 0 . 3 P a · s ~ 4 . 5 P a · s 、さらに好ましくは、 0 . 4 P a · s ~ 4 P a · s の範囲内にある粘度を有する場合も好ましい。

【 0 0 2 2 】

有機溶媒添加剤としては、ジプロピレングリコール、ブチルジグリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、フタレート、ポリエーテル、動物及び植物油、鉱油及び / 又は液体形態の凍結防止剤を包含する群から選択される溶媒を使用することが可能である。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 3 】

特に好ましい有機溶媒添加剤としては、ジプロピレングリコール及び／又はプロピレングリコールを包含する群から選択される凍結防止剤が挙げられる。

【 0 0 2 4 】

本発明のさらなる実施形態によれば、有機溶媒が、低粘度水性熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液に添加されない場合であってもよい。

【 0 0 2 5 】

当業者にとって、本発明により使用される化合物が、分布が本質的に統計の法則により支配される混合物の形態で存在することは自明である。したがって、 x 、 y 、 z 、 t 、 u 、 v 、 w 、 m 、 a 、 b 、 c 、 d 及び／又は g の値は、平均値に相当する。

10

【 0 0 2 6 】

好ましくは、本発明によれば、 R^1 及び R^5 は、互いに同じか異なり、それぞれの場合、メチル、エチル又はプロピルであることができる。特に好ましくは、 R^1 及び R^5 はメチルである。

【 0 0 2 7 】

値 t は、好ましくは、 $2 \sim 15$ 、さらに好ましくは、 $4 \sim 13$ 又は0であることができる。

【 0 0 2 8 】

値 u は、好ましくは、 $0 \sim 4$ 、さらに好ましくは、 $1 \sim 2$ 又は0であることができる。

【 0 0 2 9 】

20

値 v は、好ましくは、 $0 \sim 4$ 、さらに好ましくは、 $1 \sim 2$ 又は0であることができる。

【 0 0 3 0 】

値 w は、 $20 \sim 120$ 、特に $30 \sim 110$ 、好ましくは、 $40 \sim 100$ 、さらに好ましくは、 $50 \sim 95$ 、特に好ましくは、 $55 \sim 90$ 、非常に好ましくは、 $60 \sim 85$ であることができる。あるいはまた、値 w は、 $u + v = 0$ である場合は、好ましくは、 $40 \sim 130$ であることができ、又は w は、 $u + v > 0 \sim 1$ である場合は、好ましくは、 $20 \sim 65$ であることができ、又は w は、 $u + v > 1$ である場合は、好ましくは、 $13 \sim 43$ であることができる。

【 0 0 3 1 】

値 x は、好ましくは、 $2 \sim 15$ 、さらに好ましくは、 $4 \sim 13$ 又は0であることができる。

30

【 0 0 3 2 】

値 y は、好ましくは、 $2 \sim 15$ 、さらに好ましくは、 $4 \sim 13$ 又は0であることができる。

【 0 0 3 3 】

値 z は、好ましくは、 $2 \sim 15$ 、さらに好ましくは、 $4 \sim 13$ 又は0であることができる。

【 0 0 3 4 】

値 a は、好ましくは、 $1 \sim 105$ 、さらに好ましくは、 $5 \sim 100$ 、最も好ましくは、 $10 \sim 90$ であることができる。

40

【 0 0 3 5 】

値 b は、好ましくは、 $1 \sim 105$ 、さらに好ましくは、 $5 \sim 100$ 、最も好ましくは、 $10 \sim 90$ であることができる。

【 0 0 3 6 】

値 c は、好ましくは、 $1 \sim 40$ 、さらに好ましくは、 $2 \sim 30$ 、最も好ましくは、 $2 \sim 20$ 又は0であることができる。

【 0 0 3 7 】

値 d は、好ましくは、 $1 \sim 40$ 、さらに好ましくは、 $2 \sim 30$ 、最も好ましくは、 $2 \sim 20$ 又は0であることができる。

【 0 0 3 8 】

50

値 g は、好ましくは、1 ~ 40、さらに好ましくは、2 ~ 30、最も好ましくは、2 ~ 20 又は 0 であることができる。

【0039】

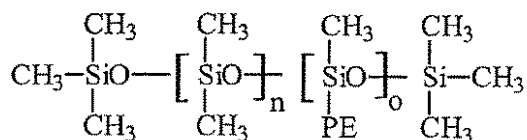
値 m は、好ましくは、1 ~ 4、さらに好ましくは、2 ~ 3 であることができる。

【0040】

1つの好ましい実施形態によれば、ポリエーテルシロキサンは次式 I I I :

【0041】

【化1】



10

[式中、

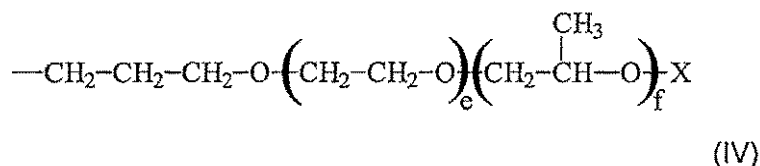
n = 50 ~ 120、好ましくは、60 ~ 100、さらに好ましくは、65 ~ 90、

o = 3 ~ 20、好ましくは、3 ~ 18、さらに好ましくは、4 ~ 15、及び

PE は、次式 I V :

【0042】

【化2】



20

(式中、

X = H、アルキル、アシル、アセチル又はアリール基、

e 0 ~ 100、好ましくは、1 ~ 50、さらに好ましくは、3 ~ 40、特に好ましくは、5 ~ 30、

f 0 ~ 120、好ましくは、1 ~ 50、さらに好ましくは、5 ~ 40、特に好ましくは、10 ~ 30、ここで e + f 15) を有する] を有する。

【0043】

PE は、本明細書では、異なるポリエーテルの混合物であるがそのすべてが式 I V で示されるものの混合物を表してもよい。

【0044】

有機溶媒に代わる水の使用は、水が殆ど無制限に利用性のあるものであり、無毒で非燃焼性であるというさらなる利点を有する。クリーニングでは、さらに、水溶液は除去が簡単で、技術的な複雑さを伴うことなく廃棄することができる。さらなる利点は、水溶液の保存に対する安全規格が、一般的に厳しくないことである。全体的に見て、溶媒としての水の使用は、非水性系と比較して複雑さを著しく減少させ、したがって、本発明の熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液の製造コストを著しく減少させることを可能にする。

【0045】

1つの好ましい実施形態によれば、本発明の熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液は、溶媒として水を基本的に含む。

【0046】

本発明により使用できるポリエーテルシロキサンは、一般的に、シラン水素原子を含む

30

40

50

シロキサンと、その直鎖が反応性末端においてアルキレンオキシ基、例えば、アリルオキシ又はビニルオキシ等でキャップされ、他方の末端が、例えば、アルコキシ、アラルキルオキシ又はアシルオキシ基でキャップされる直鎖ポリアルキレンオキシドポリエーテルとの白金触媒化付加反応により調製される。ポリエーテルは、アリルアルコール又は高分子量ヒドロキシ - 官能アリル若しくはビニル化合物をアルコキシル化することにより調製される。あるいは、ポリエーテルのOH基は、ヒドロシリル化の直前に末端のキャップをすることができる。この場合だけにあるいは主に、キャップのないポリエーテルは、ヒドロシリル化のために使用される。

【0047】

ポリエーテルシロキサンの調製は、一般的に及び参照により本明細書に組み込まれるEP - A 1 0 5 2 0 3 9 2 及びEP - A 1 1 3 5 0 8 0 4 を含む特許に、示されている。

10

【0048】

アルコキシル化から出発したポリエーテルの末端基は、初めは遊離OH官能基を有し得る。このヒドロシキル基は、本発明のポリエーテルシロキサンの少なくとも一部に存在してもよい。しかし、好ましいポリエーテルシロキサンの場合、末端基は全体に又は少なくとも大部分が末端のキャップがなされる。これは、遊離OH官能基のエステル化、好ましくは、アセチル化により、又はエーテル化、好ましくは、メチル化により行うことができる。

【0049】

本発明により使用できるポリエーテルシロキサンは、特に、加水分解に対して高度に安定であり得て、その結果、本発明のポリエーテルシロキサンは加水分解に安定なものと称することができる。

20

【0050】

本発明により使用できるポリエーテルシロキサンは高分子量を有し、これによりそのニートの(neat)粘度が直接処理加工するには高すぎるものとなる。この種のニートのポリエーテルシロキサンの粘度は、25 で 1 0 0 0 m P a · s であってもよい；熱硬化可撓性ポリウレタンフォームを安定化するために使用される大部分のポリエーテルシロキサンでは、この数字は25 で 3 0 0 0 m P a · s を超え；本発明のポリエーテルシロキサンのある種の代表的なものでは、25 で 6 0 0 0 m P a · s をわずかに下回るものであってもよい。しかし、熱硬化可撓性ポリウレタンフォームの製造に関しては、高粘度は問題となり、これに対する理由の1つが混練頭部での吸入排出に対する障害である。

30

【0051】

したがって、従来技術では、ポリエーテルシロキサンは有機溶媒で希釈されており、そのような希釈が上述の欠点に関係している。従来技術の熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤での一般的なポリエーテルシロキサン含有量は50重量%～70重量%で、残りが有機溶媒である。

【0052】

熱硬化可撓性ポリウレタンフォームで安定剤として使用されるポリエーテルシロキサンのための溶媒としての水の使用は、発明のポリエーテルシロキサンと水の混合物を40重量%～80重量%のポリエーテルシロキサンの濃度範囲で調製した場合には粘度の劇的な増加が混合物で観察されるために、今まで検討されていなかった。生じる粘度はポリエーテルシロキサン単独の水準を著しく超える。粘度の増加の理由は、リオトロピックな液晶相の出現である。これらの相は、両親媒性界面活性剤分子の多次元的に整列した充填に基づくものである。そのような両親媒性界面活性剤分子は、例えば、本発明により使用されるポリエーテルシロキサンも含む。この種のリオトロピック中間相は、多くの場合、空間での物性の異方性分布を有する。充填の特殊形式により、粘度は、材料の流動を完全に抑制し、したがって、ゲル様特性を生み出す値に達する。

40

【0053】

例えば、水溶液を基準にして40重量%のポリエーテルシロキサン分率を伴う水溶液は、既に、5 P a · s より十分上の粘度を有し、したがってこの水準で、低粘度水溶液と言

50

うことはもはや不可能である。50重量%～70重量%のポリエーテルシロキサンを伴う水溶液はなお高い粘度を有し、通常50 Pa・sより十分上である。最大粘度は、約60重量%のポリエーテルシロキサン及び40重量%の水で達成される。

【0054】

これらの低濃度のために、<40重量%のポリエーテルシロキサン分率を伴う水溶液は既に不適切であり、特に、高密度の熱硬化可撓性ポリウレタンスラブ材 (slabstock) フォームを製造する場合、水の増加量は、水が熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム製造のための化学発泡剤として機能するので、孔密度分布、特に、フォーム密度に悪影響を与えるために不適切である。したがって、安定剤混合物におけるそのような大量の水では、比較的低密度 (全体で大量の水が使用される) を有するフォームを製造することだけが可能である。そのような高希釈溶液のさらなる欠点は、さらに濃度の高い溶液のコストよりも高い輸送コスト、及び熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤の確立された活性水準からの逸脱である。

10

【0055】

>80重量%のポリエーテルシロキサン含有量を有する水溶液は、同様に、高粘度のために不適切である。<20重量%の水の量は、低粘度ポリエーテルシロキサン溶液を与えるために十分に粘度を低下させるためには不十分である。本明細書では、実際には、<20重量%の水の添加は、ポリエーテルシロキサン単独と比較して粘度の増加を生じさせる場合が通常である。界面活性剤の添加は、この状態をまったく変えない。

【0056】

20

本発明の好ましい低粘度水性熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液は、25で<5000 mPa・s (5 Pa・s) の粘度で40重量%～70重量%のポリエーテルシロキサン含有量を有する。

【0057】

驚くべきことに、有機界面活性剤の添加により、水性ブレンドでの40重量%～70重量%のポリエーテルシロキサンにおいて高粘度の発生を抑えることが可能であることが分かった。特に、アニオン界面活性剤はこの関連において非常に有効であった。

【0058】

好ましい水性熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液は、低粘度を有し、したがって、良好なレオロジーを有する。本発明による熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液は、Physica社 (Anton Paar, Ostfildern, ドイツ) 製のMCR 301回転粘度計を使用して、剪断速度が 1 s^{-1} である25での回転実験で測定して、100 mPa・s～5000 mPa・sの粘度、好ましくは、500 mPa・s～3000 mPa・sの粘度、さらに好ましくは、700 mPa・s～2000 mPa・sの粘度、特に好ましくは、900 Pa・s～1800 mPa・sの粘度を有し得る。>100 mPa・sの粘度を持つサンプルは、円錐/板形状 (直径=50.0 mm、角度=0.981°) を使用して測定された。<100 mPa・sの粘度を持つサンプルは、Couette形状 (測定要素直径=26.66 mm、測定ビーカー直径=28.93 mm、測定スロット幅=1.135 mm、測定スロット長さ=40.014 mm) を使用して調査された。いくつかのサンプルは構造粘性特性を示したので、制御された初期状態を創り出すために、まず、サンプルを 1000 s^{-1} で60秒間剪断した。その後、サンプルを剪断なしで10分間放置した。この時間の間に、構造を再度構築することは可能であった。この後に、粘度を 1 s^{-1} の剪断速度で測定した。この測定のために、平衡が達成されるまで剪断を最大10分間行った。構造粘性特性を示さなかったサンプルは、前処理なしで、平衡が達成されるまで 1 s^{-1} で直接測定した。

30

40

【0059】

1つの利点は、特許請求されている範囲内で溶媒として水を使用するにもかかわらず、熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液の保存中に容器の基底に留まるか発生する沈殿物を形成する傾向を示さないあるいは実質的に示さない安定な保存可能な熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液を得ることが可能であることである。このようにして

50

成分の有効な均質分布を伴う熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液を得ることが可能であるので、これは有利である。

【 0 0 6 0 】

本発明のこれらの水性熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液のさらなる利点は、それらが温度の増加があっても透明かつ均質のままであることである。したがって、ある場合、50より十分に上まで水溶液での変化は観察されなかった。

【 0 0 6 1 】

本発明の熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液のさらなる利点は、少量の、例えば、5重量%～10重量%の、凍結防止剤として機能する成分を添加することができることである。好適な物質は、例えば、低分子量モノオール又はジオール、例えば、エタノール、イソプロパノール、ジブロピレングリコール、エチレングリコール又はブチルジグリコール等である。この種の本発明の凍結安定化 (frost-stabilized) 水性熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液は -20でも凍結しない。

【 0 0 6 2 】

熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液の凍結は、その場合には水だけが凍結するので大きな問題である。ポリエーテルシロキサンは氷の結晶構造中へは導入されず、解凍では、相分離が観察され、これは強力な撹拌によってのみ無くすることが可能である。

【 0 0 6 3 】

しかし、凍結安定化水性熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液は、低温で非常に高粘度である。しかし、この方法は、原則として、熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム製造のための原料が室温(23)に調整されるので問題を提さない。冷たい凍結安定化水性熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液が室温に温められた後、低粘度熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液が再び得られる。

【 0 0 6 4 】

本発明の熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液のさらなる利点は、非常に親水性であり、かつ、純粋なポリエーテルシロキサン中で又は有機溶媒中のポリエーテルシロキサンの溶液中でまったく溶解しないか少なくとも非常に不十分な程度でのみ溶解するさらなる物質を添加することが問題なく可能であることである。これらの物質は、一方では塩性 (saltlike) 添加剤であり、他方ではポリヒドロキシ官能添加剤である。最初の群に関する限り、例えば、リチウム塩、ナトリウム塩又はカリウム塩を添加することが可能である。そのような塩は、凍結防止剤としても作用する。添加される塩は、熱硬化可撓性ポリウレタンフォームの製造中に触媒効果も発揮し得る。さらに添加される塩性化合物の分率は、熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液を基準にして、好ましくは、0重量%～5重量%であることができる。無機塩の群からの電解質として、広範な数の非常に異なる種類の塩を使用することが可能である。好ましいカチオンは、アルカリ金属及びアルカリ土類金属であり、好ましくはアニオンは、ハロゲン化物、スルフェート、及びカルボキシレート - 例えば、アルカリ金属ベンゾエート又はアルカリ金属アセテート等である。

【 0 0 6 5 】

本発明の熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液は、好ましくは、3のヒドロキシル基官能基を有し、熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム製造に関して架橋剤として作用するポリヒドロキシ - 官能添加剤をさらに含んでもよい。これらのポリヒドロキシ - 官能化合物の分率は、熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液を基準にして、0重量%～10重量%であってもよい。ポリヒドロキシ - 官能化合物は、好ましくは、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、低分子量の水溶性炭水化物、特に、単量体又は二量体グリコシド、及び水溶性糖アルコール、好ましくは、ソルビトールを包含する群から選択されてもよい。

【 0 0 6 6 】

3の官能基を有するポリヒドロキシ - 官能化合物の使用は、熱硬化可撓性ポリウレタンフォームの製造において、これらの化合物が架橋の増加による化学的安定化、さらに加

10

20

30

40

50

えてポリエーテルシロキサンによる物理的安定化に寄与し得るので、有利であり得る。低粘度の水性安定剤溶液に添加される場合、これらの架橋剤は、これまでは架橋剤の別個の添加でのみ可能であったフォーミング (foaming) 挙動に対してさらなる制御を可能にする。

【 0 0 6 7 】

さらに、本発明の熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液は、一般的な添加剤、例えば、触媒、発泡剤、殺生剤及び／又は難燃剤等をさらに含み得る。殺生剤は、適切な場合には、水性熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム溶液の微生物汚染の危険性を減少させ、したがって、保存寿命を増加させ得る。好適に使用できる殺生剤は、特に、欧州殺生製品指令 (European Biocidal Products Directive) 9 8 / 8 / E C、物質の一覧表に記録されている殺生剤である。

10

【 0 0 6 8 】

使用できる他のさらなる添加剤としては酸化防止剤が挙げられる。これらの酸化防止剤は、水性熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液の酸化安定性を拡大し得る。適当な酸化防止剤は、好ましくは、立体障害フェノール、例えば、ブチル化ヒドロキシトルエン (BHT) 等である。

【 0 0 6 9 】

さらなる添加剤としては、さらに、中性又はわずかに塩基性の pH を設定するための緩衝物質を使用することも可能である。適当な緩衝物質は、好ましくは、リン酸塩緩衝液、ホウ酸塩緩衝液、アミノ酸、炭酸塩緩衝液、又は第三級アミンの塩をベースにした緩衝液である。

20

【 0 0 7 0 】

広い分子量分布を持つポリエーテルシロキサンを使用することができ、安定な熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液が得られる。本発明によれば、1 0 0 0 0 g / m o l ~ 5 0 0 0 0 g / m o l、好ましくは、1 3 0 0 0 g / m o l ~ 4 0 0 0 0 g / m o l、さらに好ましくは、1 5 0 0 0 g / m o l ~ 3 5 0 0 0 g / m o l の分子量を有するポリエーテルシロキサンを使用することが可能である。

【 0 0 7 1 】

ポリエーテル単位が 5 0 0 g / m o l ~ 7 0 0 0 g / m o l、好ましくは、1 0 0 0 g / m o l ~ 6 0 0 0 g / m o l、さらに好ましくは、2 0 0 0 g / m o l ~ 5 0 0 0 g / m o l の分子量を有するポリエーテルシロキサンを含む熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液は、溶液の安定性及び／又はポリエーテルシロキサン成分の濃度分布に関して良好な生成物特性を有することも明らかになっている。したがって、少なくとも 1 つのポリエーテル単位が $M_n = 2100 \text{ g / mol}$ の平均分子量を有することが特に好ましい。

30

【 0 0 7 2 】

本発明により好ましく使用できるポリエーテル単位中のエチレンオキシドの分率は、1 0 重量 % ~ 1 0 0 重量 % であってもよく、したがって、プロピレンオキシドの量は、それに応じて適合される；換言すれば、エチレンオキシド 1 0 重量 % では、ポリエーテル単位中のプロピレンオキシド分率は 9 0 重量 % であり、エチレンオキシド含有量が 1 0 0 重量 % であれば、ポリエーテル単位中のプロピレンオキシドの分率は 0 重量 % となる。

40

【 0 0 7 3 】

本発明の 1 つの好ましい実施形態では、ポリエーテル単位中のプロピレンオキシドの分率は、1 0 重量 % ~ 1 0 0 重量 % であってもよく、この場合、エチレンオキシド含有量は、それに応じて適合される；換言すれば、プロピレンオキシド 1 0 重量 % では、ポリエーテル単位中のエチレンオキシド分率は 9 0 重量 % であり、プロピレンオキシド含有量が 1 0 0 重量 % であれば、ポリエーテル単位中のエチレンオキシドの分率は 0 重量 % となる。

【 0 0 7 4 】

孔分布に関する熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液の良好な性質及び熱硬化可撓性ポリウレタンフォームの品質は、プロピレンオキシド分率が、ポリエーテルシロキ

50

サンのポリエーテル単位の全体で平均して、40重量%～90重量%、好ましくは、50重量%、さらに好ましくは、55重量%、特に好ましくは、60重量%である場合に得られる。

【0075】

しかしながら、さらに、ポリエーテル中へさらなるアルキレンオキシドを導入することも可能である。これらは、特に、ブチレンオキシド、ドデセンオキシド、及びスチレンオキシドを含む。

【0076】

熱硬化可撓性ポリウレタンフォームの製造に関する使用のため、本発明による特定の適合性が、

42重量%～68重量%、好ましくは、45重量%～65重量%、さらに好ましくは、47重量%～62重量%のポリエーテルシロキサン(50重量%～60重量%のポリエーテルシロキサン含有量が特に好ましい)、

1重量%～10重量%、好ましくは、2重量%～8重量%、さらに好ましくは、4重量%～6重量%の有機界面活性剤、

15重量%～55重量%、好ましくは、20重量%～50重量%、さらに好ましくは、30重量%～40重量%の水、及び

0重量%～15重量%、好ましくは、1重量%～10重量%、さらに好ましくは、2重量%～5重量%の有機溶媒添加剤、好ましくは、凍結防止剤として作用する有機溶媒、

を含む熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液に与えられる。

【0077】

適切な場合には、熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液は、追加の成分としてさらなる添加剤を含んでもよい。熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液の上記成分の分率は、それぞれの場合、成分の合計分率が100重量%を超えないように選択される。

【0078】

1つの発明として好ましい熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液は：

45重量%～55重量%、好ましくは、50重量%のポリエーテルシロキサン、

1重量%～10重量%、好ましくは、2重量%～8重量%、さらに好ましくは、5重量%のアルキルベンゼンスルホネート、

30重量%～50重量%、好ましくは、35重量%～45重量%、さらに好ましくは、40重量%の水、及び

1重量%～10重量%、好ましくは、3重量%～7重量%、さらに好ましくは、5重量%のジプロピレングリコールを含む。

【0079】

適切な場合には、熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液は、追加の成分としてさらなる添加剤を含んでもよい。熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液の上記成分の分率は、それぞれの場合、成分の合計分率が100重量%を超えないように選択される。

【0080】

個々の成分は、粘度を最小にするような方法で互いに合わせることは自明である。発明として望ましい粘度範囲は、熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液に対して上述してある。望ましい粘度は、有機界面活性剤分率を適当に上げたり下げたりすることにより、及び/又は水対ポリエーテルシロキサンの比により設定することができる。適切な場合には、無機塩の対応する添加によって熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液の粘度にさらなる影響を与えることが可能である。

【0081】

熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム反応混合物での熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液の良好な濃度分布を確実にするために、好ましくは、熱硬化可撓性ポリウレタ

10

20

30

40

50

ンフォーム安定剤溶液の均質かつ透明な溶液を使用することが可能である。この種の透明な熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液は、例えば、透明な又はわずかに濁った溶液の形態を取ってもよい。適当な透明な熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液は、例えば、不透明なきらめきも有し得る。

【 0 0 8 2 】

フロック又は堆積物を含む熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液は、本発明によれば、粘度が $5000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 超であれば適切な熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液ではない。

【 0 0 8 3 】

フロック及び/又は堆積物の発生は、水、界面活性剤、及びポリエーテルシロキサンとの割合を適当に設定することにより回避することができ、界面活性剤濃度を増加し、同時にポリエーテルシロキサン濃度を下げると、発明として好ましい低粘度熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液を生成する。

【 0 0 8 4 】

本発明の熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液は室温で保存安定性である。本発明の熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液は、少なくとも14日間にわたって相分離及び/又は沈殿を示さないことが明らかになった。高い保存安定性及び沈殿、例えばフロック等の回避は、成分：有機界面活性剤、ポリエーテルシロキサン、水、及び適切な場合には、無機塩の割合により定めることができる。

【 0 0 8 5 】

本発明によれば、好ましい熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液は、フロック及び/又は堆積物を含まない。

【 0 0 8 6 】

これらの高い水含有量にもかかわらず、本発明の熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液は、界面活性剤なしの水中のポリエーテルシロキサンのブレンドと比較して、増加した曇点が優れている。本発明の好ましい熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液は、40、好ましくは、50、さらに好ましくは、60の曇点を有する。

【 0 0 8 7 】

熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液に使用できる有機界面活性剤は、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、非イオン界面活性剤及び/又は両性界面活性剤を包含する群から選択されてもよく、有機界面活性剤は、好ましくは、アニオン界面活性剤である。本発明による熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液は、好ましくは、アニオン、非イオン、カチオン、両性電解（両性、両性イオン）界面活性剤及びこれらの混合物から選択される1つ以上の界面活性剤を含む。

【 0 0 8 8 】

これらの界面活性剤のアニオン、カチオン、非イオン、及び両性電解（両性イオン）の類及びタイプの一般的な一覧は、参照として本明細書に取り入れられ、その内容がその全体で組み込まれる米国特許第3929678号及び米国特許第4259217号で与えられる。

【 0 0 8 9 】

一般的に、両性（ampholytic）、両性（amphoteric）、及び両性イオン界面活性剤は、好ましくは、アニオン及び/又は非イオン界面活性剤との組合せで使用される。

【 0 0 9 0 】

アニオン界面活性剤

本発明の組成物は、好ましくはアニオン界面活性剤を含む。クリーニングに好適な本質的に任意のアニオン界面活性剤は、熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液に存在してもよい。そのような界面活性剤は、例えば、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩及び置換されたアンモニウム塩を含む塩、例えば、アニオン性スルフェート、スルホネート、カルボキシレート、及びサルコシネート界面活性剤のモノ-、ジ-、及びトリ-エタノールアミン塩等を含んでもよい。アニオン性スルフェート及びスルホネート界面活

性剤が好ましい。

【 0 0 9 1 】

非常に好ましいのは、本明細書に記載されているようなスルホネート界面活性剤又はスルフェート界面活性剤、好ましくは、直鎖又は分枝アルキルベンゼンスルホネート及びアルキルエトキシスルフェートを、任意選択により本明細書に記載されているようなカチオン界面活性剤との組合せで含む界面活性剤系である。

【 0 0 9 2 】

他のアニオン界面活性剤は、イセチオネート、例えば、アシルイセチオネート、N - アシルタウレート、メチルタウレートの脂肪酸アミド、アルキルスクシネート及びスルホスクシネート、スルホスクシネートのモノエステル（特に、飽和及び不飽和 $C_{12} \sim C_{18}$ モノエステル）、スルホスクシネートのジエステル（特に、飽和及び不飽和 $C_6 \sim C_{14}$ ジエステル）、及びN - アシルサルコシネート等を含む。樹脂酸及び水素化樹脂酸、例えば、ロジン、水素化ロジン等、及び獣脂油に存在する又は獣脂油から誘導される樹脂酸及び水素化樹脂酸も同様に適している。

【 0 0 9 3 】

アニオン性スルフェート界面活性剤

対象としている有用性にとって適したアニオン性スルフェート界面活性剤は、直鎖及び分枝、第一級及び第二級アルキルスルフェート、アルキルエトキシスルフェート、脂肪族オレイルグリセロールスルフェート、アルキルフェノールエチレンオキシドエーテルスルフェート、 $C_5 \sim C_{17}$ - アシル - N - ($C_1 \sim C_4$ - アルキル) - 及びN - ($C_1 \sim C_2$ - ヒドロキシルアルキル) グルカミンスルフェート、並びにアルキル多糖類のスルフェート、例えば、アルキルポリグルコシドのスルフェート等（非イオン性非スルフェート化合物が本明細書に記載されている）を含む。

【 0 0 9 4 】

アルキルスルフェート界面活性剤は、好ましくは、直鎖及び分枝、第一級 $C_{10} \sim C_{18}$ アルキルスルフェート、さらに好ましくは、分枝鎖 $C_{11} \sim C_{15}$ アルキルスルフェート及び直鎖 $C_{12} \sim C_{14}$ アルキルスルフェートから選択される。

【 0 0 9 5 】

アルキルエトキシスルフェート界面活性剤は、好ましくは、分子当たり 0.5 ~ 20 モルのエチレンオキシドでエトキシル化された $C_{10} \sim C_{18}$ アルキルスルフェートからなる群から選択される。さらに好ましくは、アルキルエトキシスルフェート界面活性剤は、分子当たり 0.5 ~ 7、好ましくは、1 ~ 5 モルのエチレンオキシドでエトキシル化された $C_{11} \sim C_{18}$ 、最も好ましくは $C_{11} \sim C_{15}$ アルキルスルフェートである。

【 0 0 9 6 】

本発明の1つの特に好ましい態様は、好ましいアルキルスルフェート及び/又はスルホネート並びにアルキルエトキシスルフェート界面活性剤の混合物を使用する。この種の混合物は、参照により完全に組み込まれる PCT 特許出願 WO 93 / 18124 に記載されている。

【 0 0 9 7 】

アニオン性スルホネート界面活性剤

対象の有用性にとって適したアニオン性スルホネート界面活性剤は、直鎖 $C_5 \sim C_{20}$ アルキルベンゼンスルホネート、アルキルエステルスルホネート、第一級又は第二級 $C_6 \sim C_{22}$ アルカンスルホネート、 $C_6 \sim C_{24}$ オレフィンスルホネート、アリールスルホネート（特に、非置換及びアルキル置換ベンゼン - 並びにナフタレン - スルホネート）、スルホネート化ポリカルボン酸、アルキルグリセロールスルホネート、脂肪族アシルグリセロールスルホネート、スルホスクシネートのモノエステル（特に、飽和及び不飽和 $C_{12} \sim C_{18}$ モノエステル）、スルホスクシネートのジエステル（特に、飽和及び不飽和 $C_6 \sim C_{14}$ ジエステル）、脂肪族オレイルグリセロールスルホネート、及びこれらの任意の所望の混合物の塩を包含する。

【 0 0 9 8 】

アニオン性カルボキシレート界面活性剤

適当なアニオン性カルボキシレート界面活性剤は、アルキルエトキシカルボキシレート、アルキルポリエトキシポリカルボキシレート界面活性剤及び石鹼（「アルキルカルボキシル」）、特に、本明細書に記載されているある種の第二級石鹼を包含する。

【0099】

適当なアルキルエトキシカルボキシレートは、式 $RO(CH_2CH_2O)_xCH_2COO-M^+$ （ここで、Rは、 $C_6 \sim C_{18}$ アルキル基であり、xは0～10の範囲にあり、エトキシレート分布は、xが0である場合の材料の量が20重量%未満であるようなものであり、Mはカチオンである）を持つものを含む。適当なアルキルポリエトキシポリカルボキシレート界面活性剤は、式 $RO(CH_2R^1-CH_2R^2-O)_x-R^3$ （ここで、Rは、 $C_6 \sim C_{18}$ アルキル基であり、xは1～25であり、 R^1 及び R^2 は、水素、メチル酸基、琥珀酸基、ヒドロキシ琥珀酸基、及びこれらの混合物からなる群から選択され、 R^3 は、水素、1～8個の炭素原子を有する置換又は非置換炭化水素、及びこれらの混合物からなる群から選択される）を持つものを含む。

10

【0100】

適当な石鹼界面活性剤は、第二級炭素へ結合したカルボキシル単位を含む第二級石鹼界面活性剤を包含する。熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液での発明としての使用にとって好ましい第二級石鹼界面活性剤は、2-メチル-1-ウンデカン酸、2-エチル-1-デカン酸、2-プロピル-1-ノナン酸、2-ブチル-1-オクタン酸、及び2-ペンチル-1-ヘプタン酸の水溶性塩からなる群から選択される水溶性のメンバーである。

20

【0101】

サルコシネート界面活性剤

他の適当なアニオン界面活性剤は、式 $R-CON(R^1)CH_2COOM$ （ここで、Rは、直鎖又は分枝 $C_5 \sim C_{17}$ アルキル基又はアルケニル基であり、 R^1 は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基であり、Mはアルカリ金属イオンである）のサルコシネートである。好ましい例は、ナトリウム塩の形態でのミリスチル-及びオレオイルメチルサルコシネートである。

【0102】

アニオン界面活性剤は、特に好ましくは、アルキルスルフェート、アリアルスルホネート、脂肪族アルコールスルフェート、第二級アルキルスルフェート、パラフィンスルホネート、アルキルエーテルスルフェート、アルキルポリグリコールエーテルスルフェート、脂肪族アルコールエーテルスルフェート、アルキルベンゼンスルホネート、アルキルフェノールエーテルスルフェート、アルキルホスフェート、リン酸モノ-、ジ-、トリ-エステル、アルキルエーテルホスフェート、エトキシ化脂肪族アルコールリン酸エステル、ホスホン酸エステル、スルホ琥珀酸ジエステル、スルホ琥珀酸モノエステル、エトキシ化スルホ琥珀酸モノエステル、スルホスクシナムド、 α -オレフィンスルホネート、アルキルカルボキシレート、アルキルエーテルカルボキシレート、アルキルポリグリコールカルボキシレート、脂肪酸イセチオネート、脂肪酸メチルタウリド、脂肪酸サルコシド、アリアルスルホネート、ナフタレンスルホネート、アルキルグリセリルエーテルスルホネート、ポリアクリレート及び/又は α -スルホ脂肪酸エステルを包含する群から選択されてもよい。

30

40

【0103】

カチオン界面活性剤

熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液のための界面活性剤成分として有用な適当なカチオン界面活性剤は、第四級アンモニウム界面活性剤を包含する。第四級アンモニウム界面活性剤は、好ましくは、モノ- $C_6 \sim C_{16}$ 、好ましくは、 $-C_6 \sim C_{10}$ 、-N-アルキル-又はアルケニルアンモニウム界面活性剤であり、残りのN位置は、メチル、ヒドロキシエチル又はヒドロキシプロピル基で置換されている。モノアルコキシル化及びビスアルコキシル化アミン界面活性剤も同様に好ましい。

50

【 0 1 0 4 】

熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液で使用できるカチオン界面活性剤の別の適当な群はカチオン性エステル界面活性剤である。

【 0 1 0 5 】

カチオン性エステル界面活性剤は、好ましくは、少なくとも 1 つのエステル（即ち、 $-COO-$ ）結合及び少なくとも 1 つのカチオンに帯電した基を含む、界面活性剤性を有する水分散性化合物である。

【 0 1 0 6 】

適当なカチオン性エステル界面活性剤は、コリンエステル界面活性剤を含めて、例えば、米国特許第 4 2 2 8 0 4 2 号、第 4 2 3 9 6 6 0 号及び第 4 2 6 0 5 2 9 号に開示され

10

【 0 1 0 7 】

好ましいとされる観点から、界面活性剤分子でのエステル結合及びカチオンに帯電した基は、少なくとも 3 個の原子を含む鎖（即ち、3 個の原子の鎖長）、好ましくは、3 ~ 8 個の原子、さらに好ましくは、3 ~ 5 個の原子、最も好ましくは、3 個の原子を含む鎖からなるスペーサー基で互いに分離される。スペーサー基鎖を形成する原子は、炭素、窒素、及び酸素原子並びにこれらの任意の混合物からなる群から選択されるが、鎖中のどの窒素又は酸素原子も鎖中では炭素原子にのみ結合する。したがって、例えば、 $-O-O-$ （即ち、過氧化物）、 $-N-N-$ 、及び $N-O-$ 結合を含むスペーサー基は除外されるが、例えば、 $-CH_2-O-CH_2-$ 及び $CH_2-NH-CH_2-$ 結合を含むスペーサー基は含まれる。好ましいとされる観点から、スペーサー基鎖は炭素原子のみを含み、最も好ましくは、鎖はヒドロカルビル鎖である。

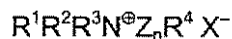
20

【 0 1 0 8 】

カチオン性モノアルコキシル化アミン界面活性剤

好ましいものとして使用できるカチオン性モノアルコキシル化アミン界面活性剤は、一般式 V :

【 化 3 】



(V)

30

（式中、 R^1 は、6 ~ 18 個の炭素原子、好ましくは、6 ~ 16 個の炭素原子、最も好ましくは、6 ~ 14 個の炭素原子を有するアルキル又はアルケニル単位であり、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して、1 ~ 3 個の炭素原子を有するアルキル基、好ましくは、メチルであり、最も好ましくは、 R^2 及び R^3 は共にメチル基であり、 R^4 は、水素（好ましいもの）、メチル、及びエチルから選択され、 X^- は、電気的中性を与えるために、アニオン、例えば、塩化物、臭化物、硫酸メチル、スルフェート等であり、 Z は、アルコキシ基、特にエトキシ、プロポキシ又はブトキシ基であり、 n は 0 ~ 30、好ましくは、2 ~ 15、最も好ましくは、2 ~ 8 である）を有する。

【 0 1 0 9 】

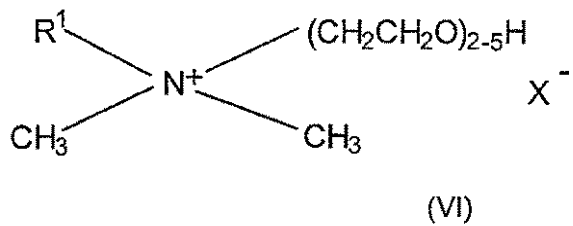
40

式 V での Z_nR^4 基は、好ましくは、 $n = 1$ を有し、6 個以下の炭素原子を有するヒドロキシルアルキル基であり、 $-OH$ 基は、第四級アンモニウム窒素原子から 3 個以下の炭素原子で分離されている。特に好ましい Z_nR^4 基は、 $-CH_2CH_2OH$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2OH$ 、 $-CH_2CH(CH_3)OH$ 、及び $CH(CH_3)CH_2OH$ であり、 $-CH_2CH_2OH$ が特に好ましい。好ましい R^1 基は直鎖アルキル基である。8 ~ 14 個の炭素原子を有する直鎖 R^1 基が好ましい。

【 0 1 1 0 】

好ましいものとしてさらに使用できる好ましいカチオン性モノアルコキシル化アミン界面活性剤は、式 VI :

【化 4】



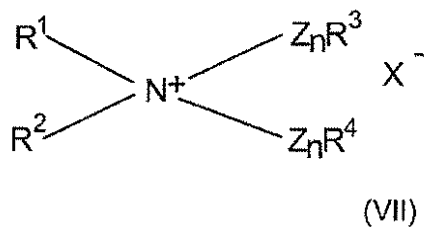
(式中、 R^1 は、 $\text{C}_{10} \sim \text{C}_{18}$ ヒドロカルビル及びこれらの混合物、特に、 $\text{C}_{10} \sim \text{C}_{14}$ アルキル、好ましくは、 C_{10} 及び C_{12} アルキルであり、 X は電荷補償 (charge compensation) を与えるための任意の適当なアニオンであり、好ましくは、塩化物又は臭化物である) を有する。式 I I のエトキシ ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) 単位 (EO) は、ブトキシ、イソプロポキシ [$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}$] -、及び [$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}$] 単位 (i-Pr) 若しくは n-プロポキシ単位 (Pr) あるいは EO 及び / 又は Pr 及び / 又は i-Pr 単位の混合物で置き換えることもできる。

【0111】

カチオン性ビスアルコキシル化アミン界面活性剤

カチオン性ビスアルコキシル化アミン界面活性剤は、好ましくは、一般式 V I I :

【化 5】

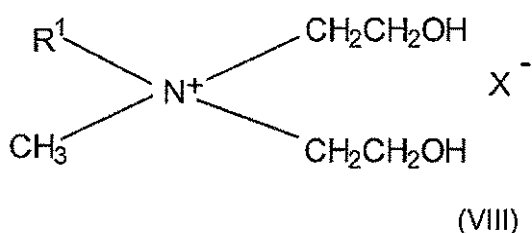


(式中、 R^1 は、8 ~ 18 個の炭素原子、好ましくは、10 ~ 16 個の炭素原子、最も好ましくは、10 ~ 14 個の炭素原子を有するアルキル又はアルケニル単位であり、 R^2 は、1 ~ 3 個の炭素原子を有するアルキル基、好ましくは、メチルであり、 R^3 及び R^4 は、独立して、異なってもよく、水素 (好ましいもの)、メチル、及びエチルから選択され、 X^- は、電気的中性を与えるのに十分なアニオン、例えば、塩化物、臭化物、硫酸メチル、スルフェート等である) を有する。 Z は、互いに独立に異なってもよく、それぞれの場合、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ - アルコキシ、特に、エトキシ (即ち、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$)、プロポキシ、ブトキシ、及びこれらの混合物であり、 n は、それぞれの場合において同じか異なり、1 ~ 30、好ましくは、1 ~ 4、最も好ましくは、1 である) を有する。

【0112】

好ましいカチオン性ビスアルコキシル化アミン界面活性剤は、次式 V I I I :

【化 6】



(式中、 R^1 は、 $\text{C}_{10} \sim \text{C}_{18}$ ヒドロカルビル及びこれらの混合物、好ましくは、 C_{10} 、 C_{12} 、 C_{14} アルキル及びこれらの混合物であり、 X は、電荷補償を与えるための

10

20

30

40

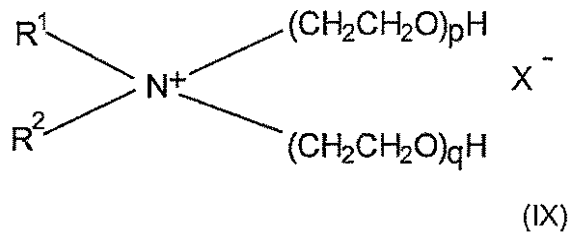
50

任意の適当なアニオン、好ましくは、塩化物である)を有する。カチオン性ビスアルコキシル化アミンの上記の一般的構造に関して、1つの好ましい化合物では、 R^1 は、(ココナッツ)C₁₂~C₁₄アルキル脂肪酸から誘導される。

【0113】

さらに適当なカチオン性ビスアルコキシル化アミン界面活性剤は、式IX:

【化7】



10

(式中、 R^1 は、C₁₀~C₁₈ヒドロカルビル、好ましくは、C₁₀~C₁₄アルキルであり、独立して、pは1~3であり、qは1から3であり、 R^2 はC₁~C₃アルキル、好ましくは、メチルであり、Xはアニオン、好ましくは、塩化物又は臭化物である)の化合物を包含する。

【0114】

20

上記タイプの他の化合物は、エトキシ(CH₂CH₂O-)単位(EO)が、ブトキシ(Bu)、イソプロポキシ[CH(CH₃)CH₂O]、及び[CH₂CH(CH₃)O]単位(i-Pr)若しくはn-プロポキシ単位(Pr)、あるいはEO及び/又はPr及び/又はi-Pr単位の混合物で置き換えられるものを包含する。

【0115】

カチオン界面活性剤は、特に好ましくは、エステル第四級塩、好ましくは、ジ(獣脂脂肪酸アミドエチル)メチルポリエトキシアンモニウムメトスルフェート、ジアミドアミン第四級塩、アルキルオキシアルキル第四級塩、好ましくは、ココペンタエトキシメチルアンモニウムメトスルフェート、及び/又はトリアルキル第四級塩、好ましくは、セチルトリメチルアンモニウムクロリドを包含する群から選択することができる。

30

【0116】

非イオン界面活性剤

実質的にすべての非イオン界面活性剤は本明細書では好適である。エトキシル化及びプロポキシ化非イオン界面活性剤が好ましい。

【0117】

好ましいアルコキシル化界面活性剤は、アルキルフェノールの非イオン性縮合物、非イオン性エトキシル化アルコール、非イオン性エトキシル化/プロポキシ化脂肪族アルコール、プロピレングリコールを伴った非イオン性エトキシレート/プロポキシレート縮合物、及びプロピレンオキシド/エチレンジアミン付加生成物を伴った非イオン性エトキシレート縮合生成物の類から選択されてもよい。

40

【0118】

アルコキシル化アルコールの非イオン界面活性剤

脂肪族アルコールと1~25モルのアルキレンオキシド、特に、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、ドデセンオキシド又はスチレンオキシドとの縮合生成物は、同様に、本発明による使用に適している。脂肪族アルコールのアルキル鎖は、あるいは、直鎖又は分枝、第一級又は第二級であってもよく、一般的に、6~22個の炭素原子を含む。特に好ましいものは、8~20個の炭素原子を有するアルキル基を有するアルコールと、アルコールの1モル当たり2~10モルのエチレンオキシドとの縮合生成物である。

【0119】

50

非イオン性ポリヒドロキシ脂肪酸アミド界面活性剤

好適なポリヒドロキシ脂肪酸アミドは、構造式 $R^2 CONR^1Z$ (ここで、 R^1 は、 H 、 $C_1 \sim C_4$ ヒドロカルビル、2 - ヒドロキシエチル、2 - ヒドロキシプロピル、エトキシ、プロポキシ又はこれらの混合物、好ましくは、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、さらに好ましくは、 C_1 又は C_2 アルキル、最も好ましくは、 C_1 アルキル (即ち、メチル) であり、 R^2 は、 $C_5 \sim C_{31}$ ヒドロカルビル、好ましくは、直鎖 $C_5 \sim C_{19}$ アルキル若しくはアルケニル、さらに好ましくは、直鎖 $C_9 \sim C_{17}$ アルキル若しくはアルケニル、最も好ましくは、直鎖 $C_{11} \sim C_{17}$ アルキル若しくはアルケニル、又はこれらの混合物であり、 Z は、少なくとも 3 個のヒドロキシル基が鎖に直接結合している直鎖ヒドロカルビル鎖を有するポリヒドロキシヒドロカルビル、又はそのアルコキシ化 (好ましくは、エトキシ化又はプロポキシ化) 誘導体である) を持つものである。 Z は、好ましくは、還元糖からの還元性アミノ化で誘導され、さらに好ましくは、 Z はグリシジルである。

10

【0120】

非イオン性脂肪酸アミド界面活性剤

好適な脂肪酸アミド界面活性剤は、式 $R^6 CON(R^7)_2$ (ここで、 R^6 は、7 ~ 21 個、好ましくは、9 ~ 17 個の炭素原子を有するアルキル基であり、各 R^7 は、水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ ヒドロキシアルキル、及び $(C_2H_4O)_xH$ (x は 1 ~ 3 の範囲にある) からなる群から選択される) を持つものを包含する。

【0121】

非イオン性アルキル多糖類界面活性剤

これに関連しての使用に好適なアルキル多糖類は、米国特許第 4 5 6 5 6 4 7 号に開示されており、6 ~ 30 個の炭素原子を有する疎水性基及び親水性多糖類基、例えば、ポリグリコシド基 (1.3 ~ 10 個の糖単位を含む) 等を有する。

20

【0122】

好ましいアルキル多糖類は、式 $R^2 O(C_nH_{2n}O)_t$ (グリコシル) $_x$ (ここで、 R^2 は、アルキル、アルキルフェニル、ヒドロキシアルキル、ヒドロキシアルキルフェニル、及びこれらの混合物からなる群から選択され、ここで、アルキル基は 10 ~ 18 個の炭素原子を含み、 n は 2 又は 3 であり、 t は 0 ~ 10 であり、 x は 1.3 ~ 8 である) を有する。グリコシルは、好ましくは、グルコースから誘導される。

【0123】

非イオン界面活性剤は、特に好ましくは、アルコールエトキシレート、脂肪族アルコールポリグリコールエーテル、脂肪酸エトキシレート、脂肪酸ポリグリコールエステル、グリセリドモノアルコキシレート、アルカノールアミド、脂肪酸アルキロールアミド、エトキシ化アルカノールアミド、脂肪酸アルキロールアミド - エトキシレート、イミダゾリン、エチレンオキシド - プロピレンオキシドブロックコポリマー、アルキルフェノールエトキシレート、アルキルグリコシド、エトキシ化ソルビタンエステル及び / 又はアミンアルコキシレートを包含する群から選択することができる。

30

【0124】

両性界面活性剤

好適に使用できる両性界面活性剤は、アミノオキシド界面活性剤及びアルキルアンホカルボン酸 (alkylamphocarboxylic acid) を包含する。

40

【0125】

好適なアミノオキシドは、式 $R^3(OR^4)_xNO(R^5)_2$ (ここで、 R^3 は、8 ~ 26 個の炭素原子を持つ、アルキル、ヒドロキシアルキル、アシルアミドプロピル; 及びアルキルフェニル基又はこれらの混合物から選択され、 R^4 は、2 ~ 3 個の炭素原子を有するアルキレン若しくはヒドロキシアルキレン基、又はこれらの混合物であり、 x は 0 ~ 5、好ましくは、0 ~ 3 であり、各 R^5 は、1 ~ 3 を有するアルキル若しくはヒドロキシアルキル基又は 1 ~ 3 個のエチレンオキシド基を有するポリエチレンオキシド基である) を持つ化合物を含む。好ましいものは、 $C_{10} \sim C_{18}$ アルキルジメチルアミノオキシド及び $C_{10} \sim C_{18}$ アシルアミドアルキルジメチルアミノオキシドである。

50

【0126】

さらに好適な両性界面活性剤は、第二級及び第三級アミンの誘導体、複素環第二級及び第三級アミンの誘導体、又は第四級アンモニウムの誘導体、第四級ホスホニウム若しくは第三級スルホニウム化合物として主に記載することができる。ベタイン及びスルタイン界面活性剤は好ましい両性界面活性剤である。

【0127】

好適なベタインは、式 $R(R^1)_2N^+R^2COO^-$ (ここで、 R は $C_6 \sim C_{18}$ ヒドロカルビル基であり、各 R^1 は、一般的に $C_1 \sim C_3$ アルキルであり、 R^2 は $C_1 \sim C_5$ ヒドロカルビル基である) を持つ化合物である。好ましいベタインは、 $C_{12} \sim C_{18}$ ジメチルアンモニオヘキサノエート及び $C_{10} \sim C_{18}$ アシルアミド - プロパン - (又はエタン -) ジメチル - (又はジエチル -) ベタインである。複合ベタイン界面活性剤は、同様に、本発明にとって好適である。

10

【0128】

両性界面活性剤は、特に好ましくは、アンホアセテート、アンホジアセテート、グリシネート、アンホプロピオネート、スルタイン、アミノオキシド及び/又はベタインを包含する群から選択されてもよい。

【0129】

本発明のさらなる対象は、アミン、ポリオール及び/又は水を含む熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤ブレンドに関し、熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定化ブレンドは、熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤ブレンドの全重量を基準にして、少なくとも 40 重量%の本発明の熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液を含む。

20

【0130】

本発明の熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液及び/又は本発明の熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤ブレンドは共に、熱硬化可撓性ポリウレタンフォームの製造に使用することができる。

【0131】

例えば、本発明の熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液は、直接に、即ち、さらなる添加剤なしで、熱硬化可撓性ポリウレタンフォームの製造で使用する事ができる。

【0132】

ポリウレタンフォームとは、一般的には、官能性イソシアネートがポリオールと反応したとき形成する発泡ポリマー材料を意味する。形成される連結構造要素は、この場合、ウレタン部分である。水は発泡剤として使用することができる。その場合、二酸化炭素及び対応するアミンが形成され、アミンはさらにイソシアネートと反応して尿素基を与える。ポリウレタンフォームは、尿素基並びにウレタン基に主に基づいて構築され得る。

30

【0133】

本発明の熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム材料は、好ましくは、ポリエーテルポリオールに基づく可撓性フォームである。本発明の熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム材料は、さらに、スラブ材フォーム又は成型フォームの形態を取ってもよい。

【0134】

圧縮応力下での熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム材料の耐変形性は相対的に低い (DIN 7726)。

40

【0135】

熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム材料の 40% 圧縮での圧縮応力に対する一般的な値は、1 kPa ~ 10 kPa (DIN EN ISO 3386 - 1 / 2 による手順) である。

【0136】

熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム材料のセル構造は、大部分が開放セルである。

【0137】

本発明の熱硬化可撓性ポリウレタンフォームの密度は、好ましくは、5 ~ 80 kg / m

50

2 の範囲、特に、 $7 \sim 50 \text{ kg/m}^2$ の範囲、特に好ましくは、 $10 \sim 30 \text{ kg/m}^2$ の範囲 (DIN EN ISO 845、DIN EN ISO 823で測定して) にある。

【0138】

熱硬化可撓性ポリウレタンフォームは、本発明の熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液及び/又はさらなる成分を使用して、ポリオールとイソシアネートとの反応により得ることができる。

【0139】

本発明の熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液により、例えば、 $5 \sim 25 \text{セル/cm}$ の範囲の孔径分布を有する熱硬化可撓性ポリウレタンフォームを製造することが可能である。

【0140】

熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム材料を製造するための化学発泡剤としては、好ましくは、イソシアネート基との反応で二酸化炭素を放出する水を使用することが可能である。水は、好ましくは、 $0.2 \sim 6$ 重量部の量 (すべて 100 重量部のポリオールを基準とした重量部)、特に好ましくは、 $1.5 \sim 5.0$ 重量部の量で使用される。水と一緒に又は水に代えて、物理的に作用する発泡剤、例えば、二酸化炭素、アセトン、炭化水素、例えば、 n -ペンタン、イソペンタン又はシクロペンタン、シクロヘキサン又はハロゲン化炭素、例えば、塩化メチレン、四フッ化エタン、五フッ化プロパン、セフッ化プロパン、五フッ化ブタン、六フッ化ブタン又はジクロロモノフルオロエタン等を使用することも可能である。物理的発泡剤の量は、その場合、好ましくは、 $1 \sim 15$ 重量部、特に、 $1 \sim 10$ 重量部の範囲にあり、水の量は、好ましくは、 $0.5 \sim 10$ 重量部、特に、 $1 \sim 5$ 重量部の範囲にある。二酸化炭素が物理的発泡剤の中では好ましく、化学発泡剤としての水との組合せで使用されることが好ましい。

【0141】

好適なイソシアネートとしては、それ自体公知の脂肪族、環状脂肪族、アリアル脂肪族及び、好ましくは、芳香族多官能イソシアネートが挙げられる。特に好ましくは、イソシアネートは、イソシアネート-消費成分の合計に関して $80 \sim 120$ モル% の範囲で使用される。

【0142】

挙げることができる特定の例としては次のものが含まれる：アルキレン基において $4 \sim 12$ 個の炭素原子を有するアルキレンジイソシアネート、例えば、 $1, 12$ -ドデカンジイソシアネート、 2 -エチルテトラメチレン $1, 4$ -ジイソシアネート、 2 -メチルペンタメチレン $1, 5$ -ジイソシアネート、テトラメチレン $1, 4$ -ジイソシアネート等、好ましくは、ヘキサメチレン $1, 6$ -ジイソシアネート、環状脂肪族ジイソシアネート、例えば、シクロヘキサン $1, 3$ -及び $1, 4$ -ジイソシアネート等、及びこれらの異性体の任意の所望の混合物、 1 -イソシアナト- $3, 3, 5$ -トリメチル- 5 -イソシアナトメチルシクロヘキサン (IPDI)、 $2, 4$ -及び $2, 6$ -ヘキサヒドロトリレンジイソシアネート及び対応する異性体混合物、 $4, 4'$ -、 $2, 2'$ -、及び $2, 4'$ -ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート及び対応する異性体混合物、及び、好ましくは、芳香族ジ-及びポリイソシアネート、例えば、 $2, 4$ -及び $2, 6$ -トリレンジイソシアネート及び対応する異性体混合物、 $4, 4'$ -、 $2, 4'$ -、及び $2, 2'$ -ジフェニルメタンジイソシアネート及び対応する異性体混合物、 $4, 4'$ -及び $2, 2'$ -ジフェニルメタンジイソシアネートの混合物、ポリフェニルポリエチレンポリイソシアネート、 $4, 4'$ -、 $2, 4'$ -及び $2, 2'$ -ジフェニルメタンジイソシアネート及びポリフェニルポリメチレンポリイソシアネート (粗MDI) の混合物、及び粗MDI及びトリレンジイソシアネートの混合物。有機ジ-及びポリイソシアネートは、個々に又はこれらの混合物の形態で使用することができる。特に好ましいものは、ポリフェニルポリメチレンポリイソシアネートとジフェニルメタンジイソシアネートとの混合物で、 $2, 4'$ -ジフェニルメタンジイソシアネートの分率は、好ましくは、 > 30 重量% である。

【 0 1 4 3 】

変性(modified)多官能ジイソシアネートと呼ばれるもの、即ち、有機ジ-及び/又はポリイソシアネートの化学反応により得られる生成物も都合よく使用される。例としては、エステル、尿素、ピウレット、アロファネート、カルボジイミド、イソシアヌレート、ウレトジオン(uretdione)及び/又はウレタン基を含むジ-及び/又はポリイソシアネートが挙げられてもよい。好適な特定の例としては、次のものが挙げられる：変性4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、変性4, 4'-及び2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート混合物、変性粗MDI又は2, 4-及び/又は2, 6-トリレンジイソシアネート、全重量を基準にして43重量%~15重量%、好ましくは、31重量%~21重量%のNCO含有量を有する、有機ポリイソシアネート、好ましくはウレタン基を含む芳香族ポリイソシアネート、例えば、低分子量ジオール、トリオール、ジアルキレングリコール、トリアルキレングリコール又は個々に若しくは混合物としてジ-及び/又はポリオキシアルキレングリコールとして使用できる最大6000の分子量(特に最大1500の分子量)を有するポリオキシアルキレングリコールとの反応生成物。挙げることができる例としては、次のものが含まれる：ジエチレングリコール、ジブロピレングリコール、ポリオキシエチレン、ポリオキシブロピレン、及びポリオキシブロピレン-ポリオキシエチレングリコール、トリオール及び/又はテトラオール。以下に記載されるポリエステルポリオール及び/又は好ましくはポリエーテルポリオール並びに4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-及び4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4-及び/又は2, 6-トリレンジイソシアネート、又は粗MDIの混合物から調製される、全重量を基準にして25重量%~3.5重量%、好ましくは、21重量%~14重量%のNCO含有量を有するNCO含有プレポリマーも好適である。適当であることが判っている他のものは、全重量を基準にして、例えば、4, 4'-、2, 4'-、及び/又は2, 2'-ジフェニルメタンジイソシアネート及び/又は2, 4-及び/又は2, 6-トリレンジイソシアネートを基準にして43重量%~15重量%、好ましくは31重量%~21重量%のNCO含有量を有する、カルボジイミド基及び/又はイソシアヌレート環を含む液体ポリイソシアネートである。

10

20

【 0 1 4 4 】

変性ポリイソシアネートは、互いに混合されてもよく、あるいは非変性有機ポリイソシアネート、例えば、2, 4'-、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、粗MDI、2, 4-及び/又は2, 6-トリレンジイソシアネート等と混合されてもよい。

30

【 0 1 4 5 】

次のものは、有機ポリイソシアネートとして特に適当であることが判っており、したがって、好ましいものとして使用される：トルイレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート異性体の混合物、ジフェニルメタンジイソシアネート及びポリフェニルポリメチルポリイソシアネート又はトルエンジイソシアネートとジフェニルメタンジイソシアネート及び/又はポリフェニルポリメチルポリイソシアネートとの混合物、又はいわゆるプレポリマー。本発明の方法ではトリレンジイソシアネートを使用することが特に好ましい。

40

【 0 1 4 6 】

1つの特に好ましい実施形態では、使用される有機及び/又は変性有機ポリイソシアネートは、80重量%の2, 4-トリレンジイソシアネートの分率を有する、2, 4-トリレンジイソシアネートと2, 6-トリレンジイソシアネートとの混合物である。

【 0 1 4 7 】

適当なポリオールは、イソシアネート基に対して反応性の少なくとも2つのH原子を有するものであり、ポリエーテルポリオールを使用することが好ましい。そのようなポリエーテルポリオールは、公知の方法により、例えば、触媒としてアルカリ金属水酸化物又はアルカリ金属アルコキシドの存在下、2~3個の結合した反応性水素原子を含む少なくとも1つの開始分子(starter molecule)の添加を伴うアルキレンオキシドのアニオン重合により、又はルイス酸、例えば、五塩化アンチモン又はフッ化ホウ素エーテレート等の存

50

在下でのアルキレンオキシドのカチオン重合により、又は二重金属シアニド触媒反応により調製することができる。適当なアルキレンオキシドは、アルキレン基中に2～4個の炭素原子を含む。テトラヒドロフラン、1,3-プロピレンオキシド、1,2-及び2,3-ブチレンオキシドがその例であり、エチレンオキシド及び/又は1,2-プロピレンオキシドを使用することが好ましい。アルキレンオキシドは、個々に、連続して交互に、又は混合物として使用することができる。適当な開始分子としては、水並びに2-及び3-価アルコール、例えば、エチレングリコール、プロパン-1,2及び1,3-ジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセロール、トリメチロールプロパン等が挙げられる。多官能ポリオールも同様で、例えば糖類等を開始剤として使用することができる。

10

【0148】

ポリエーテルポリオール、好ましくは、ポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレンポリオールは、2～5個の官能基及び500～8000、好ましくは、800～3500の範囲の数平均分子量を有する。

【0149】

適切な場合には、難燃剤も同様に、出発材料、好ましくは、液体及び/又はフォームの製造のために使用される1以上の成分に可溶である出発材料に添加される。市販の通常のリソ系難燃剤が好ましく使用され、その例は、トリクレシルホスフェート、トリス(2-クロロエチル)ホスフェート、トリス(2-クロロプロピル)ホスフェート、トリス(2,3-ジプロモプロピル)ホスフェート、トリス(1,3-ジクロロプロピル)ホスフェート、テトラキス(2-クロロエチル)エチレンジホスフェート、トリスブトキシエチルホスフェート、ジメチルメタンホスホネート、ジエチルエタンホスホネート、及びジエチルジエタノールアミノメチルホスホネートである。ハロゲン及び/又はリン含有難燃剤ポリオール及び/又はメラミンは同様に好適である。さらに、メラミンを使用することも可能である。難燃性は、ポリオール成分を基準にして、35重量%以下、好ましくは、20重量%以下の量である。適切な場合には同様に使用できる表面活性添加剤のさらなる例は、発泡安定剤及びセル調節剤、反応遅延剤、安定剤、難燃剤、染料、並びに静真菌性及び静菌性活性を有する物質である。これらのアジュバントの用法及び作用形式についての詳細は、G. Oertel (編): 「Kunststoff-Handbuch」、第7巻、Carl Hanser Verlag、第3版、Munich 1993年、110～123頁に記載されている。

20

30

【0150】

さらに、本発明の方法では、発泡反応のために、好ましくは0.05～0.5重量部、特に、0.1～0.2重量部の触媒を使用することができる。発泡反応のためのこれらの触媒は、第三級アミン[トリエチレンジアミン、トリエチルアミン、テトラメチルブタンジアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、ジメチルアミノエトキシエタノール、ビス(3-ジメチルアミノプロピル)アミン、N,N,N'-トリメチルアミノエチルエタノールアミン、1,2-ジメチルイミダゾール、N-(3-アミノプロピル)イミダゾール、1-メチルイミダゾール、N,N,N',N'-テトラメチル-4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、N,N-ジメチルエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、1,8-ジアザビシクロ-5,4,0-ウンデセン、N,N,N',N'-テトラメチル-1,3-プロパンジアミン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N,N,N',N"-ペンタメチルジエチレントリアミン、N,N,N',N",N"-ペンタメチルジプロピレントリアミン、N,N'-ジメチルピペラジン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、2,2'-ジモルホリノジエチルエーテル、N,N-ジメチルベンジルアミン、N,N',N"-トリス(ジメチルアミノプロピル)ヘキサヒドロトリアジン、N,N,N',N'-テトラメチル-1,6-ヘキサレンジアミン、トリス(3-ジメチルアミノプロピル)アミン、及び/又はテトラメチルプロパンアミン]の群から選択される。同様に適当なものは、第三級アミンの酸ブロック誘導体である。1つの特定の実施形態では、使用されるアミ

40

50

ンは、ジメチルエタノールアミン又はビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテルである。別の実施形態では、使用されるアミンはトリエチレンジアミンである。

【0151】

本発明の方法では、ゲル反応のために、好ましくは0.05~0.5重量部、特に、0.1~0.3重量部の触媒を使用することもできる。ゲル反応のための触媒は、有機金属化合物及び次の金属：スズ、亜鉛、タングステン、鉄、ビスマス、及びチタンの金属塩の群から選択される。1つの特定の実施形態は、カルボン酸スズの群からの触媒を使用する。これに関して特に好ましいものは、2-エチルヘキサン酸スズ及びリシノール酸スズである。2-エチルヘキサン酸スズは、特に、熱硬化可撓性ポリウレタンフォームの本発明の製造にとって重要である。さらに、好ましいものは、完全に又は部分的に共有結合した有機基を有するスズ化合物である。これに関しては、ジブチルスズジラウレートを使用することが特に好ましい。

10

【0152】

総合的概要は、G. Oertel (編) : 「Kunststoff-Handbuch」、第7巻、Carl Hanser Verlag、第3版、Munich 1993年、139~192頁、並びにD. Randall及びS. Lee (編) : 「The Polyurethanes Book」、J. Wiley、第1版、2002年において見出される。

【0153】

さらなる用途では、本発明の低粘度水性熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液は低圧機械に使用することができる。この場合、低粘度水性熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液は、別々に混合室へ導入することができる。この方法のさらなる形態において、本発明の低粘度水性熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液を、混合室の上流で成分の1つの中に混合し、後にこれらを混合室に入れることもできる。この混合は原料タンクで行うこともできる。

20

【0154】

さらなる用途では、本発明の低粘度水性熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液は、高圧機械で使用することもできる。この場合、低粘度水性熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液は、直接に混練頭部に添加することができる。

【0155】

この方法のさらなる形態では、本発明の低粘度水性熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液を混合室の上流で成分の1つの中に混合し、後にこれらを混合室に入れることもできる。この混合は、原料タンクで行うこともできる。

30

【0156】

熱硬化可撓性ポリウレタンフォームの製造のためのプラントは、連続又はバッチ方式で操作することができる。連続フォーミングのための本発明の低粘度水性熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液の使用は特に有利である。その場合のフォーミング操作は水平又は垂直方向で行われてもよい。さらなる実施形態では、本発明の低粘度水性熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液は、CO₂技術に利用することができる。

【0157】

さらなる実施形態では、フォーミングは金型内で行ってもよい。

40

【0158】

本発明の熱硬化可撓性ポリウレタンフォームのガス透過性は、好ましくは、1~300 mmエタノールカラムの範囲、特に、7~25 mmエタノールカラムの範囲にある(フォームサンプルを通過する流れについての圧力差を測定することにより測定される。この目的のために、厚さ5 cmのフォーム円盤を平滑表面上に置く。重さ800 g及び中心孔(直径2 cm)を有するプレート(10 cm×10 cm)並びにホース接続をフォームサンプル上に置く。8リットル/分の一定空気流を、中心孔を介してフォームサンプル中へ通す。発生する圧力差(妨害のない外部流に関して)が、目盛付圧力計中のエタノールカラムにより決定される。フォームが封されていればいる程、形成される圧力は大きくなり、

50

エタノールカラムの表面が下方へ押される範囲が大きくなり、測定値が益々大きくなる）。

【 0 1 5 9 】

本発明は、さらに、本発明の熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液及び／又は熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤ブレンドを使用して製造される熱硬化可撓性ポリウレタンフォームを含む製品を提供する。

【 0 1 6 0 】

本発明の主題は、以下の実施例及び表を参照することによりさらに詳細に明らかにされる。これらの実施例のために、熱硬化可撓性ポリウレタンフォームを安定化するための一般的なポリエーテルシロキサンは、その種々のブレンドに関して製造され、特徴付けられた。

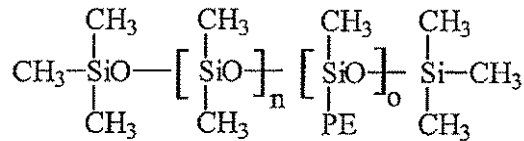
10

【 0 1 6 1 】

ポリエーテルシロキサン A

ポリエーテルシロキサン A は、次式：

【 化 8 】



20

（式中、 $o = 4$ 、 $n = 70$ 、 $PE = \text{ポリエーテル} = 2$ つのポリエーテルの混合物：58重量%のプロピレンオキシド及び42重量%のエチレンオキシドから調製された、 $Mn = 3800 \text{ g/mol}$ を有する37.5当量%のメチル化ポリエーテル、及び100重量%のエチレンオキシドから調製された、 $Mn = 600 \text{ g/mol}$ を有する62.5当量%のメチル化ポリエーテル）の本発明のポリエーテルシロキサンである。

【 0 1 6 2 】

ポリエーテルシロキサン A の調製：

ポリエーテルシロキサンは、対応するペンダント $\text{Si} - \text{H}$ 官能ポリジメチルシロキサン及び対応するアリルポリエーテルから調製される。シロキサンは、例えば、EP0499200に記載されている公知の方法により、平衡により調製される。アリルポリエーテルは、アルキレンオキシド、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ドデセンオキシド又はスチレンオキシド等を、開始剤としてアリルアルコールを用いてアニオン重合でアルコキシ化することにより得られる。この種のアリルポリエーテルに対する合成選択枝の例は、EP0822218に開示されている。ヒドロシリル化のために、化学量論的に必要とされる量よりも30重量%過剰のアリルポリエーテルが添加される。ヒドロシリル化反応のための一般的な白金触媒、例えば、シス-Pt又はヘキサクロロ白金酸等を、10ppmの量で導入する。反応混合物を、反応のために90℃で6時間加熱し、残留 SiH 官能基含有量を、カリウムブトキシド溶液との容積反応及び形成される水素の決定により決定することがある。反応は、使用された $\text{Si} - \text{H}$ 官能基の > 98%が反応した時に終了する。反応生成物に存在する過剰のポリエーテルは反応混合物中に残る。このようにして得られた生成物は、さらなるテストのためにポリエーテルシロキサン A として直接使用される。この種の $\text{Si} - \text{C}$ 結合ポリエーテルシロキサンの調製は、文献、例えば、参照により全部が組み込まれる米国特許第4147847号、EP0493836、及び米国特許第4855379号等の文献に多く既に記載されている。

30

40

【 0 1 6 3 】

ポリエーテルシロキサン A のブレンド

本発明を例示する目的のために、上述のポリエーテルシロキサンを、例えば、種々の有機溶媒、水、及び界面活性剤を含む水とブレンドした。それぞれのサンプルの粘度を測定した。

50

【 0 1 6 4 】

ポリエーテルシロキサン A と水とのブレンド

一連の混合で、ポリエーテルシロキサン A を、10 重量 % 段階で水と混合し、粘度を確認した。

【 0 1 6 5 】

【表 1】

表 I
ポリエーテルシロキサン A および水の混合物

ポリエーテルシロキサン A の量 [重量 %]	水の量 [重量 %]	粘度 ($1s^{-1}$ での) [Pa・s]
90	10	11.5
80	20	10.0
70	30	46.4
60	40	113
50	50	34.5
40	60	6.1
30	70	2.0
20	80	0.6
10	90	0.08

10

【 0 1 6 6 】

純水及び純粋ポリエーテルシロキサンの間の粘度の推移は決して直線的ではないことが明らかである。それどころか、水との混合物において、30 重量 % のポリエーテルシロキサンを起点として、非常に顕著な粘度増加が存在する。最大は、水との混合物において、約 60 重量 % のポリエーテルシロキサンで達成される。そこでは、100 Pa・s 超の値が生じることが可能である。そのような高粘度は、ゲル様の挙動をもたらす。ポリエーテルシロキサンの分率がさらに増加すると、粘度は再び低下する。約 80 重量 % では、粘度の劇的な増加範囲が終わる。次いで、粘度は純粋ポリエーテルシロキサンの方向へ降下する。粘度図のグラフが図 1 に添付される。溶媒として水を用いた即使用可能な低粘度（粘度 5000 mPa・s）熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤溶液の調製は、混合物において 40 重量 % ~ 80 重量 % の範囲のポリエーテルシロキサンのさらなる添加なしでは不可能であることが明らかである。

20

30

【 0 1 6 7 】

ポリエーテルシロキサン及び水から調製される混合物への種々のアジュバントの添加：

次いで、種々のアジュバントを、ポリエーテルシロキサン及び水の予備調製ブレンドへ添加した。アジュバントの重量での量を、ポリエーテルシロキサン / 水混合物（100 重量 %）を基準にして重量 % で計量し、混合物へ添加した。界面活性剤を含む混合物中のポリエーテルシロキサン及び水の絶対量は、対応する要因により結果として低下するが、ポリエーテルシロキサン及び水の比は保たれる（これは、相の挙動にとって非常に重要である）。まず初めに、ポリエーテルシロキサンのための一般的な有機溶媒の添加により、水中での 2 つのポリエーテルシロキサンの所望の低粘度溶液を達成するための試みを行った。使用した溶媒はジプロピレングリコール（DPG）であった。DPG は、熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤のための標準溶媒である。この場合、5 重量 % の DPG の量をポリエーテルシロキサン及び水のブレンドへ添加した。

40

【 0 1 6 8 】

【表 2】

表 I I
ポリエーテルシロキサンAおよび水の混合物ならびに 5 重量%のDPGの添加

ポリエーテルシロキサンAの量 [重量%]	水の量 [重量%]	粘度 ($1s^{-1}$ での) [Pa・s]
90	10	7.4
80	20	5.9
70	30	48.5
60	40	63.5
50	50	19.1
45	55	10.7
30	70	0.8
20	80	0.1
10	90	0.02

10

【0169】

5 重量%のDPGの添加は幾分か粘度を低下させるが、観察された粘度ではなお劇的な増加が存在することが明らかである。高い量のDPGの添加は、表 I I I での比較例から推論できるように、この状態をまったく変えることはない。DPGと同様に、液体ポリエーテル (IPE) を溶媒としてここで使用した。このIPEは、n-ブタノールから出発して、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドのランダム分散導入で調製された、約 1000 g/mol の平均分子量を有する液体ポリエーテルである。42 重量%がプロピレンオキシドであり、58 重量%がエチレンオキシドである。このポリエーテルは、上述のアリル官能性ポリエーテルと同様に、アルコキシル化によって調製される。

20

【0170】

【表 3】

表 I I I
ポリエーテルシロキサンAおよび高濃度での種々の溶媒の混合物

ポリエーテル シロキサンAの量 [重量%]	水の量 [重量%]	アジュバント タイプ	アジュバント量 [重量%]	粘度 ($1s^{-1}$ での) [Pa・s]
60	40	-	-	113
60	40	DPG	20	11.1
60	40	液体ポリエーテル (IPE)	20	10.5

30

【0171】

粘度の増加はさらに穏やかであるが、なおこの場合、5 Pa・s より上の粘度が観察され、ポリウレタン安定剤としての工業使用のためのブレンドとしては除外される。

【0172】

上述の溶媒とは対照的に、界面活性剤又は界面活性剤混合物を、ポリエーテルシロキサンAと水との以下のブレンドへ添加した。界面活性剤に関する限り、水とのブレンドは、いくつかの場合には当該技術分野では一般的である。そのような場合、サンプルを調製する場合の目的は、5 重量%の純粋な界面活性剤を添加することであった；換言すれば、希釈界面活性剤の場合、対応してより多量の界面活性剤ブレンドを使用した。界面活性剤ブレンドでのいくつかの場合に存在する水は、ポリエーテルシロキサン/水/界面活性剤混合物の全水含有量に関して考慮した。

40

【0173】

まず初めに、2-エチルヘキシルスルホネート-Na塩を、Degussa社から入手できる商標名Rewopol (登録商標) D510と一緒に使用した。Rewopol (登録商標) D510自体は、60 重量%の水を伴う40 重量%ブレンドである。

【0174】

50

【表 4】

表 1 V
ポリエーテルシロキサン A および水の混合物ならびに
5 重量%の 2-エチルヘキシルスルホネート-Na の添加

ポリエーテルシロキサン A の量 [重量%]	水の量 [重量%]	粘度 ($1s^{-1}$ での) [Pa・s]
90	10	4.8
80	20	7.9
70	30	4.9
60	40	4.8
50	50	1.1
40	60	0.14
30	70	0.04
20	80	0.04
10	90	0.004

10

【0175】

本発明による範囲でのポリエーテルシロキサン A の場合における 5 重量%の界面活性剤 2-エチルヘキシルスルホネート-Na の添加により、許容される低粘度を得ることは全く可能であることは明らかである。

【0176】

20

さらなる可能性は、純粋界面活性剤の使用に加えて、適当な界面活性剤の混合物でも考えられる。50 重量%の Tegotens (登録商標) 826 (Degussa 社から入手できるオリゴアルキルグリコシド) 及び 50 重量%のドデシル硫酸ナトリウムの混合物は、これに関連して特に関心のあるものである。

【0177】

【表 5】

表 V
ポリエーテルシロキサン A および水の混合物ならびに 5 重量%の界面活性剤混合物
(界面活性剤混合物=50 重量%の Tegotens (登録商標) G826、
50 重量%のドデシル硫酸ナトリウム) の添加

ポリエーテルシロキサン A の量 [重量%]	水の量 [重量%]	粘度 ($1s^{-1}$ での) [Pa・s]
90	10	7.9
80	20	20.8
70	30	5.0
60	40	1.9
50	50	1.0
40	60	0.12
30	70	0.03
20	80	0.01
10	90	0.001

30

【0178】

ポリエーテルシロキサン A では、本発明によるブレンドのすべてに対して粘度 $< 5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ を得ることが可能である。

【0179】

$C_{10} \sim C_{13}$ のアルキル鎖長を有する直鎖アルキルベンゼンスルホネートナトリウム塩が、Degussa 社から入手できる、商標名 Reworyl (登録商標) NK550 と一緒に以下で使用される。それは、水中での 50 重量%ブレンドである。

【0180】

40

【表 6】

表 V I
ポリエーテルシロキサン A および水の混合物ならびに
5 重量%のアルキルベンゼンスルホネート、N a の添加

ポリエーテルシロキサン A の量 [重量%]	水の量 [重量%]	粘度 ($1s^{-1}$ での) [Pa・s]
90	10	6.3
80	20	11.3
70	30	3.1
60	40	1.6
50	50	0.49
40	60	0.17
30	70	0.053
20	80	0.016
10	90	0.006

10

【0181】

本発明による範囲では、アルキルベンゼンスルホネートは粘度を $5 Pa \cdot s$ より下に低下させる。

【0182】

界面活性剤の使用に加えて、界面活性剤と有機溶媒を組み合わせた使用は目的にかなったものであり得る。これは、凍結保護を改善する観点で特に必須のものであり得る。以下では、この目的のために、さらに、5 重量%の D P G を表 V I のサンプルへ添加した。

20

【0183】

【表 7】

表 V I I
ポリエーテルシロキサン A および水の混合物ならびに
5 重量%のアルキルベンゼンスルホネート、N a および 5 重量% D P G の添加

ポリエーテルシロキサン A の量 [重量%]	水の量 [重量%]	粘度 ($1s^{-1}$ での) [Pa・s]
90	10	8.7
80	20	10.1
70	30	5.0
60	40	1.5
50	50	0.42
40	60	0.15
30	70	0.048
20	80	0.016
10	90	0.006

30

【0184】

表 V I 及び表 V I I を比較すると、粘度の特徴で顕著な変化は観察できない。D P G の添加は、最初は、ポリエーテルシロキサン及び水の混合物への有機界面活性剤の添加の粘度低下性について多く変更するものでないが、さらなる利点、例えば、より大きな凍結防止の保障をなお有し得る。

40

【0185】

さらに、ポリエーテルシロキサンを、実験室で熱硬化可撓性ポリウレタンフォームを製造する場合に、D P G (本発明ではない)並びに水及び有機界面活性剤(本発明の実施例)とのブレンドで使用した。この場合に使用したブレンドは次の通りであった：

60 重量%のポリエーテルシロキサン

40 重量%の D P G

又は

50

60重量%のポリエーテルシロキサン

35重量%の水

5重量%のアルキルベンゼンスルホネート、Na

【0186】

この方法で調製したブレンドを、次いで、一般的な熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム配合物で詳しく調べた：

【0187】

実験的熱硬化可撓性ポリウレタンフォームの製造のための一般的配合：

100重量部のポリオール（Bayer社のDesmophen（登録商標）PU20WB01、OHの数56）

5.0重量部の水（化学発泡剤）（水含有ポリエーテルシロキサンプレンドの場合、それ相応に低い）

1.0重量部のポリエーテルシロキサンプレンド

0.15重量部のアミン触媒（トリエチレンジアミン）

0.23重量部のスズ触媒（2-エチルヘキサン酸スズ）

5.0重量部の塩化メチレン（追加の物理的発泡剤）

63.04重量部のイソシアネート（トリレンジイソシアネート、TDI-80）（イソシアネート消費反応性基に対するイソシアネート基の比=1.15）

【0188】

手順：

ポリオール、水、触媒、及び安定剤を段ボールカップに入れ、攪拌円盤を使用して混合した（1000rpmで45秒間）。次いで、塩化メチレンを添加し、混合を、再度1000rpmで10秒間行った。その後イソシアネート（TDI-80）を添加し、攪拌を再度2500rpmで7秒間行った。次いで、混合物を、30cm×30cm×30cmの計量ボックスに導入した。フォーミング中に、上昇高さを、超音波高さ測定システムにより測定した。上昇時間は、フォームがその最大上昇高さに達するまでに経過する時間である。沈降は、熱硬化可撓性ポリウレタンフォームが吹き込まれた後のフォーム表面の沈下を参照する。沈降は、最大上昇高さに関して、吹き込み後3分で測定する。密度は、DIN EN ISO 845及びDIN EN ISO 823により測定した。セルの計算は、目盛付拡大鏡を使用して3点で行い、値を平均した。

【0189】

【表8】

表VIII
熱硬化可撓性ポリウレタンフォームテストフォーミングの結果

ポリエーテルシロキサン	ブレンド対象	上昇時間 [秒]	沈降 [cm]	密度 [kg/m ³]	セルの計算 [1/cm]
A	DPG	86	-0.1	18.0	7
A	水 + アルキルベンゼンスルホネート、Na	87	-0.1	18.1	6

【0190】

テストフォーミングの過程で、ポリエーテルシロキサンの両方のブレンドは同じ性質を示すことが明らかである。テストフォーミングでは、したがって、溶媒の効果は観察することができない。他の熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム組成物では、それにもかかわらず、有機溶媒及び水を伴うポリエーテルシロキサンのブレンドのフォーミング挙動での差を度外視することは不可能である。具体的にいえば、ジプロピレングリコールの不存在も、より開放フォーム構造をもたらす得る。関連の目的の文脈では、ポリエーテルシロキサンと水/界面活性剤混合物とのブレンドは、熱硬化可撓性ポリウレタンフォーム安定剤として有用なものとして分類することができる。

【0191】

対象とする最終目的は、本発明で記載の粘度低下をおこすことのできる界面活性剤の種

10

20

30

40

50

類に関する。これを確認するために、ポリエーテルシロキサンを広範囲の界面活性剤と混合した。それぞれの場合での純粋界面活性剤の使用量は、全体として混合物中で5重量%である。ポリエーテルシロキサン及び界面活性剤なしの水の混合物を基準にして、表IXに設定された比が示される。得られた粘度は表IX及びXで示される。

【0192】

【表9】

表IX

順次界面活性剤連続実験の比での2つのポリエーテルシロキサンおよび水の混合物

ポリエーテルシロキサン	ポリエーテルシロキサンの量 [重量%]	水の量 [重量%]	粘度 ($1s^{-1}$ での) [Pa•s]
A	52.6	47.4	45.6

10

【0193】

【表10】

表X

50重量%のポリエーテルシロキサンA、45重量%の水、
および5重量%の種々の界面活性剤の混合物

界面活性剤	商標名	粘度 [Pa•s]
アニオン界面活性剤		
アルキルスルフェート/ 脂肪族アルコールスルフェート	Rewopol (登録商標) NLS 28 (ドデシルスルフェート、Na)	3.4
第二級アルキルスルフェート/ パラフィンスルホネート	Hostapur (登録商標) SAS30 (C14/17 アルキルスルフェート、Na)	0.6
アルキルベンゼンスルホネート	Reworyl (登録商標) NKS 50 (C10/C13 アルキルベンゼンスルフォネート、Na)	0.9
アルキルホスフェート/ リン酸モノ/ジ/トリエステル	Berol (登録商標) 522 (デシルホスフェート、K)	3.4
ホスホン酸エステル	Hostaphat (登録商標) OPS (オクチルホスホン酸)	0.4
スルホ琥珀酸ジエステル	Rewopol (登録商標) SB DO 75 (ジエチルヘキシルスルホスクシネート、Na)	1.4
スルホ琥珀酸モノエステル、 エトキシ化	Rewopol (登録商標) SB FA 30 (ラウリルエトキシスルホスクシネート、Na)	1.5
α -オレフィンスルホネート	Hostapur (登録商標) OS (C14/16 α -オレフィンスルホネート、Na)	1.5
脂肪酸イセチオネート	Hostapon (登録商標) SCI 85C	3.3
脂肪酸メチルタウリド	Hostapon (登録商標) CT	3.9
アリアルスルホネート	p-トルエンスルホン酸、Na	0.5

20

30

【0194】

【表11】

カチオン界面活性剤

アルキルオキシアルキル第四級塩	Rewoquat (登録商標) CPEM (ココペンタエトキシメチルアンモニウム メトスルフェート)	0.9
トリアルキル第四級塩	Adogen (登録商標) 444-29 (セチルトリメチルアンモニウムクロリド)	1.1

40

【0195】

【表 1 2】

非イオン界面活性剤

アルコールエトキシレート/ 脂肪族アルコールポリグリコール エーテル	Rewopal (登録商標) LA10-80 (ラウリルアルコールエトキシレート、 n = 10)	2.5
グリセリドモノアルコキシレート	Rewoderm (登録商標) LI63 (ココナッツ脂肪酸モノグリセリド エトキシレート、n = 30)	4.0
アルキルフェノール エトキシレート	Rewopal (登録商標) HV25 (ノニルフェノールエトキシレート、n = 25)	1.6
エトキシ化ソルビタンエステル	TEGO (登録商標) SML20 (PEG20ソルビタンモノラウレート)	4.9

10

【 0 1 9 6】

【表 1 3】

両性界面活性剤

アンホアセテート	Rewoteric (登録商標) AM C (ココアンホアセテート、Na)	3.5
アンホジアセテート	Rewoteric (登録商標) AM 2C NM (ココアンホジアセテート、Na)	3.8
グリシネート	Rewoteric (登録商標) AM TEG (獣脂グリシネート)	3.6
アンホプロピオネート	Rewoteric (登録商標) AM KSF 40 (ココアンホプロピオネート、Na)	4.2
スルタイン	Rewoteric (登録商標) AM CAS (コカミドプロピルヒドロキシルスルタイン)	4.0
アミノオキシド	Rewominox (登録商標) L408 (ラウリルジメチルアミノオキシド)	2.8
ベタイン	TEGO (登録商標) Betain F50 (コカミドプロピルベタイン)	0.8

20

【 0 1 9 7】

界面活性剤の特徴：

D e g u s s a社から入手できるR e w o p o l (登録商標) N L S 2 8 (2 8 重量
%のドデシルスルフェート、Na)

30

C l a r i a n t社から入手できるH o s t a p u r (登録商標) S A S 3 0 (3 0 重
量%のC 1 4 / 1 7 アルキルスルフェート、Na)

D e g u s s a社から入手できるR e w o r y l (登録商標) N K S 5 0 (5 0 重量
%のC 1 0 / C 1 3 アルキルベンゼンスルホネート、Na、5 0 重量%の水)

A k z o N o b e l社から入手できるB e r o l (登録商標) 5 2 2 (4 5 重量%の
デシルホスフェート、K)

C l a r i a n t社から入手できるH o s t a p h a t (登録商標) O P S (1 0 0 重
量%のオクチルホスホン酸)

D e g u s s a社から入手できるR e w o p o l (登録商標) S B D O 7 5 (7 5
重量%のジエチルヘキシルスルホスクシネート、Na)

40

D e g u s s a社から入手できるR e w o p o l (登録商標) S B F A 3 0 (4 0
重量%のラウリルエトキシスルホスクシネート、Na)

C l a r i a n t社から入手できるH o s t a p u r (登録商標) O S (4 2 重量%の
C 1 4 / 1 6 α - オレフィンスルホネート、Na)

C l a r i a n t社から入手できるH o s t a p o n (登録商標) S C I 8 5 C (8
5 重量%のココナッツ脂肪酸イセチオネート、Na)

C l a r i a n t社から入手できるH o s t a p o n (登録商標) C T (3 0 重量%の
ココナッツ脂肪酸メチルタウリド、Na)

D e g u s s a社から入手できるR e w o q u a t (登録商標) C P E M (1 0 0 重量
%のココペンタエトキシメチルアンモニウムメトスルフェート)

50

D e g u s s a 社から入手できる A d o g e n (登録商標) 4 4 4 - 2 9 (2 9 重量%のセチルトリメチルアンモニウムクロリド)

D e g u s s a 社から入手できる R e w o p a l (登録商標) L A 1 0 - 8 0 (7 5 重量%のラウリルアルコールエトキシレート、 $n = 1 0$)

D e g u s s a 社からの R e w o d e r m (登録商標) L I 6 3 (1 0 0 重量%のココナッツ脂肪酸モノグリセリドエトキシレート、 $n = 3 0$)

D e g u s s a 社から入手できる R e w o p a l (登録商標) H V 2 5 (1 0 0 重量%のノニルフェノールエトキシレート、 $n = 2 5$)

D e g u s s a 社から入手できる T E G O (登録商標) S M L 2 0 (1 0 0 重量%の P E G 2 0 ソルビタンモノラウレート)

D e g u s s a 社から入手できる R e w o t e r i c (登録商標) A M C (2 5 重量%のココアンホアセテート、Na)

D e g u s s a 社から入手できる R e w o t e r i c (登録商標) A M 2 C N M (4 0 重量%のココアンホジアセテート、Na)

D e g u s s a 社から入手できる R e w o t e r i c (登録商標) A M T E G (4 0 重量%の獣脂グリシネート)

D e g u s s a 社から入手できる R e w o t e r i c (登録商標) A M K S F 4 0 (4 0 重量%のココアンホプロピオネート、Na)

D e g u s s a 社から入手できる R e w o t e r i c (登録商標) A M C A S (4 0 ~ 4 5 重量%のコカミドプロピルヒドロキシルスルタイン)

D e g u s s a 社から入手できる R e w o m i n o x (登録商標) L 4 0 8 (3 0 重量%のラウリルジメチルアミノオキシド)

D e g u s s a 社から入手できる T E G O (登録商標) B e t a i n F 5 0 (3 8 重量%のコカミドプロピルベタイン)

【 0 1 9 8 】

比較として、表 X でのポリエーテルシロキサン A 及び水の比で、5 重量%の D P G を添加した場合に得られる粘度は次の通りである。

【 0 1 9 9 】

【表 1 4】

表 X I

D P G 5 重量%の添加を伴う、表 X における界面活性剤の連続実験の比の
ポリエーテルシロキサンおよび水の混合物

ポリエーテルシロキサン	ポリエーテル シロキサンの量 [重量%]	水の量 [重量%]	DPGの量 [重量%]	粘度 ($1s^{-1}$ での) [Pa·s]
A	50	45	5	18.3

【 0 2 0 0 】

列挙された界面活性剤の群(アニオン性、カチオン性、非イオン性、両性)のそれぞれで、水及び界面活性剤を伴うブレンドでの粘度が $5 Pa \cdot s$ の粘度より下である実施例を見出すことが可能であることは明らかである。基本的に、いずれの有機界面活性剤の群も除くことは不可能である。D P G との比較(表 X I)は、有機溶媒の使用の結果として、さらに低い粘度降下を再度示す。

【 0 2 0 1 】

粘度の決定

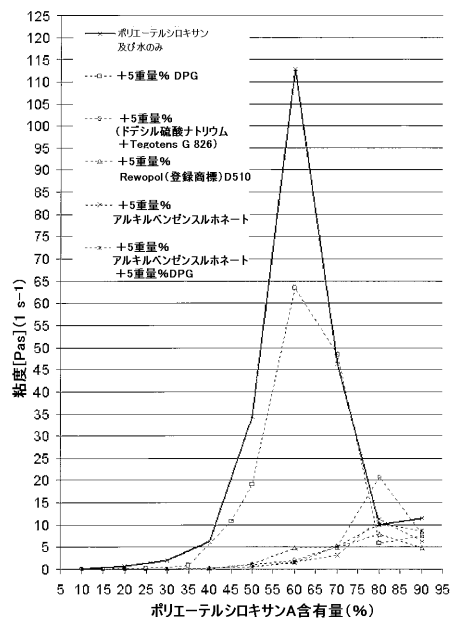
本明細書で報告されたすべての粘度は、別途指示されない限り、次の通り決定された。

【 0 2 0 2 】

粘度は、P h y s i c a 社(A n t o n P a a r、O s t f i l d e r n、ドイツ)製の M C R 3 0 1 回転粘度計を使用して、 $1 s^{-1}$ の剪断速度、2 5 で回転実験において測定した。 $> 1 0 0 m P a \cdot s$ の粘度を持つサンプルは、円錐/板形状(直径 = 5 0 .

0 mm、角度 = 0.981°) を使用して測定した。 $< 100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の粘度を持つサンプルは、Couette形状(測定要素直径 = 26.66 mm、測定ビーカー直径 = 28.93 mm、測定スロット幅 = 1.135 mm、測定スロット長さ = 40.014 mm)を使用して調査した。いくつかのサンプルは構造粘性特性を示したので、サンプルは、初めに、調節された初期状態を創り出すために、60秒間、 1000 s^{-1} の剪断に掛けた。その後、サンプルを剪断なしで10分間放置した。この時間の間に、構造を再度構築することは可能であった。この後に、粘度を 1 s^{-1} の剪断速度で測定した。この測定のために、剪断を、平衡が達成されるまで最大10分間行った。構造粘性特性を示さなかったサンプルは、平衡が達成されるまで、前処理なしで、 1 s^{-1} で直接測定した。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 ベレンド - ジャン , デ ガンズ
ドイツ国 , ミュールハイム アン・デ・ アルール 4 5 4 7 8 , ライアベルグ 2 ビー

審査官 小森 勇

(56)参考文献 特開平 7 - 3 1 6 3 3 4 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 G 1 8 / 0 0

C 0 8 G 1 8 / 3 0

C 0 8 G 7 7 / 4 6

C 0 8 G 1 0 1 : 0 0