(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
2015 年 6 月 18 日(18.06.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/087628 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 77/46 (2006.01) *C07F 7/18* (2006.01)
B01D 19/04 (2006.01) *C08G 81/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/078225

(22) 国際出願日: 2014 年 10 月 23 日(23.10.2014)

(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 2013-255246 2013 年 12 月 10 日(10.12.2013) JP
特願 2013-255247 2013 年 12 月 10 日(10.12.2013) JP

(71) 出願人: 信越化学工業株式会社 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目６番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 櫻井 孝冬 (SAKURAI, Takato); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見１－１０ 信越化学工業株式会社 シリコーン電子材料技術研究所内 Gunma (JP).

(74) 代理人: 牛木 護 (USHIKI, Mamoru); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目１４番１号 郵政福祉琴平ビル３階 Tokyo (JP).

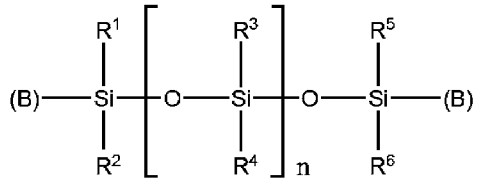
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, 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), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

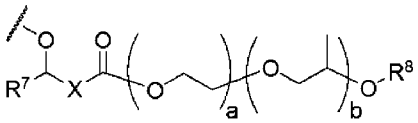
添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: ANTIFOAMING AGENT COMPOSITION

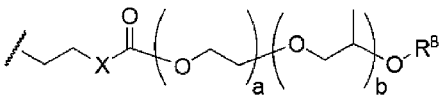
(54) 発明の名称 : 消泡剤組成物



（A）



（1）



（2）

(57) **Abstract**: The purpose of the present invention is to provide: a Gemini-type alkyl-polyoxyalkylene-modified silicone which is useful for the preparation of a silicone emulsion; a method for producing the Gemini-type alkyl-polyoxyalkylene-modified silicone; and an antifoaming agent composition containing the Gemini-type alkyl-polyoxyalkylene-modified silicone. A Gemini-type alkyl-polyoxyalkylene-modified silicone represented by general formula (A). (In the formula, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 and R^6 independently represent an alkyl group or the like; n represents an integer of 0 to 300; and (B) represents a group represented by general formula (1) or (2) (wherein R^7 and X independently represent a hydrocarbon group; R^8 represents a hydrogen atom, a hydrocarbon group, a formyl group or an acyl group; and a and b represent numerical values which satisfy the following formulae $2 \leq a \leq 200$, $0 \leq b \leq 200$ and $a + b = 2$ to 200).)

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2015/087628 A1

シリコーンエマルションの調製に有用であるジェミニ型アルキル－ポリオキシアルキレン変性シリコーン、その製造方法及びこれを含む消泡剤組成物を提供すること。　下記一般式（Ａ）で表わされるジェミニ型アルキル－ポリオキシアルキレン変性シリコーン。　（式中、Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]、Ｒ[4]、Ｒ[5]及びＲ[6]は、アルキル基等を示し、ｎは０～３００の整数である。　（Ｂ）は、下記一般式（１）又は（２）で表わされる基を示す。　（式中、Ｒ[7]、Ｘ、はそれぞれ炭化水素基を示し、Ｒ[8]は水素原子、炭化水素基、ホルミル基又はアシル基を示し、ａ及びｂはそれぞれ２≦ａ≦２００、０≦ｂ≦２００、かつａ＋ｂが２～２００を満たす数である。））

明　細　書

発明の名称 ： 消泡剤組成物

技術分野

[0001] 本発明は、ジェミニ型アルキル－ポリオキシアルキレン変性シリコーン、その製造方法及び該シリコーンを含む消泡剤組成物に関し、詳細には、水分散性が良好で、かつ消泡持続性に優れた自己乳化型消泡剤組成物に関する。

背景技術

[0002] （ジェミニ型アルキル－ポリオキシアルキレン変性シリコーン）

従来の界面活性剤は親水性部と疎水性部がそれぞれ１つずつから構成される直鎖型が主流であったが、近年、複数の親水性部と疎水性部を持つジェミニ型や多鎖型といった次世代界面活性剤の開発が進められており、疎水基、親水基、連結基の構造を変えたジェミニ型界面活性剤が合成され、性能の解析がなされてきた。

[0003] ジェミニ型の界面活性剤は、直鎖型界面活性剤と比べて臨界ミセル濃度が低く、ごく少量で直鎖型と同等の界面活性が得られるため、化成品中における界面活性剤の総量を減らすことが可能であることから、界面活性剤を使用する工程の生産性向上だけではなく環境負荷の低減といった環境調和型の代替材料として注目されている。

[0004] 直鎖型はそれぞれの活性剤分子が分子間反発により一定の間隔を取らざるを得ないのに対し、ジェミニ型は直鎖部分が接近して界面に配向するため、密な高次分子集合体を形成することが可能である。加えて、乳化力、分散力、気泡特性などの特性に優れるものが多い。

[0005] また、シリコーンオイルでは、一般的な界面活性剤の炭化水素基とシロキサン鎖は相溶性に乏しく、しばしばシリコーンオイルのエマルション化において不安定化要因となるため、対策としてシロキサン部位を有するシリコーン系界面活性剤が併用されることがある。しかしシリコーン系界面活性剤は、シロキサン結合の非結晶性から界面において堅固な高次分子集合体を形成

することが難しく、十分な安定性を確保できないという問題があった。

[0006] 更に、疎水部にシロキサン骨格を持つシリコーン系界面活性剤において、このようなジェミニ型の構造を有するものは特許文献１に開示されているが、親水部がカチオン性官能基であるため適用できる乳化組成に制限があった。

[0007] （自己乳化型消泡剤組成物）

シリコーン系消泡剤は、他の消泡剤に比べて種々の優れた性質を有しているため、化学工業、食品工業、石油工業、織物工業、製紙工業、紙パルプ工業又は医薬品工業等の発泡を伴う工程において広く使用されており、例えば、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、メチルビニルポリシロキサン等のシリコーンオイルを微粉末シリカと混合したオイルコンパウンド型消泡剤、これらのシリコーンオイルコンパウンドを界面活性剤と共に水中に分散してなるエマルジョン型消泡剤が汎用されている。しかし、このエマルジョン型消泡剤は、高温、高アルカリ性、高剪断力といった過酷な条件下では乳化粒子が破壊され、消泡能力が低下するという問題があるため、これに代わるものとしてポリオキシアルキレン基で変性されたオルガノポリシロキサンとシリコーンオイルコンパウンドとを併用した自己乳化型消泡剤（特許文献２～６）が提案されている。

[0008] しかしながら、これらのシリコーン系消泡剤は、発泡液、特にアルカリ性の発泡液と長時間接触することで消泡性能が低下したり、分離・沈降物が発生したりするなどの問題が起こることがあった。

[0009] また、発泡を伴う工程が長時間にわたる場合は、経時で消泡性能が初期に比べて低下するため、消泡剤を追加して添加することが必要になり、歩留まりの低下や、消泡剤の多量添加による様々な不具合が生じることがある。

[0010] これらの問題を改善し、消泡性能をより向上させるために様々な提案がなされており、例えばオイルコンパウンドに使用するシリカを予めクロロシラン等で疎水化しておく方法（特許文献７）、シリカを窒素含有有機珪素化合物で処理する方法（特許文献８）などが挙げられる。しかしながら、これら

の発明は、オイルコンパウンドに関する提案のみであり、新たな分散剤を用い、特性向上による、消泡性能の改善といったアプローチでの提案はほとんどなされていない。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特許４４８２２９８号公報

特許文献2：特公昭５１－７１８８６号公報

特許文献3：特公昭５４－４３０１５号公報

特許文献4：特公昭５２－１９８３６号公報

特許文献5：特公昭５２－２２６３８号公報

特許文献6：特公昭５５－２３０８４号公報

特許文献7：特公昭５２－３１８３６号公報

特許文献8：特公昭５１－３５５５６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] したがって、本発明は、シリコーンエマルションの調製に有用な新規なジェミニ型アルキル－ポリオキシアルキレン変性シリコーン及びその製造方法を提供すること、及び、該ジェミニ型アルキル－ポリオキシアルキレン変性シリコーンを含む、水分散性が良好で、かつ消泡持続性に優れた自己乳化型消泡剤組成物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

[0013] 本発明者は、安価かつ天然由来である、ヒマシ油構成脂肪酸の大部分を占めるリシノール酸及びその誘導体を出発物質として、片末端封鎖ポリオキシアルキレンとのエステル化、次いで両末端に反応性基を有するオルガノポリシロキサンと縮合することにより、一分子中にポリシロキサン部位、アルキル部位、ポリエーテル部位の３成分を有する、ジェミニ型アルキル－ポリオキシアルキレン変性シリコーン及びその製法を見出し、本発明を完成した。

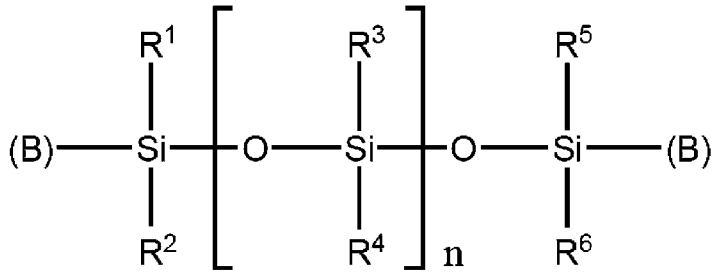
また、本発明者は、特定の、一分子中にポリシロキサン部位、アルキル部位、ポリエーテル部位の３成分を有する、ジェミニ型アルキル－ポリオキシアルキレン変性シリコーンを分散剤とし、シリコーンオイルコンパウンド、ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン、及び、必要によりポリオキシアルキレン重合体を含有する消泡剤組成物が、水分散性が良好で、かつ消泡持続性に優れることを見出し、本発明を完成した。

[0014] 即ち、本発明は、次のジェミニ型アルキル－ポリオキシアルキレン変性シリコーン、その製法、及び、該ジェミニ型アルキル－ポリオキシアルキレン変性シリコーンを含む消泡剤組成物を提供するものである。

[0015] ＜１＞

下記一般式（Ａ）で表わされるジェミニ型アルキル－ポリオキシアルキレン変性シリコーン。

[0016] [化1]



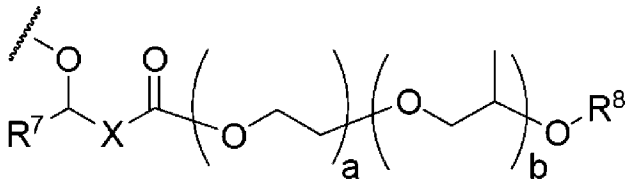
（Ａ）

[0017] （式中、Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]、Ｒ[4]、Ｒ[5]及びＲ[6]は、同一又は異なって、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アミノ基、チオール基又はヒドロシリル基を有していてもよい、炭素数１～３０のアルキル基、炭素数３～３０のシクロアルキル基、炭素数６～３０のアリール基又は炭素数７～３０のアラルキル基を示し、ｎは０～３００の整数である。

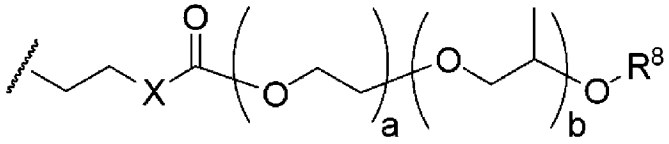
（Ｂ）は同一又は異なって、下記一般式（１）で表わされる基又は下記一般式（２）で表わされる基を示す。

[0018]

[化2]



（１）



（２）

[0019] （式中、Ｒ[7]、Ｘはそれぞれ、ハロゲン原子、アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基又は置換アミノ基で置換されていてもよい炭素数１～４０の炭化水素基であり、Ｒ[8]は水素原子、炭素数１～３０の炭化水素基、ホルミル基又は炭素数２～３０アシル基を示し、ａ及びｂはそれぞれ２≦ａ≦２００、０≦ｂ≦２００、かつａ＋ｂが２～２００を満たす数である。））

[0020] ＜２＞

片末端封鎖ポリオキシアルキレンとヒドロキシアルキルカルボン酸誘導体を

ａ）片末端封鎖ポリオキシアルキレンのヒドロキシル基と、ヒドロキシアルキルカルボン酸エステルのエステル交換反応

又は

ｂ）片末端封鎖ポリオキシアルキレンのヒドロキシル基と、ヒドロキシアルキルカルボン酸のカルボキシル基のエステル化反応

に付すことで縮合する第一の工程と、

この第一の工程で得られたヒドロキシアルキル－ポリオキシアルキレン縮合物と

両末端に反応基を有するオルガノポリシロキサンを

ｃ）該ヒドロキシアルキル－ポリオキシアルキレン縮合物のヒドロキシル基と、両末端にヒドロシリル基を有するオルガノポリシロキサンとを白金族金属系触媒又は塩基触媒下に脱水素縮合反応

又は

ｄ）該ヒドロキシアルキル－ポリオキシアルキレン縮合物のヒドロキシル基と

ケイ素原子に直接結合した加水分解性基を両末端に有するオルガノポリシロキサンとを縮合触媒下に縮合反応

に付す第二の工程によって製造することを特徴とする＜１＞に記載のジェミニ型アルキル－ポリオキシアルキレン変性シリコーンの製造方法。

[0021] ＜３＞

片末端封鎖ポリオキシアルキレンと主鎖末端に二重結合を有するアルキルカルボン酸を

ｅ）片末端封鎖ポリオキシアルキレンのヒドロキシル基と主鎖末端に二重結合を有するアルキルカルボン酸エステルのエステル交換反応

又は

ｆ）片末端封鎖ポリオキシアルキレンのヒドロキシル基と末端に二重結合を有するアルキルカルボン酸のカルボキシル基のエステル化反応

に付すことで付加する第一の工程と、

この第一の工程で得られた末端に二重結合を有するアルキル－ポリオキシアルキレン縮合物と両末端にヒドロシリル基を有するオルガノポリシロキサンを白金族金属系触媒下、付加反応に付す第二の工程によって製造することを特徴とする＜１＞に記載のジェミニ型アルキル－ポリオキシアルキレン変性シリコーンの製造方法。

[0022] ＜４＞

ヒドロキシアルキルカルボン酸誘導体が、リシノール酸、１２－ヒドロキシステアリン酸及びこれらのメチルエステル、エチルエステル、ｎ－プロピルエステル、ｉ－プロピルエステル及びブチルエステルから成る群から選択される１種以上であることを特徴とする＜２＞に記載のジェミニ型アルキル－ポリオキシアルキレン変性シリコーンの製造方法。

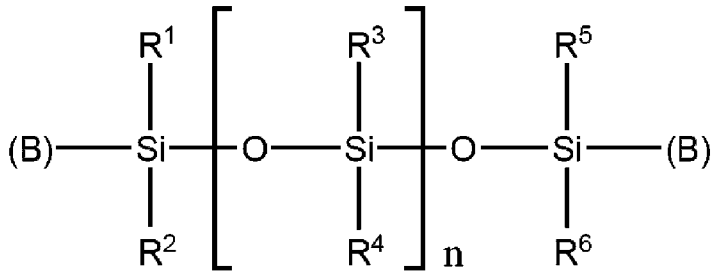
[0023] ＜５＞

末端に二重結合を有するアルキルカルボン酸が、ウンデシレン酸及びこれらのメチルエステル、エチルエステル、ｎ－プロピルエステル、ｉ－プロピルエステル、ブチルエステルから成るグループから選択されることを特徴とする＜３＞に記載のジェミニ型アルキル－ポリオキシアルキレン変性シリコーンの製造方法。

[0024] ＜６＞

下記一般式（Ａ）で表わされるジェミニ型アルキル－ポリオキシアルキレン変性シリコーン：１～８０質量％

[0025] [化3]

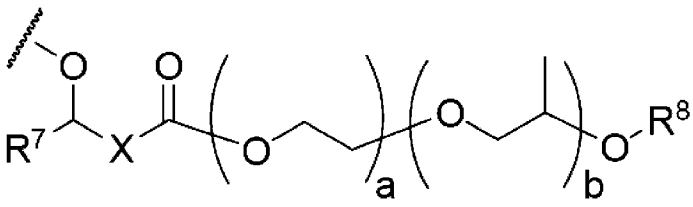


（Ａ）

[0026] （式中、Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]、Ｒ[4]、Ｒ[5]及びＲ[6]は、同一又は異なって、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アミノ基、チオール基又はヒドロシリル基を有していてもよい、炭素数１～３０のアルキル基、炭素数３～３０のシクロアルキル基、炭素数６～３０のアリール基又は炭素数７～３０のアラルキル基を示し、ｎは０～３００の整数である。

（Ｂ）は同一又は異なって、下記一般式（１）で表わされる基を示す。

[0027] [化4]



（１）

[0028] （式中、Ｒ[7]、Ｘはそれぞれ、ハロゲン原子、アルコキシ基、ニトロ基、シア

ノ基又は置換アミノ基で置換されていてもよい炭素数１～４０の炭化水素基であり、R^8は水素原子、炭素数１～３０の炭化水素基、ホルミル基又は炭素数２～３０アシル基を示し、ａ及びｂはそれぞれ２≦ａ≦２００、０≦ｂ≦２００、かつａ＋ｂが２～２００を満たす数である。））

[0029] （Ｂ）（ａ）下記一般式（３）

$$R^9{}_cSiO_{(4-C)/2} \qquad (3)$$

（式中、R^9は、互いに独立に、置換もしくは非置換の１価炭化水素基であり、ｃは１．９～２．２の数である。）

で表わされる、２５℃における粘度が１０～１００，０００mm^2／ｓであるオルガノポリシロキサンと、

（ｂ）ＢＥＴ法による比表面積が１００m^2／ｇ以上の微粉末シリカ：（ａ）成分１００質量部に対し０．１～３０質量部

とを含有するシリコーンオイルコンパウンド：１５～６０質量％

及び

（Ｃ）１種又は２種以上のポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン：５～９５質量％

を含有することを特徴とする消泡剤組成物。

[0030] ＜７＞

更に、（Ｄ）１種又は２種以上のポリオキシアルキレン重合体：５～８０質量％

を含有することを特徴とする＜６＞に記載の消泡剤組成物。

発明の効果

[0031] 本発明のジェミニ型アルキル－ポリオキシアルキレン変性シリコーンは、シリコーンエマルションの調製に有用であり、本発明の製造方法は、これを安価かつ天然から容易に入手可能な脂肪酸から短工程で得ることを可能とする。また、本発明の自己乳化型消泡剤組成物は、特に水分散性が良好で、か

つ消泡持続性に優れている。

図面の簡単な説明

[0032] [図1]実施例１の（１）で得られたリシノール酸・ポリオキシエチレン縮合物の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルである。

[図2]実施例１の（１）で得られたリシノール酸・ポリオキシエチレン縮合物の^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルである。

[図3]実施例１の（２）で得られたジェミニ型アルキル－ポリオキシエチレン変性シリコーンの^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルである。

[図4]実施例１の（２）で得られたジェミニ型アルキル－ポリオキシエチレン変性シリコーンの^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルである。

[図5]実施例２の（３）で得られたリシノール酸・ポリオキシアルキレン縮合物の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルである。

[図6]実施例２の（３）で得られたリシノール酸・ポリオキシアルキレン縮合物の^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルである。

[図7]実施例２の（４）で得られたジェミニ型アルキル－ポリオキシアルキレン変性シリコーンの^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルである。

[図8]実施例２の（４）で得られたジェミニ型アルキル－ポリオキシアルキレン変性シリコーンの^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルである。

[図9]実施例２の（５）で得られたジェミニ型アルキル－ポリオキシアルキレン変性シリコーンの^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルである。

[図10]実施例２の（５）で得られたジェミニ型アルキル－ポリオキシアルキレン変性シリコーンの^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルである。

[図11]実施例４の（８）で得られた１２－ヒドロキシステアリン酸・ポリオキシアルキレン縮合物の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルである。

[図12]実施例４の（９）で得られたジェミニ型アルキル－ポリオキシアルキレン変性シリコーンの^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルである。

発明を実施するための形態

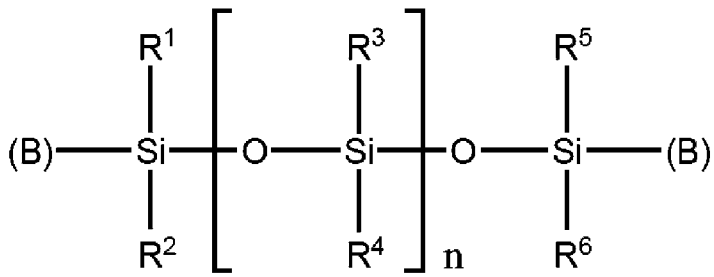
[0033] 以下、本発明を詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものでは

ない。

[0034] ［ジェミニ型アルキル－ポリオキシアルキレン変性シリコーン］

本発明は、例えば、反応性基を両末端に有するオルガノポリシロキサン残基と、アルキル－ポリオキシアルキレン残基（Ｂ）とが、Ｓｉ－Ｃ又はＳｉ－Ｏ結合することで得られる下記一般式（Ａ）で表わされるジェミニ型アルキル－ポリオキシアルキレン変性シリコーンである。

[0035] [化5]

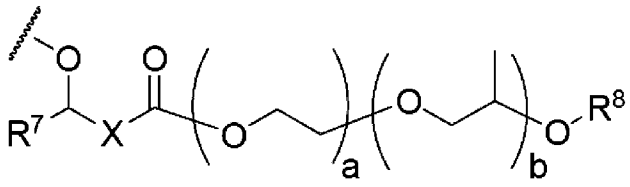


（Ａ）

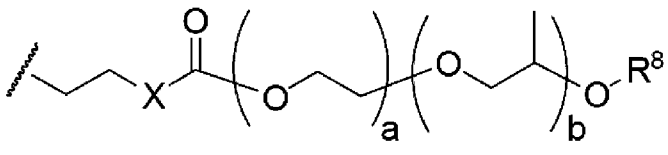
[0036] （式中、Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]、Ｒ[4]、Ｒ[5]及びＲ[6]は、同一又は異なって、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アミノ基、チオール基又はヒドロシリル基を有していてもよい、炭素数１～３０のアルキル基、炭素数３～３０のシクロアルキル基、炭素数６～３０のアリール基又は炭素数７～３０のアラルキル基を示し、ｎは０～３００の整数である。

（Ｂ）は同一又は異なって、下記一般式（１）で表わされる基又は下記一般式（２）で表わされる基を示す。

[0037] [化6]



（１）



（２）

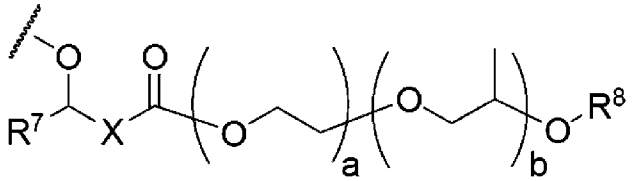
[0038] （式中、R^7、Ｘはそれぞれ、ハロゲン原子、アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基又は置換アミノ基で置換されていてもよい炭素数１～４０の炭化水素基であり、R^8は水素原子、炭素数１～３０の炭化水素基、ホルミル基又は炭素数２～３０アシル基を示し、ａ及びｂはそれぞれ２≦ａ≦２００、０≦ｂ≦２００、かつａ＋ｂが２～２００を満たす数である。））

[0039] ここで、上記一般式（Ａ）において、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5及びR^6は、同一又は異なって、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アミノ基、チオール基又はヒドロシリル基を有していてもよい、炭素数１～３０のアルキル基、炭素数３～３０のシクロアルキル基、炭素数６～３０のアリール基又は炭素数７～３０のアラルキル基を示すが、これらの具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；トリフロロプロピル基やノナフロロオクチル基などのように一部の水素がハロゲンに置換された基が挙げられ、好ましくはメチル基である。

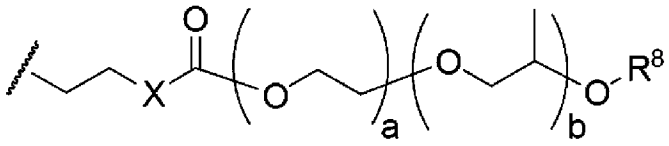
[0040] ｎは０以上３００以下の整数であり、好ましくは２～１００であり、さらに好ましくは５～５０である。該オルガノシロキサン残基は、本発明のシリコーンの製法に関して後述するように、例えば、両末端にＳｉ－Ｈ基を有するオルガノハイドロジェンシロキサンや、ケイ素原子に結合した加水分解性基を両末端に有するオルガノンポリシロキサンから誘導することができる。

[0041] （Ｂ）は同一又は異なって、下記一般式（１）で表わされる基又は下記一般式（２）で表わされる基を示す。

[化7]



（１）



（２）

[0042] ここで、Ｒ[7]、Ｘは、基本的には炭素数１～４０であり、好ましくは炭素数１～２０の炭化水素基である。ここで、炭化水素基としては、アルキル基、アルケニレン基、シクロアルキル基、シクロアルケニレン基、アリール基、アリーレン基等が挙げられる。これらの炭化水素基は更に置換基を有していてもよく、このような置換基としては、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ｎ－ブトキシ基、イソブトキシ基、ｔ－ブトキシ基など）；ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子など）；ニトロ基；シアノ基；置換アミノ基（ジアルキルアミノ基など）が挙げられる。しかしながら、Ｒ[7]、Ｘは、容易に入手可能な原料から誘導可能であることと、副反応を抑制することから無置換の直鎖炭化水素基が好ましい。

[0043] Ｒ[8]は水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などの炭素数１～３０のアルキル基、又はホルミル基、アセチル基などの炭素数２～３０アシル基を示すが、入手が容易である点からメチル基、ブチル基、アセチル基が好ましい。

[0044] ａ及びｂは、２≦ａ≦２００、好ましくは５≦ａ≦１００の整数、０≦ｂ≦２００、好ましくは０≦ｂ≦１００の整数でかつ、ａ＋ｂが２～２００、好ましくは５～１００である。なお、上記一般式（１）、（２）中のポリオキシアルキレン部分がエチレンオキサイド単位とプロピレンオキサイド単位の両方からなる場合には、これらの両単位のブロック重合体、ランダム重合

体のいずれであってもよい。

[0045] アルキル－ポリオキシアルキレン残基（Ｂ）中のヒドロキシアルキルカルボン酸残基は同一又は異なってもよく、好適なヒドロキシアルキルカルボン酸の例は、グリコール酸、乳酸、５－ヒドロキシ吉草酸、６－ヒドロキシカプロン酸、リシノール酸、１２－ヒドロキシステアリン酸、１２－ヒドロキシドデカン酸、５－ヒドロキシドデカン酸、５－ヒドロキシデカン酸及び４－ヒドロキシデカン酸及びその誘導体が挙げられるが、入手の容易さ及びコスト面から、特にリシノール酸及びその誘導体、もしくは、１２－ヒドロキシステアリン酸及びその誘導体が好ましい。

[0046] 本発明のジェミニ型アルキル－ポリオキシアルキレン変性シリコーンの製造方法としては、次の方法を本発明者は見出した。

[0047] （１）片末端封鎖ポリオキシアルキレンとヒドロキシアルキルカルボン酸誘導体を

ａ）片末端封鎖ポリオキシアルキレンのヒドロキシル基と、ヒドロキシアルキルカルボン酸エステルのエステル交換反応

又は

ｂ）片末端封鎖ポリオキシアルキレンのヒドロキシル基と、ヒドロキシアルキルカルボン酸のカルボキシル基のエステル化反応

に付すことで縮合する第一の工程と、

この第一の工程で得られたヒドロキシアルキル－ポリオキシアルキレン縮合物と両末端に反応基を有するオルガノポリシロキサンを

ｃ）該ヒドロキシアルキル－ポリオキシアルキレン縮合物のヒドロキシル基と、両末端にヒドロシリル基を有するオルガノポリシロキサンとを白金族金属系触媒又は、塩基触媒下に脱水素縮合反応

又は

ｄ）該ヒドロキシアルキル－ポリオキシアルキレン縮合物のヒドロキシル基とケイ素原子に直接結合した加水分解性基を両末端に有するオルガノポリシロキサンとを縮合触媒下に縮合反応

に付す第二の工程によって製造することを特徴とするジェミニ型アルキル－ポリオキシアルキレン変性シリコーンの製造方法。

[0048] （２）片末端封鎖ポリオキシアルキレンと主鎖末端に二重結合を有するアルキルカルボン酸を

ｅ）片末端封鎖ポリオキシアルキレンのヒドロキシル基と主鎖末端に二重結合を有するアルキルカルボン酸エステルのエステル交換反応

又は

ｆ）片末端封鎖ポリオキシアルキレンのヒドロキシル基と主鎖末端に二重結合を有するアルキルカルボン酸のカルボキシル基のエステル化反応

に付すことで付加する第一の工程と、

この第一の工程で得られた末端に二重結合を有するアルキル－ポリオキシアルキレン縮合物と両末端にヒドロシリル基を有するオルガノポリシロキサンを白金族金属系触媒下、付加反応に付す第二の工程によって製造することを特徴とするジェミニ型アルキル－ポリオキシアルキレン変性シリコーンの製造方法。

[0049] 以下に、第一の工程の縮合反応について、より詳細な反応条件を述べる。工業的には副生成物が水のみで精製が容易である、酸触媒を用いた直接脱水法よるエステル化が望ましい。

[0050] ＜１．エステル交換法＞

エステル交換反応により片末端封鎖ポリオキシアルキレンと、ヒドロキシアルキルカルボン酸エステル又は主鎖末端に二重結合を有するアルキルカルボン酸エステルとを縮合させるときに用いるカルボン酸としては、例えば、グリコール酸、乳酸、５－ヒドロキシ吉草酸、６－ヒドロキシカプロン酸、リシノール酸、１２－ヒドロキシステアリン酸、１２－ヒドロキシドデカン酸、５－ヒドロキシドデカン酸、５－ヒドロキシデカン酸及び４－ヒドロキシデカン酸、ウンデシレン酸のメチルエステル、エチルエステル、ｎ－プロピルエステル、ｉ－プロピルエステル、ブチルエステルが挙げられるが、入手の容易さ及びコスト面からリシノール酸、１２－ヒドロキシステアリン酸

、ウンデシレン酸のメチルエステル、エチルエステルが好ましい。

[0051] ヒドロキシアルキルカルボン酸エステル、もしくは、主鎖末端に二重結合を有するアルキルカルボン酸エステルの使用量は、片末端封鎖ポリオキシアルキレンの１モルに対して、０．９～１．４モルが好ましく、特には１．０～１．３モルが好ましく、更に１．０５～１．２５モルが好ましい。

[0052] これらのヒドロキシアルキルカルボン酸エステル、もしくは、主鎖末端に二重結合を有するアルキルカルボン酸エステルの添加方法に特に制限はなく、仕込み時に片末端封鎖ポリオキシアルキレンへ全量添加して反応を行うことも、又は反応途中に分割して添加することもできる。

[0053] 反応は、無溶媒で行うことも、溶媒を使用して行うことも可能である。溶媒を使用する場合は、特に使用する溶媒に制限はないが、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素溶媒、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、モノ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ジメチルエーテルなどのエーテル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、ガンマブチロラクトンなどのエステル系溶媒、ジメチルホルムアミドやジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドンなどのアミド系溶媒などが好適に用いられる。これらの溶媒は単独で用いてもかまわないし、任意の複数の溶媒を混合して使用してもかまわない。

[0054] 溶媒を使用する場合、その量は原料であるヒドロキシアルキルカルボン酸エステル、もしくは、主鎖末端に二重結合を有するアルキルカルボン酸エステルの濃度が、通常下限０．１質量％以上、好ましくは１質量％以上となる量であり、上限は特に制限はないが、通常８０質量％以下、好ましくは６０質量％以下となる量である。

[0055] エステル交換反応は通常触媒の存在下に行う。使用可能な触媒としては、一般にエステル交換反応において使用可能とされているものは適用でき、例えば、チタンテトライソプロポキサイドなどの遷移金属化合物、ナトリウムメトキシドなどのアルカリ金属やアルカリ土類金属のアルコラート、アルミ

ニウムトリイソプロポキサイドなどのアルミニウムのアルコキサイド、水酸化リチウムや水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属やアルカリ土類金属の水酸化物、ジブチルスズオキシド、ジオクチルスズオキシドなどのスズ化合物などが挙げられる。

[0056] これらの触媒の使用量は、原料のヒドロキシアルキルカルボン酸エステル、又は、主鎖末端に二重結合を有するアルキルカルボン酸エステルの１モルに対して下限が通常０．０１モル％以上、好ましくは０．１モル％以上、さらに好ましくは０．５モル％以上であり、上限が通常５０モル％以下、好ましくは２０モル％以下、さらに好ましくは１０モル％以下である。

[0057] これらの触媒の添加方法に、特に制限はなく、原料のヒドロキシアルキルカルボン酸エステル、もしくは、主鎖末端に二重結合を有するアルキルカルボン酸エステルに全量添加したのち片末端封鎖ポリオキシアルキレンと反応を行うことも、片末端封鎖ポリオキシアルキレンの仕込み時に全量添加したのちヒドロキシアルキルカルボン酸エステル、もしくは、主鎖末端に二重結合を有するアルキルカルボン酸エステルと反応を行うことも、又は、ヒドロキシアルキルカルボン酸エステル、もしくは、主鎖末端に二重結合を有するアルキルカルボン酸エステルと、片末端封鎖ポリオキシアルキレンを混合させたのち全量添加して反応を行っても良い。また、反応途中に分割して添加することも採用可能である。

[0058] 反応は、通常の攪拌装置を備えた反応器により行うのが好ましい。また、反応中発生するアルコールを留去しながら平衡を生成系に移行させながら反応を行ってもよい。

[0059] 反応温度は、十分な反応速度を得るために加温して実施するのが好ましい。具体的には、下限が通常－１０℃以上、好ましくは０℃以上、上限が通常２００℃以下、好ましくは１５０℃以下の範囲で実施される。

[0060] 反応時間に関しては任意に選択されるが、反応の進行と共にアルコールが生成するため、所定のアルコール量が生成するまで反応を継続することが好ましい。一般的な反応時間は、下限が通常１０分間以上、好ましくは３０分

間以上、上限は特に限定はされないが通常５０時間以下、好ましくは３０時間以下である。

[0061] ＜２．直接脱水法＞

直接脱水法により片末端封鎖ポリオキシアルキレンと、ヒドロキシアルキルカルボン酸又は主鎖末端に二重結合を有するアルキルカルボン酸とを縮合させるとき用いる該カルボン酸としては、グリコール酸、乳酸、５－ヒドロキシ吉草酸、６－ヒドロキシカプロン酸、リシノール酸、１２－ヒドロキシステアリン酸、１２－ヒドロキシドデカン酸、５－ヒドロキシドデカン酸、５－ヒドロキシデカン酸及び４－ヒドロキシデカン酸、ウンデシレン酸が挙げられるが、入手の容易さ及びコスト面からリシノール酸、１２－ヒドロキシステアリン酸、ウンデシレン酸が好ましい。

[0062] ヒドロキシアルキルカルボン酸、もしくは、主鎖末端に二重結合を有するアルキルカルボン酸の使用量は、片末端封鎖ポリオキシアルキレンのモル数に対して、下限が０．９モル等量以上、好ましくは１．０モル等量以上、好ましくは１．０５モル等量以上であり、上限が１．４モル等量以下、好ましくは１．３モル等量以下、好ましくは１．２５モル等量以下である。

[0063] これらのヒドロキシアルキルカルボン酸、又は、主鎖末端に二重結合を有するアルキルカルボン酸の添加方法に特に制限はなく、仕込み時に片末端封鎖ポリオキシアルキレンへ全量添加して反応を行うことも、又は反応途中に分割して添加することも採用可能である。

[0064] 片末端封鎖ポリオキシアルキレンと、ヒドロキシアルキルカルボン酸又は主鎖末端に二重結合を有するアルキルカルボン酸をエステル化する場合には、脱水縮合剤を共存させると反応が速やかに進行する。縮合剤は一般にエステル化用として知られた縮合剤であれば特に制限なく使用することが可能であるが、例えば、Ｎ，Ｎ’－ジシクロヘキシルカルボジイミド、２－クロロ－１，３－ジメチルイミダゾリウムクロリド、プロパンホスホン酸無水物などが好適に用いられる。また、この際は、ピリジン、４－ジメチルアミノピリジンやトリエチルアミンなどの有機塩基性物質を合わせ用いてもよい。こ

の反応で通常採用される反応温度は、下限が通常－２０℃、好ましくは－１０℃、上限は通常１５０℃、好ましくは１００℃である。

[0065] 脱水縮合剤の使用量は、基質であるヒドロキシアルキルカルボン酸又は主鎖末端に二重結合を有するアルキルカルボン酸に対して等量以上用いれば理論上十分であるが、過剰に用いても差し支えない。好ましくは、１．０モル等量以上、さらに好ましくは、１．１モル等量以上である。

[0066] 脱水縮合剤を使用しない場合でも、片末端封鎖ポリオキシアルキレンとヒドロキシアルキルカルボン酸又は主鎖末端に二重結合を有するアルキルカルボン酸を酸の存在下、生成する水を留去しながら反応を行うことができる。

[0067] ここで使用される酸としては、通常のエステル化反応に用いられる酸であれば特に制限なく、例えば、硫酸や、塩酸などの無機酸、ｐ－トルエンスルホン酸や、メタンスルホン酸、カンファースルホン酸などの有機スルホン酸、酸型イオン交換樹脂、フッ素化ホウ素・エーテル錯体などのルイス酸、ランタナイドトリフレートなどの水溶性のルイス酸、などが挙げられる。これらの酸は、単独でも任意の酸を２種以上混合して用いてもよい。好ましくはｐ－トルエンスルホン酸である。

[0068] 酸の使用量の下限は、ヒドロキシアルキルカルボン酸、又は、主鎖末端に二重結合を有するアルキルカルボン酸１モルに対して０．００１モル％以上、好ましくは０．０１モル％以上、さらに好ましくは、０．１モル％以上である。一方、上限は制限がなく、１０モル等量以下、好ましくは１モル等量以下である。

[0069] これらの脱水縮合剤、又は酸の添加方法に、特に制限はなく、原料のヒドロキシアルキルカルボン酸、若しくは、主鎖末端に二重結合を有するアルキルカルボン酸に全量添加したのち片末端封鎖ポリオキシアルキレンと反応を行うことも、片末端封鎖ポリオキシアルキレンの仕込み時に全量添加したのちヒドロキシアルキルカルボン酸、若しくは、主鎖末端に二重結合を有するアルキルカルボン酸と反応を行うことも、又は、ヒドロキシアルキルカルボン酸、若しくは、主鎖末端に二重結合を有するアルキルカルボン酸と、片末

端封鎖ポリオキシアルキレンを混合させたのち全量添加して反応を行っても良い。また、反応途中に分割して添加してもよい。

[0070] この反応は、無溶媒で行うことも、溶媒を使用して行うことも可能である。溶媒を使用する場合は、特に使用する溶媒に制限はないが、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素溶媒、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、モノ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ジメチルエーテルなどのエーテル系溶媒、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、などのハロゲン系溶媒などが好適に用いられる。これらの溶媒は単独で用いてもかまわないし、任意の複数の溶媒を混合して使用してもかまわない。脱水縮合剤を使用せず、酸触媒存在下に精製する水を留去しながら反応を行う場合、脱水効率の面からトルエン、キシレンなどの非水溶性溶媒を用いるのが好ましい。

[0071] 溶媒を使用する場合、その量は原料であるヒドロキシアルキルカルボン酸、又は、主鎖末端に二重結合を有するアルキルカルボン酸の濃度が、下限が通常０．１質量％以上、好ましくは１質量％以上となる量であり、上限は特に制限はないが、通常８０質量％以下、好ましくは６０質量％以下となる量が好ましい。

[0072] 反応は通常、使用する溶媒の沸点以上で行い、生成する水を留去しながら反応を行う。

[0073] 反応時間に関しては任意に選択されるが、生成する水の量を測定することにより反応の終点を認知することができる。一般的な反応時間は滴下時間を含めては、下限が通常１０分間以上、好ましくは３０分間以上、上限は特に限定はされないが通常２０時間以下、好ましくは１０時間以下である。

[0074] 以下に、第二の工程のオルガノポリシロキサンとの縮合反応について、より詳細な反応条件を述べる。

[0075] ＜１．脱水素縮合＞

第一の工程にて得られたヒドロキシアルキル－ポリオキシアルキレン縮合物に、オルガノポリシロキサン基を導入するには、ケイ素原子に結合した水

素原子（即ち、Ｓｉ－Ｈ基）を有する両末端にヒドロシリル基を有するオルガノポリシロキサンと、白金又はロジウム等の白金族金属系触媒、若しくは塩基触媒存在下で脱水素縮合させる。

[0076] 両末端にヒドロシリル基を有するオルガノポリシロキサンの使用量は、ヒドロキシアルキル－ポリオキシアルキレン縮合物の１モルに対して、０．４～０．５５モルが好ましく、特に０．４５～０．５２モルが好ましい。

[0077] これらの両末端にヒドロシリル基を有するオルガノポリシロキサンの添加方法は特に制限はなく、仕込み時にヒドロキシアルキル－ポリオキシアルキレン縮合物へ全量添加して反応を行うことも、又は反応途中に分割して添加することも可能であるが、急激な水素ガス発生や熱量の放出を避けるため、滴下ロート等による滴下添加が望ましい。

[0078] 本脱水素縮合反応に用いられる白金族金属系触媒としては、白金触媒が好ましく、例えば、塩化白金酸、アルコール変性塩化白金酸、塩化白金酸－ビニルシロキサン錯体等が挙げられる。また、塩基触媒としては、モノメチルアミン、ジメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、ジエチルヒドロキシアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、モノプロピルアミン、ジプロピルアミン、ジプロピルヒドロキシアミン、トリプロピルアミン、モノブチルアミン、ジブチルアミン、ジブチルヒドロキシアミン、トリブチルアミン、モノヘプチルアミン、モノヘキシルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘキシルヒドロキシアミン、トリヘキシルアミン、モノオクチルアミン、ジオクチルアミン、ジオクチルヒドロキシアミン、トリオクチルアミン、モノラウリルアミン、ジラウリルアミン、ジラウリルヒドロキシアミン、トリラウリルアミン、モノステアリルアミン、ジステアリルアミン、ジステアリルヒドロキシアミン、モノオレイルアミン、ジオレイルアミン、ジオレイルヒドロキシアミン、トリオレイルアミン等のアルキルアミンが挙げられる。

[0079] なお、脱水素縮合反応触媒の使用量は有効量であればよく、特に制限されないが、白金、ロジウム等の白金族金属量として、両末端にヒドロシリル基

を有するオルガノポリシロキサンとヒドロキシアルキル－ポリオキシアルキレン縮合物の合計量に対し、質量基準で、通常、５０ｐｐｍ以下であることが好ましく、特に２０ｐｐｍ以下であることが好ましく、下限値としては０．１ｐｐｍ以上であることが好ましい。また、塩基触媒の使用量も同様に特に制限されないが、両末端にヒドロシリル基を有するオルガノポリシロキサンとヒドロキシアルキル－ポリオキシアルキレン縮合物の合計量に対し、質量基準で、通常２質量％以下であることが好ましく、特に１質量％以下であることが好ましく、下限値としては０．０１質量％以上であることが好ましい。

[0080] これらの脱水素縮合反応触媒の添加方法に、特に制限はなく、原料の両末端にヒドロシリル基を有するオルガノポリシロキサンに全量添加したのちヒドロキシアルキル－ポリオキシアルキレン縮合物と反応を行うことも、ヒドロキシアルキル－ポリオキシアルキレン縮合物の仕込み時に全量添加したのち両末端にヒドロシリル基を有するオルガノポリシロキサンと反応を行うことも、又は、両末端にヒドロシリル基を有するオルガノポリシロキサンと、ヒドロキシアルキル－ポリオキシアルキレン縮合物を混合させたのち全量添加して反応を行っても良い。また、反応途中に分割して添加することも採用可能である。

[0081] また、上記の脱水素縮合反応は、必要に応じて有機溶剤中で行ってもよい。有機溶剤としては、活性水素を持たないものが望ましく、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；ｎ－ペンタン、ｎ－ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族又は脂環式炭化水素；ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素等が挙げられる。

[0082] 溶剤の量は、原料であるヒドロキシアルキル－ポリオキシアルキレン縮合物の濃度が、通常下限０．１質量％以上、好ましくは１質量％以上になる量であり、上限は特に制限はないが、通常８０質量％以下、好ましくは６０質量％以下になる量である。

[0083] 脱水素縮合反応の条件は特に制限されるものではないが、還流下で１～１

０時間程度反応させることが望ましい。

[0084] ＜２．両末端に加水分解性基を有するオルガノポリシロキサンとの縮合＞

第一の工程にて得られたヒドロキシアルキル－ポリオキシアルキレン縮合物に、オルガノポリシロキサン基を導入するには、ケイ素原子に結合した加水分解性基を両末端に有するオルガノンポリシロキサンと、縮合触媒存在下で縮合させる。

[0085] ここで、加水分解性基としては、珪素原子に直接結合したメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、メトキシエトキシ基、イソプロペノキシ基等のアルコキシ基、アセトキシ基等のアシルオキシ基、エチルアミノ基等のアミノ基、アミド基、エチルメチルブタノキシム基等のオキシム基、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子を有するものが挙げられる。特にメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基が工業的に有利である。

[0086] なお、アルコキシ基の一部はCH_3COO-、$CH_3(C_2H_5)C=NO-$、$(C_2H_5)_2N-$、$CH_3CO(C_2H_5)N-$、$CH_2=(CH_3)CO-$等の基で置換されていてもよい。

[0087] ケイ素原子に結合した加水分解性基を両末端に有するオルガノポリシロキサンの使用量は、ヒドロキシアルキル－ポリオキシアルキレン縮合物の１モルに対して、０．４～０．５５モルが好ましく、０．４５～０．５２モルがより好ましい。

[0088] これらのケイ素原子に結合した加水分解性基を両末端に有するオルガノポリシロキサンの添加方法に特に制限はなく、仕込み時にヒドロキシアルキル－ポリオキシアルキレン縮合物へ全量添加して反応を行うことも、又は反応途中に分割して添加することも採用可能である。

[0089] 本反応で用いる縮合触媒としては、例えば、有機錫化合物（ジブチル錫ジメトキシド、ジオクチル錫ジメトキシド、ジラウリン酸ジブチル錫など）、有機チタン化合物（テトラｎ－ブチルチタネートなど）、有機酸（酢酸、メタンスルホン酸、フッ素変性カルボン酸など）、無機酸（塩酸、硫酸など）等が挙げられる。これらの中では、特に酢酸、テトラｎ－ブチルチタネート

、ジラウリン酸ジブチル錫、フッ素変性カルボン酸などが望ましい。

[0090] 縮合触媒の添加量は所謂触媒量でよく、通常、ヒドロキシアルキル－ポリオキシアルキレン縮合物と加水分解性基を両末端に有するオルガノンポリシロキサンの合計１００質量部に対して０．０１～５質量部、特に０．１～１質量部が好ましい。

[0091] これらの脱水素縮合反応触媒の添加方法に、特に制限はなく、原料の加水分解性基を両末端に有するオルガノンポリシロキサンに全量添加したのちヒドロキシアルキル－ポリオキシアルキレン縮合物と反応を行うことも、ヒドロキシアルキル－ポリオキシアルキレン縮合物の仕込み時に全量添加したのち加水分解性基を両末端に有するオルガノンポリシロキサンと反応を行うことも、又は、加水分解性基を両末端に有するオルガノンポリシロキサンと、ヒドロキシアルキル－ポリオキシアルキレン縮合物を混合させたのち全量添加して反応を行っても良い。また、反応途中に分割して添加することも可能である。

[0092] また、上記の縮合反応は、使用する溶媒に特に制限はないが、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素溶媒、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、モノ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ジメチルエーテルなどのエーテル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、ガンマブチロラクトンなどのエステル系溶媒、ジメチルホルムアミドやジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドンなどのアミド系溶媒などが好適に用いられる。これらの溶媒は単独で用いてもかまわないし、任意の複数の溶媒を混合して使用してもかまわない。

[0093] 溶媒の量は、原料であるアルキル－ポリオキシアルキレン縮合物の濃度が、通常下限０．１質量％以上、好ましくは１質量％以上になる量であり、上限は特に制限はないが、通常８０質量％以下、好ましくは６０質量％以下になる量である。

[0094] 反応条件は特に制限されるものではないが、使用する溶媒の沸点以上で行い、溶媒置換を数回繰り返すことで、生成する加水分解性基由来の成分を除去、平衡を生成系に移行させながら反応を行うことが望ましい。

[0095] ＜３．両末端オルガノハイドロジェンポリシロキサンとの付加反応＞

第一の工程にて得られた末端に二重結合を有するアルキル－ポリオキシアルキレン縮合物に、オルガノポリシロキサン基を導入するには、両末端にヒドロシリル基を有するオルガノポリシロキサンと、白金又はロジウム等の白金族金属系触媒存在下で付加反応させる方法がある。

[0096] 両末端にヒドロシリル基を有するオルガノポリシロキサンの使用量は、末端に二重結合を有するアルキル－ポリオキシアルキレン縮合物１モルに対して、０．４～０．５５モルが好ましく、０．４５～０．５２モルがより好ましい。

[0097] これらの両末端にヒドロシリル基を有するオルガノポリシロキサンの添加方法に、特に制限はなく、仕込み時に末端に二重結合を有するアルキル－ポリオキシアルキレン縮合物へ全量添加して反応を行うことも、又は反応途中に分割して添加することも可能であるが、急激な反応による熱量の放出を避けるため、滴下ロート等による滴下添加が望ましい。

[0098] 上記の付加反応に用いられる白金族金属系触媒としては、白金触媒が好ましく、例えば、塩化白金酸、アルコール変性塩化白金酸、塩化白金酸－ビニルシロキサン錯体等が挙げられる。

[0099] なお、付加反応触媒の使用量は有効量であればよく、特に制限されないが、白金、ロジウム等の白金族金属量として、両末端にヒドロシリル基を有するオルガノポリシロキサンと末端に二重結合を有するアルキル－ポリオキシアルキレン縮合物の合計量に対し、質量基準で、通常、５０ｐｐｍ以下であることが好ましく、特に２０ｐｐｍ以下であることが好ましく、下限値としては０．１ｐｐｍ以上であることが好ましい。また、アルキルアミンの使用量も同様に特に制限されないが、両末端にヒドロシリル基を有するオルガノポリシロキサンと末端に二重結合を有するアルキル－ポリオキシアルキレン

縮合物の合計量に対し、質量基準で、通常２質量％以下であることが好ましく、特に１質量％以下であることが好ましく、下限値としては０．０１質量％以上であることが好ましい。

[0100] これらの付加反応触媒の添加方法に、特に制限はなく、原料の両末端にヒドロシリル基を有するオルガノポリシロキサンに全量添加したのち末端に二重結合を有するアルキル－ポリオキシアルキレン縮合物と反応を行うことも、末端に二重結合を有するアルキル－ポリオキシアルキレン縮合物の仕込み時に全量添加したのち末端にヒドロシリル基を有するオルガノポリシロキサンと反応を行うことも、又は、末端にヒドロシリル基を有するオルガノポリシロキサンと、末端に二重結合を有するアルキル－ポリオキシアルキレン縮合物を混合させたのち全量添加して反応を行っても良い。また、反応途中に分割して添加することも採用可能である。

[0101] また、上記の付加反応は、必要に応じて有機溶剤中で行ってもよい。有機溶剤としては、活性水素を持たないものが望ましく、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；ｎ－ペンタン、ｎ－ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族又は脂環式炭化水素；ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素等が挙げられる。

[0102] 溶剤の量は、原料である末端に二重結合を有するアルキル－ポリオキシアルキレン縮合物の濃度が、通常下限０．１質量％以上、好ましくは１質量％以上になる量であり、上限は特に制限はないが、通常８０質量％以下、好ましくは６０質量％以下になる量である。

[0103] 本付加反応の条件は特に制限されるものではないが、還流下で１～１０時間程度反応させることが望ましい。

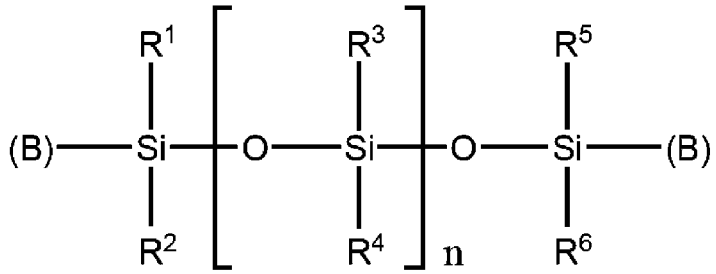
[0104] ［消泡剤組成物］

＜（Ａ）ジェミニ型アルキル－ポリオキシアルキレン変性シリコーン＞

本発明の消泡剤組成物の（Ａ）成分は、前述した、下記一般式（Ａ）で表わされる、オルガノポリシロキサン残基と、アルキル－ポリオキシアルキレン残基（１）とが、Ｓｉ－Ｏ結合することで得られるジェミニ型アルキル－

ポリオキシアルキレン変性シリコーンであり、本発明組成物のシリコーンオイルコンパウンドの分散を助け、良好な水分散性と消泡持続性を付与するための成分である。（Ａ）成分は、１種単独で使用しても、２種以上組み合わせて使用しても良い。

[0105] [化8]

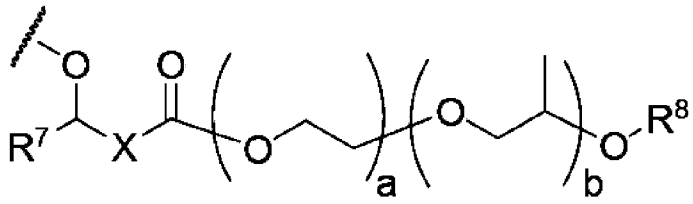


（Ａ）

[0106] （式中、Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]、Ｒ[4]、Ｒ[5]及びＲ[6]は、同一又は異なって、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アミノ基、チオール基又はヒドロシリル基を有していてもよい、炭素数１～３０のアルキル基、炭素数３～３０のシクロアルキル基、炭素数６～３０のアリール基又は炭素数７～３０のアラルキル基を示し、ｎは０～３００の整数である。

（Ｂ）は同一又は異なって、下記一般式（１）で表わされる基を示す。

[0107] [化9]



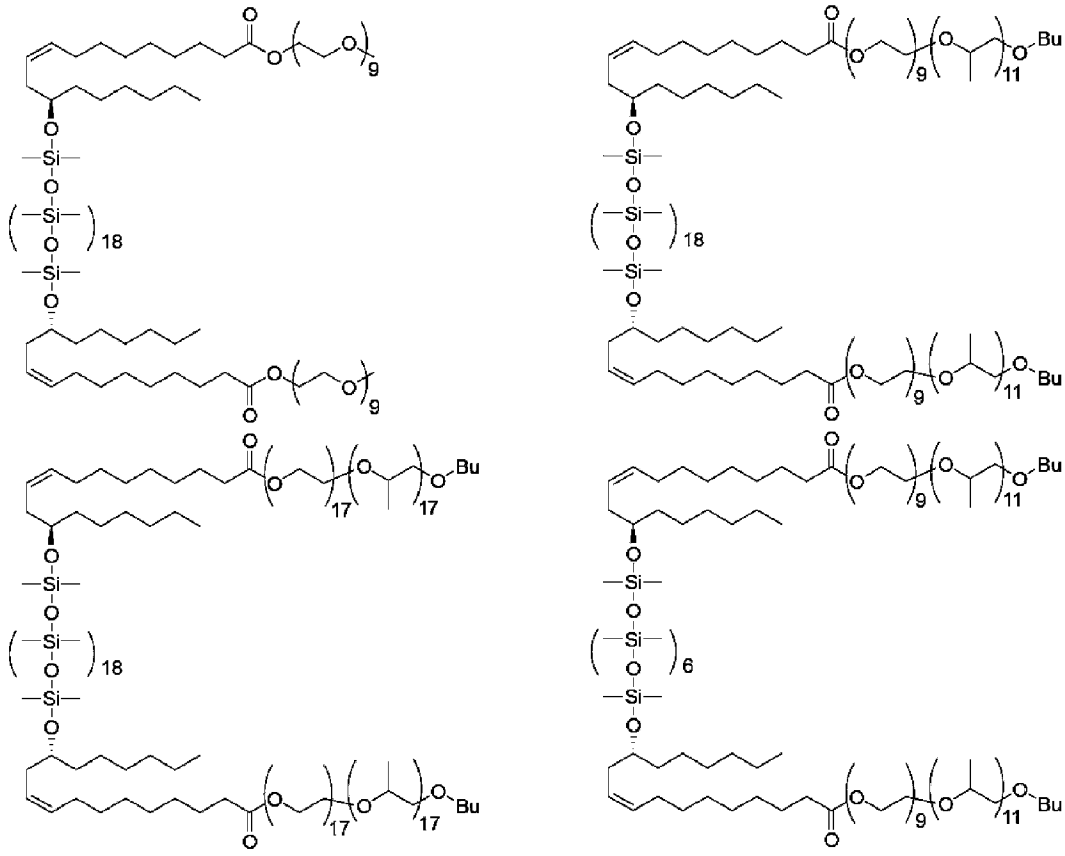
（１）

[0108] （式中、Ｒ[7]、Ｘはそれぞれ、ハロゲン原子、アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基又は置換アミノ基で置換されていてもよい炭素数１～４０の炭化水素基であり、Ｒ[8]は水素原子、炭素数１～３０の炭化水素基、ホルミル基又は炭素数２～３０アシル基を示し、ａ及びｂはそれぞれ２≦ａ≦２００、０≦ｂ≦２００、かつａ＋ｂが２～２００を満たす数である。））

[0109] このジェミニ型アルキル－ポリオキシアルキレン変性シリコーン（Ａ）の、キャノンフェンスケ（ＳＯ）粘度計により測定した２５℃における粘度は、消泡性、分散性、作業性の面から５０～１００，０００ｍｍ^2／ｓ、好ましくは１００～２０，０００ｍｍ^2／ｓである。５０ｍｍ^2／ｓ未満では消泡性、分散性が劣り、１００，０００ｍｍ^2／ｓを超えると消泡剤組成物の粘度が増大して作業性が悪くなる。

[0110] ジェミニ型アルキル－ポリオキシアルキレン変性シリコーン（Ａ）の具体例としては、次のものが挙げられる。

[0111] [化10]



[0112] 本発明の消泡剤組成物において、上記ジェミニ型アルキル－ポリオキシアルキレン変性シリコーン（Ａ）の含有量は、消泡剤組成物全体の１～８０質量％、好ましくは５～５０質量％である。含有率が８０質量％を超えると組

成物の消泡特性が悪くなり、１質量％未満であると水系への分散性が悪くなることがある。

[0113] ＜（Ｂ）シリコーンオイルコンパウンド＞

シリコーンオイルコンパウンドは、この組成物に消泡性を付与するための主成分となるもので、オルガノポリシロキサン（ａ）と微粉末シリカ（ｂ）からなるものである。シリコーンオイルコンパウンドは、１種を単独で使用しても、２種以上を併用してもよい。

[0114] （（ａ）オルガノポリシロキサン）

オルガノポリシロキサンは、直鎖状、分岐状のいずれであってもよく、１種を単独で使用しても、２種以上を併用してもよい。該オルガノポリシロキサンは、下記一般式（３）：

$R^9_cSiO_{(4-c)/2}$ （３）

（式中、R^9は、互いに独立に、置換もしくは非置換の１価炭化水素基であり、ｃは１．９～２．２の数である。）

で表されるものである。なお、上記一般式（３）で示されるオルガノポリシロキサンは本質的に疎水性である。

[0115] 前記一般式（３）において、R^9は好ましくは、互いに独立に、置換もしくは非置換の、炭素数１～１８の一価炭化水素基である。該一価炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、ビニル基、アリル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、スチリル基、α－メチルスチリル基等のアラルキル基など、又は、これらの基の炭素原子に結合した水素原子の一部又は全部をハロゲン原子、シアノ基、アミノ基、水酸基等で置換したクロロメチル基、３－クロロプロピル基、３，３，３－トリフルオロプロピル基、シアノエチル基、３－アミノプロピル基、Ｎ－（β－アミノエチル）－γ－アミノプロピル基等が挙げられる。中でも、消泡性及

び経済性の面から、R^9で示される基の合計個数のうち８０％以上、特に９０％以上がメチル基であることが好ましい。ｃは、１．９≦ｃ≦２．２、好ましくは１．９５≦ｃ≦２．１５を満たす数である。該オルガノポリシロキサンの末端は、$R^9{}_3Si-$で示されるトリオルガノシリル基で封鎖されていても、$HOR^9{}_2Si-$で示されるジオルガノヒドロキシシリル基で封鎖されていてもよい。

[0116] 該オルガノポリシロキサンは、消泡性、及び作業性の面から、オストワルド粘度計により測定した２５℃における粘度が１０～１００，０００mm^2/sのもの、好ましくは５０～１０，０００mm^2/sのものが好ましい。上記下限値未満ではシリコーンオイルコンパウンドの消泡性能が劣り、上記上限値を超えるとシリコーンオイルコンパウンドの粘度が増大して作業性が悪くなる。

[0117] 上記一般式（３）で表されるオルガノポリシロキサンの好ましい例としては、ジメチルポリシロキサン、ジエチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、ジメチルシロキサン・ジフェニルシロキサンコポリマー、メチル（３，３，３－トリフルオロプロピル）ポリシロキサン、及びα，ω－ジヒドロキシジメチルポリシロキサン等が挙げられる。

[0118] （（ｂ）微粉末シリカ）

微粉末シリカは公知のものであればよく、例えば、沈降シリカ等の湿式シリカ、シリカキセロゲル、ヒュームドシリカ等の乾式シリカが使用できる。上記シリカはいずれも親水性シリカである。本発明は、該親水性シリカをそのまま用いてもよいし、有機シリル基を有する化合物で表面処理して疎水性シリカとしたものを用いてもよい。微粉末シリカは１種を単独で使用しても、２種以上を併用してもよい。

[0119] 該微粉末シリカは市販品を用いることができる。例えば、商品名で、アエロジル（登録商標）（日本アエロジル（株）製）、ニプシル（登録商標）、ニプジェル（登録商標）（共に東ソーシリカ（株）製）、サイリシア（登録商標）（富士シリシア社製）等が挙げられる。微粉末シリカは、ＢＥＴ法に

よる比表面積１００ｍ^2／ｇ以上を有するものであるが、１５０ｍ^2／ｇ以上を有するものが好ましく、より好ましくは１５０～５００ｍ^2／ｇを有するものである。

[0120] 微粉末シリカの量は、上記（ａ）オルガノポリシロキサン１００質量部に対して０．１～３０、０．１～２０、１～２０質量部、特に２～１５質量部とすることが好ましい。微粉末シリカの量が少なすぎると消泡性能が劣り、多すぎるとシリコーンオイルコンパウンドの粘度が増加して作業性が悪くなる。

[0121] ＜シリコーンオイルコンパウンドの調製＞

シリコーンオイルコンパウンドの調製は公知の方法に従えばよいが、例えば、上記（ａ）オルガノポリシロキサンと（ｂ）微粉末シリカを混合し、室温～２００℃の温度で加熱処理した後、必要に応じて中和及び／又は低沸点留分を除くことによって製造することができる。このシリコーンオイルコンパウンドには、特公平４－４２０４３号公報、特開平５－２６１２０６号公報、及び特開２００５－３２４１４０号公報等に記載される無機質アンモニウム塩、有機ケイ素化合物、シロキサン樹脂、及びアルカリ触媒などを、消泡剤の消泡持続性、高温特性、希釈安定性、及び耐アルカリ性などの向上のために更に添加してもよい。

[0122] ＜（Ｃ）ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン＞

本発明の消泡剤組成物を構成するポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサンは、ジェミニ型アルキル－ポリオキシアルキレン変性シリコーン（Ａ）及び、後記する、ポリオキシアルキレン重合体（Ｄ）と共に、前記したシリコーンオイルコンパウンド（Ｂ）を水系に乳化分散させるためのものであり、好ましいものとしては、下記一般式（４）で示されるものが挙げられる。

$R^{10}{}_2R^{12}SiO-(R^{10}{}_2SiO)_d-(R^{10}R^{11}SiO)_e-SiR^{10}{}_2R^{12}$ （４）

[0123] 上記一般式（４）中、Ｒ^{10}は互いに同一又は異種の置換もしくは非置換の炭素数１～１８の一価炭化水素基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、ビニル基、アリル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、スチリル基、α－メチルスチリル基等のアラルキル基など、又はこれらの基の炭素原子に結合した水素原子の一部又は全部をハロゲン原子、シアノ基、アミノ基等で置換したクロロメチル基、３－クロロプロピル基、３，３，３－トリフルオロプロピル基、シアノエチル基、３－アミノプロピル基、Ｎ－（β－アミノエチル）－γ－アミノプロピル基等の一価炭化水素基が挙げられる。

[0124] また、Ｒ^{11}は下記一般式（５）で示されるポリオキシアルキレン基である。

$$-R^{13}-O-(CH_2CH_2O)_f-(CH_2CH(CH_3)O)_g-Q \quad (5)$$

[0125] 上記一般式（５）中、Ｒ^{13}は炭素数２～６の二価炭化水素基であり、アルキレン基、アルケニレン基等が挙げられ、例えば、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。また、Ｑは水素原子、炭素数１～６のアルキル基、アセチル基又はイソシアン基であり、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等が挙げられる。ｆはｆ＞０を満たす数であり、ｇはｇ≧０を満たす数であり、ただし、３≦ｆ＋ｇ≦８０、好ましくは５≦ｆ＋ｇ≦６０、かつｆ／ｇ＝２／８～１０／０、好ましくはｆ／ｇ＝３／８～８／３を満たす正数である。

[0126] 一方、R^{12}はR^{10}もしくはR^{11}と同様の基、水酸基又は炭素数１～６のアルコキシ基であり、具体的には前記のR^{10}及びR^{11}として例示した基、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。

なお、上記一般式（４）中のｄは５～２００、好ましくは２０～１５０の整数であり、ｅは１～３０、好ましくは１～２０の整数である。

[0127] このポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサンは、１種単独で用いても、２種以上の混合物を用いてもよいが、オストワルド粘度計により測定した２５℃における粘度が、１０～１０，０００mm^2/s、好ましくは５０～８，０００mm^2/s、更に好ましくは５００～５，０００mm^2/sであるものを用いることができる。

[0128] ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサンの具体例としては、以下のものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

$(CH_3)_3SiO-[(CH_3)_2SiO]_{30}-[(CH_3)R'SiO]_5-Si(CH_3)_3$

R'：$-C_3H_6O-(C_2H_4O)_{30}-(C_3H_6O)_{10}-C_4H_9$、

$(CH_3)_3SiO-[(CH_3)_2SiO]_{30}-[(CH_3)R'SiO]_3-Si(CH_3)_3$

R'：$-C_3H_6O-(C_2H_4O)_{20}-(C_3H_6O)_{20}-C_4H_9$、

$(CH_3)_3SiO-[(CH_3)_2SiO]_{40}-[(CH_3)R'SiO]_4-Si(CH_3)_3$

R'：$-C_3H_6O-(C_2H_4O)_{21}-(C_3H_6O)_7-COCH_3$、

$(CH_3)_3SiO-[(CH_3)_2SiO]_{50}-[(CH_3)R''SiO]_6-[(CH_3)R'''SiO]_1-Si(CH_3)_3$

R’’：－C_3H_6O－（C_2H_4O）$_{32}$－（C_3H_6O）$_8$－C_4H_9

R’’’：－$C_{12}H_{25}$、

（CH_3）$_3$SiO－［（CH_3）$_2$SiO］$_{135}$－［（CH_3）R’SiO］$_{15}$－Si（CH_3）$_3$

R’：－C_3H_6O－（C_2H_4O）$_{21}$－（C_3H_6O）$_{21}$－CH_3、

（CH_3）$_3$SiO－［（CH_3）$_2$SiO］$_{30}$－［（CH_3）R’SiO］$_5$－Si（CH_3）$_3$

R’：－C_3H_6O－（C_2H_4O）$_{25.5}$－（C_3H_6O）$_{8.5}$－C_4H_9、

（CH_3）$_3$SiO－［（CH_3）$_2$SiO］$_{27}$－［（CH_3）R’SiO］$_3$－Si（CH_3）$_3$

R’：－C_3H_6O－（C_2H_4O）$_{23}$－（C_3H_6O）$_{23}$－C_4H_9

[0129] このポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサンは、ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサンとして市販されているものを用いてもよいが、従来公知の方法、例えばＳｉＨ基を含有するオルガノポリシロキサンに、分子鎖末端にビニル基あるいはアリル基などの不飽和基を有するポリオキシアルキレン化合物を白金触媒の存在下で付加することによって容易に得ることができる。

[0130] なお、これは単一のポリオキシアルキレン化合物で変性されたオルガノポリシロキサンだけでなく、エチレンオキシ基／プロピレンオキシ基のモル比あるいはポリオキシアルキレン基の分子量などの異なる２種以上のポリオキシアルキレン基を同一分子内に含有させたシリコーンオイルも使用できるし、異なる構造をもつ２種以上のポリオキシアルキレン変性シリコーンオイルを用いることも可能である。

[0131] 本発明の消泡剤組成物１００質量％中におけるポリオキシアルキレン変性

オルガノポリシロキサン（Ｃ）の配合量は１～９５質量％であり、１～６０質量％が好ましく、５～４０質量％がより好ましい。１質量％未満では水分散性が悪くなり、９５重量％より多くすると消泡性が劣るものとなる。

[0132] ＜（Ｄ）ポリオキシアルキレン重合体＞

ポリオキシアルキレン重合体（Ｄ）は、（Ａ）、（Ｃ）成分と同様に、（Ｂ）成分の分散性を向上させるための分散助剤である。（Ｄ）成分は、任意成分として本発明組成物に添加することができる。（Ｄ）成分は、１種単独で使用しても、２種以上を組み合わせて使用してもよい。該ポリオキシアルキレン重合体（Ｄ）としては、下記一般式（６）で示されるものが挙げられる。

$$R^{14}-O-(CH_2CH_2O)_h-(CH_2CH(CH_3)O)_i-Q' \quad (6)$$

[0133] 前記R^{14}が一価の有機基である場合、その例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基等のアルケニル基；アセチル基、ステアロイル基等のアシル基が挙げられる。

[0134] また、上記一般式（６）中、前記Ｑ’は水素原子、炭素数１～６のアルキル基、アセチル基又はイソシアン基であり、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等が挙げられる。ｈはｈ＞０を満たす数であり、ｉはｉ≧０を満たす数であり、ただし、３≦ｈ＋ｉ≦８０、好ましくは５≦ｈ＋ｉ≦６０、かつｈ／ｉ＝２／８～１０／０、好ましくはｈ／ｉ＝３／８～８／３を満たす正数である。

[0135] ＧＰＣにより測定した（Ｄ）成分の重量平均分子量は、ポリスチレン換算で好ましくは５００～１０，０００、より好ましくは１，０００～５，０００である。該重量平均分子量がこの範囲内にあると、得られる消泡剤組成物は、製品安定性が良好になりやすく、また、粘度が高くなりにくいため作業性が良好になりやすい。

[0136] （Ｄ）成分のポリオキシアルキレン重合体の具体例としては、以下のものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

$CH_2=CHCH_2O-(C_2H_4O)_{21}(C_3H_6O)_{21}-CH_3$

$HO-(C_2H_4O)_{25}(C_3H_6O)_{35}-H$

$CH_2=CHCH_2O-(C_2H_4O)_{30}(C_3H_6O)_{10}-C_4H_9$

$HO-(C_3H_6O)_{35}-H$

[0137] 本発明の消泡剤組成物において、（Ｄ）成分の添加量は、該消泡剤組成物全体の０～８０質量％、好ましくは０～５０質量％である。該添加量が８０質量％を超えると、得られる消泡剤組成物の製品安定性が悪くなりやすい。なお、（Ｄ）成分を添加する場合、その添加量は、（Ｂ）成分の分散性を向上させることのできる有効量でよいが、５質量％以上であることが好ましい。

[0138] ＜その他の成分＞

本発明の消泡剤組成物には、上記成分以外に、本発明の目的を損なわない限り必要に応じ、その他の成分を配合してもよい。例えば、防腐の目的で少量の保存料・殺菌料を該消泡剤組成物に添加してもよい。この保存料・殺菌料の具体例としては、次亜塩素酸ナトリウム、ソルビン酸、ソルビン酸カリウム、サリチル酸、サリチル酸ナトリウム、安息香酸、安息香酸ナトリウム、パラベン類、イソチアゾリン化合物等が挙げられる。これらの添加量は、好ましくは本発明の消泡剤組成物全体の０～０．５質量％である。

[0139] ＜組成物の使用方法＞

本発明は、液体の消泡方法であって、上記（Ａ）～（Ｄ）成分の所定量を含有する本発明の消泡剤組成物を該液体に添加する工程を含む方法も提供する。該液体としては、例えば、単一の成分からなる液体、溶液、乳濁液、懸濁液などが挙げられる。また、当該液体は、水性液体及び油性液体のどちらでもよいが、好ましくは水性液体である。水性液体としては、例えば、農薬、精練剤、水性切削油などが挙げられる。本発明の消泡方法において、本発明の消泡剤組成物の添加量は、該液体１００質量部に対して、通常、０．０

１～５質量部、好ましくは０．０５～１質量部である。

実施例

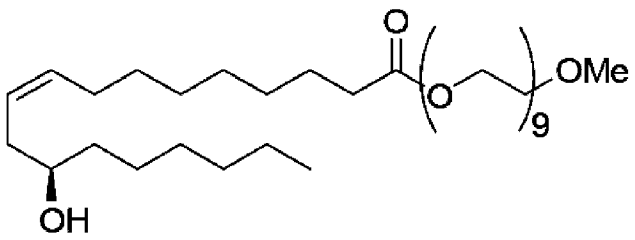
[0140] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。なお、実施例中の粘度はキャノンフェンスケ（ＳＯ）粘度計（型名：Ｎｏ．５００、柴田科学社製）により測定した２５℃における値である。

[0141] ［実施例１］

（Ｉ）リシノール酸・ポリオキシエチレン縮合物の製造

温度計、冷却管、ディーン・スターク装置、撹拌機を取り付けたフラスコ中で、ヒマシ油脂肪酸ＣＯ－ＦＡ　Ｓ（伊藤製油製、リシノール酸９０％）２１８ｇ、ユニオックスＭ１０００（日油社製、ポリオキシエチレングリコールモノメチルエーテル、重量平均分子量１０００）８７７ｇをトルエン１０９６ｇに溶解した。触媒としてパラトルエンスルフォン酸一水和物１．４ｇを加え１２０℃まで加熱し、７時間をかけて還流、副生する水を留去した。加熱を停止し室温（２５℃）まで冷却した後、炭酸水素ナトリウム７．３ｇ、硫酸ナトリウム１４．７ｇを加え室温で２時間撹拌することで中和・脱水した。再び１２０℃まで加熱し、１０ｍｍＨｇ以下の減圧下で溶剤を留去して、濾過板（Ａｄｖａｎｔｅｃ社製、ＮＡ－１０）を用いて加圧濾過することで、反応生成物として平均構造が下記式（７）で示されるリシノール酸・ポリオキシエチレン縮合物１０１８ｇ（収率９３％）を得た。なお、^{1}Ｈ－ＮＭＲチャートを図１に、^{13}Ｃ－ＮＭＲチャートを図２に示す。

[0142] [化11]

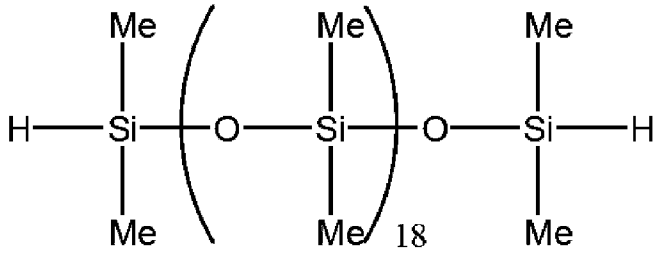


（７）

[0143] （ＩＩ）ジェミニ型アルキル－ポリオキシエチレン変性シリコーンの製造

温度計、冷却管、撹拌機を取り付けたフラスコに、上記（Ｉ）で得たリシノール酸・ポリオキシエチレン縮合物３１０ｇとトルエン４９８ｇを充填し、１３０℃まで加熱した後、白金触媒１ｇ（信越化学工業社製、ＰＬ－５０Ｔ、塩化白金酸のビニルシロキサン錯体のトルエン溶液（白金金属濃度０．５質量％））を添加し、平均構造が下記式（８）で示される両末端にヒドロシリル基を有するオルガノポリシロキサン１８７ｇを１５分間かけて徐々に滴下した。

[0144] [化12]

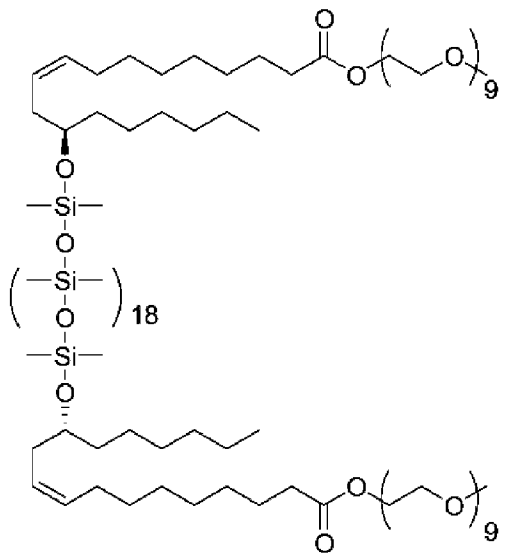


（８）

[0145] 滴下終了後、内温１３０℃を維持したまま６時間熟成し、反応の外観が透明になったところで１０ｍｍＨｇ以下の減圧下とし溶剤を留去し、室温（２５℃）まで冷却して、濾過板（Ａｄｖａｎｔｅｃ社製、ＮＡ－１０）を用いて加圧濾過することで、反応生成物として平均構造が下記式（９）で示されるジェミニ型アルキル－ポリオキシエチレン変性シリコーン４５３ｇ（収率９１％）を得た。なお、^{1}Ｈ－ＮＭＲチャートを図３に、^{13}Ｃ－ＮＭＲチャートを図４に示す。

[0146]

[化13]



（９）

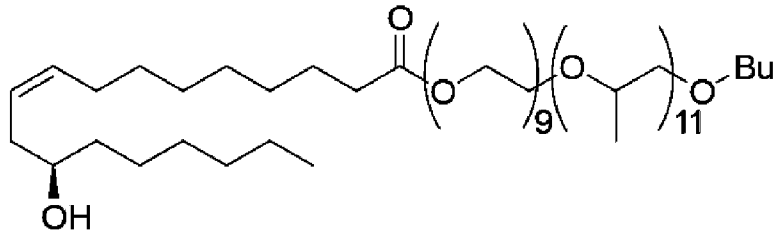
[0147] ［実施例２］

（ＩＩＩ）リシノール酸・ポリオキシアルキレン縮合物の製造

温度計、冷却管、ディーン・スターク装置、撹拌機を取り付けたフラスコ中で、ヒマシ油脂肪酸ＣＯ－ＦＡ　Ｓ（伊藤製油製、リシノール酸９０％）２８０ｇ、ユニルーブ５０ＭＢ－１１（日油社製、ポリオキシエチレン（９）ポリオキシプロピレン（１１）モノブチルエーテル）１１８４ｇをトルエン１４６５ｇに溶解した。触媒としてパラトルエンスルフォン酸一水和物１．７８ｇを加え１２０℃まで加熱し、７時間をかけて還流、副生する水を留去した。加熱を停止し室温（２５℃）まで冷却した後、炭酸水素ナトリウム９．４ｇ、硫酸ナトリウム１８．８ｇを加え室温で２時間撹拌することで中和・脱水した。再び１２０℃まで加熱し、１０ｍｍＨｇ以下の減圧下で溶剤を留去して、濾過板（Ａｄｖａｎｔｅｃ社製、ＮＡ－１０）を用いて加圧濾過することで、反応生成物として平均構造が下記式（１０）で示されるリシノール酸・ポリオキシアルキレン縮合物１３９１ｇ（収率９５％）を得た。なお、^{1}Ｈ－ＮＭＲチャートを図５に、^{13}Ｃ－ＮＭＲチャートを図６に示す。

[0148]

[化14]



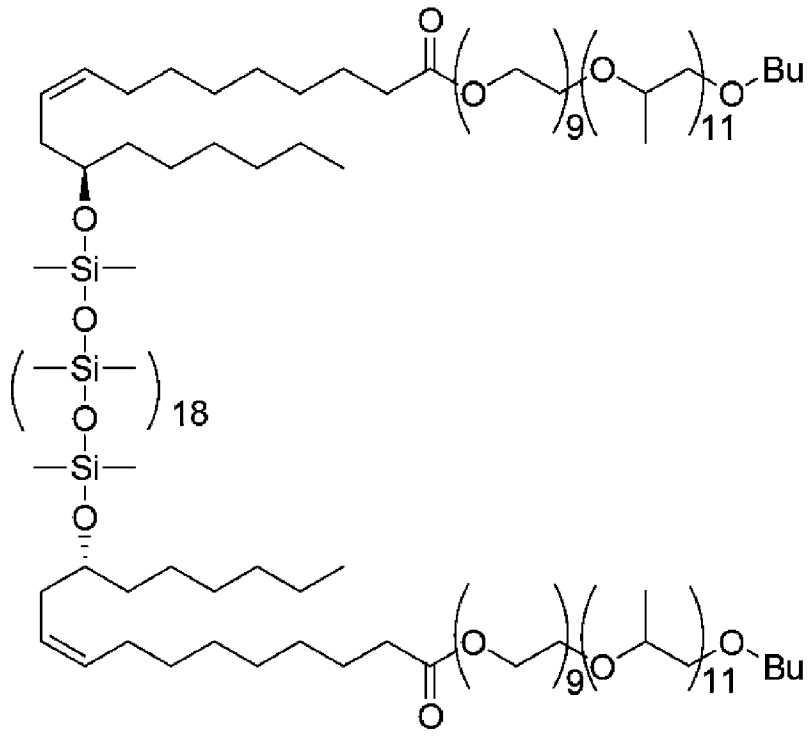
（１０）

[0149] （ＩＶ）両末端オルガノハイドロジェンポリシロキサンとの脱水素付加反応によるジェミニ型アルキル－ポリオキシアルキレン変性シリコーンの製造

温度計、冷却管、撹拌機を取り付けたフラスコに、上記（ＩＩＩ）で得たリシノール酸・ポリオキシアルキレン縮合物３２０ｇとトルエン５００ｇを充填し、１３０℃まで加熱した後、白金触媒１ｇ（信越化学工業社製、ＰＬ－５０Ｔ、塩化白金酸のビニルシロキサン錯体のトルエン溶液（白金金属濃度０．５質量％））を添加し、平均構造が上記式（８）で示される両末端オルガノハイドロジェンポリシロキサン１７８ｇを１５分間かけて徐々に滴下した。滴下終了後、内温１３０℃を維持したまま６時間熟成し、反応の外観が透明になったところで１０ｍｍＨｇ以下の減圧下とし溶剤を留去し、室温（２５℃）まで冷却して、濾過板（Ａｄｖａｎｔｅｃ社製、ＮＡ－１０）を用いて加圧濾過することで、反応生成物として平均構造が下記式（１１）で示されるジェミニ型アルキル－ポリオキシアルキレン変性シリコーン４６３ｇ（収率９３％）を得た。なお、^{1}Ｈ－ＮＭＲチャートを図７に、^{13}Ｃ－ＮＭＲチャートを図８に示す。

[0150]

[化15]

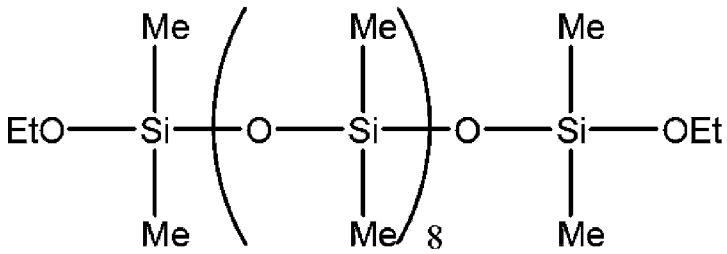


（１１）

[0151] （Ｖ）両末端エトキシ変性オルガノポリシロキサンとの脱アルコール反応によるジェミニ型アルキル－ポリオキシエチレン変性シリコーンの製造

温度計、冷却管、ディーン・スターク装置、撹拌機を取り付けたフラスコに、上記（ＩＩＩ）で得たリシノール酸・ポリオキシアルキレン縮合物４００ｇとトルエン４９８ｇを充填し、１３０℃まで加熱した後、トリフルオロ酢酸１ｇ、酢酸カリウム０．１ｇを添加し、平均構造が下記式（１２）で示される両末端エトキシ変性オルガノポリシロキサン９８ｇを全量一括で添加した。

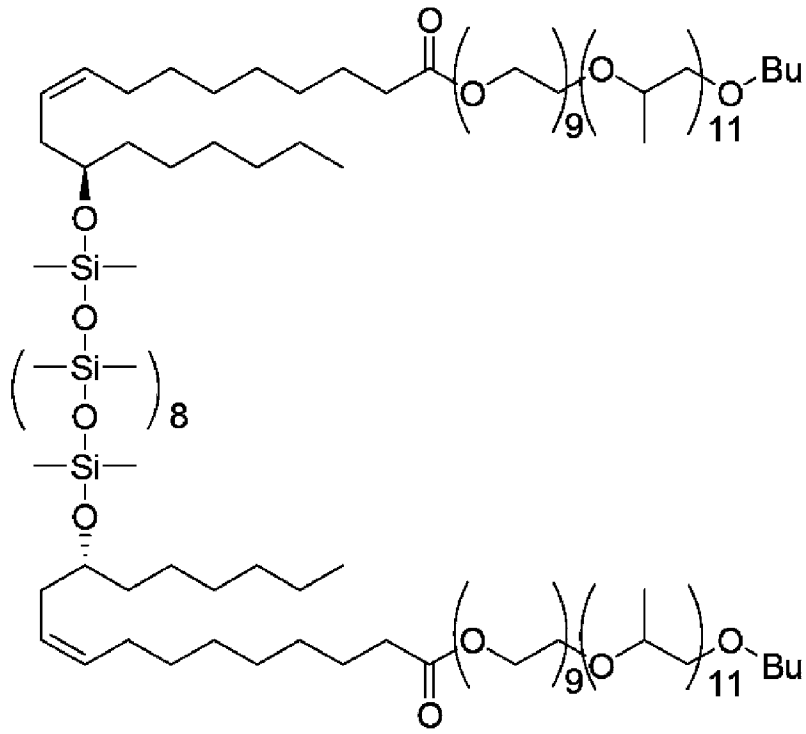
[0152] [化16]



（１２）

[0153] 内温１３０℃を維持したまま２時間熟成した後、溶剤を１５０ｇ留去しトルエン１５０ｇを添加し、再び２時間熟成を行った。この溶剤置換操作を２回繰り返し、４０℃まで冷却し、炭酸水素ナトリウム５ｇ、硫酸ナトリウム７．５ｇを添加し２時間撹拌することで中和・脱水を行った。再び１２０℃まで加熱し、１０ｍｍＨｇ以下の減圧下で溶剤を留去し、濾過板（Ａｄｖａｎｔｅｃ社製、ＮＡ－１０）を用いて加圧濾過することで、反応生成物として平均構造が下記式（１３）で示されるジェミニ型アルキル－ポリオキシアルキレン変性シリコーン４６８ｇ（収率９４％）を得た。なお、^{1}Ｈ－ＮＭＲチャートを図９に、^{13}Ｃ－ＮＭＲチャートを図１０に示す。

[0154] [化17]



（１３）

[0155] ［実施例３］

（ＶＩ）リシノール酸・ポリオキシアルキレン縮合物の製造

温度計、冷却管、ディーン・スターク装置、撹拌機を取り付けたフラスコに、ヒドロキシ脂肪酸エステルＣＯ－ＦＡメチルエステル（伊藤製油製、リ

シノール酸メチル）３４４ｇ、ユニルーブ５０ＭＢ－１１（日油社製、ポリオキシエチレン（９）ポリオキシプロピレン（１１）モノブチルエーテル）１０００ｇを充填し、触媒としてテトライソプロピルチタン１．４ｇを加え、真空ポンプにより２０ｍｍＨｇ以下の減圧下とした後、１２０℃まで加熱し６時間保温した。加熱を停止し室温（２５℃）まで冷却した後、常圧に戻し、濾過板（Ａｄｖａｎｔｅｃ社製、ＮＡ－１０）を用いて加圧濾過することで、反応生成物として平均構造が上記式（１０）で示されるリシノール酸・ポリオキシアルキレン縮合物１２３６ｇ（収率９２％）を得た。

[0156] （ＶＩＩ）両末端オルガノハイドロジェンポリシロキサンとの脱水素付加反応によるジェミニ型アルキル－ポリオキシアルキレン変性シリコーンの製造

温度計、冷却管、撹拌機を取り付けたフラスコに、上記（ＶＩ）で得たリシノール酸・ポリオキシアルキレン縮合物３２０ｇとトルエン５００ｇを充填し、１３０℃まで加熱した後、白金触媒１ｇ（信越化学工業社製、ＰＬ－５０Ｔ、塩化白金酸のビニルシロキサン錯体のトルエン溶液（白金金属濃度０．５質量％））を添加し、平均構造が上記式（８）で示される両末端オルガノハイドロジェンポリシロキサン１７８ｇを１５分間かけて徐々に滴下した。滴下終了後、内温１３０℃を維持したまま６時間熟成し、反応の外観が透明になったところで１０ｍｍＨｇ以下の減圧下とし溶剤を留去し、室温（２５℃）まで冷却して、濾過板（Ａｄｖａｎｔｅｃ社製、ＮＡ－１０）を用いて加圧濾過することで、反応生成物として平均構造が上記式（１１）で示されるジェミニ型アルキル－ポリオキシアルキレン変性シリコーン４７３ｇ（収率９５％）を得た。

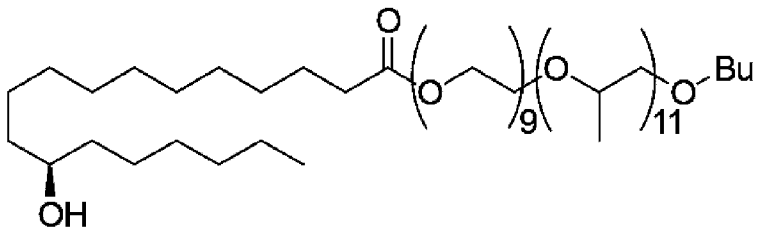
[0157] ［実施例４］

（ＶＩＩＩ）１２－ヒドロキシステアリン酸・ポリオキシアルキレン縮合物の製造

温度計、冷却管、ディーン・スターク装置、撹拌機を取り付けたフラスコ中で、１２－ヒドロキシステアリン酸（伊藤製油製）１５０ｇ、ユニルーブ

５０ＭＢ－１１（日油社製、ポリオキシエチレン（９）ポリオキシプロピレン（１１）モノブチルエーテル）６３０ｇをトルエン７８０ｇに溶解した。触媒としてパラトルエンスルフォン酸一水和物０．９５ｇを加え１２０℃まで加熱し、７時間をかけて還流、副生する水を留去した。加熱を停止し室温（２５℃）まで冷却した後、炭酸水素ナトリウム５ｇ、硫酸ナトリウム１０ｇを加え室温で２時間撹拌することで中和・脱水した。再び１２０℃まで加熱、１０ｍｍＨｇ以下の減圧下で溶剤を留去し、濾過板（Ａｄｖａｎｔｅｃ社製、ＮＡ－１０）を用いて加圧濾過することで、反応生成物として平均構造が下記式（１４）で示される１２－ヒドロキシステアリン酸・ポリオキシアルキレン縮合物７０２ｇ（収率９０％）を得た。なお、^{1}Ｈ－ＮＭＲチャートを図１１に示す。

[0158] [化18]



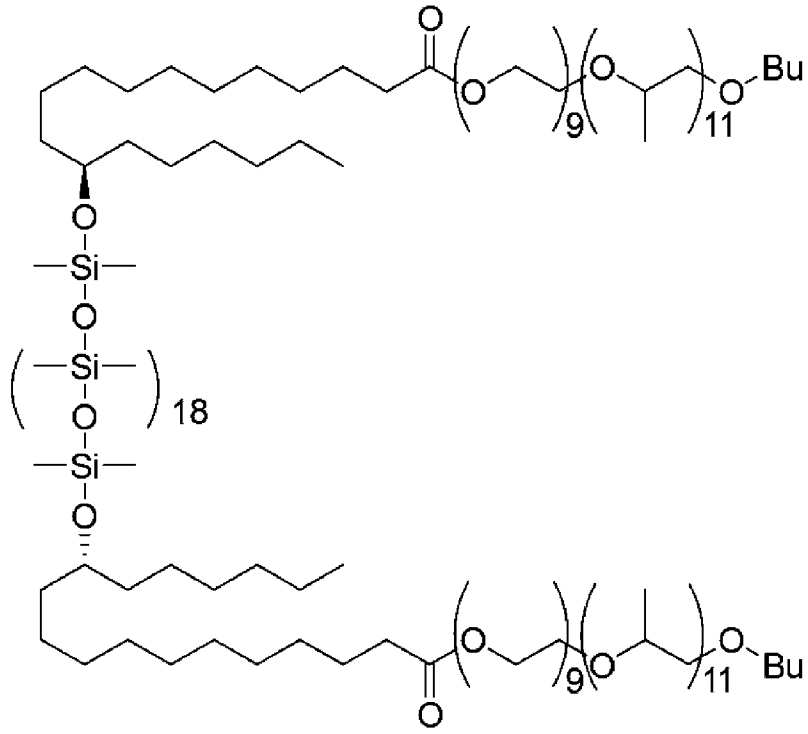
（１４）

[0159] （ＩＸ）ジェミニ型アルキル－ポリオキシアルキレン変性シリコーンの製造

温度計、冷却管、撹拌機を取り付けたフラスコに、上記（ＶＩＩＩ）で得た１２－ヒドロキシステアリン酸・ポリオキシアルキレン縮合物２００ｇとトルエン３２０ｇを充填し、１３０℃まで加熱した後、白金触媒３．２ｇ（信越化学工業社製、ＰＬ－５０Ｔ、塩化白金酸のビニルシロキサン錯体のトルエン溶液（白金金属濃度０．５質量％））を添加し、平均構造が上記式（８）で示される両末端オルガノハイドロジェンポリシロキサン１１７ｇを１０分間かけて徐々に滴下した。滴下終了後、内温１３０℃を維持したまま６時間熟成し、反応の外観が透明になったところで１０ｍｍＨｇ以下の減圧下とし溶剤を留去し、室温（２５℃）まで冷却して、濾過板（Ａｄｖａｎｔｅ

ｃ社製、ＮＡ－１０）を用いて加圧濾過することで、反応生成物として平均構造が下記式（１５）で示されるジェミニ型アルキル－ポリオキシアルキレン変性シリコーン２８５ｇ（収率９０％）を得た。なお、^{1}Ｈ－ＮＭＲチャートを図１２に示す。

[0160] [化19]



（１５）

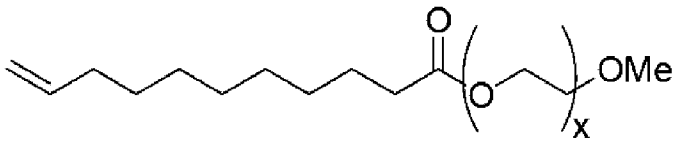
[0161] ［実施例５］

（Ｘ）ウンデシレン酸・ポリオキシエチレン縮合物の製造

温度計、冷却管、ディーン・スターク装置、撹拌機を取り付けたフラスコ中で、ウンデシレン酸（伊藤製油製）１３３ｇ、ユニオックスＭ１０００（日油社製、ポリオキシエチレングリコールモノメチルエーテル、重量平均分子量１０００）８６７ｇをトルエン１０００ｇに溶解した。触媒としてパラトルエンスルフォン酸一水和物１．４ｇを加え１２０℃まで加熱し、７時間をかけて還流、副生する水を留去した。加熱を停止し室温（２５℃）まで冷却した後、炭酸水素ナトリウム７．３ｇ、硫酸ナトリウム１４．７ｇを加え室温で２時間撹拌することで中和・脱水した。再び１２０℃まで加熱し、１

０ｍｍＨｇ以下の減圧下で溶剤を留去し、濾過板（Ａｄｖａｎｔｅｃ社製、ＮＡ－１０）を用いて加圧濾過することで、反応生成物として平均構造が下記式（１６）で示されるウンデシレン酸・ポリオキシエチレン縮合物９１０ｇ（収率９１％）を得た。

[0162] [化20]



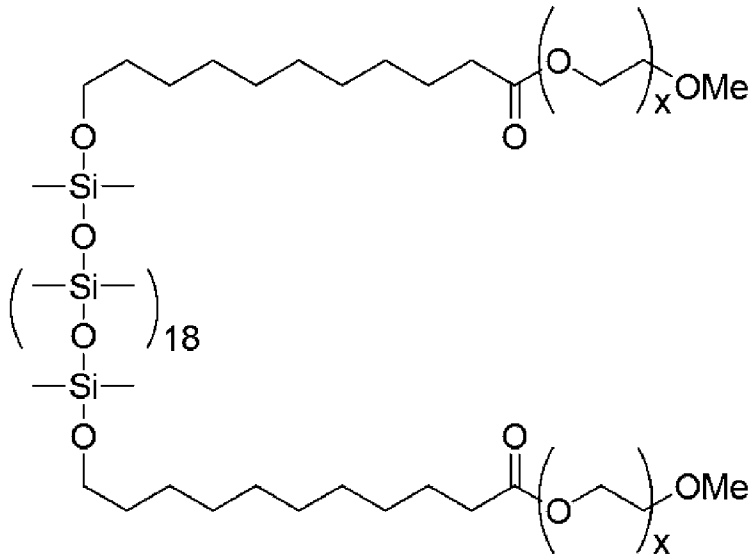
（１６）

[0163] （ＸＩ）ジェミニ型アルキル－ポリオキシエチレン変性シリコーンの製造

温度計、冷却管、撹拌機を取り付けたフラスコに、上記（Ｘ）で得たウンデシレン酸・ポリオキシエチレン縮合物３１８ｇとトルエン５００ｇを充填し、１３０℃まで加熱した後、白金触媒１ｇ（信越化学工業社製、ＰＬ－５０Ｔ、塩化白金酸のビニルシロキサン錯体のトルエン溶液（白金金属濃度０．５質量％））を添加し、平均構造が上記式（８）で示される両末端にヒドロシリル基を有するオルガノポリシロキサン１８２ｇを１５分間かけて徐々に滴下した。滴下終了後、内温１３０℃を維持したまま６時間熟成し、反応の外観が透明になったところで１０ｍｍＨｇ以下の減圧下とし溶剤を留去し、室温（２５℃）まで冷却して、濾過板（Ａｄｖａｎｔｅｃ社製、ＮＡ－１０）を用いて加圧濾過することで、反応生成物として平均構造が下記式（１７）で示されるジェミニ型アルキル－ポリオキシエチレン変性シリコーン４６１ｇ（収率９２％）を得た。

[0164]

[化21]



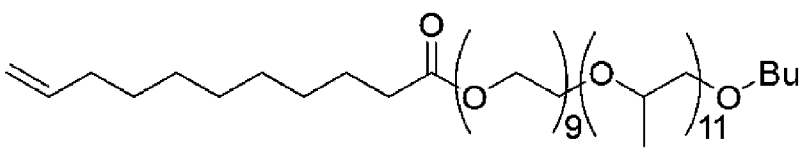
（１７）

[0165] ［実施例６］

（ＸＩＩ）ウンデシレン酸・ポリオキシアルキレン縮合物の製造

温度計、冷却管、ディーン・スターク装置、撹拌機を取り付けたフラスコに、ウンデシレン酸（伊藤製油製）１３３ｇ、ユニルーブ５０ＭＢ－１１（日油社製、ポリオキシエチレン（９）ポリオキシプロピレン（１１）モノブチルエーテル）８６７ｇを充填し、触媒としてテトライソプロピルチタン１．１ｇを加え、真空ポンプにより２０ｍｍＨｇ以下の減圧下とした後、１２０℃まで加熱し６時間保温した。加熱を停止し室温（２５℃）まで冷却した後、常圧に戻し、濾過板（Ａｄｖａｎｔｅｃ社製、ＮＡ－１０）を用いて加圧濾過することで、反応生成物として平均構造が下記式（１８）で示されるウンデシレン酸・ポリオキシアルキレン縮合物９０３ｇ（収率９０％）を得た。

[0166] [化22]

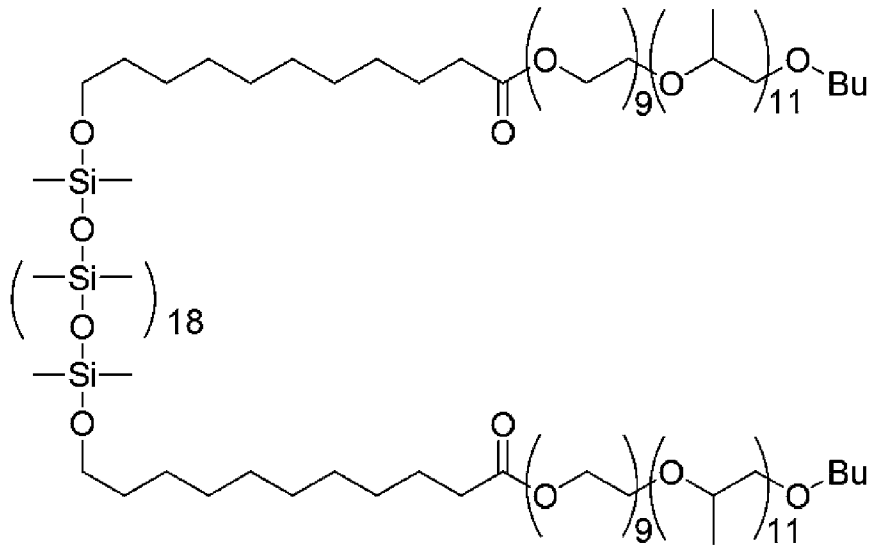


（１８）

[0167] （ＸＩＩＩ）両末端オルガノハイドロジェンポリシロキサンとの脱水素付加反応によるジェミニ型アルキル－ポリオキシアルキレン変性シリコーンの製造

温度計、冷却管、撹拌機を取り付けたフラスコに、上記（ＸＩＩ）で得たウンデシレン酸・ポリオキシアルキレン縮合物３１８ｇとトルエン５００ｇを充填し、１３０℃まで加熱した後、白金触媒１ｇ（信越化学工業社製、ＰＬ－５０Ｔ、塩化白金酸のビニルシロキサン錯体のトルエン溶液（白金金属濃度０．５質量％））を添加し、平均構造が上記式（８）で示される両末端オルガノハイドロジェンポリシロキサン１８２ｇを１５分間かけて徐々に滴下した。滴下終了後、内温１３０℃を維持したまま６時間熟成し、反応の外観が透明になったところで１０ｍｍＨｇ以下の減圧下とし溶剤を留去し、室温（２５℃）まで冷却して、濾過板（Ａｄｖａｎｔｅｃ社製、ＮＡ－１０）を用いて加圧濾過することで、反応生成物として平均構造が下記式（１９）で示されるジェミニ型アルキル－ポリオキシアルキレン変性シリコーン４５８ｇ（収率９２％）を得た。

[0168] [化23]



（１９）

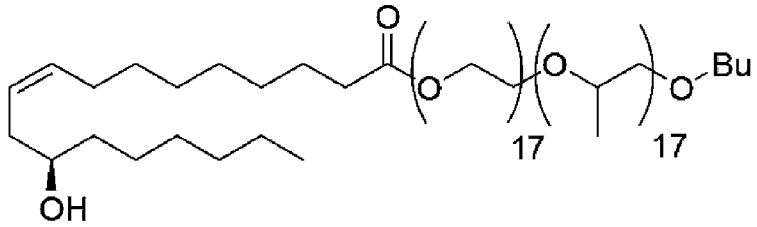
[0169] ［実施例７］

（ＸＩＶ）ジェミニ型アルキル－ポリオキシアルキレン変性シリコーンの

製造

温度計、冷却管、ディーン・スターク装置、撹拌機を取り付けたフラスコ中で、ヒマシ油脂肪酸ＣＯ－ＦＡ　Ｓ（伊藤製油製、リシノール酸９０％）１７５ｇ、ユニルーブ５０ＭＢ－２６（日油社製、ポリオキシエチレン（１７）ポリオキシプロピレン（１７）モノブチルエーテル）１２７４ｇをトルエン１４５１ｇに溶解した。触媒としてパラトルエンスルフォン酸一水和物１．７８ｇを加え１２０℃まで加熱し、７時間をかけて還流、副生する水を留去した。加熱を停止し室温（２５℃）まで冷却した後、炭酸水素ナトリウム９．４ｇ、硫酸ナトリウム１８．８ｇを加え室温で２時間撹拌することで中和・脱水した。再び１２０℃まで加熱し、１０ｍｍＨｇ以下の減圧下で溶剤を留去して、濾過板（Ａｄｖａｎｔｅｃ社製、ＮＡ－１０）を用いて加圧濾過することで、反応生成物として平均構造が下記式（２０）で示されるリシノール酸・ポリオキシアルキレン縮合物１３９１ｇ（収率９５％）を得た。

[0170] [化24]

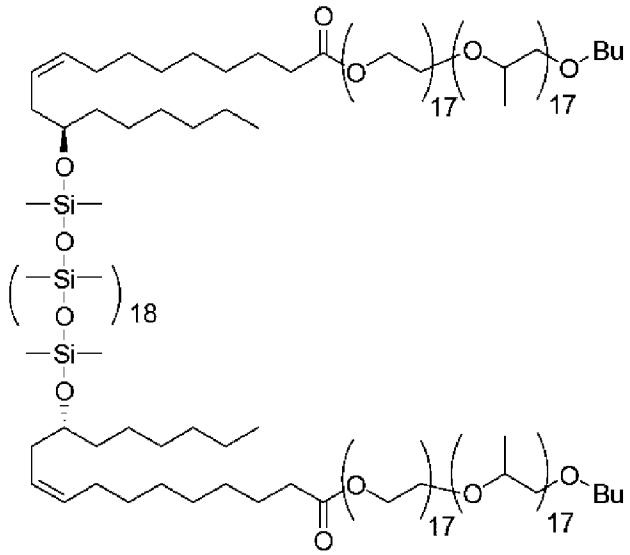


（２０）

[0171] 次いで、温度計、冷却管、撹拌機を取り付けたフラスコに、リシノール酸・ポリオキシアルキレン縮合物１１５ｇとトルエン１６１ｇを充填し、１３０℃まで加熱した後、ジエチルヒドロキシルアミン１．６ｇ（Ａｌｄｒｉｃｈ社製）を添加し、平均構造が上記式（８）で示される両末端オルガノハイドロジェンポリシロキサン４４．７２ｇを５分間かけて徐々に滴下した。滴下終了後、内温１３０℃を維持したまま６時間熟成し、反応の外観が透明になったところで１０ｍｍＨｇ以下の減圧下とし溶剤を留去し、室温（２５℃）まで冷却して、濾過板（Ａｄｖａｎｔｅｃ社製、ＮＡ－１０）を用いて加

圧濾過することで、反応生成物として平均構造が下記式（２１）で示されるジェミニ型アルキル－ポリオキシアルキレン変性シリコーンを４６３ｇ（収率９３％）得た。

[0172] [化25]



（２１）

[0173] ＜消泡剤組成物＞

（Ａ）ジェミニ型アルキル－ポリオキシアルキレン変性シリコーン

（ａ－１）：実施例２（ＩＶ）で製造されたもの（式（１１））。

（ａ－２）：実施例７（ＸＩＶ）で製造されたもの（式（２１））。

（ａ－３）：実施例２（Ｖ）で製造されたもの（式（１２））。

（ａ－４）：実施例１（ＩＩ）で製造されたもの（式（９））。

[0174] （Ｂ）シリコーンオイルコンパウンド

（ｂ－１）シリコーン混合物１

粘度１，０００ｍｍ^2／ｓを有するジメチルポリシロキサン（信越化学工業社製、ＫＦ９６（１，０００ｃｓ））９０質量部、及び親水性湿式シリカ（東ソーシリカ社製、Ｎｉｐｓｉｌ　ＨＤ－２、ＢＥＴ比表面積：３００ｍ^2／ｇ）１０質量部を、窒素ガス雰囲気下で１５０℃、３時間混合してシリコーンオイルコンパウンドを得た。

[0175] （ｂ－２）シリコーン混合物２

粘度１，０００ｍｍ^2／ｓを有するジメチルポリシロキサン（信越化学工業社製、ＫＦ９６（１，０００ｃｓ））９０質量部、疎水性ヒュームドシリカ（日本アエロジル社製、Ａｅｒｏｓｉｌ　Ｒ９７４、ＢＥＴ比表面積：１７０ｍ^2／ｇ）１０質量部、及び水酸化カリウムを３％含有するカリウムシリコネート（信越化学工業社製）５質量部を、窒素ガス雰囲気下で１５０℃、３時間混合した後、２－クロロエタノールで中和し、次いで低沸点留分を除去してシリコーンオイルコンパウンドを得た。

[0176] （Ｃ）ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン

（ｃ－１）平均組成が下記一般式（２２）で表され、かつ粘度が１，７２０ｍｍ^2／ｓであるポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン１

$R^{15}{}_2R^{16}SiO-(R^{15}{}_2SiO)_m-(R^{15}R^{17}SiO)_n-SiR^{15}{}_2R^{16}$　（２２）

（式中、R^{15}及びR^{16}は$-CH_3$、R^{17}は$-C_3H_6O(CH_2CH_2O)_{23}(CH_2CH(CH_3)O)_{23}C_4H_9$、ｍは２７、ｎは３である。）

[0177] （ｃ－２）平均組成が下記一般式（２３）で表され、かつ粘度が１，１００ｍｍ^2／ｓであるポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン２

$R^{18}{}_2R^{20}SiO-(R^{19}{}_2SiO)_x-(R^{19}R^{20}SiO)_y-SiR^{18}{}_2R^{20}$　（２３）

（但し、R^{18}は$-CH_3$、R^{20}は$-C_3H_6O(C_2H_4O)_6(C_3H_6O)_{24}CH_3$、$R^{19}$は$-C_{13}H_{27}$、ｘは８０、ｙは２である。）

[0178] （Ｄ）ポリオキシアルキレン重合体

（ｄ－１）平均組成が下記式（２４）で表わされるポリオキシアルキレン重合体１

$CH_2=CHCH_2O-(C_2H_4O)_{21}(C_3H_6O)_{21}-CH_3$
（２４）

[0179] （ｄ－２）平均組成が下記式（２５）で表わされるポリオキシアルキレン重合体２

$$HO-(C_2H_4O)_{25}(C_3H_6O)_{35}-H \qquad (25)$$

[0180] ＜消泡剤組成物の調製＞

表１に示した量（質量部）のジェミニ型アルキル－ポリオキシアルキレン変性シリコーン（Ａ）、シリコーンオイルコンパウンド（Ｂ）、ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン（Ｃ）、ポリオキシアルキレン重合体（Ｄ）をホモミキサーで混合して消泡剤組成物を調製した。これらの組成物の消泡性、水分散性、製品安定性を評価した。

[0181] ＜消泡性試験＞

表１にしたがって調製した消泡剤組成物１ｇとイオン交換水１ｇを、スパチュラを用いて撹拌し乳化物とし、続いて８ｇのイオン交換水で希釈し、１０倍希釈液とした。発泡液として家庭用台所用合成洗剤「ママレモン」（ライオン株式会社製）の０．２質量％水溶液１５０ｍＬを、自動循環式消泡試験装置（Ｔｅｃｌｉｓ社製、ＭｉｎｉＪｅｔ）へ充填し、発泡液温度２５℃、発泡液循環流量５００ｍＬ／ｍｉｎにて循環を開始し、泡体積が１００ｍＬに達した瞬間に、前記希釈消泡剤組成物を添加した。該希釈消泡剤組成物を添加してから１分後、２分後、３分後、５分後の泡体積を測定し、消泡性を評価した。その結果を表２に示す。

[0182] ＜水分散性試験＞

表１にしたがって調製した消泡剤組成物５ｇを、１５０ｍＬの透明ガラス瓶（広口規格ガラスびんＰＳ－Ｎｏ．１２）にイオン交換水９５ｇとともに充填した。これを振とう器で２５０ｒｐｍ×１分間撹拌し、撹拌停止直後の消泡剤組成物の状態を目視で観察し、水分散性を下記の基準で評価した。その結果を表２に示す。

○：消泡剤組成物が完全に分散し、乳化が認められた

△：一部乳化が認められるものの、消泡剤組成物の未分散物が確認された

×：一部乳化が認められるものの、消泡剤組成物の大部分が溶け残り、スカムが確認された

[0183] ＜希釈安定性試験＞

表１にしたがって調製した消泡剤組成物１０ｇとイオン交換水１０ｇを、スパチュラを用いて撹拌し乳化物とし、続いて８０ｇのイオン交換水で希釈し、１０倍希釈液とした。希釈後の該消泡剤組成物を２５℃で１日間保存した後の状態を目視で観察し、下記の基準で評価した。その結果を表２に示す。

○：油層と水層の分離／スカムの発生は認められなかった

△：油層と水層の濃淡分離が認められた／スカムの発生は認められなかった

×：油層と水層の分離、あるいはスカムの発生が認められた

[0184] [表1]

	（A）ｼﾞｪﾐﾆ型ｱﾙｷﾙｰ ﾎﾟﾘｵｷｼｱﾙｷﾚﾝ変性 ｵﾙｶﾞﾉﾎﾟﾘｼﾛｷｻﾝ				（B）ｼﾘｺｰﾝｵｲﾙ ｺﾝﾊﾟｳﾝﾄﾞ		（C）ﾎﾟﾘｵｷｼ ｱﾙｷﾚﾝ変性 ｵﾙｶﾞﾉﾎﾟﾘｼﾛｷｻﾝ		（D）ﾎﾟﾘｵｷｼｱﾙｷﾚﾝ 重合体	
	a－1	a－2	a－3	a－4	b－1	b－2	c－1	c－2	d－1	d－2
実施例Ａ	５０				２０	２０		１０		
実施例Ｂ		５０			２０	２０		１０		
実施例Ｃ			５０		２０	２０		１０		
実施例Ｄ				５０	２０	２０		１０		
実施例Ｅ	４５				２０	２０		１０	５	
実施例Ｆ	４５				２０	２０		１０		５
比較例Ａ					２０	２０	５０	１０		
比較例Ｂ	６０				２０	２０				
比較例Ｃ	５０				５	５		１０		

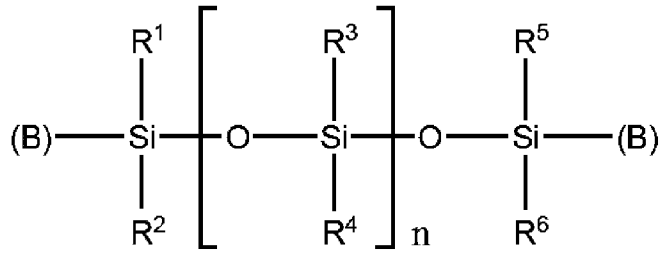
[0185] [表2]

	消泡性［ｍＬ］				水分散性	希釈安定性
	１分後	２分後	３分後	５分後		
実施例Ａ	０	２１	５８	１６２	○	○
実施例Ｂ	１２	２６	８２	１８８	○	○
実施例Ｃ	５	３７	９０	１６５	○	○
実施例Ｄ	２０	４９	６１	１６０	○	○
実施例Ｅ	５	２５	７８	１７０	○	○
実施例Ｆ	４	２６	７３	１７７	○	○
比較例Ａ	２２	９１	１７９	＞２００	△	△
比較例Ｂ	（測定不可能）				×	×
比較例Ｃ	７３	＞２００	－	－	○	○

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（Ａ）で表わされるジェミニ型アルキル－ポリオキシアルキレン変性シリコーン。

[化1]

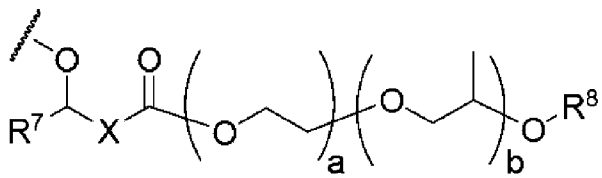


（Ａ）

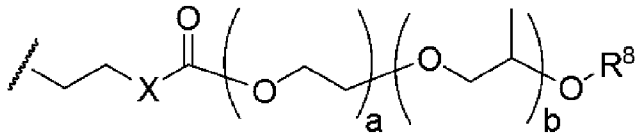
（式中、Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]、Ｒ[4]、Ｒ[5]及びＲ[6]は、同一又は異なって、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アミノ基、チオール基又はヒドロシリル基を有していてもよい、炭素数１～３０のアルキル基、炭素数３～３０のシクロアルキル基、炭素数６～３０のアリール基又は炭素数７～３０のアラルキル基を示し、ｎは０～３００の整数である。

（Ｂ）は同一又は異なって、下記一般式（１）で表わされる基又は下記一般式（２）で表わされる基を示す。

[化2]



（１）



（２）

（式中、Ｒ[7]、Ｘはそれぞれ、ハロゲン原子、アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基又は置換アミノ基で置換されていてもよい炭素数１～４０の炭化水素基であり、Ｒ[8]は水素原子、炭素数１～３０の炭化水素

基、ホルミル基又は炭素数２～３０アシル基を示し、ａ及びｂはそれぞれ２≦ａ≦２００、０≦ｂ≦２００、かつａ＋ｂが２～２００を満たす数である。））

[請求項2] 片末端封鎖ポリオキシアルキレンとヒドロキシアルキルカルボン酸誘導体を

ａ）片末端封鎖ポリオキシアルキレンのヒドロキシル基と、ヒドロキシアルキルカルボン酸エステルのエステル交換反応

又は

ｂ）片末端封鎖ポリオキシアルキレンのヒドロキシル基と、ヒドロキシアルキルカルボン酸のカルボキシル基のエステル化反応

に付すことで縮合する第一の工程と、

この第一の工程で得られたヒドロキシアルキル－ポリオキシアルキレン縮合物と

両末端に反応基を有するオルガノポリシロキサンを

ｃ）該ヒドロキシアルキル－ポリオキシアルキレン縮合物のヒドロキシル基と

両末端にヒドロシリル基を有するオルガノポリシロキサンとを白金族金属系触媒又は塩基触媒下に脱水素縮合反応

又は

ｄ）該ヒドロキシアルキル－ポリオキシアルキレン縮合物のヒドロキシル基と

ケイ素原子に直接結合した加水分解性基を両末端に有するオルガノポリシロキサンとを縮合触媒下に縮合反応

に付す第二の工程によって製造することを特徴とする請求項１に記載のジェミニ型アルキル－ポリオキシアルキレン変性シリコーンの製造方法。

[請求項3] 片末端封鎖ポリオキシアルキレンと主鎖末端に二重結合を有するアルキルカルボン酸を

ｅ）片末端封鎖ポリオキシアルキレンのヒドロキシル基と主鎖末端に二重結合を有するアルキルカルボン酸エステルのエステル交換反応

又は

ｆ）片末端封鎖ポリオキシアルキレンのヒドロキシル基と末端に二重結合を有するアルキルカルボン酸のカルボキシル基のエステル化反応

に付すことで付加する第一の工程と、

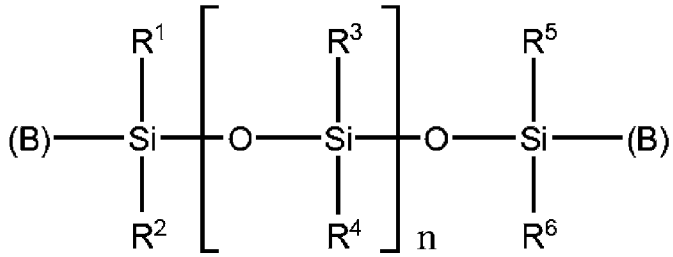
この第一の工程で得られた末端に二重結合を有するアルキル－ポリオキシアルキレン縮合物と両末端にヒドロシリル基を有するオルガノポリシロキサンを白金族金属系触媒下、付加反応に付す第二の工程によって製造することを特徴とする請求項１に記載のジェミニ型アルキル－ポリオキシアルキレン変性シリコーンの製造方法。

[請求項4] ヒドロキシアルキルカルボン酸誘導体が、リシノール酸、１２－ヒドロキシステアリン酸及びこれらのメチルエステル、エチルエステル、ｎ－プロピルエステル、ｉ－プロピルエステル及びブチルエステルから成る群から選択される１種以上であることを特徴とする請求項２に記載のジェミニ型アルキル－ポリオキシアルキレン変性シリコーンの製造方法。

[請求項5] 末端に二重結合を有するアルキルカルボン酸が、ウンデシレン酸及びこれらのメチルエステル、エチルエステル、ｎ－プロピルエステル、ｉ－プロピルエステル、ブチルエステルから成るグループから選択されることを特徴とする請求項３に記載のジェミニ型アルキル－ポリオキシアルキレン変性シリコーンの製造方法。

[請求項6] 下記一般式（Ａ）で表わされるジェミニ型アルキル－ポリオキシアルキレン変性シリコーン：１～８０質量％

[化3]

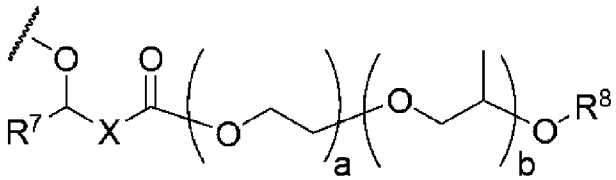


（A）

（式中、Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]、Ｒ[4]、Ｒ[5]及びＲ[6]は、同一又は異なって、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アミノ基、チオール基又はヒドロシリル基を有していてもよい、炭素数１～３０のアルキル基、炭素数３～３０のシクロアルキル基、炭素数６～３０のアリール基又は炭素数７～３０のアラルキル基を示し、ｎは０～３００の整数である。

（Ｂ）は同一又は異なって、下記一般式（１）で表わされる基を示す。

[化4]



（1）

（式中、Ｒ[7]、Ｘはそれぞれ、ハロゲン原子、アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基又は置換アミノ基で置換されていてもよい炭素数１～４０の炭化水素基であり、Ｒ[8]は水素原子、炭素数１～３０の炭化水素基、ホルミル基又は炭素数２～３０アシル基を示し、ａ及びｂはそれぞれ２≦ａ≦２００、０≦ｂ≦２００、かつａ＋ｂが２～２００を満たす数である。））

（Ｂ）（ａ）下記一般式（３）

$R^9_cSiO_{(4-C)/2}$ （３）

（式中、R^9は、互いに独立に、置換もしくは非置換の１価炭化水素基であり、ｃは１．９～２．２の数である。）

で表わされる、２５℃における粘度が１０～１００，０００mm^2／ｓであるオルガノポリシロキサンと、

（ｂ）ＢＥＴ法による比表面積が１００m^2／ｇ以上の微粉末シリカ：（ａ）成分１００質量部に対し０．１～３０質量部

とを含有するシリコーンオイルコンパウンド：１５～６０質量％

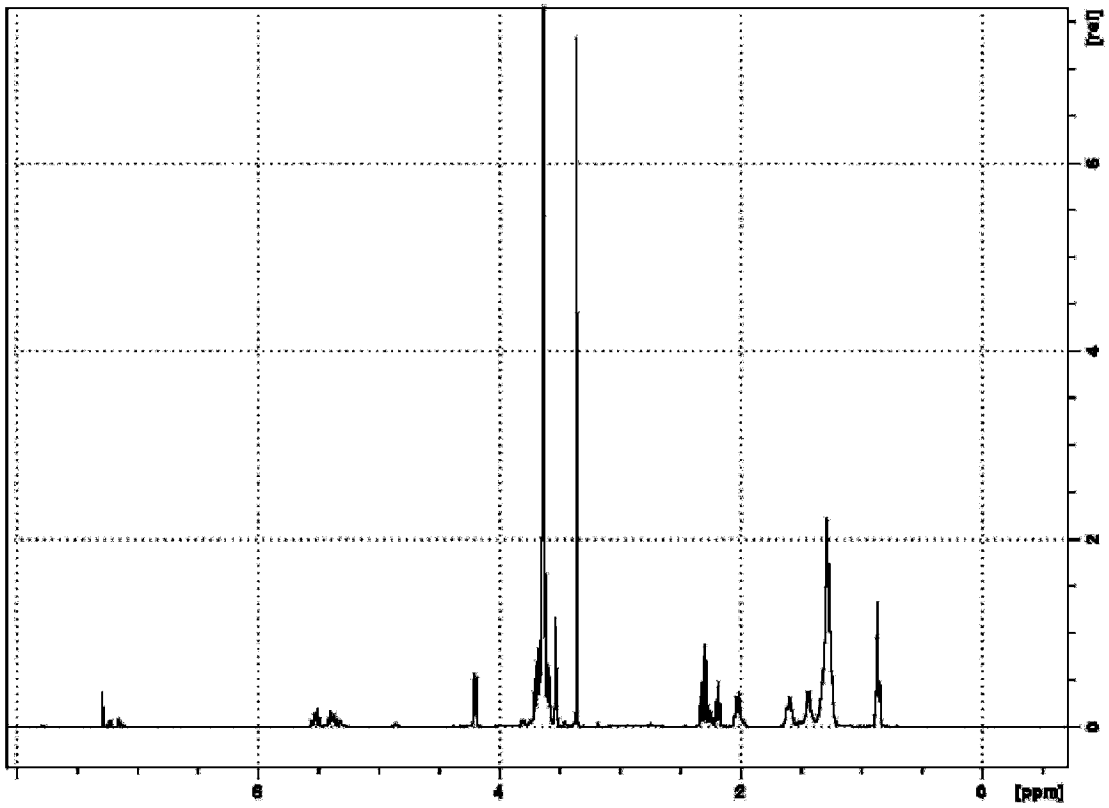
及び

（Ｃ）１種又は２種以上のポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン：５～９５質量％

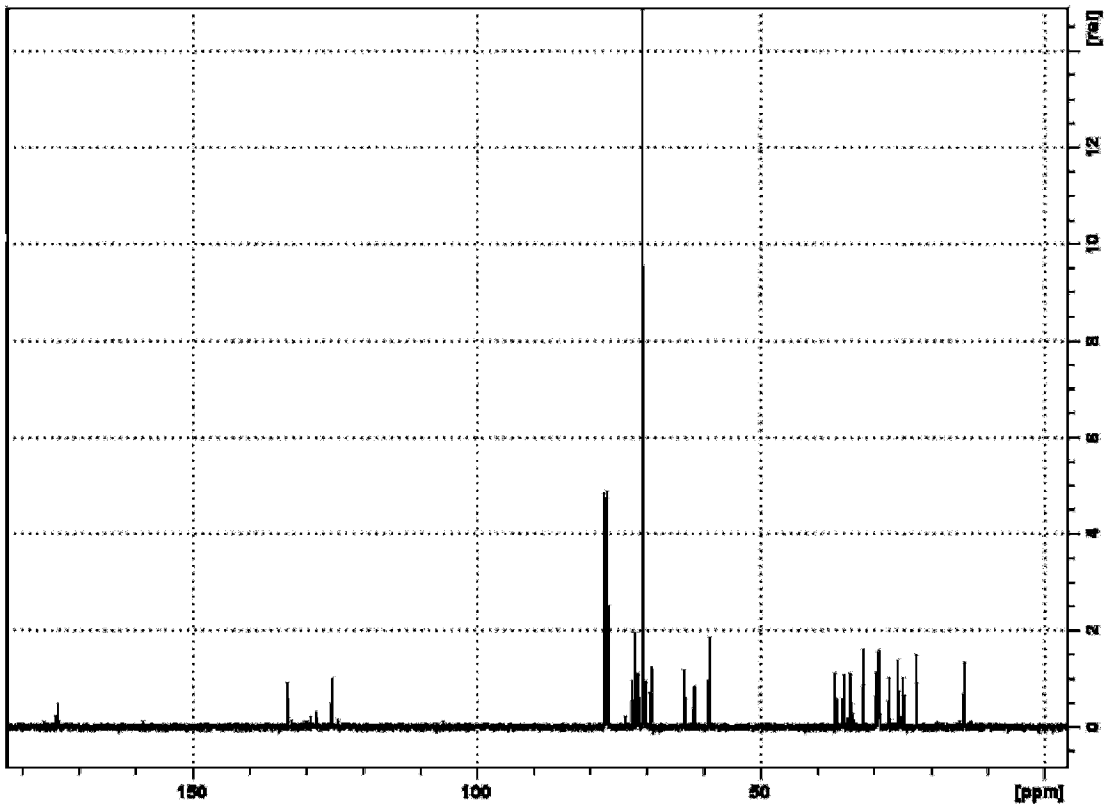
を含有することを特徴とする消泡剤組成物。

[請求項7] 更に、（Ｄ）１種又は２種以上のポリオキシアルキレン重合体：５～８０質量％を含有することを特徴とする請求項６記載の消泡剤組成物。

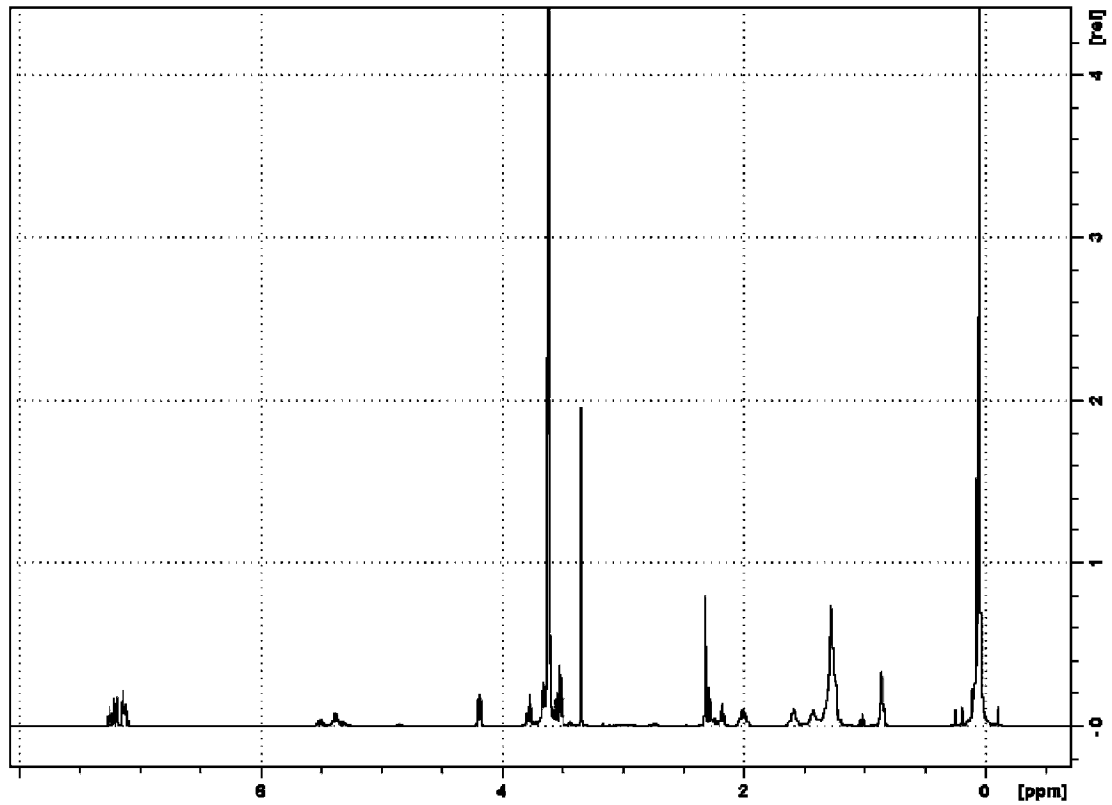
[図1]



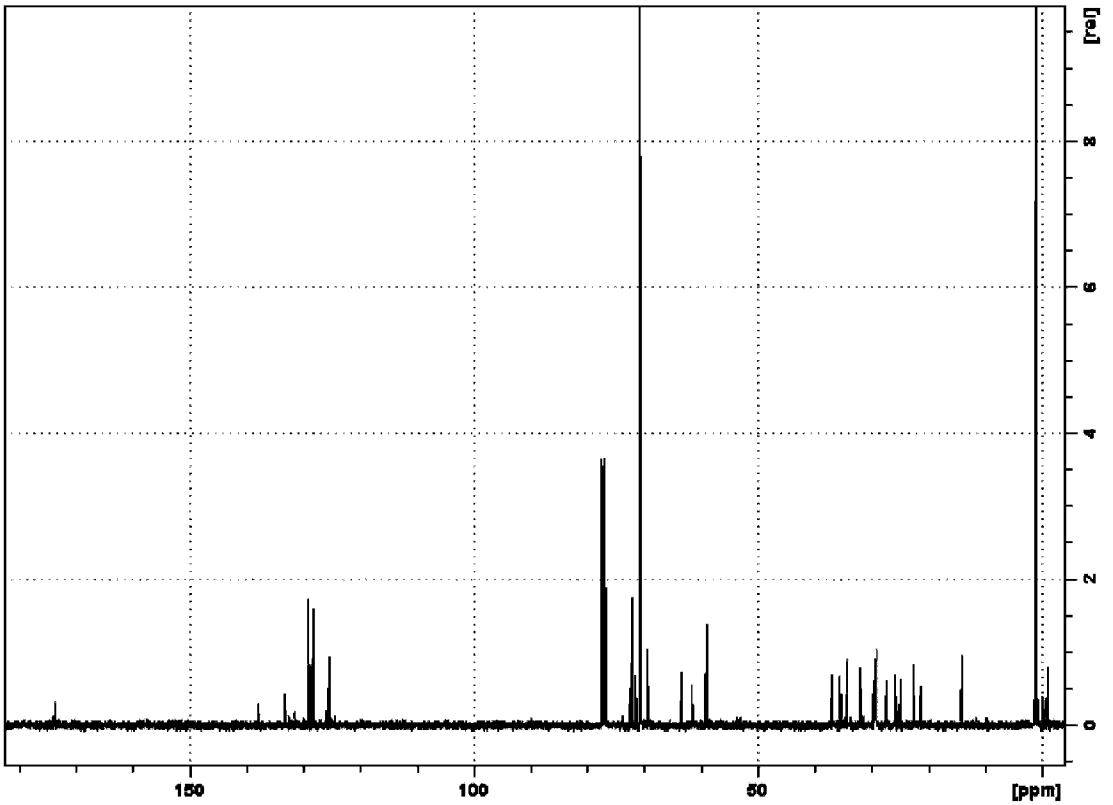
[図2]



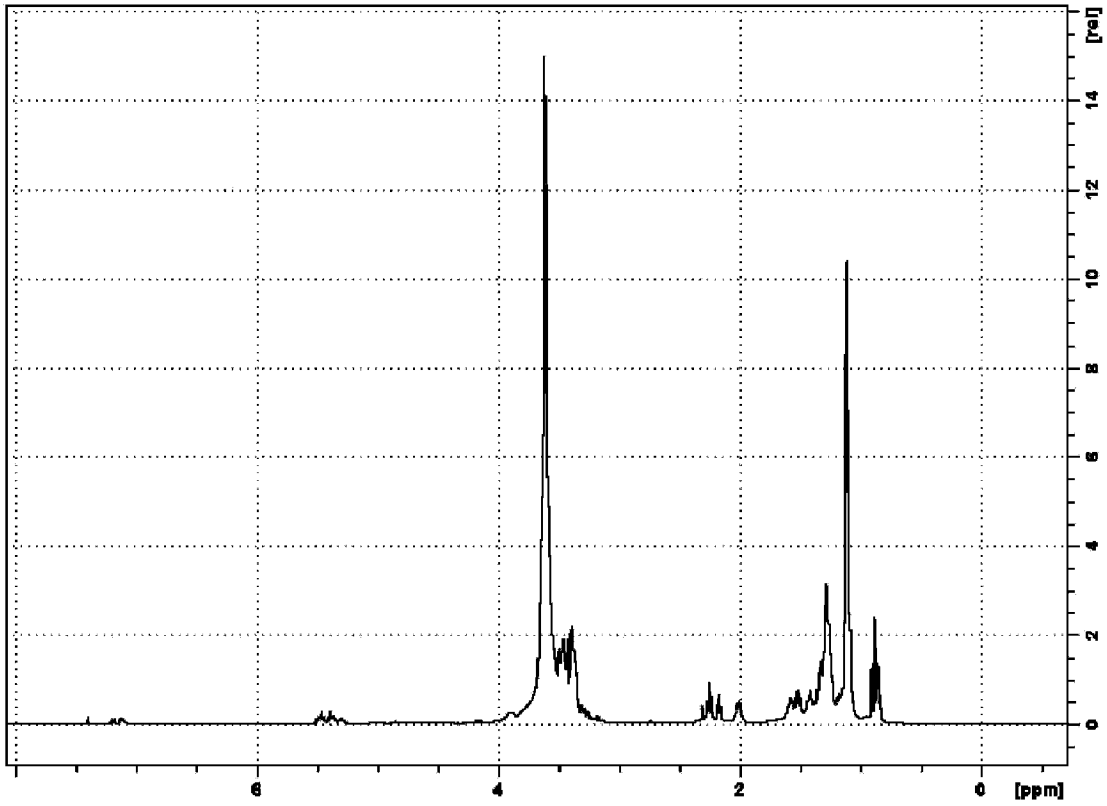
[図3]



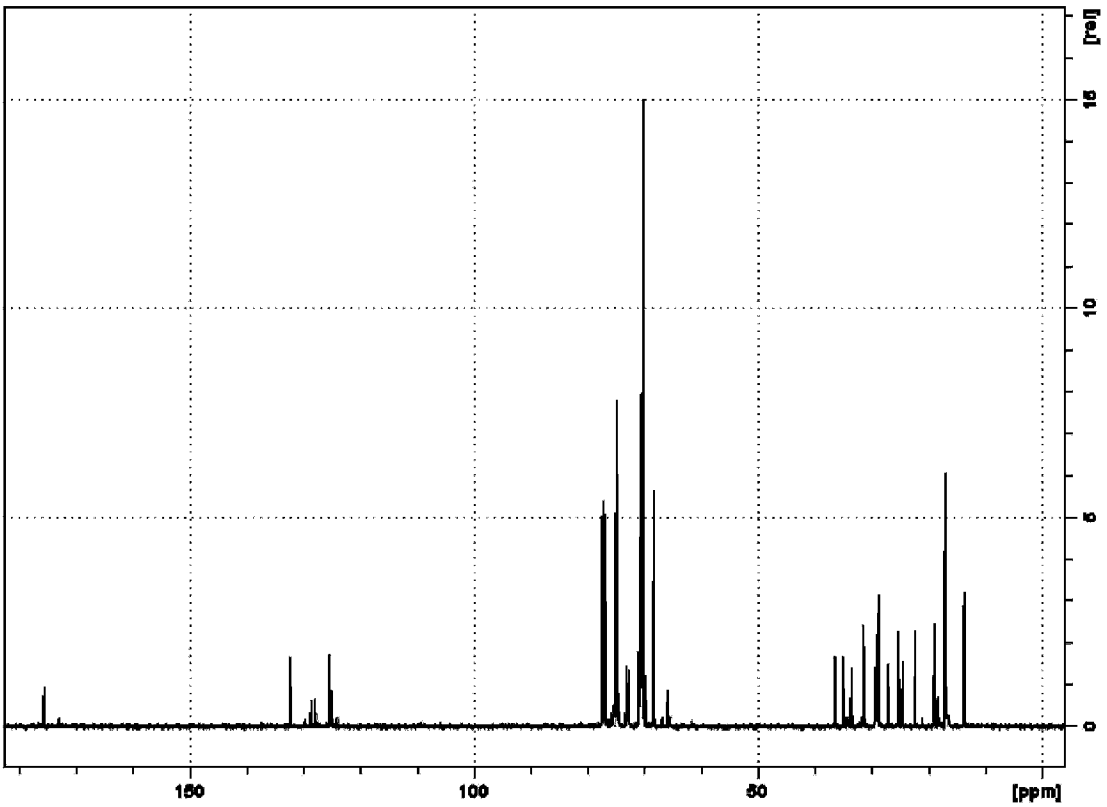
[図4]



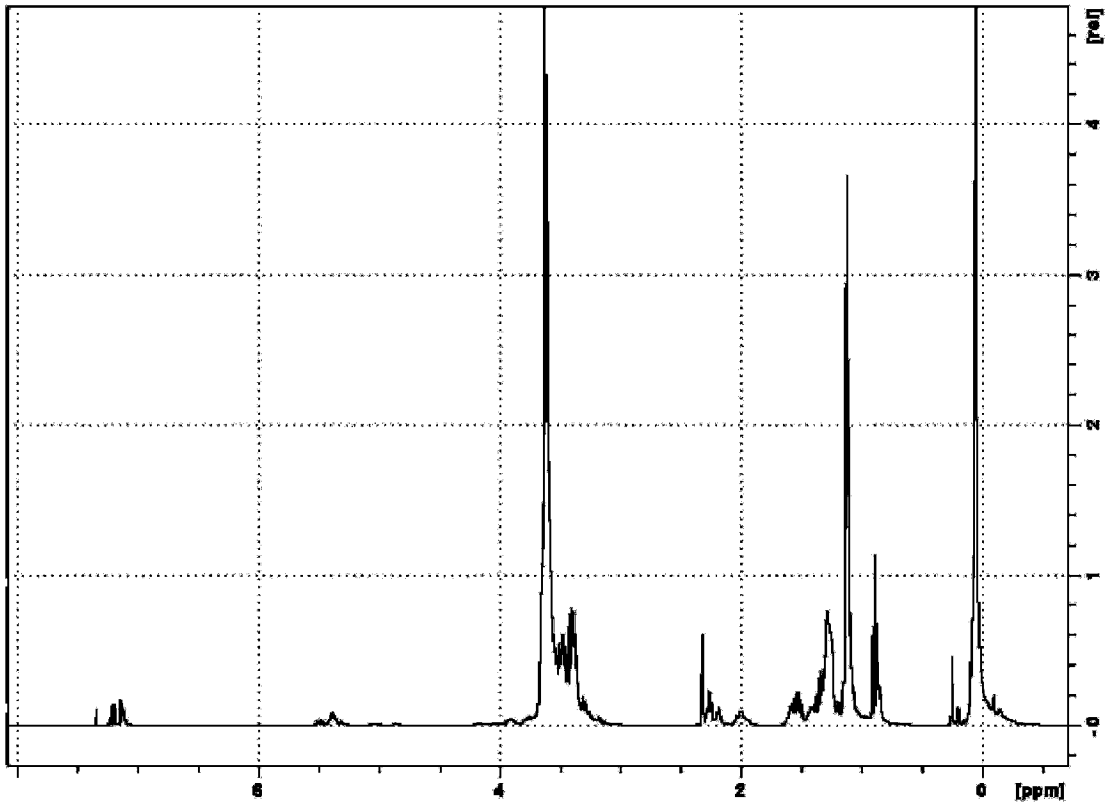
[図5]



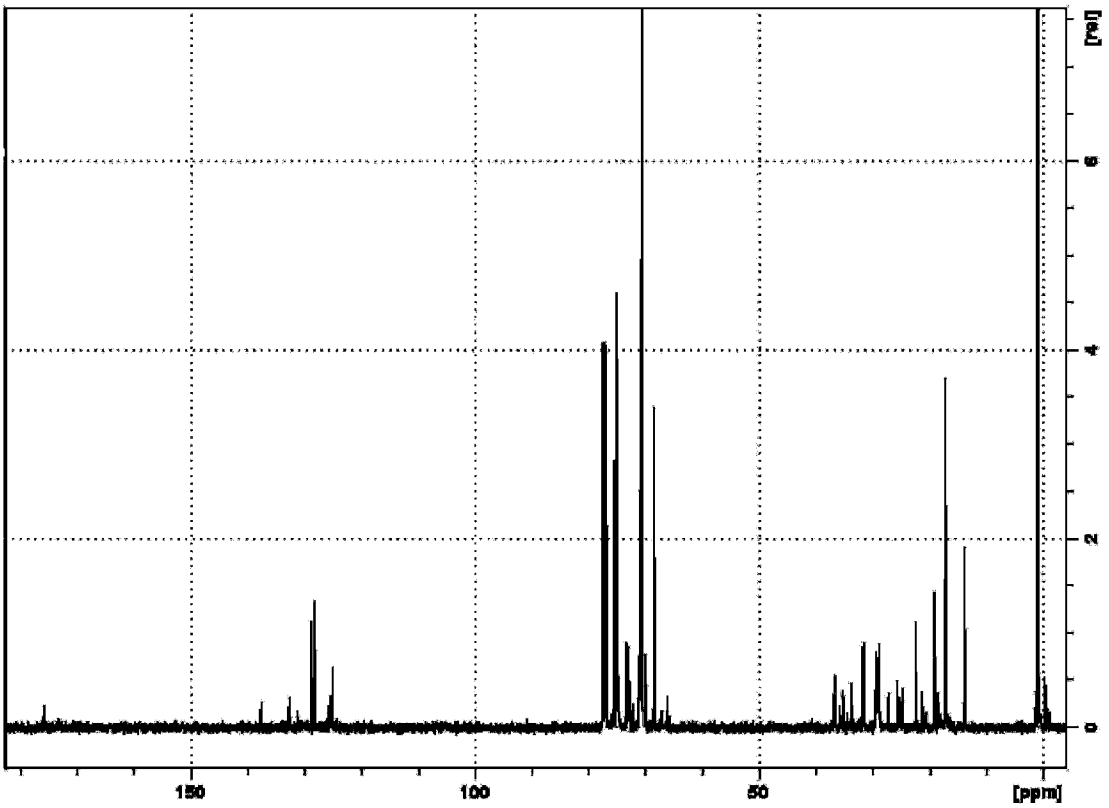
[図6]



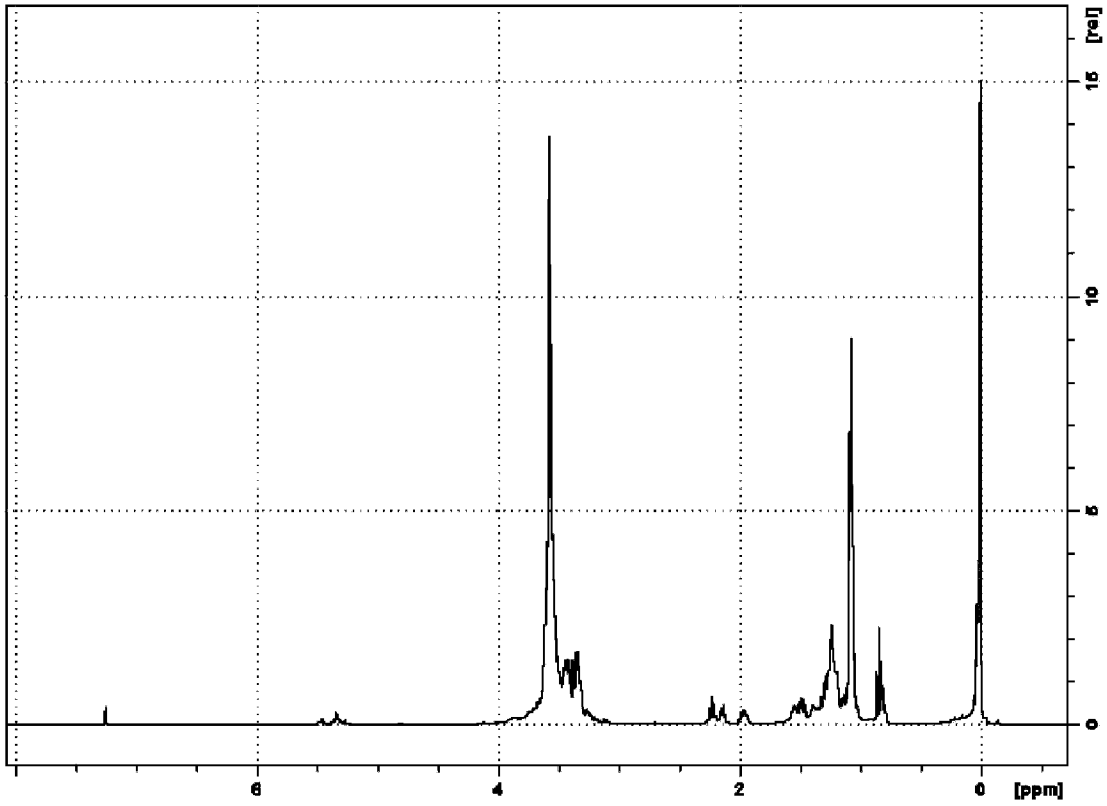
[図7]



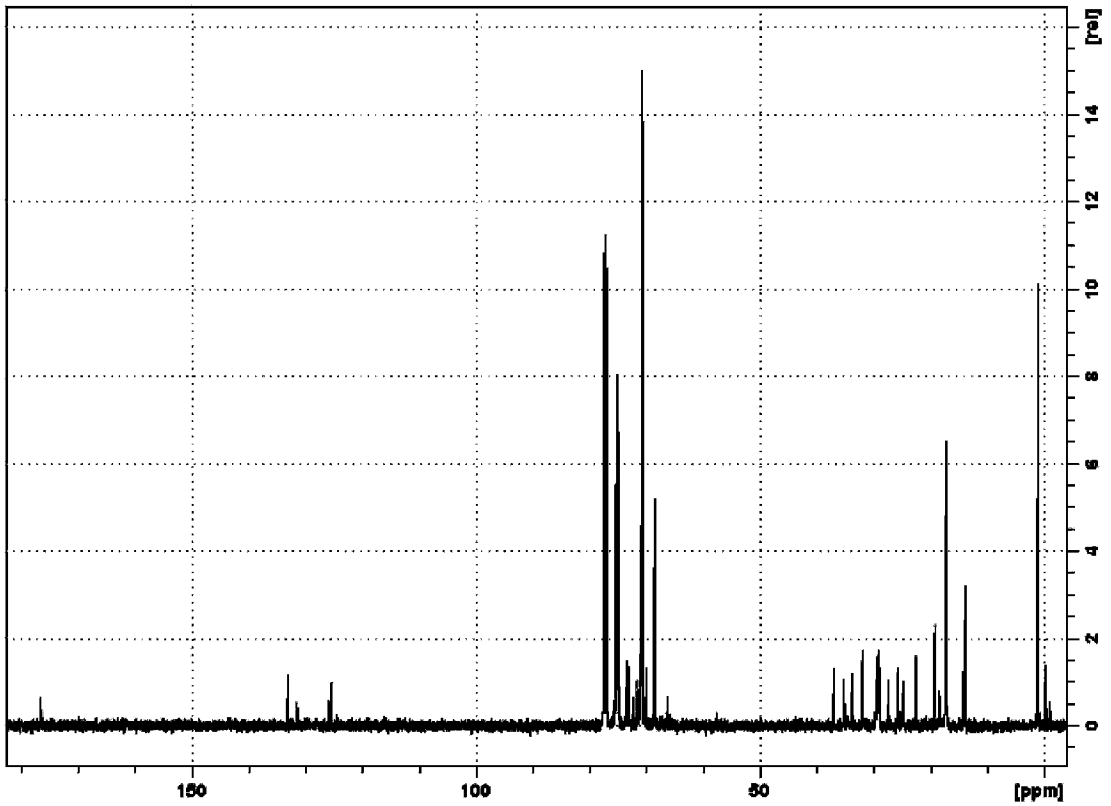
[図8]



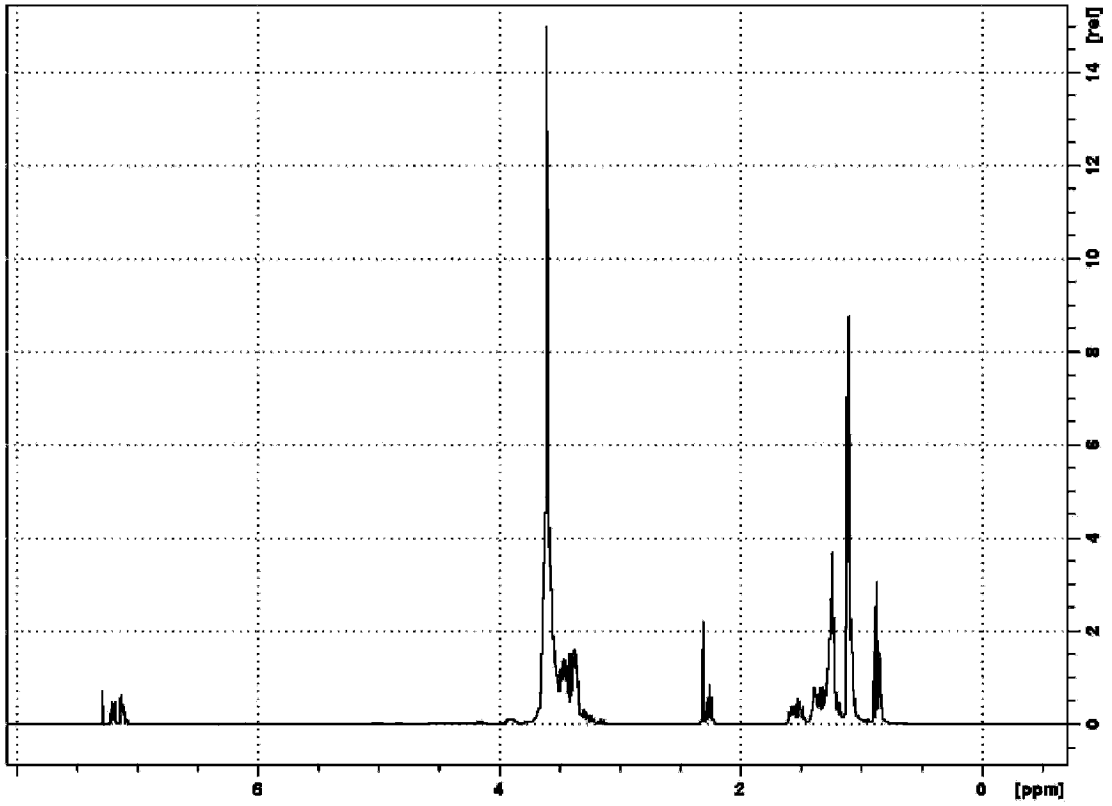
[図9]



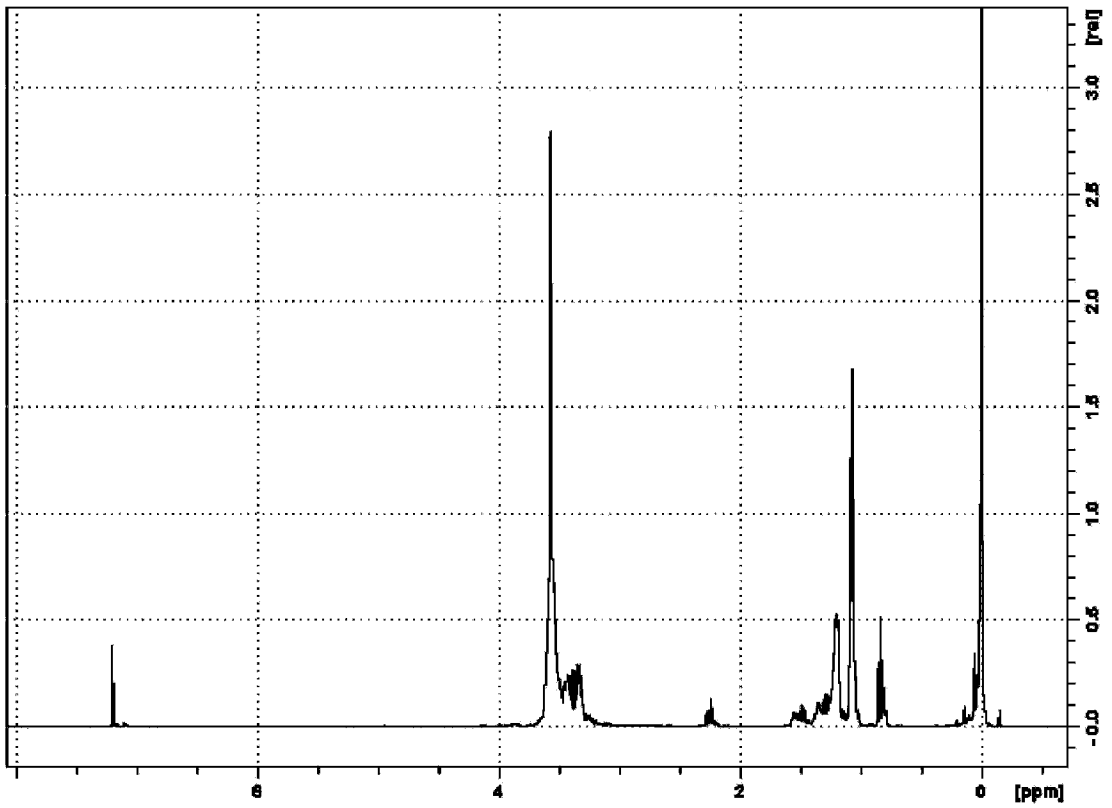
[図10]



[図11]



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/078225

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G77/46(2006.01)i, *B01D19/04*(2006.01)i, *C07F7/18*(2006.01)i, *C08G81/00*(2006.01)i

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)
C08G77/46, B01D19/04, C07F7/18, C08G81/00

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
X	JP 9-278891 A (Kao Corp.), 28 October 1997 (28.10.1997), claims; examples (Family: none)	1,3,5
X	JP 7-126392 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 16 May 1995 (16.05.1995), claims; examples (Family: none)	1
A	JP 49-024889 A (Dow Corning Corp.), 05 March 1974 (05.03.1974), & US 3784479 A & US 3865544 A	1-7
A	JP 49-089690 A (Dow Corning Corp.), 27 August 1974 (27.08.1974), & US 3879696 A & US 3984200 A	1-7

☒ 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	Date of mailing of the international search report
17 November 2014 (17.11.14)	13 January 2015 (13.01.15)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/078225

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 51-071886 A (Dow Corning Corp.), 22 June 1976 (22.06.1976), & US 3984347 A	1-7
A	JP 53-034854 A (Toray Silicone Co., Ltd.), 31 March 1978 (31.03.1978), (Family: none)	1-7
A	JP 2004-532720 A (Dow Corning Asia, Ltd.), 28 October 2004 (28.10.2004), & US 2004/0122113 A1 & EP 1387721 A2 & WO 2002/074407 A2	1-7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０７８２２５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G77/46(2006.01)i, B01D19/04(2006.01)i, C07F7/18(2006.01)i, C08G81/00(2006.01)i

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.　C08G77/46, B01D19/04, C07F7/18, C08G81/00

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	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４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
X	JP 9-278891 A（花王株式会社）1997.10.28, 特許請求の範囲、実施例 （ファミリーなし）	１，３，５
X	JP 7-126392 A（信越化学工業株式会社）1995.05.16, 特許請求の範囲、実施例 （ファミリーなし）	１

☑　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	国際調査報告の発送日
１７．１１．２０１４	１３．０１．２０１５

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｊ　３４４５
安田　周史
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 49-024889 A (ダウ、コーニング、コーポレーション) 1974.03.05, & US 3784479 A & US 3865544 A	１－７
A	JP 49-089690 A (ダウ、コーニング、コーポレーション) 1974.08.27, & US 3879696 A & US 3984200 A	１－７
A	JP 51-071886 A (ダウ、コーニング、コーポレーション) 1976.06.22, & US 3984347 A	１－７
A	JP 53-034854 A (トーレ・シリコーン株式会社) 1978.03.31, (ファミリーなし)	１－７
A	JP 2004-532720 A (ダウ コーニング アジア株式会社) 2004.10.28, & US 2004/0122113 A1 & EP 1387721 A2 & WO 2002/074407 A2	１－７