

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B1)

(11)特許番号
特許第7697608号
(P7697608)

(45)発行日 令和7年6月24日(2025.6.24)

(24)登録日 令和7年6月16日(2025.6.16)

(51)国際特許分類

F I

<i>B 0 1 D</i> 19/04 (2006.01)	<i>B 0 1 D</i> 19/04	A
<i>C 1 0 M</i> 155/02 (2006.01)	<i>C 1 0 M</i> 155/02	Z H V
<i>C 1 0 N</i> 40/25 (2006.01)	<i>C 1 0 N</i> 40:25	
<i>C 1 0 N</i> 30/18 (2006.01)	<i>C 1 0 N</i> 30:18	
<i>C 1 0 N</i> 40/04 (2006.01)	<i>C 1 0 N</i> 40:04	

請求項の数 20 (全52頁)

(21)出願番号 特願2025-507113(P2025-507113)	(73)特許権者 000002886 D I C 株式会社 東京都板橋区坂下3丁目3番58号
(86)(22)出願日 令和6年10月31日(2024.10.31)	
(86)国際出願番号 PCT/JP2024/038817	
審査請求日 令和7年2月6日(2025.2.6)	(74)代理人 100149445 弁理士 大野 孝幸
(31)優先権主張番号 特願2023-193557(P2023-193557)	(74)代理人 100163290 弁理士 岩本 明洋
(32)優先日 令和5年11月14日(2023.11.14)	(74)代理人 100186646 弁理士 丹羽 雅裕
(33)優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	(74)代理人 100146570 弁理士 佐武 紀子
早期審査対象出願	(74)代理人 100214673 弁理士 菅谷 英史
	(72)発明者 藤原 龍太 千葉県市原市八幡海岸通12番地 D I 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 消泡剤、消泡剤を含む潤滑油組成物及び潤滑油組成物を用いた機械

(57)【特許請求の範囲】

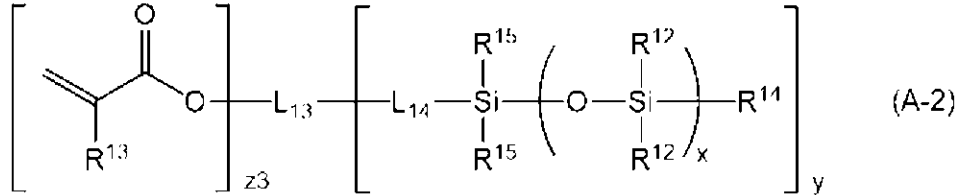
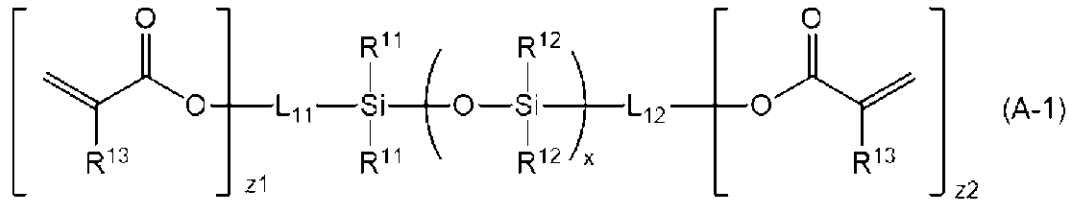
【請求項1】

- [O S i (R) ₂] _x - (R はそれぞれ独立に炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基である。 x は繰り返し数である。) で表されるポリシロキサン構造を有し、重合性不飽和基を 2 以上有する重合性単量体 (a 1) および / 又は - S i [O S i (R) ₃] _n [R '] _{B - n} (n は 1 ~ 3 の整数である。 R はそれぞれ独立に炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基である。 R ' はそれぞれ独立に炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基である) で表される官能基を有し、重合性不飽和基を 2 以上有する重合性単量体 (a 2) である重合性単量体 (A) を少なくとも重合成分とし、

前記重合性単量体 (A) が、下記一般式 (A - 1) で表される化合物および / 又は下記一般式 (A - 2) で表される化合物である重合体を含有する消泡剤。

10

【化 1】



(前記一般式(A-1)および前記一般式(A-2)において

R^{11} は、それぞれ独立に、炭素原子数1~6のアルキル基であり、

R^{12} は、それぞれ独立に、炭素原子数1~6のアルキル基であり、

R^{13} は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基であり、

R^{14} は、炭素原子数1~12のアルキル基であり、

R^{15} は、それぞれ独立に、炭素原子数1~6のアルキル基又は $-\text{OSi}(\text{R}^{16})_3$ で表される基(R^{16} はそれぞれ独立に炭素原子数1~6のアルキル基)であり、

x は繰り返し数を示し、

y は1以上の整数であり、

$z1$ および $z2$ は、それぞれ独立に、1以上の整数であり、

$z3$ は、2以上の整数であり、

L_{11} は $z1+1$ 価のエーテル結合を有していても良い有機基であり、

L_{12} は $z2+1$ 価のエーテル結合を有していても良い有機基であり、

L_{13} は $z3+y$ 価のエーテル結合を有していても良い有機基であり、

L_{14} はエーテル結合を有していても良い2価の有機基である。)

【請求項 2】

$-\text{[OSi}(\text{R})_2\text{]}_x-$ (R はそれぞれ独立に炭素原子数1~6のアルキル基である。

x は繰り返し数である。)で表されるポリシロキサン構造を有し、重合性不飽和基を2以上有する重合性単量体(a1)および/又は

$-\text{Si}[\text{OSi}(\text{R})_3]_n[\text{R}']_b-$ (n は1~3の整数である。 R はそれぞれ独立に炭素原子数1~6のアルキル基である。 R'

はそれぞれ独立に炭素原子数1~6のアルキル基である)で表される官能基を有し、重合性不飽和基を2以上有する重合性単量体(a2)である重合性単量体(A')

を少なくとも重合成分とし、

前記重合性単量体(A')が、下記一般式(A-3)表される化合物である重合体を含有する消泡剤。

10

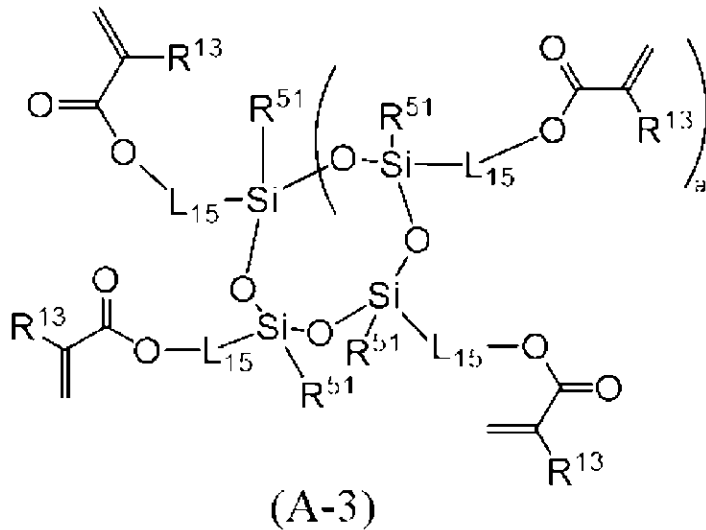
20

30

40

50

【化2】



10

(前記一般式(A-3)において、

R¹³は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基であり、R⁵¹は、それぞれ独立に、炭素原子数1~6のアルキル基であり、L₁₅は、それぞれ独立に、エーテル結合を有していても良い2価の有機基であり、

aは、繰り返し単位であり、0~3の整数である)

20

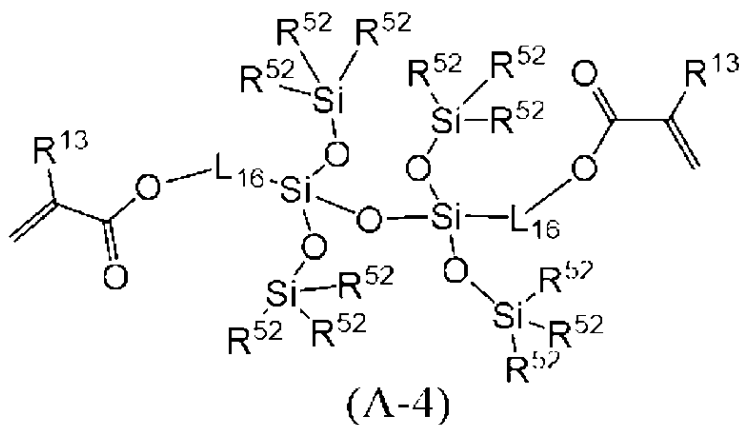
【請求項3】

- [OSi(R)₂]_x - (Rはそれぞれ独立に炭素原子数1~6のアルキル基である。xは繰り返し数である。)で表されるポリシロキサン構造を有し、重合性不飽和基を2以上有する重合性単量体(a1)および/又は - Si[OSi(R)₃]_n[R']_{B-n} (nは1~3の整数である。Rはそれぞれ独立に炭素原子数1~6のアルキル基である。R'はそれぞれ独立に炭素原子数1~6のアルキル基である)で表される官能基を有し、重合性不飽和基を2以上有する重合性単量体(a2)である重合性単量体(A'')を少なくとも重合成分とし、

前記重合性単量体(A'')が下記一般式(A-4)表される化合物である重合体を含む消泡剤。

30

【化3】



40

(前記一般式(A-4)において、

R¹³は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基であり、R⁵²は、それぞれ独立に、炭素原子数1~6のアルキル基であり、L₁₆は、それぞれ独立に、エーテル結合を有していても良い2価の有機基である)

【請求項4】

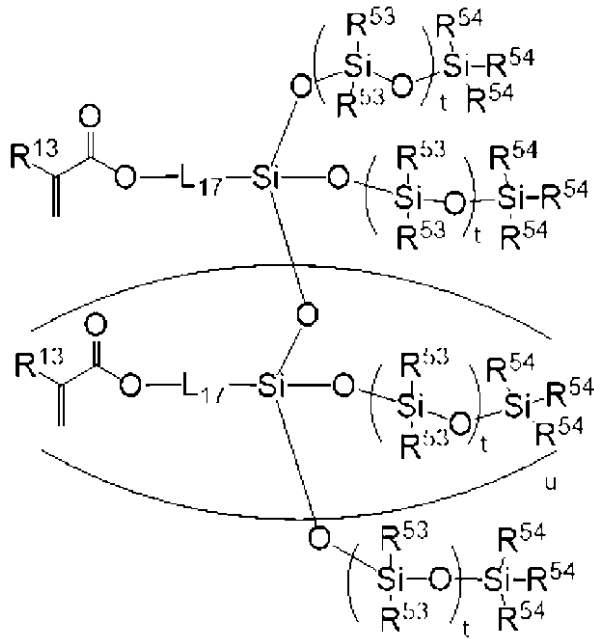
- [OSi(R)₂]_x - (Rはそれぞれ独立に炭素原子数1~6のアルキル基である。)

50

xは繰り返し数である。)で表されるポリシロキサン構造を有し、重合性不飽和基を2以上有する重合性単量体(a1)および/又は-Si[OSi(R)₃]_n[R']_{3-n}(nは1~3の整数である。Rはそれぞれ独立に炭素原子数1~6のアルキル基である。R'はそれぞれ独立に炭素原子数1~6のアルキル基である)で表される官能基を有し、重合性不飽和基を2以上有する重合性単量体(a2)である重合性単量体(A''')を少なくとも重合成分とし、

前記重合性単量体(A''')が記一般式(A-5)表される化合物である重合体を含有する消泡剤。

【化4】



(A-5)

(前記一般式(A-5)において、

- R¹³は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基であり、
- R⁵³は、それぞれ独立に、炭素原子数1~6のアルキル基であり、
- R⁵⁴は、それぞれ独立に、炭素原子数1~6のアルキル基であり、
- L₁₇は、それぞれ独立に、エーテル結合を有していても良い2価の有機基であり、
- tは、繰り返し単位であり、それぞれ独立に、1~100の整数であり、
- uは、繰り返し単位であり、1~10の整数である)

【請求項5】

-[OSi(R)₂]_x- (Rはそれぞれ独立に炭素原子数1~6のアルキル基である。xは繰り返し数である。)で表されるポリシロキサン構造を有し、重合性不飽和基を2以上有する重合性単量体(a1)および/又は-Si[OSi(R)₃]_n[R']_{3-n}(nは1~3の整数である。Rはそれぞれ独立に炭素原子数1~6のアルキル基である。R'はそれぞれ独立に炭素原子数1~6のアルキル基である)で表される官能基を有し、重合性不飽和基を2以上有する重合性単量体(a2)である重合性単量体(A''')を少なくとも重合成分とし、

前記重合性単量体(A''')下記一般式(A-6)で表される化合物である重合体を含有する消泡剤。

10

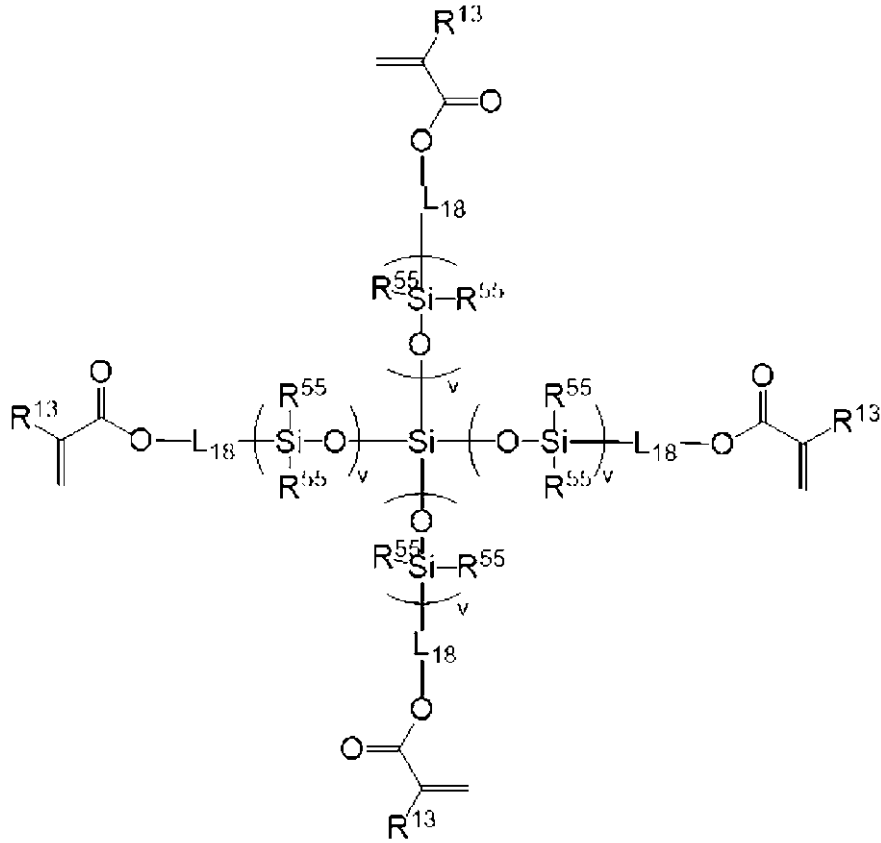
20

30

40

50

【化5】



10

20

(A-6)

(前記一般式(A-6)において、

R^{13} は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基であり、

R^{55} は、それぞれ独立に、炭素原子数1～6のアルキル基であり、

L_{18} は、それぞれ独立に、エーテル結合を有していても良い2価の有機基であり、

v は、繰り返し単位であり、それぞれ独立に、1～100の整数である)

30

【請求項6】

前記重合成分における前記重合性単量体(A)が5～75質量%の範囲である請求項1に記載の消泡剤。

【請求項7】

前記重合成分が、炭素原子数1～18のアルキル基、炭素原子数6～18の芳香族基、ポリオキシアルキレン鎖を含む基およびポリエステル鎖を含む基から選択される1以上を有し、重合性不飽和基を1つ有する重合性単量体(B)をさらに含む請求項1～5のいずれか1項に記載の消泡剤。

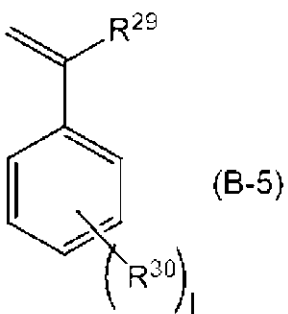
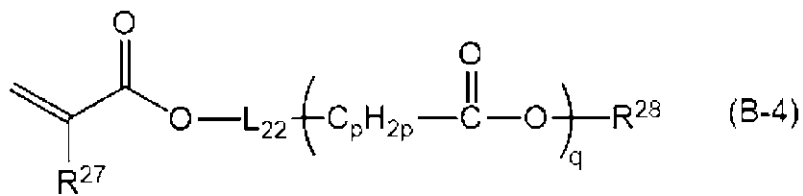
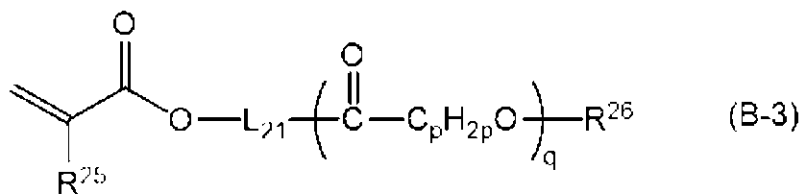
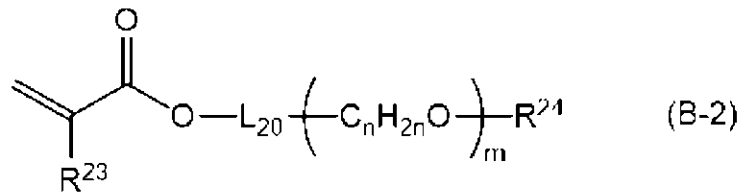
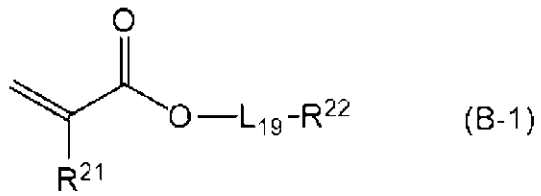
40

【請求項8】

前記重合性単量体(B)が、下記一般式(B-1)～(B-10)で表される化合物からなる群から選択される1以上である請求項7に記載の消泡剤。

50

【化 6】



10

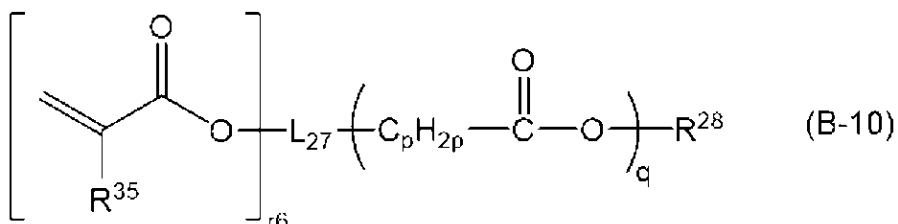
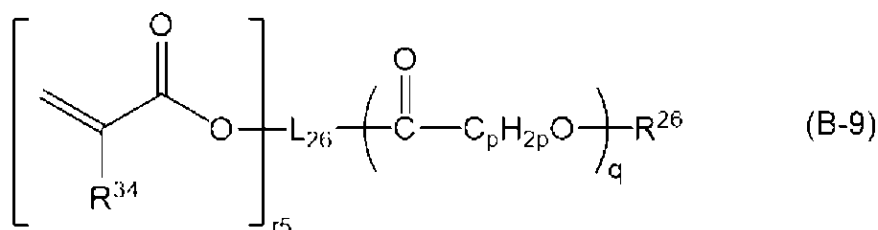
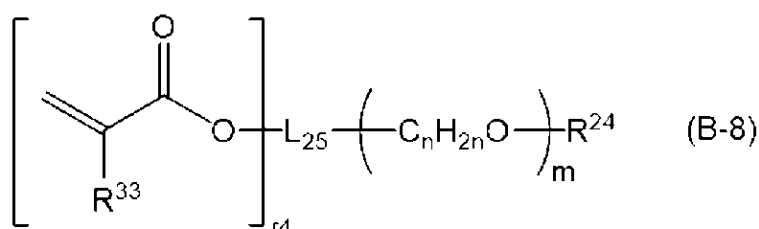
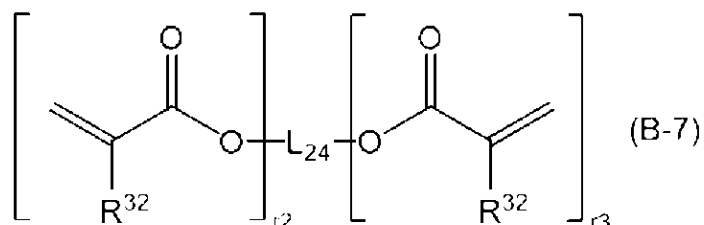
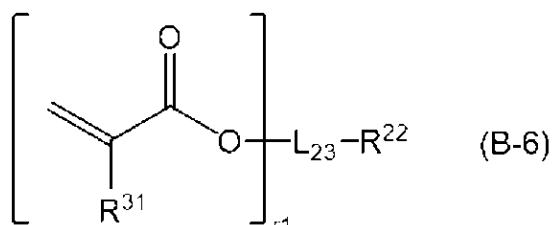
20

30

40

50

【化 7】



(前記一般式 (B-1)、(B-2)、(B-3)、(B-4)、(B-5)、(B-6)、(B-7)、(B-8)、(B-9) および (B-10) 中、

R²¹ は水素原子又はメチル基であり、

R²² は炭素原子数 1 ~ 18 のアルキル基であり、

R²³ は水素原子又はメチル基であり、

R²⁴ は水素原子又は炭素原子数 1 ~ 18 のアルキル基であり、

R²⁵ は水素原子又はメチル基であり、

R²⁶ は水素原子、炭素原子数 1 ~ 18 のアルキル基、又は炭素原子数 1 ~ 18 のエーテル結合を有するアルキル基であり、

R²⁷ は水素原子又はメチル基であり、

R²⁸ は水素原子、炭素原子数 1 ~ 18 のアルキル基、又は炭素原子数 1 ~ 18 のエーテル結合を有するアルキル基であり、

R²⁹ は水素原子又はメチル基であり、

R³⁰ はそれぞれ独立に炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基又は炭素原子数 1 ~ 6 のアルコキシ基であり、

10

20

30

40

50

$R^{31} \sim R^{35}$ は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基であり、

L_{19} および L_{20} は、それぞれ独立に、エーテル結合を有していても良い 2 価の有機基又は単結合であり、

L_{21} および L_{22} は、それぞれ独立に、エーテル結合を有していても良い 2 価の有機基又は単結合であり、

L_{23} は $r_1 + 1$ 価のエーテル結合を有していても良い有機基又は単結合であり、

L_{24} は $r_2 + r_3$ 価のエーテル結合および / 又はエステル結合を有していても良い有機基であり、

L_{25} は $r_4 + 1$ 価のエーテル結合を有していても良い有機基であり、

L_{26} は $r_5 + 1$ 価のエーテル結合を有していても良い有機基又は単結合であり、

L_{27} は $r_6 + 1$ 価のエーテル結合を有していても良い有機基又は単結合であり、

m は繰り返し数を示し、 m の数平均値は 1 ~ 200 の範囲であり、 p は 1 ~ 10 の範囲の整数であり、 q は繰り返し数を示し、 q の数平均値は 1 ~ 100 の範囲であり、 l は 0 ~ 5 の範囲の整数であり、 r_2 および r_3 は繰り返し数を示し、1 ~ 3 の範囲の整数であり、 r_1 、 r_4 、 r_5 、および r_6 は繰り返し数を示し、2 又は 3 である。) 10

【請求項 9】

前記重合性単量体 (B) が、前記一般式 (B - 2)、(B - 7) および (B - 8) で表される化合物の少なくとも 1 つを含む請求項 8 に記載の消泡剤。

【請求項 10】

前記重合成分における前記重合性単量体 (B) の含有量が 5 ~ 75 質量% の範囲である請求項 7 に記載の消泡剤。 20

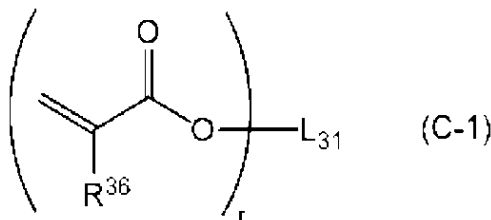
【請求項 11】

前記重合成分が、前記重合性単量体 (A) 以外の重合性不飽和基を 2 以上有する重合性単量体 (C) をさらに含む請求項 1 に記載の消泡剤。

【請求項 12】

重合性単量体 (C) が、下記一般式 (C - 1) で表される化合物である請求項 11 に記載の消泡剤。

【化 8】



30

(前記一般式 (C - 1) 中、

R^{36} は水素原子又はメチル基である。

r は 2 以上の整数であり、

L_{31} は r 価のエーテル結合を有していても良い有機基である。) 40

【請求項 13】

前記重合成分における前記重合性単量体 (C) の含有量が 5 ~ 70 質量% の範囲である請求項 11 に記載の消泡剤。

【請求項 14】

前記重合体の重量平均分子量が 2,000 ~ 200,000 の範囲にある請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の消泡剤。

【請求項 15】

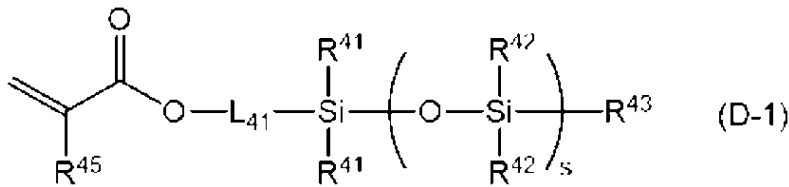
前記重合性単量体 (A) の重合性不飽和基の数を 1 つにした重合性単量体 (D) を含む請求項 1 に記載の消泡剤。

【請求項 16】

前記重合性単量体 (D) が、下記一般式 (D - 1) で表される化合物である請求項 15 50

に記載の消泡剤。

【化 9】



(前記一般式(D-1)中、

R⁴¹は、それぞれ独立に、炭素原子数1~6のアルキル基又は-O Si(R⁴⁴)₃で表される基(R⁴⁴はそれぞれ独立に炭素原子数1~3のアルキル基)であり、

R⁴²は、それぞれ独立に、炭素原子数1~6のアルキル基であり、

R⁴³は、炭素原子数1~12のアルキル基であり、

R⁴⁵は水素原子又はメチル基であり、

L₄₁はエーテル結合を有していても良い2価の有機基であり、

sは繰り返し数を示す。)

【請求項17】

潤滑油基油と請求項1~5のいずれか1項に記載の消泡剤とを含有する潤滑油組成物。

【請求項18】

内燃機関又は電動モーターを備える機械において、前記機械の駆動部の潤滑に用いられる請求項17に記載の潤滑油組成物。

【請求項19】

内燃機関又は電動モーターを備える自動車において、前記自動車の駆動部の潤滑に用いられる請求項17に記載の潤滑油組成物。

【請求項20】

請求項17に記載の潤滑油組成物を駆動部に用いた機械。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、消泡剤、消泡剤を含む潤滑油組成物及び潤滑油組成物を用いた機械に関する。

【背景技術】

【0002】

近年は二酸化炭素の排出量削減が産業界における重要なテーマとなっている。なかでも自動車を含む輸送機器の二酸化炭素の排出量は全体の2割近くを占めており、これを削減するための対応策の1つとして、ガソリン自動車から電気自動車(EV)へ切り替えが各国の方針として打ち出されている。

【0003】

EVにおける最重要課題は燃費(電費)向上であり、そのために車体の小型化、駆動系の高効率化などの検討が急ピッチで進められている。駆動系の高効率化の課題の1つが潤滑油の泡立ちである。摩擦抵抗低減のために潤滑油は低粘度化が進んでいるが、この低粘度化によって泡立ちやすくなっている。

【0004】

高負荷運転や高速走行が連続して行われると、低粘度化した潤滑油中では発泡が増大し、発泡により潤滑性能や冷却効率が低下する；摩擦箇所における油膜の破断により、摩擦および焼付きが発生する；油温の上昇により潤滑油の劣化が促進される、等の問題が発生する場合があった。

【0005】

このため運転初期から長期にわたって発泡を抑制できるよう、高い消泡性を有する潤滑油が求められており、潤滑油には泡立ちを防止するための消泡剤が含まれる。当該消泡剤としては、ポリシロキサン系消泡剤が知られており、種々のポリシロキサン系消泡剤が提

案されている（例えば特許文献1）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【文献】特開2017-039924号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

従来のポリシロキサン系消泡剤は、温度上昇に伴ってその消泡性が大きく低下する問題があり、例えば高温下での消泡性が必要となる自動車用途では十分な消泡性が得られない問題があった。

10

【0008】

本発明が解決しようとする課題は、高温環境下であっても優れた消泡性を示す消泡剤を提供することである。

本発明が解決しようとする他の課題は、高温環境下であっても優れた潤滑性能を示すことができる潤滑油組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を行った結果、特定のシリコン官能基を有し重合性不飽和基を2以上有する重合性単量体を少なくとも重合成分とする重合体は、高温環境下であっても優れた消泡性を示す消泡剤であることを見出し、本発明を完成させた。

20

【0010】

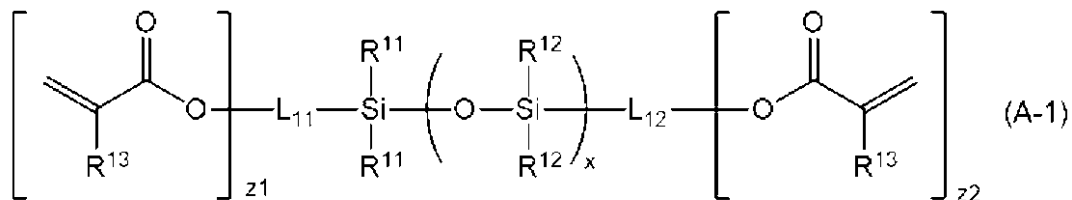
すなわち、本発明は、下記消泡剤等に関するものである。

[1] - [OSi(R)₂]_x - (Rはそれぞれ独立に炭素原子数1~6のアルキル基である。xは繰り返し数である。)で表されるポリシロキサン構造を有し、重合性不飽和基を2以上有する重合性単量体(a1)および/又は - Si[OSi(R)₃]_n[R']_{3-n} (nは1~3の整数である。Rはそれぞれ独立に炭素原子数1~6のアルキル基である。R'はそれぞれ独立に炭素原子数1~6のアルキル基である)で表される官能基を有し、重合性不飽和基を2以上有する重合性単量体(a2)である重合性単量体(A)を少なくとも重合成分とする重合体を含む消泡剤。

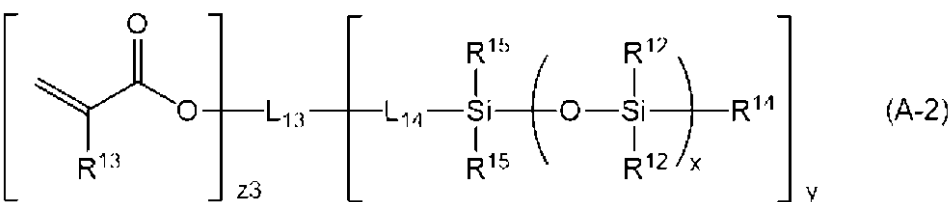
30

[2] 前記重合性単量体(A)が、下記一般式(A-1)で表される化合物および/又は下記一般式(A-2)で表される化合物である[1]に記載の消泡剤。

【化1】



40



(前記一般式(A-1)および前記一般式(A-2)において

R¹¹は、それぞれ独立に、炭素原子数1~6のアルキル基であり、

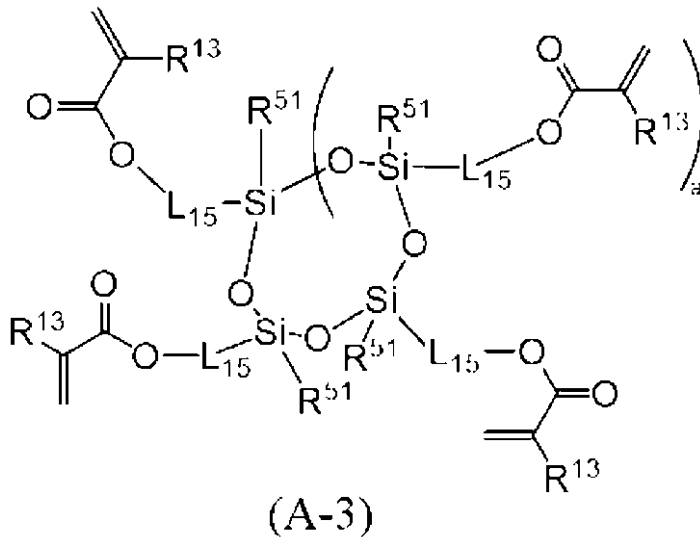
50

R^{12} は、それぞれ独立に、炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基であり、
 R^{13} は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基であり、
 R^{14} は、炭素原子数 1 ~ 12 のアルキル基であり、
 R^{15} は、それぞれ独立に、炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基又は $-OSi(R^{16})_3$ で表される基 (R^{16} はそれぞれ独立に炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基) であり、
 x は繰り返し数を示し、
 y は 1 以上の整数であり、
 z_1 および z_2 は、それぞれ独立に、1 以上の整数であり、
 z_3 は、2 以上の整数であり、
 L_{11} は $z_1 + 1$ 価のエーテル結合を有していても良い有機基であり、
 L_{12} は $z_2 + 1$ 価のエーテル結合を有していても良い有機基であり、
 L_{13} は $z_3 + y$ 価のエーテル結合を有していても良い有機基であり、
 L_{14} はエーテル結合を有していても良い 2 価の有機基又は単結合である。)

10

[3] 下記一般式 (A - 3) で表される化合物である重合性単量体 (A') を少なくとも重合成分とする重合体を含有する消泡剤。

【化 2】



20

30

(前記一般式 (A - 3) において、

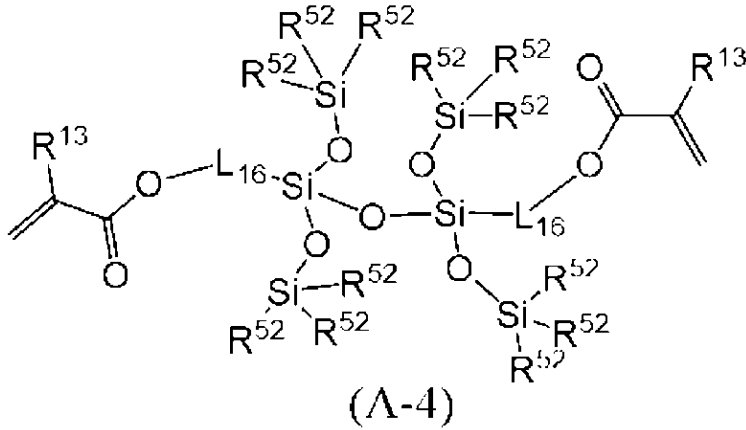
R^{13} は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基であり、
 R^{51} は、それぞれ独立に、炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基であり、
 L_{15} は、エーテル結合を有していても良い 2 価の有機基であり、
 a は、繰り返し単位であり、0 ~ 3 の整数である)

[4] 下記一般式 (A - 4) で表される化合物である重合性単量体 (A') を少なくとも重合成分とする重合体を含有する消泡剤。

40

50

【化 3】



10

(前記一般式 (A - 4) において、

R^{13} は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基であり、

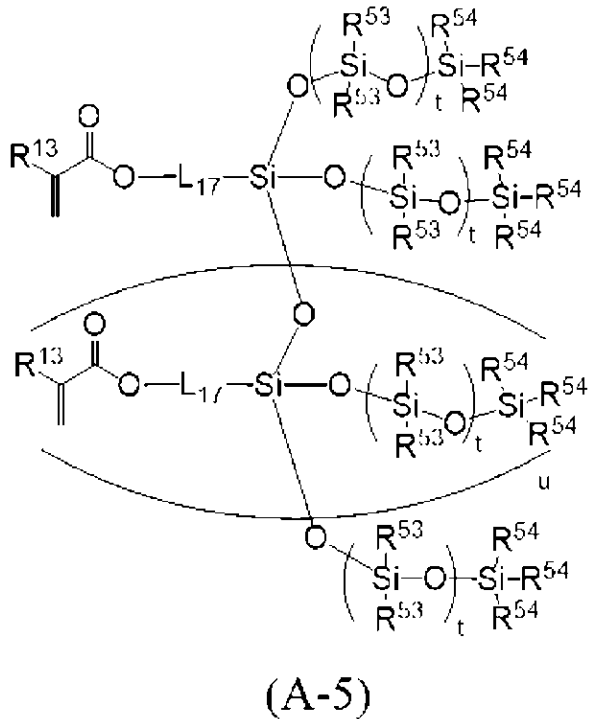
R^{52} は、それぞれ独立に、炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基であり、

L_{16} は、それぞれ独立に、エーテル結合を有していても良い 2 価の有機基である)

[5] 下記一般式 (A - 5) で表される化合物である重合性単量体 (A'') を少なくとも重合成分とする重合体を含有する消泡剤。

20

【化 4】



30

(前記一般式 (A - 5) において、

R^{13} は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基であり、

R^{53} は、それぞれ独立に、炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基であり、

R^{54} は、それぞれ独立に、炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基であり、

L_{17} は、それぞれ独立に、エーテル結合を有していても良い 2 価の有機基であり、

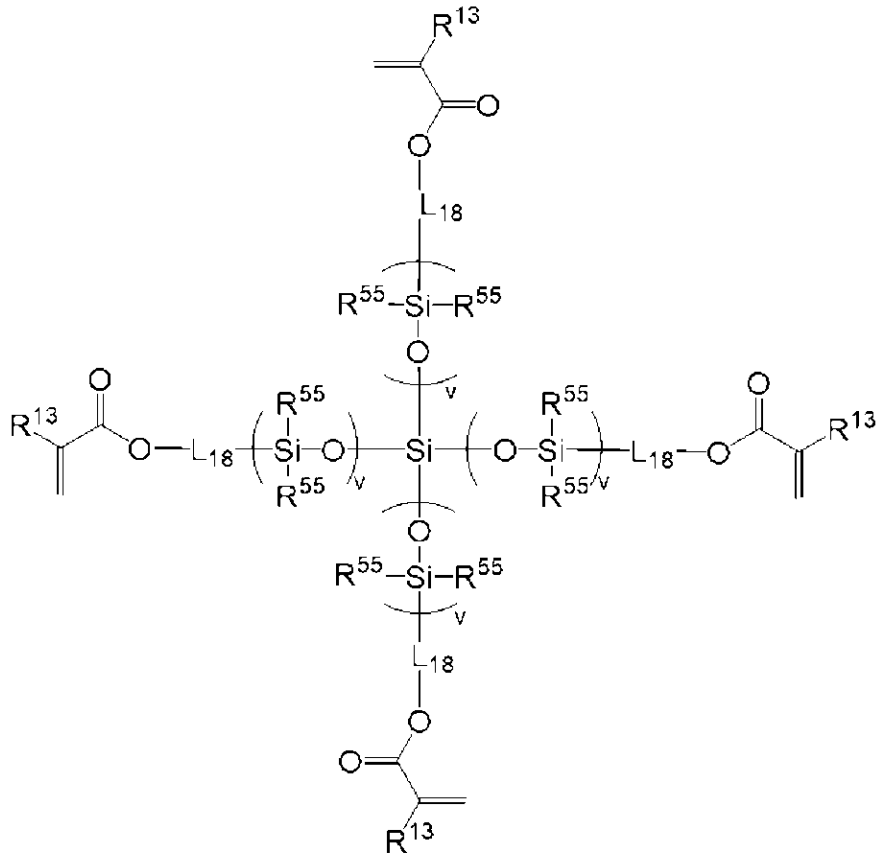
t は、繰り返し単位であり、それぞれ独立に、1 ~ 100 の整数であり、

u は、繰り返し単位であり、1 ~ 10 の整数である)

[6] 下記一般式 (A - 6) で表される化合物である重合性単量体 (A''') を少なくとも重合成分とする重合体を含有する消泡剤。

40

【化5】



10

20

(A-6)

(前記一般式(A-6)において、

R^{13} は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基であり、

R^{55} は、それぞれ独立に、炭素原子数1~6のアルキル基であり、

30

L_{18} は、それぞれ独立に、エーテル結合を有していても良い2価の有機基であり、

v は、繰り返し単位であり、それぞれ独立に、1~100の整数である)

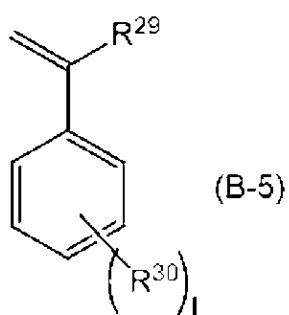
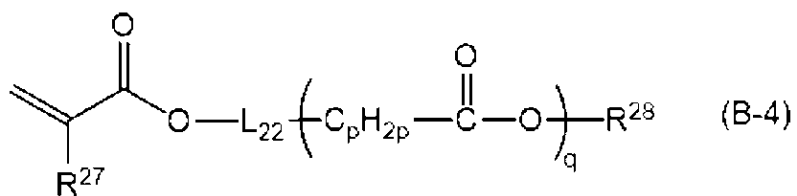
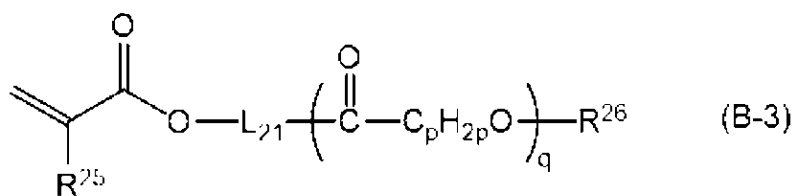
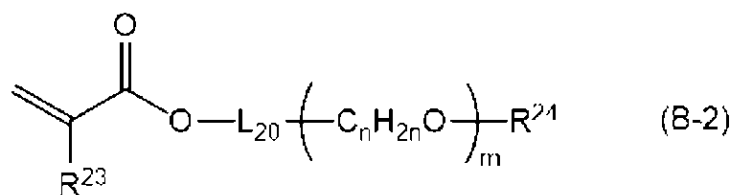
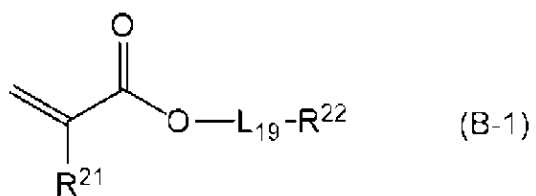
[7] 前記重合成分における前記重合性単量体(A)、重合性単量体(A')、重合性単量体(A'')、重合性単量体(A''')、及び重合性単量体(A''''')の含有量が5~75質量%の範囲である[1]~[6]のいずれか1つに記載の消泡剤。

[8] 前記重合成分が、炭素原子数1~18のアルキル基、炭素原子数6~18の芳香族基、ポリオキシアルキレン鎖を含む基およびポリエステル鎖を含む基から選択される1以上を有し、重合性不飽和基を1つ有する重合性単量体(B)をさらに含む[1]~[7]のいずれか1つに記載の消泡剤。

[9] 前記重合性単量体(B)が、下記(B-1)~(B-10)で表される化合物からなる群から選択される1以上である[8]に記載の消泡剤。

40

【化 6】



10

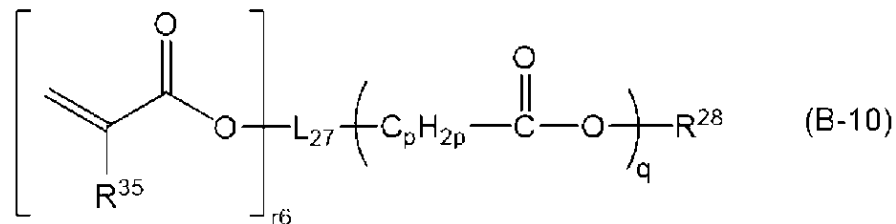
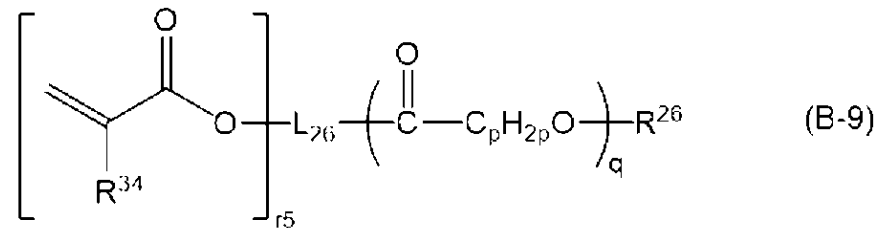
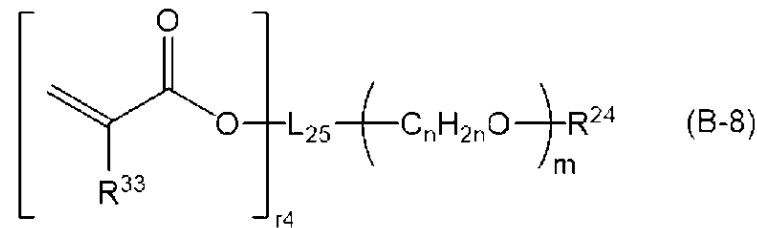
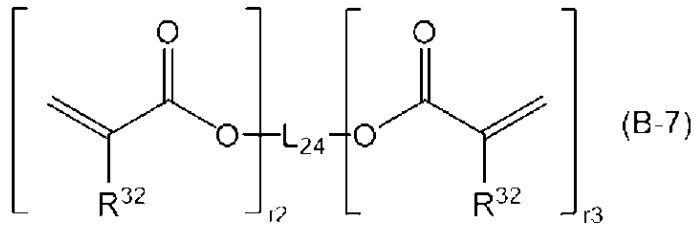
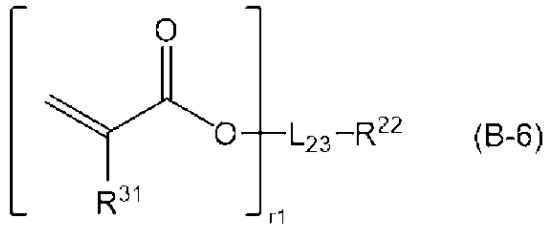
20

30

40

50

【化 7】



(前記一般式 (B-1)、(B-2)、(B-3)、(B-4)、(B-5)、(B-6)、(B-7)、(B-8)、(B-9) および (B-10) 中、

R²¹ は水素原子又はメチル基であり、

R²² は炭素原子数 1 ~ 18 のアルキル基であり、

R²³ は水素原子又はメチル基であり、

R²⁴ は水素原子又は炭素原子数 1 ~ 18 のアルキル基であり、

R²⁵ は水素原子又はメチル基であり、

R²⁶ は水素原子、炭素原子数 1 ~ 18 のアルキル基、又は炭素原子数 1 ~ 18 のエーテル結合を有するアルキル基であり、

R²⁷ は水素原子又はメチル基であり、

R²⁸ は水素原子、炭素原子数 1 ~ 18 のアルキル基、又は炭素原子数 1 ~ 18 のエーテル結合を有するアルキル基であり、

R²⁹ は水素原子又はメチル基であり、

R³⁰ はそれぞれ独立に炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基又は炭素原子数 1 ~ 6 のアルコキシ基であり、

10

20

30

40

50

$R^{31} \sim R^{35}$ は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基であり、

L_{19} および L_{20} は、それぞれ独立に、エーテル結合を有していても良い 2 価の有機基又は単結合であり、

L_{21} および L_{22} は、それぞれ独立に、エーテル結合を有していても良い 2 価の有機基又は単結合であり、

L_{23} は $r_1 + 1$ 価のエーテル結合を有していても良い有機基又は単結合であり、

L_{24} は $r_2 + r_3$ 価のエーテル結合および / 又はエステル結合を有していても良い有機基であり、

L_{25} は $r_4 + 1$ 価のエーテル結合を有していても良い有機基であり、

L_{26} は $r_5 + 1$ 価のエーテル結合を有していても良い有機基又は単結合であり、

L_{27} は $r_6 + 1$ 価のエーテル結合を有していても良い有機基又は単結合であり、

m は繰り返し数を示し、 m の数平均値は 1 ~ 200 の範囲であり、 p は 1 ~ 10 の範囲の整数であり、 q は繰り返し数を示し、 q の数平均値は 1 ~ 100 の範囲であり、 l は 0 ~ 5 の範囲の整数であり、 r_2 および r_3 は繰り返し数を示し、1 ~ 3 の範囲の整数であり、 r_1 、 r_4 、 r_5 、および r_6 は繰り返し数を示し、2 又は 3 である。) 10

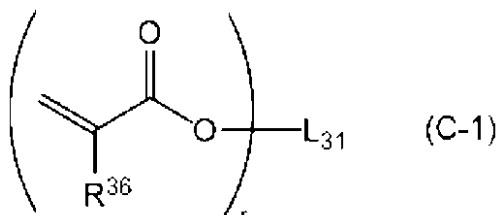
[10] 前記重合性単量体 (B) が、前記一般式 (B - 2)、(B - 7) および (B - 8) で表される化合物を含む [9] に記載の消泡剤。

[11] 前記重合成分における前記重合性単量体 (B) の含有量が 5 ~ 75 質量% の範囲である [8] ~ [10] のいずれか 1 つに記載の消泡剤。

[12] 前記重合成分が、前記重合性単量体 (A)、重合性単量体 (A')、重合性単量体 (A'')、重合性単量体 (A''')、及び重合性単量体 (A'''') 以外の重合性不飽和基を 2 以上有する重合性単量体 (C) をさらに含む [1] ~ [11] のいずれか 1 つに記載の消泡剤。 20

[13] 重合性単量体 (C) が、下記一般式 (C - 1) で表される化合物である [11] に記載の消泡剤。

【化 8】



30

(前記一般式 (C - 1) 中、

R^{36} は水素原子又はメチル基である。

r は 2 以上の整数であり、

L_{31} は r 価のエーテル結合を有していても良い有機基である。)

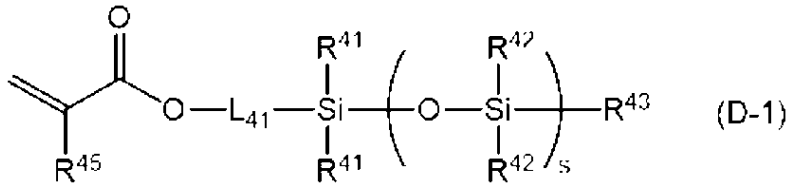
[14] 前記重合成分における前記重合性単量体 (C) の含有量が 5 ~ 70 質量% の範囲である [12] 又は [13] に記載の消泡剤。

[15] 前記重合体の重量平均分子量が 2,000 ~ 200,000 の範囲にある [1] ~ [14] のいずれか 1 つに記載の消泡剤。 40

[16] 前記重合性単量体 (A) の重合性不飽和基の数を 1 つにした重合性単量体 (D) を含む [1] に記載の消泡剤。

[17] 前記重合性単量体 (D) が、下記一般式 (D - 1) で表される化合物である [16] に記載の消泡剤。

【化 9】



(前記一般式(D-1)中、

R⁴¹は、それぞれ独立に、炭素原子数1~6のアルキル基又は-O Si(R⁴⁴)₃で表される基(R⁴⁴はそれぞれ独立に炭素原子数1~3のアルキル基)であり、

R⁴²は、それぞれ独立に、炭素原子数1~6のアルキル基であり、

R⁴³は、炭素原子数1~12のアルキル基であり、

R⁴⁵は水素原子又はメチル基であり、

L₄₁はエーテル結合を有していても良い2価の有機基であり、

sは繰り返し数を示す。)

[18] 潤滑油基油と[1]~[17]のいずれか1つに記載の消泡剤とを含有する潤滑油組成物。

[19] 内燃機関又は電動モーターを備える機械において、前記機械の駆動部の潤滑に用いられる[18]に記載の潤滑油組成物。

[20] 内燃機関又は電動モーターを備える自動車において、前記自動車の駆動部の潤滑に用いられる[18]に記載の潤滑油組成物。

[21] [18]~[20]のいずれか1つに記載の潤滑油組成物を駆動部に用いた機械。

【発明の効果】

【0011】

本発明により、高温環境下であっても優れた消泡性を示す消泡剤が提供できる。

本発明により、高温環境下であっても優れた潤滑性能を示すことができる潤滑油組成物が提供できる。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明の一実施形態について説明する。本発明は、以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の効果を損なわない範囲で適宜変更を加えて実施することができる。

本明細書中の化合物は、化石資源由来であってもよく、生物資源由来であってもよい。

本願明細書において、「(メタ)アクリレート」とは、アクリレートとメタクリレート的一方又は両方をいう。

【0013】

[消泡剤]

本発明の消泡剤は、-[OSi(R)₂]_x- (Rはそれぞれ独立に炭素原子数1~6のアルキル基である。xは繰り返し数である。)で表されるポリシロキサン構造を有し、重合性不飽和基を2以上有する重合性単量体(a1)および/又は-Si[OSi(R)₃]_n[R']_b-_n (nは1~3の整数である。Rはそれぞれ独立に炭素原子数1~6のアルキル基である。R'はそれぞれ独立に炭素原子数1~6のアルキル基である)で表される官能基を有し、重合性不飽和基を2以上有する重合性単量体(a2)である重合性単量体(A)を少なくとも重合成分とする重合体を含有する。

ここで「重合成分」とは、重合体を構成する成分という意味であり、重合体を構成しない溶媒や重合開始剤等は含まれない。

【0014】

本発明において「重合性単量体」とは、重合性不飽和基を有する化合物という意味であり、重合性単量体(A)が有する重合性不飽和基としては、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、(メタ)アクリロイルアミド基、ビニルエーテル基、アリ

10

20

30

40

50

ル基、スチリル基、(メタ)アクリロイルアミノ基、マレイミド基等が挙げられる。

【0015】

本発明の消泡剤が含む重合性単量体(A)を少なくとも重合成分とする重合体を「本発明の重合体」という場合がある。

以下、本発明の重合体を構成する各成分について以下説明する。

【0016】

重合性単量体(A)が有する $-[\text{OSi}(\text{R})_2]_x-$ で表されるポリシロキサン構造は、好ましくはポリジメチルシロキサン構造である。

重合性単量体(A)が有する $-\text{Si}[\text{OSi}(\text{R})_3]_n[\text{R}']_3-n$ で表される官能基は、好ましくは $-\text{Si}[\text{OSi}(\text{R})_3]_3$ で表される官能基であり、より好ましくは $-\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_3$ である。

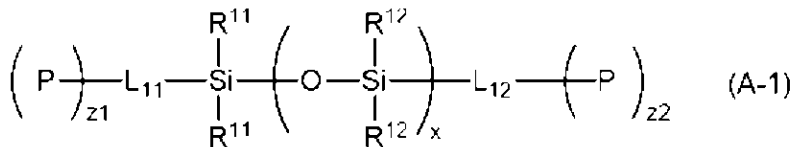
10

【0017】

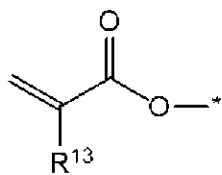
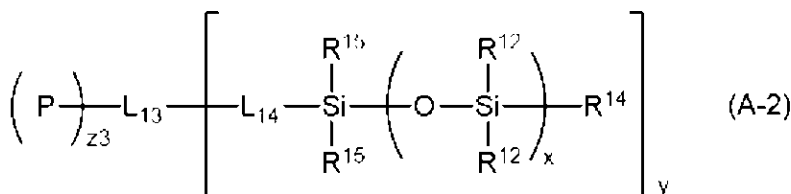
重合性単量体(A)は、好ましくは下記一般式(A-1)で表される化合物および/又は下記一般式(A-2)で表される化合物である。

【0018】

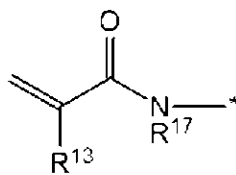
【化10】



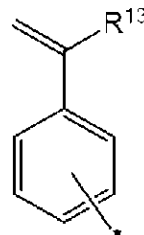
20



(P-1)



(P-2)



(P-3)

30

(前記一般式(A-1)および前記一般式(A-2)において

R^{11} は、それぞれ独立に、炭素原子数1~6のアルキル基であり、

R^{12} は、それぞれ独立に、炭素原子数1~6のアルキル基であり、

40

R^{13} は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基であり、

R^{14} は、炭素原子数1~12のアルキル基であり、

R^{15} は、それぞれ独立に、炭素原子数1~6のアルキル基又は $-\text{OSi}(\text{R}^{16})_3$ で表される基(R^{16} はそれぞれ独立に炭素原子数1~6のアルキル基)であり、

x は繰り返し数を示し、

y は1以上の整数であり、

$z1$ および $z2$ は、それぞれ独立に、1以上の整数であり、

$z3$ は、2以上の整数であり、

L_{11} は $z1 + 1$ 価のエーテル結合を有していても良い有機基であり、

L_{12} は $z2 + 1$ 価のエーテル結合を有していても良い有機基であり、

50

L_{13} は $z_3 + y$ 価のエーテル結合を有していても良い有機基であり、

L_{14} はエーテル結合を有していても良い2価の有機基である。

P は、一般式(P-1)で表される重合性基、一般式(P-2)で表される重合性基、又は一般式(P-3)で表される重合性基である。

前記一般式(P-1)、前記一般式(P-2)および前記一般式(P-3)中、

R^{13} は水素原子又はメチル基である。

R^{17} は水素原子又は有機基である。

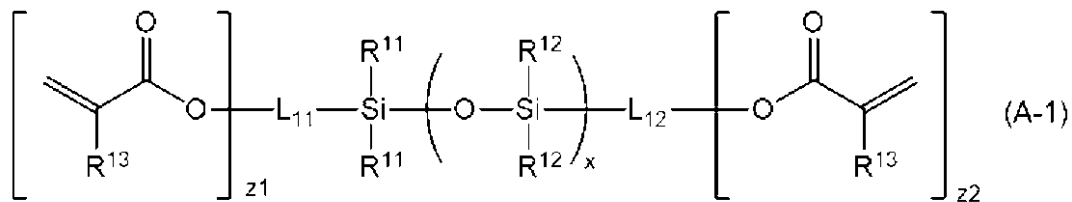
*は L_{11} 又は L_{14} と結合する結合手である。)

【0019】

重合性単量体(A)は、より好ましくは前記一般式(A-1)で表される化合物および/又は前記一般式(A-2)で表される化合物であって、 P が一般式(P-1)で表される重合性基である化合物であり、下記一般式で表される。

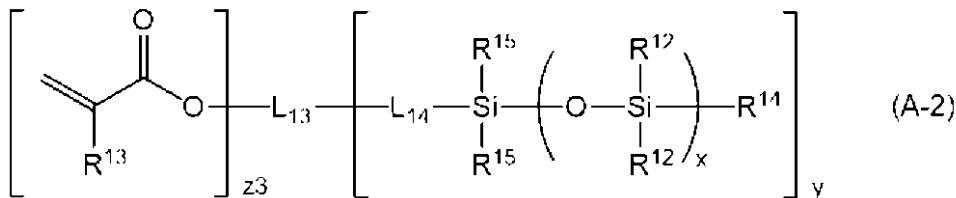
【0020】

【化11】



10

20



【0021】

R^{11} 、 R^{12} 、 R^{15} 及び R^{16} の炭素原子数1~6のアルキル基は、好ましくは炭素原子数1~3のアルキル基であり、より好ましくはメチル基である。

R^{14} の炭素原子数1~12のアルキル基は、好ましくは炭素原子数1~8のアルキル基であり、より好ましくは炭素原子数1~4のアルキル基である。

【0022】

R^{17} の有機基としては、例えば炭素原子数1~18のアルキル基が挙げられる。

R^{17} の炭素原子数1~18のアルキレン基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、 n -ノニル基、 n -デシル基、 n -ドデシル基、イソプロピル基、2-メチルプロピル基、2-メチルヘキシル基、テトラメチルエチル基等が挙げられる。

【0023】

x の繰り返し数は、例えば1以上の整数であればよい。

x の数平均は例えば1~150の範囲であり、好ましくは1~75の範囲であり、より好ましくは1~50の範囲であり、さらに好ましくは1~20の範囲である。

x の数平均値は、重合性単量体(A)の数平均分子量を実施例に記載の方法により測定することで確認できる。

【0024】

z_1 は1以上の整数であり、好ましくは1~4の範囲の整数であり、より好ましくは1又は2の整数であり、さらに好ましくは1である。

【0025】

L_{11} の $z_1 + 1$ 価のエーテル結合を有していても良い有機基について、例えば L_{11} が

30

40

50

2 価の有機基 ($z_1 = 1$) の場合、当該 2 価の有機基は好ましくは炭素原子数 1 ~ 50 のアルキレン基又は炭素原子数 1 ~ 50 のアルキレンオキシ基である。

【0026】

L_{11} の炭素原子数 1 ~ 50 のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、 n -プロピレン基、 n -ブチレン基、 n -ペンチレン基、 n -ヘキシレン基、 n -ヘプチレン基、 n -オクチレン基、 n -ノニレン基、 n -デシレン基、 n -ドデシレン基、イソプロピレン基、2-メチルプロピレン基、2-メチルヘキシレン基、テトラメチルエチレン基等が挙げられる。

【0027】

L_{11} の炭素原子数 1 ~ 50 のアルキレン基は、好ましくは炭素原子数 1 ~ 15 のアルキレン基であり、より好ましくは炭素原子数 1 ~ 5 のアルキレン基であり、さらに好ましくはメチレン基、エチレン基、 n -プロピレン基又はイソプロピレン基である。

10

【0028】

L_{11} の炭素原子数 1 ~ 50 のアルキレンオキシ基は、例えば前記アルキレン基の中の 1 つ以上の $-CH_2-$ が $-O-$ に置換された基である。

L_{11} の炭素原子数 1 ~ 50 のアルキレンオキシ基は、好ましくは炭素原子数 1 ~ 15 のアルキレンオキシ基であり、より好ましくは炭素原子数 1 ~ 8 のアルキレンオキシ基であり、さらに好ましくはメチレンオキシ基、エチレンオキシ基、プロピレンオキシ基、プロピレンオキシエチレン基、オキシトリメチレン基、ブチレンオキシ基、オキシテトラメチレン基、ペンチレンオキシ基、ヘプチレンオキシ基又はオクチレンオキシ基である。

20

【0029】

L_{11} の 2 価の有機基が、炭素原子数 1 ~ 50 のアルキレン基又は炭素原子数 1 ~ 50 のアルキレンオキシ基である場合、これら 2 価の有機基は、 $-CH_2-$ の一部がカルボニル基 ($-C(=O)-$)、フェニレン基、アミド結合、スルフィド結合 ($-S-$)、ウレタン結合 ($-NH-C(=O)-$) に置き変わっていてもよい。

【0030】

L_{11} の 2 価の有機基が、炭素原子数 1 ~ 50 のアルキレン基又は炭素原子数 1 ~ 50 のアルキレンオキシ基である場合、これらの基の炭素原子に水酸基等の置換基がさらに置換していてもよい。

【0031】

L_{11} の $z_1 + 1$ 価の有機基が 3 価以上の有機基である場合、当該 3 価以上の有機基は、例えば上記で説明した 2 価の有機基の炭素原子に結合した水素原子を対応する価数となるように結合手に置き換えた有機基である。

30

【0032】

z_2 は 1 以上の整数であり、好ましくは 1 ~ 4 の範囲の整数であり、より好ましくは 1 又は 2 の整数であり、さらに好ましくは 1 である。

【0033】

L_{12} の $z_2 + 1$ 価の有機基は、 L_{11} の $z_1 + 1$ 価の有機基と同じである。

【0034】

y は 1 以上の整数であり、好ましくは 1 ~ 4 の範囲の整数であり、より好ましくは 1 ~ 3 の範囲の整数であり、さらに好ましくは 1 又は 2 である。

40

【0035】

z_3 は 2 以上の整数であり、好ましくは 2 ~ 6 の範囲の整数であり、より好ましくは 2 又は 3 の整数であり、さらに好ましくは 2 である。

【0036】

L_{13} の $z_3 + y$ 価の有機基は、 L_{11} の $z_1 + 1$ 価の有機基の L_{13} に対応する価数の有機基と同じとすることができる。例えば L_{13} が 3 価の有機基である場合、当該 L_{13} の 3 価の有機基は、 L_{11} の 3 価の有機基と同じものであるとよい。

【0037】

L_{14} の 2 価の有機基は、 L_{11} の 2 価の有機基と同じである。

50

【0038】

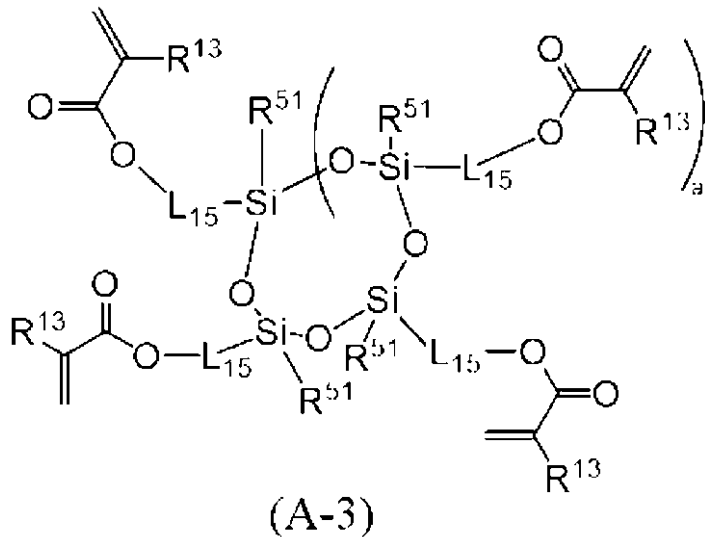
本発明の消泡剤は、上述の重合性単量体(A)だけではなく、以下に示す重合性単量体(A')、重合性単量体(A'')、重合性単量体(A''')、および重合性単量体(A''''')を少なくとも重合成分とする重合体を含む状態であってもよい。以下、これらの態様について述べる。

【0039】

前記重合性単量体(A')は、下記一般式(A-3)で表される、環状シロキサン構造とそこから分岐した3~6つの(メタ)アクリレート基を有する化合物である。

【0040】

【化12】



(前記一般式(A-3)において、

R^{13} は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基であり、

R^{51} は、それぞれ独立に、炭素原子数1~6のアルキル基であり、

L_{15} は、エーテル結合を有していても良い2価の有機基であり、

a は、繰り返し単位であり、0~3の整数である)

【0041】

R^{51} は、好ましくは炭素原子数1~3のアルキル基であり、より好ましくはメチル基である。 a は、好ましくは1又は2、より好ましくは1である。なお、 a が0の場合は、隣接するSiとOが結合して3つの(メタ)アクリレート基を有する環状シロキサン化合物となる。 a が2、3と増えるにつれ環状シロキサン構造の-Si-O-も増え、 a が2の場合は5つの(メタ)アクリレート基を有する化合物、 a が3の場合は6つの(メタ)アクリレート基を有する化合物となる。

【0042】

L_{15} の2価の有機基は、上述の L_{11} と同様であり、好ましくは炭素原子数1~50のアルキレン基又は炭素原子数1~50のアルキレンオキシ基である。

【0043】

前記一般式(A-3)表される化合物の具体例としては、下記式(A-3-1)、(A-3-2)、(A-3-3)、(A-3-4)、(A-3-5)、(A-3-6)で表される化合物が挙げられる。

【0044】

10

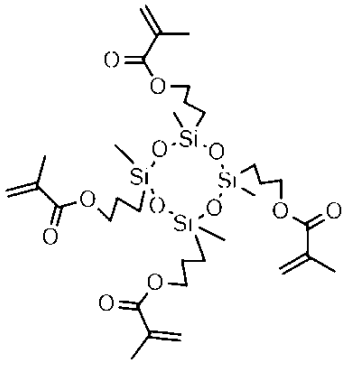
20

30

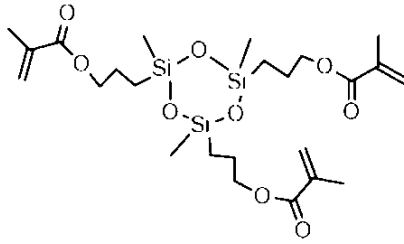
40

50

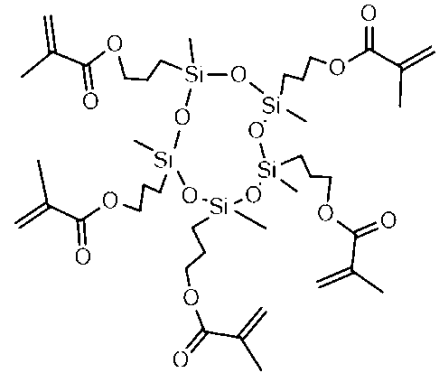
【化 1 3】



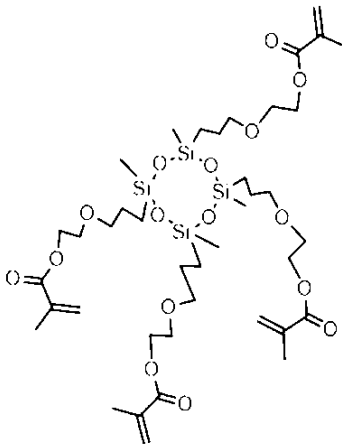
(A-3-1)



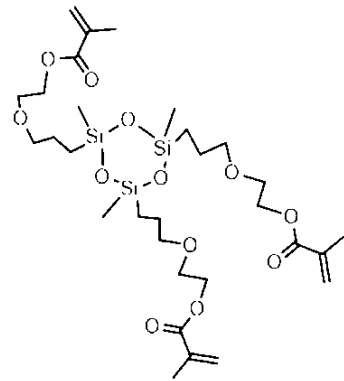
(A-3-2)



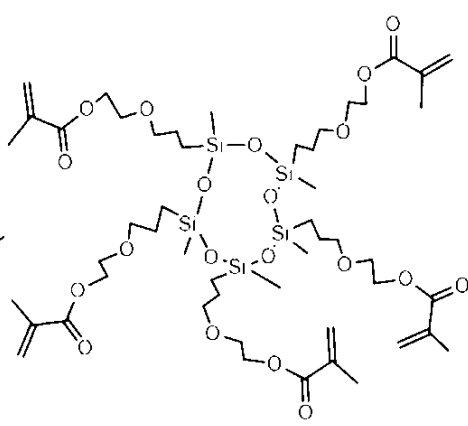
(A-3-3)



(A-3-4)



(A-3-5)



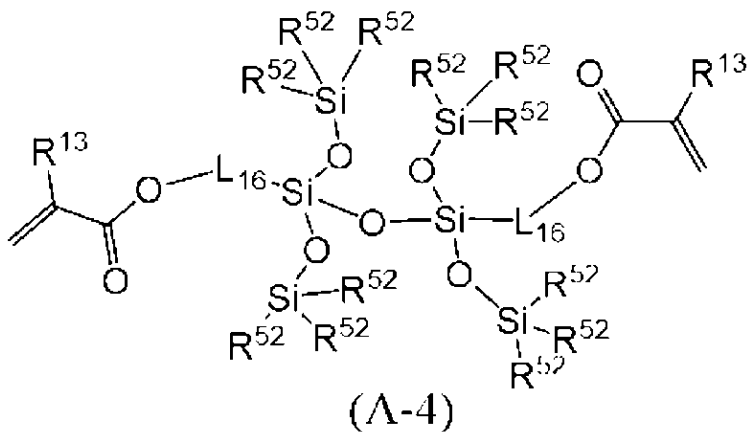
(A-3-6)

【 0 0 4 5】

前記重合性単量体 (A'') は、下記一般式 (A-4) で表される、(メタ)アクリレート基を両末端に有する直鎖状のシロキサン化合物である。

【 0 0 4 6】

【化 1 4】



(A-4)

(前記一般式 (A-4) において、

R^{13} は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基であり、

R^{52} は、それぞれ独立に、炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基であり、

L_{16} は、それぞれ独立に、エーテル結合を有していても良い 2 価の有機基である)

【 0 0 4 7】

10

20

30

40

50

メチル基である。tの数平均は例えば0～150の範囲であり、好ましくは0～75の範囲であり、より好ましくは0～50の範囲であり、さらに好ましくは0～20の範囲である。uは、好ましくは1～4、より好ましくは1～2である。一般式(A-5)におけるL₁₇も一般式(A-3)のL₁₅と同様であり、好ましくは炭素原子数1～50のアルキレン基又は炭素原子数1～50のアルキレンオキシ基である。

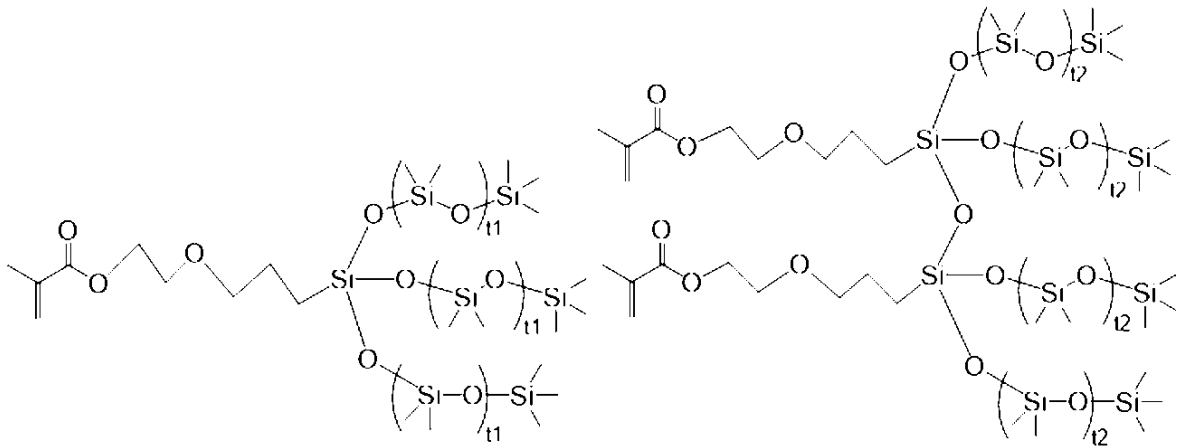
【0053】

前記一般式(A-5)表される化合物の具体例としては、後述の合成実施例7に記載の式(A7)、(A8)、(A9)、及び下記式(A7')、(A8')、および(A9')で表される化合物が挙げられる(式中のt₁、t₂、及びt₃は、それぞれ独立に、0～7の整数)。

10

【0054】

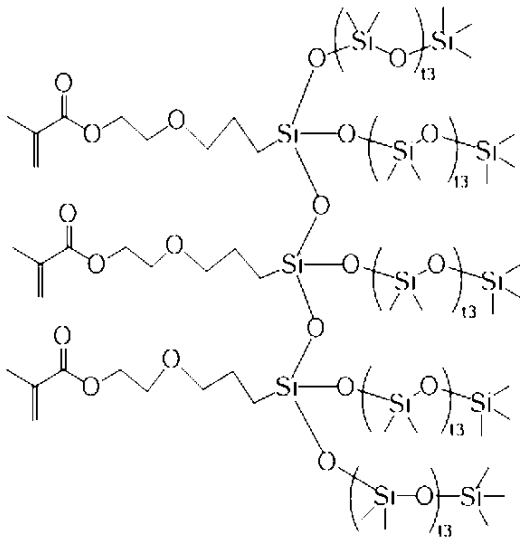
【化17】



20

(A7')

(A8')



30

(A9')

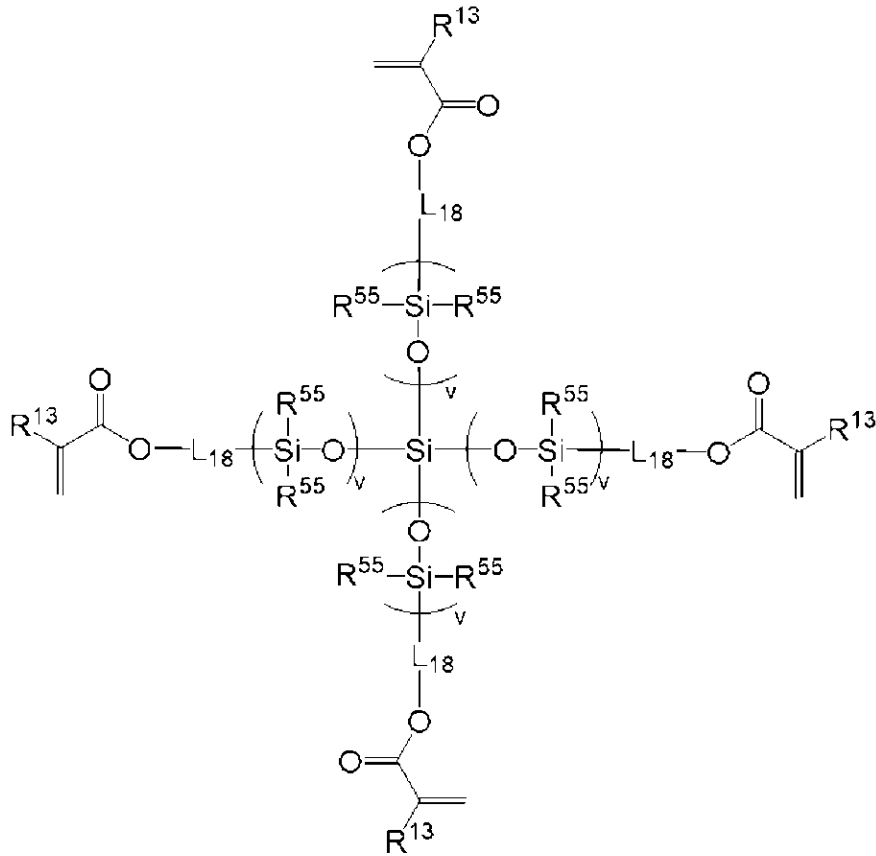
40

【0055】

前記重合性単量体(A''''')は、下記一般式(A-6)で表される化合物である。

【0056】

【化 1 8】



10

20

(A-6)

(前記一般式(A-6)において、

R¹³は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基であり、R⁵⁵は、それぞれ独立に、炭素原子数1~6のアルキル基であり、L₁₈は、それぞれ独立に、エーテル結合を有していても良い2価の有機基であり、

vは、繰り返し単位であり、それぞれ独立に、1~100の整数である)

30

【0057】

R⁵⁵は、好ましくは炭素原子数1~3のアルキル基であり、より好ましくはメチル基である。vの数平均は例えば1~150の範囲であり、好ましくは1~75の範囲であり、より好ましくは1~50の範囲であり、さらに好ましくは1~20の範囲である。一般式(A-6)におけるL₁₈も一般式(A-3)のL₁₅と同様であり、好ましくは炭素原子数1~50のアルキレン基又は炭素原子数1~50のアルキレンオキシ基である。

【0058】

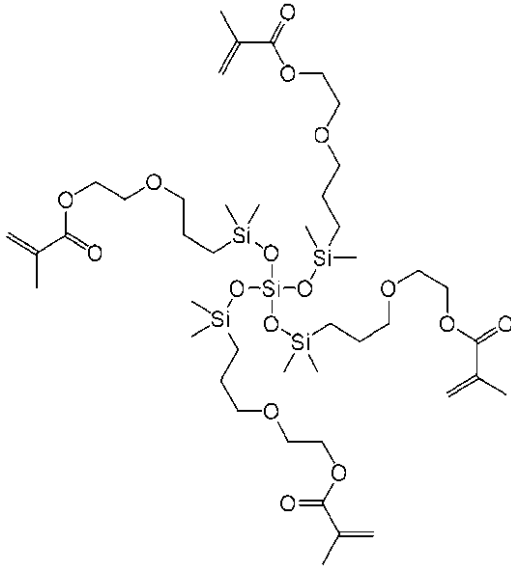
前記一般式(A-6)表される化合物の具体例としては、後述の合成実施例8に記載の式(A10)、下記式(A10')で表される化合物が挙げられる。

40

【0059】

50

【化 19】



(A10')

10

【0060】

重合性単量体(A)は、公知の方法により製造することができ、例えば重合性単量体(A)は、 $-[OSi(R)_2]_x-$ で表される連結基および/又は $-Si[OSi(R)_3]_n[R']_B-n$ で表される官能基と2以上の水酸基を有する化合物に、イソシアネート基と重合性不飽和基を有する化合物を反応させることで製造できる。

20

上記の他、重合性単量体(A)は、例えば $-[OSi(R)_2]_x-$ で表される連結基および/又は $-Si[OSi(R)_3]_n[R']_B-n$ で表される官能基と重合性不飽和基を有する化合物に、メルカプト基を有するアルコールとを反応させて前駆体を生成し、当該前駆体にイソシアネート基と2以上の重合性不飽和基を有する化合物を反応させることでも製造できる。前記の重合性単量体(A')、重合性単量体(A'')、重合性単量体(A''')、および重合性単量体(A''''')も重合性単量体(A)と同様の方法で製造することができる。

30

【0061】

本発明の重合体において、重合性単量体(A)の含有割合の下限は、重合体の重合成分全量に対して例えば3質量%以上、5質量%以上、10質量%以上、20質量%以上、25質量%以上又は30質量%以上である。

重合性単量体(A)の含有割合の上限は、重合体の重合成分全量に対して例えば90質量%以下、80質量%以下、75質量%以下、70質量%以下又は60質量%以下である。

重合性単量体(A)の含有割合の上限および下限の組み合わせとしては、例えば重合体の重合成分全量の3質量%~90質量%の範囲が挙げられ、好ましくは重合体の重合成分全量の5質量%~75質量%の範囲であり、より好ましくは30質量%~70質量%である。

40

重合性単量体(A)の含有割合は、本発明の重合体を製造する際の重合性単量体(A)の原料仕込み比により調整できる。前記の重合性単量体(A')、重合性単量体(A'')、重合性単量体(A''')、および重合性単量体(A''''')も重合性単量体(A)と同様の割合である。

【0062】

本発明の重合体の重合成分は、好ましくは炭素原子数1~18のアルキル基、炭素原子数6~18の芳香族基、ポリオキシアルキレン鎖を含む基およびポリエステル鎖を含む基からなる群から選択される1以上を有し、重合性不飽和基を1つ有する重合性単量体(B)をさらに含む。

重合成分として重合性単量体(B)をさらに含むことで、本発明の消泡剤を潤滑油組成

50

物に添加した場合に、消泡剤の潤滑油基油に対する高い相溶性を確保することができる。

【0063】

重合性単量体(B)が有する炭素原子数1~18のアルキル基は、直鎖状アルキル基、分岐状アルキル基及び環状アルキル基のいずれでもよく、具体例としてメチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、n-オクチル基、ヘキサデシル基等を挙げることができる。

重合性単量体(B)が有する炭素原子数1~18のアルキル基は、好ましくは炭素原子数1~6のアルキル基である。

【0064】

重合性単量体(B)が有する炭素原子数6~18の芳香族基として、フェニル基、ナフチル基、アントラセン-1-イル基、フェナントレン-1-イル基等が挙げられる。

10

【0065】

重合性単量体(B)が有する(ポリ)オキシアルキレン鎖を含む基とは、オキシアルキレンの繰り返し部分を含む1価の基又はオキシアルキレンの繰り返し部分を含む2価の連結基である。

【0066】

重合性単量体(B)が有するポリエステル鎖を含む基とは、エステル結合の繰り返し部分を含む1価の基又はエステル結合の繰り返し部分を含む2価の連結基である。

【0067】

重合性単量体(B)が有する炭素原子数1~18のアルキル基はさらに置換基を有してもよく、当該置換基としては例えば水酸基、アリール基などが挙げられる。

20

重合性単量体(B)が有する炭素原子数6~18の芳香族基はさらに置換基を有してもよく、当該置換基としては例えば水酸基、アルキル基などが挙げられる。

【0068】

炭素原子数1~18のアルキル基を有し、重合性不飽和基が(メタ)アクリロイル基である重合性単量体(B)としては、例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、s-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、n-ペンチル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、n-ヘプチル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソステアリル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸の炭素原子数が1~18のアルキルエステル;ジシクロペンタニルオキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニルオキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレート、ジメチルアダマンチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸の炭素原子数1~18の橋架け環状アルキルエステルなどが挙げられる。

30

尚、本願において「(メタ)アクリレート」とは、メタクリレートとアクリレートの両方を意味する。

40

【0069】

炭素原子数7~18のフェニルアルキル基又は炭素原子数7~18のフェノキシアルキル基を有し、重合性不飽和基が(メタ)アクリロイル基である重合性単量体(B)としては、例えばベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシメチル(メタ)アクリレート、2-フェノキシエチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0070】

炭素原子数1~18のアルキル基を有し、重合性不飽和基がビニルエーテル基である重合性単量体(B)としては、例えばメチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、tert-ブチルビニルエーテル、n-ペンチルビニルエーテ

50

ル、n - ヘキシルビニルエーテル、n - オクチルビニルエーテル、n - ドデシルビニルエーテル、2 - エチルヘキシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル；シクロアルキルビニルエーテル等が挙げられる。

【0071】

炭素原子数6～18の芳香族基を有する重合性単量体(B)としては、例えばスチレン、
-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン等が挙げられる。

【0072】

炭素原子数1～18のアルキル基を有し、重合性不飽和基が(メタ)アクリロイルアミノ基である重合性単量体(B)としては、例えばN,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、
アクリロイルモルフォリン等が挙げられる。

10

【0073】

炭素原子数1～18のアルキル基を有し、重合性不飽和基がマレイミド基である重合性単量体(B)としては、例えばメチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアシルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等が挙げられる。

【0074】

ポリオキシアルキレン鎖を含む基を有し、重合性不飽和基が(メタ)アクリロイル基である重合性単量体(B)としては、例えばポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリトリメチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリテトラメチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリ(エチレングリコール・プロピレングリコール)モノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール・ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリ(エチレングリコール・テトラメチレングリコール)モノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール・ポリテトラメチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリ(プロピレングリコール・テトラメチレングリコール)モノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール・ポリテトラメチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリ(プロピレングリコール・1,2-ブチレングリコール)モノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール・ポリ1,2-ブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリ(エチレングリコール・1,2-ブチレングリコール)モノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール・ポリ1,2-ブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリ(テトラエチレングリコール・1,2-ブチレングリコール)モノ(メタ)アクリレート、ポリテトラエチレングリコール・ポリ1,2-ブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリ1,2-ブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリ(エチレングリコール・トリメチレングリコール)モノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール・ポリトリメチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリ(プロピレングリコール・トリメチレングリコール)モノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール・ポリトリメチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリ(トリメチレングリコール・テトラメチレングリコール)モノ(メタ)アクリレート、ポリトリメチレングリコール・ポリテトラメチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリ(1,2-ブチレングリコール・トリメチレングリコール)モノ(メタ)アクリレート、ポリ1,2-ブチレングリコール・ポリトリメチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ポリ(1,2-ブチレングリコール・テトラメチレングリコール)モノ(メタ)アクリレート、ポリ1,2-ブチレングリコール・ポリテトラメチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

20

30

40

尚、上記「ポリ(エチレングリコール・プロピレングリコール)」は、エチレングリコールとプロピレングリコールとのランダム共重合物を意味し、「ポリエチレングリコール・ポリプロピレングリコール」は、エチレングリコールとプロピレングリコールとのプロ

50

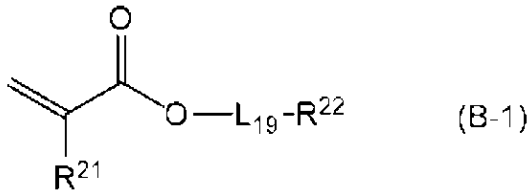
ック共重合物を意味する。

【 0 0 7 5 】

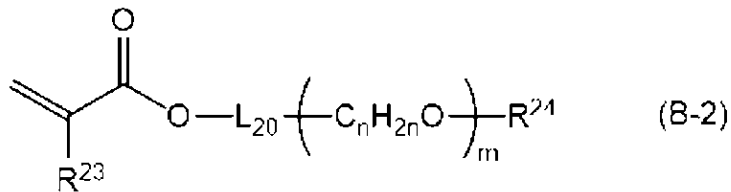
重合性単量体 (B) は、好ましくは下記一般式 (B - 1) で表される化合物、下記一般式 (B - 2) で表される化合物、下記一般式 (B - 3) で表される化合物、下記一般式 (B - 4) で表される化合物、下記一般式 (B - 5) で表される化合物、下記一般式 (B - 6) で表される化合物、下記一般式 (B - 7) で表される化合物、下記一般式 (B - 8) で表される化合物、下記一般式 (B - 9) で表される化合物および下記一般式 (B - 1 0) で表される化合物からなる群から選択される少なくとも 1 以上である。

【 0 0 7 6 】

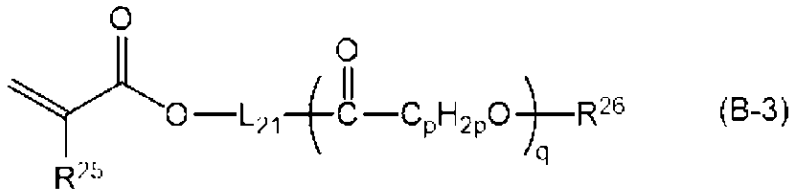
【 化 2 0 】



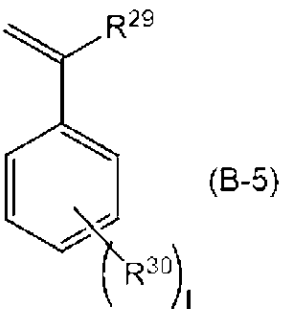
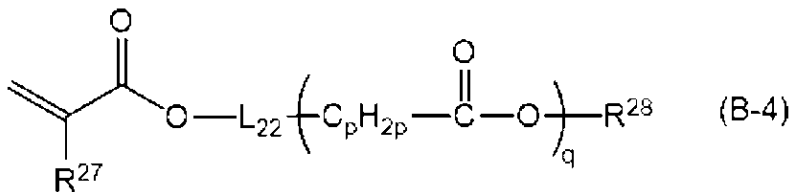
10



20



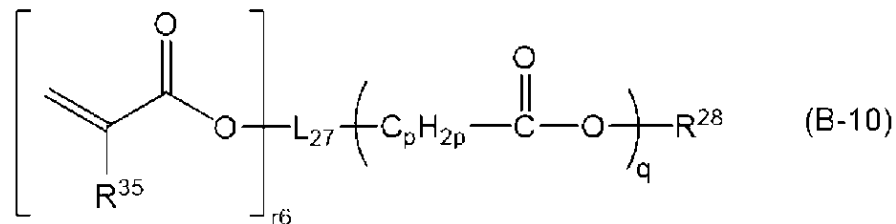
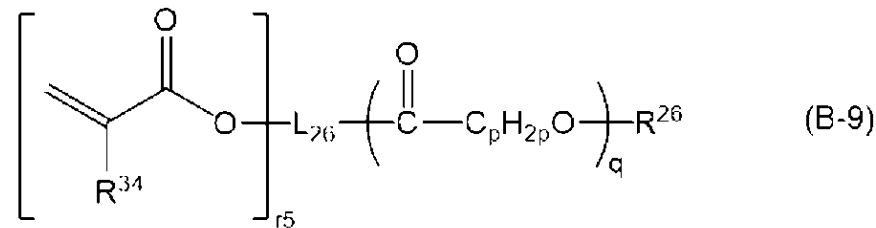
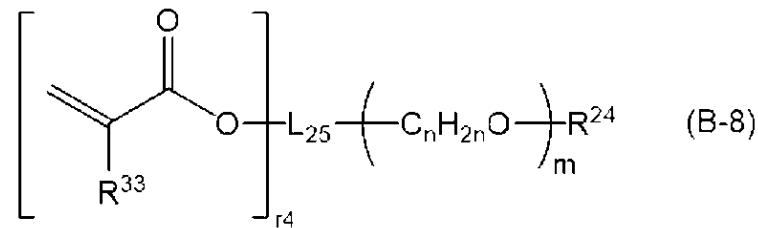
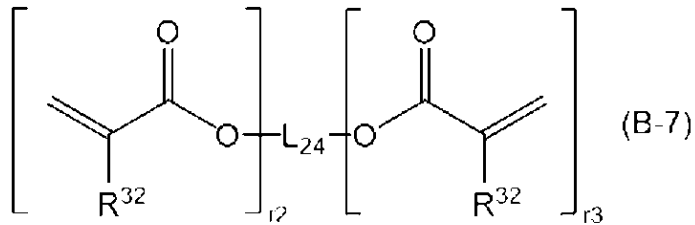
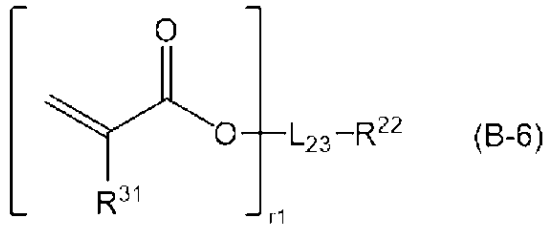
30



40

50

【化 2 1】



(前記一般式 (B-1)、(B-2)、(B-3)、(B-4)、(B-5)、(B-6)、(B-7)、(B-8)、(B-9) および (B-10) 中、

R²¹ は水素原子又はメチル基であり、

R²² は炭素原子数 1 ~ 18 のアルキル基であり、

R²³ は水素原子又はメチル基であり、

R²⁴ は水素原子又は炭素原子数 1 ~ 18 のアルキル基であり、

R²⁵ は水素原子又はメチル基であり、

R²⁶ は水素原子、炭素原子数 1 ~ 18 のアルキル基、又は炭素原子数 1 ~ 18 のエーテル結合を有するアルキル基であり、

R²⁷ は水素原子又はメチル基であり、

R²⁸ は水素原子、炭素原子数 1 ~ 18 のアルキル基、又は炭素原子数 1 ~ 18 のエーテル結合を有するアルキル基であり、

R²⁹ は水素原子又はメチル基であり、

R³⁰ はそれぞれ独立に炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基又は炭素原子数 1 ~ 6 のアルコキシ基であり、

10

20

30

40

50

$R^{31} \sim R^{35}$ は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基であり、

L_{19} および L_{20} は、それぞれ独立に、エーテル結合を有していても良い 2 価の有機基又は単結合であり、

L_{21} および L_{22} は、それぞれ独立に、エーテル結合を有していても良い 2 価の有機基又は単結合であり、

L_{23} は $r_1 + 1$ 価のエーテル結合を有していても良い有機基又は単結合であり、

L_{24} は $r_2 + r_3$ 価のエーテル結合および / 又はエステル結合を有していても良い有機基であり、

L_{25} は $r_4 + 1$ 価のエーテル結合を有していても良い有機基であり、

L_{26} は $r_5 + 1$ 価のエーテル結合を有していても良い有機基又は単結合であり、

10

L_{27} は $r_6 + 1$ 価のエーテル結合を有していても良い有機基又は単結合であり、

m は繰り返し数を示し、 m の数平均値は 1 ~ 200 の範囲であり、 p は 1 ~ 10 の範囲の整数であり、 q は繰り返し数を示し、 q の数平均値は 1 ~ 100 の範囲であり、 l は 0 ~ 5 の範囲の整数であり、 r_2 および r_3 は繰り返し数を示し、1 ~ 3 の範囲の整数であり、 r_1 、 r_4 、 r_5 、および r_6 は繰り返し数を示し、2 又は 3 である。))

【0077】

前記式 (B - 2) において、括弧内の m 個の m は互いに同じでも異なってもよい。

前記式 (B - 3) において、括弧内の q 個の p は互いに同じでも異なってもよい。

前記式 (B - 4) において、括弧内の q 個の p は互いに同じでも異なってもよい。

前記式 (B - 8) において、括弧内の m 個の m は互いに同じでも異なってもよい。

20

前記式 (B - 9) において、括弧内の q 個の p は互いに同じでも異なってもよい。

前記式 (B - 10) において、括弧内の q 個の p は互いに同じでも異なってもよい。

【0078】

R^{22} 、 R^{24} 、 R^{26} および R^{28} の炭素原子数 1 ~ 18 のアルキル基はさらに置換基を有してもよく、当該置換基としては例えば水酸基、アリアル基等が挙げられる。

R^{26} および R^{28} の炭素原子数 1 ~ 18 のエーテル結合を有するアルキル基はさらに置換基を有してもよく、当該置換基としては例えば水酸基、アリアル基等が挙げられる。

R^{30} の炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基はさらに置換基を有してもよく、当該置換基としては例えば水酸基、アリアル基等が挙げられる。

R^{30} の炭素原子数 1 ~ 6 のアルコキシ基はさらに置換基を有してもよく、当該置換基としては例えば水酸基、アリアル基等が挙げられる。

30

【0079】

前記式 (B - 1) ~ (B - 4) の $L_{19} \sim L_{22}$ の 2 価の有機基は、 L_{11} が 2 価の有機基である場合と同じものが挙げられる。前記式 (B - 6) ~ (B - 10) の $L_{23} \sim L_{27}$ の 2 価の有機基も同様である。

【0080】

前記一般式 (B - 2) および (B - 8) において、 m は繰り返し数を示し、例えば m は 1 以上の整数であればよい。 m の数平均は例えば 1 ~ 100 の範囲であり、好ましくは 2 ~ 30 の範囲であり、より好ましくは 3 ~ 15 の範囲である。

m の数平均値は、重合性単量体 (B) の数平均分子量を実施例に記載の方法により測定することで確認できる。

40

【0081】

前記一般式 (B - 3)、(B - 4)、(B - 9) および (B - 10) において、 q は繰り返し数を示し、例えば q は 1 以上の整数であればよい。 q の数平均は例えば 1 ~ 100 の範囲であり、好ましくは 2 ~ 30 の範囲であり、より好ましくは 3 ~ 15 の範囲である。

【0082】

前記一般式 (B - 6) ~ (B - 10) において、 r_1 、及び $r_4 \sim r_6$ は好ましくは 2 又は 3、より好ましくは 2 である。

r_2 、及び r_3 は好ましくは 1 又は 2、より好ましくは 1 である。

【0083】

50

重合性単量体 (B) は、好ましくは前記式 (B - 2)、(B - 7) および (B - 8) で表される化合物を含む。

【0084】

重合性単量体 (B) は、前記式 (B - 2)、(B - 3)、(B - 4)、(B - 5)、(B - 6)、(B - 7)、(B - 8)、(B - 9)、及び (B - 10) で表される化合物からなる群から選択される 1 種以上を含むと好ましい。

重合性単量体 (B) として、前記 (B - 2)、(B - 3)、(B - 4)、(B - 5)、(B - 6)、(B - 7)、(B - 8)、(B - 9)、及び (B - 10) で表される化合物からなる群から選択される 1 種以上を含む場合において、重合性単量体 (B) の全量に対して、前記式 (B - 2)、(B - 3)、及び (B - 4) で表される化合物、および前記式 (B - 7)、(B - 8)、(B - 9)、及び (B - 10) で表される化合物の合計量は、例えば 1 質量% 以上であり、5 質量% 以上であると好ましく、7 質量% 以上であるとより好ましい。

【0085】

重合成分である重合性単量体 (B) は、1 種単独でもよく、互いに構造が異なる 2 種以上の重合性単量体 (B) でもよい。

【0086】

重合性単量体 (B) は、公知の方法により製造することができ、市販品を用いてもよい。

【0087】

本発明の重合体において、重合性単量体 (B) の含有割合は、重合性単量体 (A) 100 質量部に対して例えば 0.1 ~ 900 質量部の範囲であり、好ましくは重合性単量体 (A) 100 質量部に対して 1 ~ 500 質量部の範囲であり、より好ましくは重合性単量体 (A) 100 質量部に対して 5 ~ 300 質量部の範囲である。さらに好ましくは重合性単量体 (A) 100 質量部に対して 10 ~ 200 質量部の範囲である。重合性単量体 (B) の含有割合は、前記重合性単量体 (A')、重合性単量体 (A'')、重合性単量体 (A''')、および重合性単量体 (A''''') 100 質量部に対しても同様である。

重合性単量体 (B) の含有割合は、本発明の重合体を製造する際の重合性単量体 (B) の原料仕込み比により調整できる。

【0088】

本発明の重合体において、前記重合成分における前記重合性単量体 (B) の割合は、重合体の重合成分全量に対して例えば 5 ~ 90 質量%、好ましくは 10 ~ 80 質量%、より好ましくは 20 ~ 70 質量%、特に好ましくは 30 ~ 60 質量% の範囲である。

【0089】

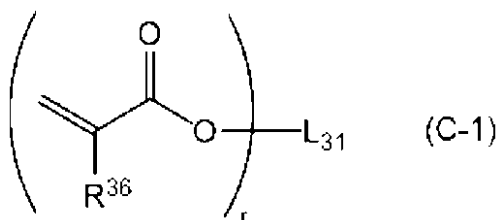
本発明の重合体の重合成分は、好ましくは任意の成分として、重合性単量体 (A)、重合性単量体 (A')、重合性単量体 (A'')、重合性単量体 (A''')、および重合性単量体 (A''''') 以外の 2 以上の重合性不飽和基を有する重合性単量体 (C) を含む。

【0090】

重合性単量体 (C) は、前記重合性単量体 (A) および重合性単量体 (B) に該当しない 2 以上の重合性不飽和基を有する重合性単量体であれば特に制限は無いが、好ましくは下記一般式 (C - 1) で表される化合物である。

【0091】

【化 2 2】



(前記一般式 (C - 1) 中、

10

20

30

40

50

R^{36} は水素原子又はメチル基である。

r は 2 以上の整数であり、

L_{31} は r 価のエーテル結合を有していても良い有機基である。))

【0092】

r は 2 以上の整数であればよく、例えば 2 ~ 12 の範囲の整数であり、好ましくは 2 ~ 8 の範囲の整数であり、より好ましくは 2 ~ 6 の範囲の整数であり、さらに好ましくは 2 ~ 4 の範囲の整数である。

【0093】

L_{31} の r 価の有機基は、 r の数値に対応する価数の有機基であり、例えば r が 2 である場合は 2 価の有機基であり、 r が 6 である場合は 6 価の有機基である。

10

【0094】

L_{31} は、好ましくは炭素原子数 1 ~ 50 のアルキレン基又は炭素原子数 1 ~ 50 のアルキレンオキシ基であって、 r の数値に対応する価数となるように前記アルキレン基および前記アルキレンオキシ基の炭素原子に結合する水素原子を結合手に置き換えた有機基である。

従って、 L_{31} が 2 価の有機基である場合、 L_{31} は好ましくは炭素原子数 1 ~ 50 のアルキレン基又は炭素原子数 1 ~ 50 のアルキレンオキシ基である。

【0095】

L_{31} の炭素原子数 1 ~ 50 のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、 n -プロピレン基、 n -ブチレン基、 n -ペンチレン基、 n -ヘキシレン基、 n -ヘプチレン基、 n -オクチレン基、 n -ノニレン基、 n -デシレン基、 n -ドデシレン基、イソプロピレン基、2-メチルプロピレン基、2-メチルヘキシレン基、テトラメチルエチレン基等が挙げられる。

20

【0096】

L_{31} の炭素原子数 1 ~ 50 のアルキレン基は、好ましくは炭素原子数 1 ~ 15 のアルキレン基であり、より好ましくは炭素原子数 1 ~ 5 のアルキレン基であり、さらに好ましくはメチレン基、エチレン基、 n -プロピレン基又はイソプロピレン基である。

【0097】

L_{31} の炭素原子数 1 ~ 50 のアルキレンオキシ基は、例えば前記アルキレン基の中の 1 つ以上の $-CH_2-$ が $-O-$ に置換された基である。

30

L_{31} の炭素原子数 1 ~ 50 のアルキレンオキシ基は、好ましくは炭素原子数 1 ~ 15 のアルキレンオキシ基であり、より好ましくは炭素原子数 1 ~ 8 のアルキレンオキシ基であり、さらに好ましくはメチレンオキシ基、エチレンオキシ基、プロピレンオキシ基、オキシトリメチレン基、ブチレンオキシ基、オキシテトラメチレン基、ペンチレンオキシ基、ヘプチレンオキシ基又はオクチレンオキシ基である。

【0098】

L_{31} の 2 価の有機基が、炭素原子数 1 ~ 50 のアルキレン基又は炭素原子数 1 ~ 50 のアルキレンオキシ基である場合、これら 2 価の有機基は、 $-CH_2-$ の一部がカルボニル基 ($-C(=O)-$)、フェニレン基、スルフィド結合 ($-S-$)、アミド結合又はウレタン結合に置き変わっていてもよい。

40

【0099】

L_{31} の 2 価の有機基が、炭素原子数 1 ~ 50 のアルキレン基又は炭素原子数 1 ~ 50 のアルキレンオキシ基である場合、これらの基の炭素原子に水酸基等の置換基がさらに置換していてもよい。

【0100】

重合性単量体 (C) の具体例としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1,10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、2-ヒド

50

ロキシ - 3 - メタクリルプロピルアクリレート、2 - ヒドロキシ - 1, 3 - ジメタクリロキシプロパン、ポリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ (メタ) アクリレート、エトキシ化ビスフェノール A ジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、トリス - (2 - アクリロキシエチル) イソシアヌレート、ビス - (2 - アクリロキシエチル) イソシアヌレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、ポリペンタエリスリトールポリ (メタ) アクリレート等が挙げられる。

10

【0101】

重合成分である重合性単量体 (C) は、1 種単独でもよく、互いに構造が異なる 2 種以上の重合性単量体 (C) でもよい

【0102】

重合性単量体 (C) は、公知の方法により製造することができ、市販品を用いてもよい。

【0103】

本発明の重合体において、重合性単量体 (C) の含有割合は、重合性単量体 (A) 100 質量部に対して例えば 1 ~ 300 質量部の範囲であり、好ましくは重合性単量体 (A) 100 質量部に対して 5 ~ 250 質量部の範囲であり、より好ましくは重合性単量体 (A) 100 質量部に対して 10 ~ 200 質量部の範囲である。さらに好ましくは重合性単量体 (A) 100 質量部に対して 10 ~ 150 質量部の範囲である。

20

重合性単量体 (C) の含有割合は、本発明の重合体を製造する際の重合性単量体 (C) の原料仕込み比により調整できる。

【0104】

本発明の重合体において、重合性単量体 (C) の含有割合は、重合体の重合成分全量に対して例えば 5 ~ 70 質量%、好ましくは 6 ~ 65 質量%、より好ましくは 7 ~ 60 質量% の範囲、特に好ましくは 8 ~ 55 質量%、最も好ましくは 10 ~ 50 質量% の範囲である。

30

【0105】

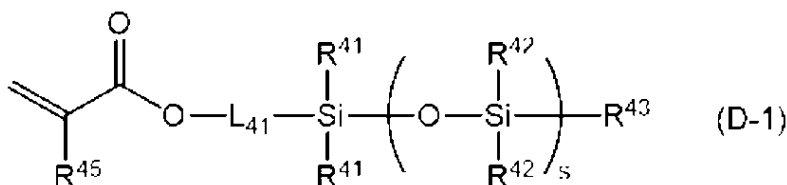
本発明の重合体の重合成分は、重合性単量体 (A) の重合性不飽和基の数を 1 つにした重合性単量体 (D) を含んでもよい。

【0106】

重合性単量体 (D) は、好ましくは下記一般式 (D-1) で表される化合物である。

【0107】

【化23】



40

(前記一般式 (D-1) 中、

R^{41} は、それぞれ独立に、炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基又は $-\text{OSi}(\text{R}^{44})_3$ で表される基 (R^{44} はそれぞれ独立に炭素原子数 1 ~ 3 のアルキル基) であり、

R^{42} は、それぞれ独立に、炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基であり、

R^{43} は、炭素原子数 1 ~ 12 のアルキル基であり、

R^{45} は水素原子又はメチル基であり、

L_{41} はエーテル結合を有していても良い 2 価の有機基であり、

50

s は繰り返し数を示す。)

【0108】

L₄₁の2価の有機基は、好ましくは単結合、炭素原子数1～50のアルキレン基又は炭素原子数1～50のアルキレンオキシ基である。

【0109】

L₄₁の炭素原子数1～50のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、n-ブチレン基、n-ペンチレン基、n-ヘキシレン基、n-ヘプチレン基、n-オクチレン基、n-ノニレン基、n-デシレン基、n-ドデシレン基、イソプロピレン基、2-メチルプロピレン基、2-メチルヘキシレン基、テトラメチルエチレン基等が挙げられる。

10

【0110】

L₄₁の炭素原子数1～50のアルキレン基は、好ましくは炭素原子数1～15のアルキレン基であり、より好ましくは炭素原子数1～5のアルキレン基であり、さらに好ましくはメチレン基、エチレン基、n-プロピレン基又はイソプロピレン基である。

【0111】

L₄₁の炭素原子数1～50のアルキレンオキシ基は、例えば前記アルキレン基の中の1つの-CH₂-が-O-に置換された基である。

L₄₁の炭素原子数1～50のアルキレンオキシ基は、好ましくは炭素原子数1～15のアルキレンオキシ基であり、より好ましくは炭素原子数1～8のアルキレンオキシ基であり、さらに好ましくはメチレンオキシ基、エチレンオキシ基、プロピレンオキシ基、オキシトリメチレン基、ブチレンオキシ基、オキシテトラメチレン基、ペンチレンオキシ基、ヘプチレンオキシ基又はオクチレンオキシ基である。

20

【0112】

L₄₁の2価の有機基が、炭素原子数1～50のアルキレン基又は炭素原子数1～50のアルキレンオキシ基である場合、これら2価の有機基は、-CH₂-の一部がカルボニル基(-C(=O)-)、フェニレン基、アミド結合又はウレタン結合に置き変わっていてもよく、さらに炭素原子に水酸基等が置換していてもよい。

【0113】

sの繰り返し数は、例えば1以上の整数であればよい。

sの数平均は例えば1～150の範囲であり、好ましくは1～100の範囲であり、より好ましくは1～50の範囲であり、さらに好ましくは1～25の範囲である。

30

sの数平均値は、重合性単量体(D)の数平均分子量を実施例に記載の方法により測定することで確認できる。

【0114】

R⁴¹及びR⁴²の炭素原子数1～6のアルキル基は、好ましくは炭素原子数1～3のアルキル基であり、より好ましくはメチル基である。

R⁴³の炭素原子数1～12のアルキル基は、好ましくは炭素原子数1～8のアルキル基であり、より好ましくは炭素原子数1～4のアルキル基である。

【0115】

重合性単量体(D)は、公知の方法により製造することができ、市販品を用いてもよい。

40

重合性単量体(D)の具体例としては、-(3-メタクリロイルオキシ)プロピルポリジメチルシロキサン、3-(メタクリロイルオキシ)プロピルトリス(トリメチルシロキシ)シラン等が挙げられる。

【0116】

重合成分である重合性単量体(D)は1種単独でもよく、2種以上でもよい。

【0117】

本発明の重合体において、重合性単量体(D)の含有割合は、重合性単量体(A)100質量部に対して例えば10～500質量部の範囲であり、好ましくは重合性単量体(A)100質量部に対して30～400質量部の範囲であり、より好ましくは重合性単量体(A)100質量部に対して50～300質量部の範囲である。

50

重合性単量体 (D) の含有割合は、本発明の重合体を製造する際の重合性単量体 (D) の原料仕込み比により調整できる。

【0118】

本発明の重合体は、例えば重合性単量体 (A) と、任意の重合性単量体 (B) および任意の重合性単量体 (C) とを重合成分とする重合体であればよく、本発明の効果を損なわない範囲で重合性単量体 (A)、任意の重合性単量体 (B) および任意の重合性単量体 (C) 以外のその他の重合性単量体を重合成分として含んでもよい。当該その他の重合性単量体を重合成分としては、上述の重合性単量体 (D) が挙げられる。

本発明の重合体は、好ましくは重合成分が重合性単量体 (A) と、任意の重合性単量体 (B) および / 又は任意の重合性単量体 (C) とから実質的になる重合体であり、より好ましくは重合成分が重合性単量体 (A)、任意の重合性単量体 (B) および / 又は任意の重合性単量体 (C) のみからなる共重合体である。

ここで「実質的になる」とは、本発明の重合体の重合成分における重合性単量体 (A)、任意の重合性単量体 (B) および任意の重合性単量体 (C) の合計の含有割合が、80質量%以上、90質量%以上、95質量%以上、又は99質量%以上である場合をいう。

【0119】

本発明の重合体の重合形式は特に限定されない。

本発明の重合体は、例えば重合性単量体 (A)、任意の重合性単量体 (B) および任意の重合性単量体 (C) のランダム重合体でもよい。また、本発明の重合体は、例えば重合性単量体 (A)、任意の重合性単量体 (B) および任意の重合性単量体 (C) のいずれか

【0120】

本発明の重合体は、環境負荷軽減のためフッ素原子を含まないことが好ましい。

【0121】

本発明の重合体の数平均分子量 (M_n) は、好ましくは1,000~50,000の範囲であり、より好ましくは1,000~30,000の範囲であり、さらに好ましくは1,500~10,000の範囲である。

本発明の重合体の重量平均分子量 (M_w) は、好ましくは1,000~300,000の範囲であり、より好ましくは1,500~200,000の範囲であり、さらに好ましくは2,000~100,000の範囲であり、特に好ましくは3,000~50,000の範囲である。

【0122】

本発明において、重量平均分子量 (M_w) 及び数平均分子量 (M_n) はゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 測定に基づきポリスチレン換算した値である。

本発明の重合体の数平均分子量 (M_n) 及び重量平均分子量 (M_w) の値は、実施例に記載の方法により測定する。

【0123】

本発明の消泡剤は、本発明の重合体を含有すればよく、本発明の重合体以外の消泡剤を含んでもよい。また、本発明の消泡剤は、本発明の重合体であってもよい。

【0124】

[重合体の製造方法]

本発明の重合体の製造方法は特に限定されず、公知の方法により製造することができる。

本発明の重合体は、ラジカル重合法、カチオン重合法、アニオン重合法等の重合機構に基づき、溶液重合法、塊状重合法、エマルジョン重合法等により製造できる。例えばラジカル重合法であれば、有機溶媒中に重合性単量体混合物を仕込み、汎用のラジカル重合開始剤を添加することで、本発明の重合体を製造できる。

【0125】

前記重合開始剤としては、種々のものを使用することができ、例えば、t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、過酸化ベンゾイル、過酸化ジアシル等の過酸化化合物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソ酪酸ジメチル、フェニルアゾトリフェニルメ

10

20

30

40

50

タン等のアゾ化合物、 $Mn(acac)_3$ 等の金属キレート化合物等が挙げられる。

必要に応じて、ラウリルメルカプタン、2-メルカプトエタノール、エチルチオグリコール酸、オクチルチオグリコール酸等の連鎖移動剤や、 α -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のカップリング基を有するチオール化合物を連鎖移動剤等の添加剤として用いてもよい。

【0126】

前記有機溶剤としては、例えば、エタノール、イソプロピルアルコール、*n*-ブタノール、*iso*-ブタノール、*tert*-ブタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル等のエステル類、2-オキシプロピオン酸メチル、2-オキシプロピオン酸エチル、2-オキシプロピオン酸プロピル、2-オキシプロピオン酸ブチル、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-メトキシプロピオン酸ブチル等のモノカルボン酸エステル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、*N*-メチルピロリドン等の極性溶剤、メチルセロソルブ、セロソルブ、ブチルセロソルブ、ブチルカルビトール、エチルセロソルブアセテート等のエーテル類、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコール類およびそのエステル類、1,1,1-トリクロロエタン、クロロホルム等のハロゲン系溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族類、更にパーフルオロオクタン、パーフルオロトリ-*n*-ブチルアミン等のフッ素化イナートリキッド類等が挙げられる。

これら溶剤は、1種単独で用いることも2種以上併用することもできる。

【0127】

本発明の重合体は、リビングラジカル重合、リビングアニオン重合等のリビング重合をすることにより製造することもできる。

【0128】

リビングラジカル重合は、活性重合末端が原子又は原子団により保護されたドーマント種が可逆的にラジカルを発生させてモノマーと反応することにより生長反応が進行し、第一のモノマーが消費されても生長末端が活性を失うことなく、逐次的に追加される第二モノマーと反応してブロックポリマーを得ることができる。このようなリビングラジカル重合の例としては、原子移動ラジカル重合(ATRP)、可逆的付加-開裂型ラジカル重合(RAFT)、ニトロキシドを介するラジカル重合(NMP)、有機テルルを用いるラジカル重合(TERP)等が挙げられる。これらのうち、どの方法を使用するかは特に制約はないが、制御の容易さなどからATRPが好ましい。ATRPは、有機ハロゲン化合物又はハロゲン化スルホニル化合物等を重合開始剤とし、遷移金属化合物と配位子からなる金属錯体を触媒として重合される。

【0129】

ATRPで使用できる重合開始剤の具体例としては、1-フェニルエチルクロライド、1-フェニルエチルブロマイド、クロロホルム、四塩化炭素、2-クロロプロピオニトリル、 α -ジクロロキシレン、 β -ジプロモキシレン、ヘキサキス(α -プロモメチル)ベンゼン、炭素原子数1~6の2-ハロゲン化カルボン酸(例えば2-クロロプロピオン酸、2-プロモプロピオン酸、2-クロロイソ酪酸、2-プロモイソ酪酸など)の炭素原子数1~6のアルキルエステル等が挙げられる。

炭素原子数1~6の2-ハロゲン化カルボン酸の炭素原子数1~6のアルキルエステルのより具体的な例としては、例えば、2-クロロプロピオン酸メチル、2-クロロプロピオン酸エチル、2-プロモプロピオン酸メチル、2-プロモイソ酪酸エチル等が挙げられる。

【0130】

10

20

30

40

50

A T R Pで利用できる遷移金属化合物は、 $M^{n+}X_n$ で表されるものである。

$M^{n+}X_n$ で表される遷移金属化合物の遷移金属 M^{n+} としては、 Cu^+ 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ru^{2+} 、 Ru^{3+} 、 Cr^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Mo^0 、 Mo^+ 、 Mo^{2+} 、 Mo^{3+} 、 W^{2+} 、 W^{3+} 、 Rh^{3+} 、 Rh^{4+} 、 Co^+ 、 Co^{2+} 、 Re^{2+} 、 Re^{3+} 、 Ni^0 、 Ni^+ 、 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 、 V^{2+} 、 V^{3+} 、 Zn^+ 、 Zn^{2+} 、 Au^+ 、 Au^{2+} 、 Ag^+ 及び Ag^{2+} からなる群から選択することができる。

$M^{n+}X_n$ で表される遷移金属化合物のXは、ハロゲン原子、炭素原子数1～6のアルコキシル基、 $(SO_4)_{1/2}$ 、 $(PO_4)_{1/3}$ 、 $(HPO_4)_{1/2}$ 、 (H_2PO_4) 、トリフラート、ヘキサフルオロホスフェート、メタンスルホネート、アリールスルホネート（好ましくはベンゼンスルホネート又はトルエンスルホネート）、 SeR^{11} 、CN及び $R^{12}COO$ からなる群から選択することができる。ここで、 R^{11} は、アリール基、直鎖状又は分岐状の炭素原子数1～20（好ましくは炭素原子数1～10）のアルキル基を表し、 R^{12} は、水素原子、ハロゲンで1～5回（好適にはフッ素もしくは塩素で1～3回）置換されていてもよい直鎖状又は分岐状の炭素原子数1～6のアルキル基（好ましくはメチル基）を表す。

$M^{n+}X_n$ で表される遷移金属化合物のnは、金属上の形式電荷を表し、0～7の整数である。

【0131】

上記遷移金属化合物の遷移金属に配位結合可能な配位子化合物としては、遷移金属と結合を介して配位できる1つ以上の窒素原子、酸素原子、リン原子又は硫黄原子を含む配位子を有する化合物、遷移金属と結合を介して配位できる2つ以上の炭素原子を含む配位子を有する化合物、遷移金属と μ 結合又は結合を介して配位できる配位子を有する化合物が挙げられる。

【0132】

上記遷移金属錯体としては特に限定されないが、好ましいものとして、7、8、9、10、11族の遷移金属錯体が、さらに好ましいものとして、0価の銅、1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄又は2価のニッケルの錯体が挙げられる。

【0133】

A T R Pで利用できる触媒の具体例としては、中心金属が銅の場合は2, 2'-ビピリジル及びその誘導体、1, 10-フェナントロリン及びその誘導体、テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチルトリス(2-アミノエチル)アミン等のポリアミン等の配位子との錯体が挙げられる。また2価のルテニウム錯体としては、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、ジクロロトリス(トリブチルホスフィン)ルテニウム、ジクロロ(シクロオクタジエン)ルテニウム、ジクロロベンゼンルテニウム、ジクロロp-シメンルテニウム、ジクロロ(ノルボルナジエン)ルテニウム、シス-ジクロロビス(2, 2'-ビピリジン)ルテニウム、ジクロロトリス(1, 10-フェナントロリン)ルテニウム、カルボニルクロロヒドリドトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム等が挙げられる。さらに2価の鉄錯体としては、ビストリフェニルホスフィン錯体、トリアザシクロノナン錯体等が挙げられる。

【0134】

リビングラジカル重合においては、溶媒を使用することが好ましい。

リビングラジカル重合で使用する溶媒としては、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル系溶媒；ジイソプロピルエーテル、ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル系溶媒；ジクロロメタン、ジクロロエタン等のハロゲン系溶媒；トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤；メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系溶剤；ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒などが挙げられる。

上記溶媒は、1種単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

【0135】

10

20

30

40

50

前記リビングラジカル重合の際の重合温度は、室温から 120 の範囲が好ましい。

【0136】

本発明の重合体をリビングラジカル重合により製造する場合は、得られる重合体中に、重合で用いた遷移金属化合物に起因する金属が残留する場合がある。得られる重合体中に残留した金属は、重合終了後に活性アルミナ等を用いて除去するとよい。

【0137】

[潤滑油組成物]

本発明の消泡剤は、潤滑油組成物の消泡剤として好適に用いることができ、本発明の潤滑油組成物は本発明の消泡剤を含有する。

【0138】

本発明の消泡剤は、2つ以上の重合性不飽和基を有する重合性単量体(A)を重合成分とすることで、架橋構造を有する重合体であり、高温環境下であっても消泡剤の分子の広がりを抑制して潤滑基油への溶解性を低い状態で維持できる。これにより、本発明の消泡剤は高温環境下であっても高い消泡性能を発揮できる。

また、内燃機関又は電動モーターを備える機械において、前記機械の駆動部では高いせん断力がかかるが、本発明の消泡剤はその架橋構造によって低分子量化が抑制されるので、消泡性能の低下を抑制することができる。

【0139】

本発明の消泡剤は上記の通り高い消泡性能を有し、例えば自動車の緩衝器、変速機、パワーステアリング等の駆動系機器用の潤滑油組成物に制限無く用いることができる。

【0140】

本発明の潤滑油組成物における本発明の消泡剤の含有割合は、特に制限されず、例えば潤滑油組成物全量の1~1,000質量ppmの範囲であり、好ましくは5~700質量ppmの範囲であり、さらに好ましくは10~400質量ppmの範囲である。

【0141】

本発明の潤滑油組成物の潤滑油基油は、公知のものを使用でき、鉱油であってもよく、合成油であってもよく、鉱油と合成油との混合油であってもよい。

【0142】

鉱油としては、例えば、原油を常圧蒸留して得られる常圧残油を減圧蒸留して得られた潤滑油留分を、溶剤脱れき、溶剤抽出、水素化分解、溶剤脱ろう、接触脱ろう、水素化精製等のうちの1つ以上の処理を行って精製した鉱油があり、パラフィン系鉱油、ナフテン系鉱油などを挙げることができる。

また、鉱油系ワックスやフィッシャー・トロプシュ法等により製造されるワックス(GTLワックス)を異性化することによって製造される鉱油等も挙げられる。

【0143】

合成油としては、ポリブテン、 α -オレフィン単独重合体や共重合体(例えばエチレン- α -オレフィン共重合体)などのポリオレフィン、ポリオールエステル、二塩基酸エステル、リン酸エステルなどの各種のエステル、ポリフェニルエーテルなどの各種のエーテル、ポリグリコール、アルキルベンゼン、アルキルナフタレンなどが挙げられる。

【0144】

潤滑油基油は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0145】

潤滑油基油の100における動粘度は、好ましくは $1 \sim 20 \text{ mm}^2 / \text{s}$ の範囲であり、より好ましくは $2 \sim 15 \text{ mm}^2 / \text{s}$ の範囲であり、さらに好ましくは $2 \sim 10 \text{ mm}^2 / \text{s}$ の範囲である。

潤滑油基油の100における動粘度が上記範囲にあることで、蒸発損失が少なく、粘性抵抗による動力損失があまり大きくないため、燃費改善効果が得られやすくなる。

【0146】

潤滑油基油は、好ましくはn-d-M環分析によるパラフィン分(%Cpと記載することがある)が70%以上であり、より好ましくは75%以上であり、さらに好ましくは8

10

20

30

40

50

0%以上である。

潤滑油基油は、パラフィン分が上記範囲にあることで酸化安定性等が良好になる。

【0147】

潤滑油組成物における潤滑油基油の含有割合は、例えば潤滑油組成物全量の65~95質量%の範囲であり、好ましくは70~95質量%の範囲であり、さらに好ましくは70~90質量%の範囲である。

【0148】

本発明の潤滑油組成物は、本発明の消泡剤及び潤滑油基油を含めばよく、その他添加剤をさらに含んでもよい。

その他添加剤としては、無灰清浄剤、無灰系摩擦調整剤、耐摩耗剤、極圧剤、粘度指数向上剤、金属不活性化剤、流動点降下剤、防錆剤等の添加剤を含有してもよい。これらの添加剤は、1種を単独で又は2種以上を併用してもよい。

10

【0149】

その他添加剤の各含有量は、本発明の効果を損なわない範囲内で適宜調整することができ、潤滑油組成物全量基準で、通常0.001~25質量%、好ましくは0.005~20質量%、より好ましくは0.01~15質量%である。

その他添加剤の合計含有量は、潤滑油組成物全量基準で、好ましくは25質量%以下、より好ましくは20質量%以下、さらに好ましくは15質量%以下である。

【0150】

無灰清浄剤としては、アルケニルコハク酸モノイミド、アルケニルコハク酸ビスイミド等のアルケニルコハク酸イミド、ホウ素変性アルケニルコハク酸イミド等が挙げられる。

20

【0151】

無灰系摩擦調整剤としては、例えば、炭素原子数6~30のアルキル基又はアルケニル基を分子中に少なくとも1個有する、脂肪族アミン、脂肪酸エステル、脂肪酸アミド、脂肪酸、脂肪族アルコール、脂肪族エーテル等が挙げられる。

【0152】

耐摩耗剤又は極圧剤としては、例えば、ジチオリン酸亜鉛等の硫黄含有化合物；亜リン酸エステル類、リン酸エステル類、ホスホン酸エステル類、及びこれらのアミン塩又は金属塩等のリン含有化合物；チオ亜リン酸エステル類、チオリン酸エステル類、チオホスホン酸エステル類、及びこれらのアミン塩又は金属塩等の硫黄及びリン含有耐摩耗剤が挙げられる。

30

【0153】

粘度指数向上剤としては、例えば、ポリメタクリレート、分散型ポリメタクリレート、オレフィン系共重合体（例えば、エチレン-プロピレン共重合体等）、分散型オレフィン系共重合体、スチレン系共重合体（例えば、スチレン-ジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体等）等が挙げられる。

【0154】

金属不活性化剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール系化合物、トリルトリアゾール系化合物、イミダゾール系化合物、ピリミジン系化合物等が挙げられる。

【0155】

流動点降下剤としては、例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合体、塩素化パラフィンとナフタレンとの縮合物、塩素化パラフィンとフェノールとの縮合物、ポリメタクリレート、ポリアルキルスチレン等が挙げられる。

40

【0156】

防錆剤としては、例えば、石油スルフォネート、アルキルベンゼンスルフォネート、ジノニルナフタレンスルフォネート、アルケニルコハク酸エステル、多価アルコールエステル等が挙げられる。

【0157】

本発明の潤滑油組成物は、内燃機関又は電動モーターを備える機械において、当該機械の駆動部の潤滑に好適に用いられる。

50

駆動部への潤滑について、例えば電気自動車においては、駆動部は一般にモーター、インバーター、ギアボックスが一体化しており、ギアボックス内が本発明の潤滑油組成物で満たされることによって駆動部を潤滑することができる。また、ガソリン車であれば、駆動部である内燃機関において、オイルパン内に本発明の潤滑油組成物が貯蔵され、オイルポンプを介してシリンダー内に供給されることで駆動部を潤滑することができる。駆動部の潤滑はこれら形態に限定されることはなく、金属同士が触れ合う部分に本発明の潤滑油組成物を満たす、供給する等を行うことで駆動部を潤滑することができる。

【0158】

本発明の潤滑油組成物が使用できる機械としては、自動車（ガソリン車、電気自動車）、ロボット（産業用ロボット、エンターテイメント用ロボット）、航空機（飛行機、ヘリコプター）、船舶、各種家電製品など、内燃機関又は電動モーターを備える機械であれば制限せずに使用できる。

10

【実施例】

【0159】

以下、実施例と比較例とにより、本発明を具体的に説明する。

尚、本発明は下記実施例に限定されない。

【0160】

実施例および比較例において、重量平均分子量（ M_w ）及び数平均分子量（ M_n ）はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定に基づきポリスチレン換算した値である。

20

GPCの測定条件は以下の通りである。なお、化学式中の n は任意の繰り返し単位を示す。

【0161】

[GPC測定条件]

測定装置：東ソー株式会社製高速GPC装置「HLC-8320GPC」

カラム：東ソー株式会社製「TSK GUARDCOLUMN SuperHZ-L」+東ソー株式会社製「TSK gel SuperHZM-N」+東ソー株式会社製「TSK gel SuperHZM-N」+東ソー株式会社製「TSK gel SuperHZM-N」

検出器：RI（示差屈折計）

30

データ処理：東ソー株式会社製「EcoSEC Data Analysis バージョン1.07」

カラム温度：40

展開溶媒：テトラヒドロフラン

流速：0.35 mL/分

測定試料：試料7.5 mgを10 mLのテトラヒドロフランに溶解し、得られた溶液をマイクロフィルターでろ過したものを測定試料とした。

試料注入量：20 μ L

標準試料：前記「HLC-8320GPC」の測定マニュアルに準拠して、分子量が既知の下記の単分散ポリスチレンを用いた。

40

【0162】

（単分散ポリスチレン）

東ソー株式会社製「A-300」

東ソー株式会社製「A-500」

東ソー株式会社製「A-1000」

東ソー株式会社製「A-2500」

東ソー株式会社製「A-5000」

東ソー株式会社製「F-1」

東ソー株式会社製「F-2」

東ソー株式会社製「F-4」

50

東ソー株式会社製「F - 10」
 東ソー株式会社製「F - 20」
 東ソー株式会社製「F - 40」
 東ソー株式会社製「F - 80」
 東ソー株式会社製「F - 128」
 東ソー株式会社製「F - 288」

【0163】

(合成実施例1：消泡剤(1)の合成)

攪拌装置、温度計、冷却管、滴下装置を備えたガラスフラスコに、溶媒としてジプロプレングリコールモノメチルエーテルアセテート40質量部を仕込み、窒素気流下にて攪拌しながら105 に昇温した。

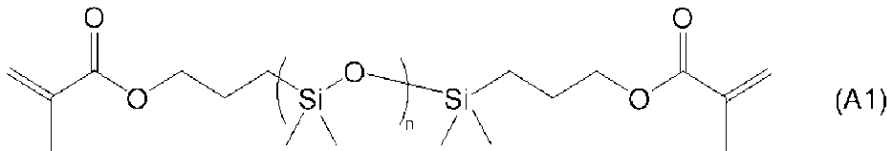
10

次いで、下記一般式(A1)で表されるシリコーンジメタクリレートモノマー(数平均分子量：1,000；式中のnは繰り返し単位)を25質量部と、メトキシポリエチレングリコールアクリレート(エチレンオキシド鎖の繰り返し数が約9)25質量部とをジプロプレングリコールモノメチルエーテルアセテート140質量部に溶解したモノマー溶液と、ラジカル重合開始剤としてt-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート7.5質量部をジプロプレングリコールモノメチルエーテルアセテート20質量部に溶解した重合開始剤溶液との2種類の滴下液をそれぞれ別々の滴下装置にセットし、フラスコ内を105 に保ちながら同時に2時間かけて滴下した。滴下終了後、105 で4時間攪拌することによって消泡剤(1)の溶液を得た。

20

【0164】

【化24】



【0165】

得られた消泡剤(1)の分子量をGPCで測定した結果、重量平均分子量(Mw)13,300であった。

30

【0166】

(合成実施例2：消泡剤(2)の合成)

攪拌装置、温度計、冷却管、滴下装置を備えたガラスフラスコに、溶媒としてジプロプレングリコールモノメチルエーテルアセテート30質量部を仕込み、窒素気流下にて攪拌しながら110 に昇温した。

次いで、前記一般式(A1)で表されるシリコーンジメタクリレートモノマー(数平均分子量：1,000)を12.5質量部と、ポリエチレングリコールジメタクリレート(エチレンオキシド鎖の繰り返し数が約9)12.5質量部とをジプロプレングリコールモノメチルエーテルアセテート60質量部に溶解したモノマー溶液と、ラジカル重合開始剤としてt-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート7.5質量部をジプロプレングリコールモノメチルエーテルアセテート10質量部に溶解した重合開始剤溶液との2種類の滴下液をそれぞれ別々の滴下装置にセットし、フラスコ内を110 に保ちながら同時に2時間かけて滴下した。滴下終了後、110 で3時間攪拌することによって消泡剤(2)の溶液を得た。

40

【0167】

得られた消泡剤(2)の分子量をGPCで測定した結果、重量平均分子量(Mw)36,700であった。

【0168】

(合成実施例3：消泡剤(3)の合成)

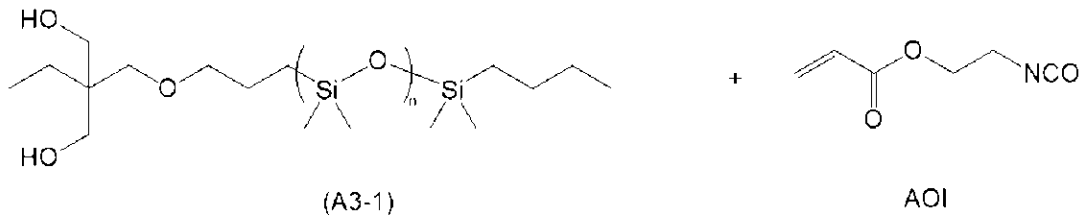
攪拌装置、温度計、冷却管、滴下装置を備えたガラスフラスコに、下記一般式(A3 -

50

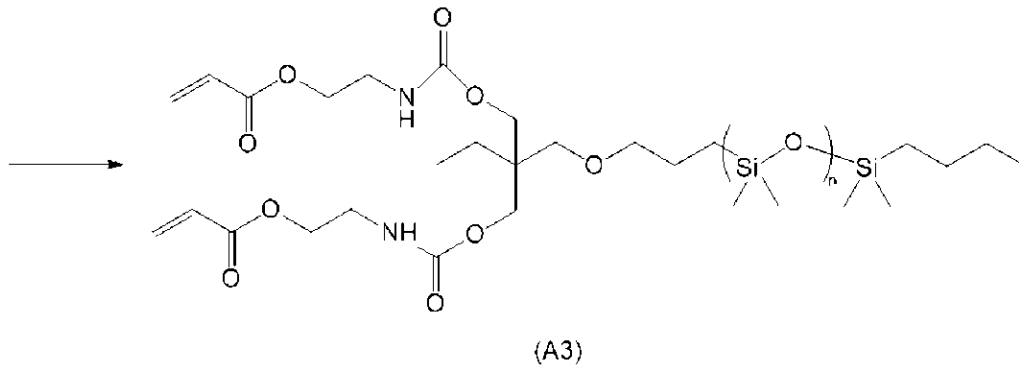
1) で表されるシリコン化合物 (数平均分子量: 1,000) を 100 質量部、ヘプタン 90 質量部、オクチル酸第一錫 0.1 質量部を仕込んだ。次いで、空気気流下にて攪拌を開始し、フラスコ内温度を 75 に昇温させ、2-イソシアトエチルアクリレート 30 質量部を 15 分かけて滴下した。滴下終了後、80 まで昇温して 1 時間攪拌させることにより反応を行った結果、IR スペクトル測定によりイソシアネート基の吸収ピークの消失が確認された。これにより下記一般式 (A3) で表されるシリコンジアクリレートモノマーを得た。

【0169】

【化25】



10



20

【0170】

攪拌装置、温度計、冷却管、滴下装置を備えたガラスフラスコに、溶媒として酢酸ブチル 30 質量部を仕込み、窒素気流下にて攪拌しながら 100 に昇温した。

30

次いで、前記一般式 (A3) で表されるシリコンジアクリレートモノマー 20 質量部と、メトキシポリエチレングリコールアクリレート (エチレンオキシド鎖の繰り返し数が約 9) 20 質量部とを酢酸ブチル 55 質量部に溶解したモノマー溶液と、ラジカル重合開始剤として *t*-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート 2 質量部を酢酸ブチル 10 質量部に溶解した重合開始剤溶液との 2 種類の滴下液をそれぞれ別々の滴下装置にセットし、フラスコ内を 100 に保ちながら同時に 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、100 で 4 時間攪拌することによって消泡剤 (3) の溶液を得た。

【0171】

得られた消泡剤 (3) の分子量を GPC で測定した結果、重量平均分子量 (Mw) 18,800 であった。

40

【0172】

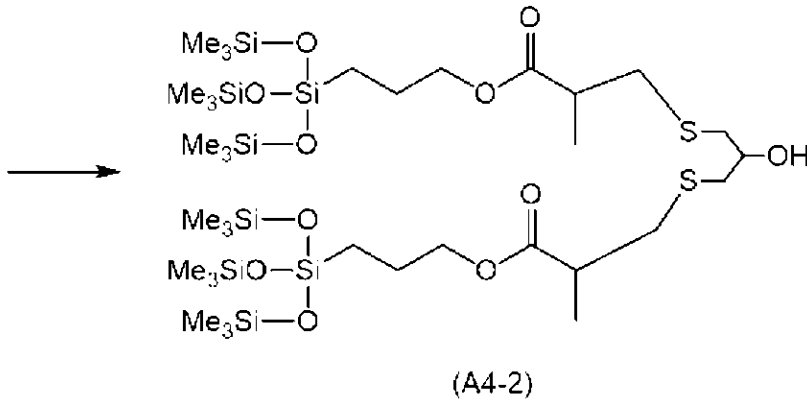
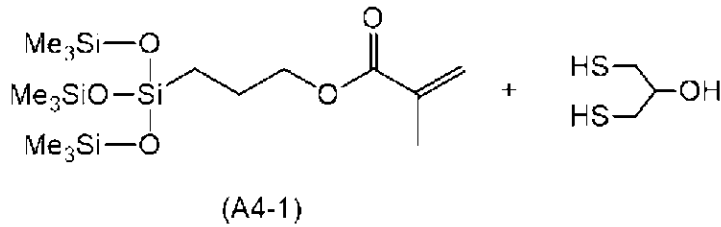
(合成実施例 4: 消泡剤 (4) の合成)

攪拌装置、温度計、冷却管、滴下装置を備えたガラスフラスコに、下記一般式 (A4-1) で表されるシリコン化合物 215 質量部、1,3-ジメルカプト 2-プロパノールを 30 質量部、メチルエチルケトン 200 質量部および NaH を 0.1 質量部仕込んだ。次いで、窒素雰囲気下にて攪拌を開始し、フラスコ内温度を 60 に昇温させ、1.5 時間攪拌することにより下記一般式 (A4-2) で表されるシリコン化合物を得た。

【0173】

50

【化 2 6】



10

20

【 0 1 7 4】

攪拌装置、温度計、冷却管、滴下装置を備えたガラスフラスコに、前記一般式（A4-2）で表されるシリコン化合物50質量部、ヘプタン40質量部、オクチル酸第一錫0.1質量部を仕込んだ。次いで、空気気流下にて攪拌を開始し、フラスコ内温度を75に昇温させ、1,1-(ビスアクリロイルオキシメチル)エチルイソシアネート13質量部を15分かけて滴下した。滴下終了後、80まで昇温して1時間攪拌させることにより反応を行った結果、IRスペクトル測定によりイソシアネート基の吸収ピークの消失が確認された。これにより下記一般式（A4）で表されるシリコンジアクリレートモノマーを得た。

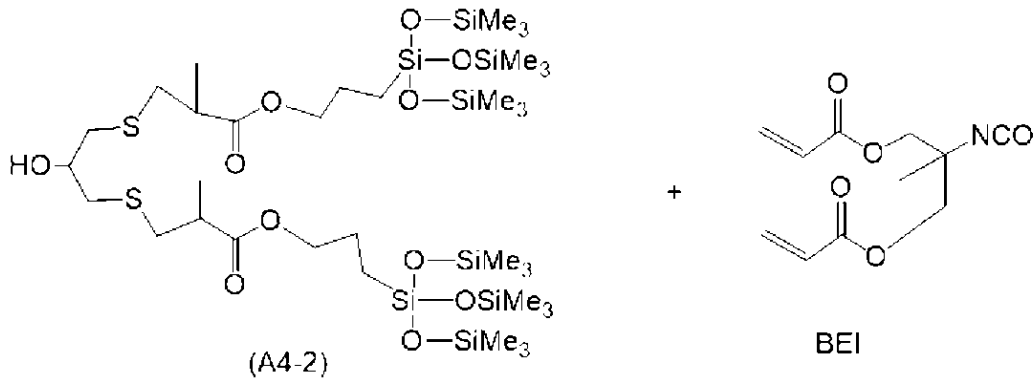
【 0 1 7 5】

30

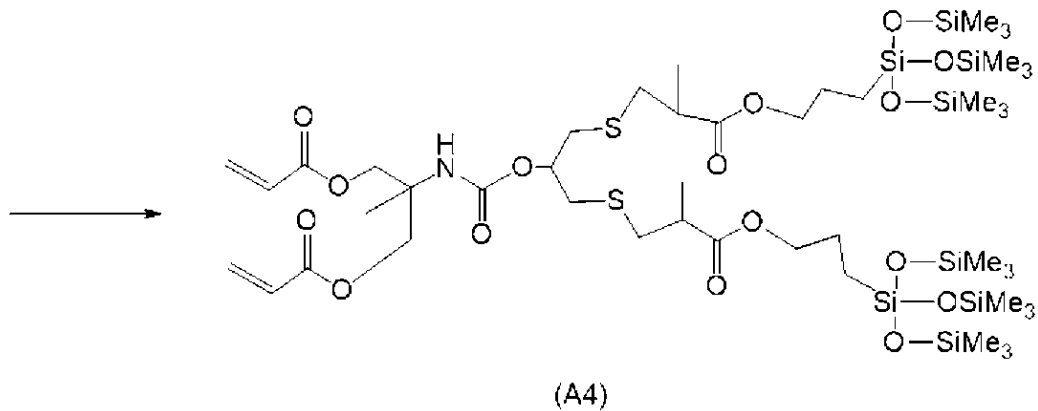
40

50

【化 2 7】



10



20

【 0 1 7 6】

攪拌装置、温度計、冷却管、滴下装置を備えたガラスフラスコに、溶媒として酢酸 n - ブチル 5 2 質量部を仕込み、窒素気流下にて攪拌しながら 8 5 に昇温した。

次いで、前記一般式 (A 4) で表されるシリコンジアクリレートモノマー 3 0 質量部、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート (エチレンオキシド鎖の繰り返し数が約 9) 2 0 質量部とを酢酸ブチル 5 0 質量部に溶解したモノマー溶液と、ラジカル重合開始剤として t - ブチルペルオキシ - 2 - エチルヘキサノエート 3 質量部を酢酸 n - ブチル 1 5 質量部に溶解した重合開始剤溶液との 2 種類の滴下液をそれぞれ別々の滴下装置にセットし、フラスコ内を 8 5 に保ちながら同時に 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、8 5 で 4 時間攪拌した後、1 1 0 に昇温し、更に 1 時間攪拌することによって消泡剤 (4) の溶液を得た。

30

【 0 1 7 7】

得られた消泡剤 (4) の分子量を G P C で測定した結果、重量平均分子量 (M w) 5 , 4 0 0 であった。

【 0 1 7 8】

(合成実施例 5 : 消泡剤 (5) の合成)

攪拌装置、温度計、冷却管、滴下装置を備えたガラスフラスコに、溶媒としてプロプレングリコールメチルエーテルアセテート 5 0 質量部を仕込み、窒素気流下にて攪拌しながら 1 0 5 に昇温した。

次いで、下記化学式 (A 5) で表される環状シリコンモノマーを 6 . 7 5 質量部と、メトキシポリエチレングリコールアクリレート (エチレンオキシド鎖の繰り返し数が約 9) 1 6 . 8 質量部と、一般式 (A 4 - 1) で表されるシリコン化合物 1 2 . 1 質量部とをプロプレングリコールメチルエーテルアセテート 6 5 質量部に溶解したモノマー溶液と、ラジカル重合開始剤として t - ブチルペルオキシ - 2 - エチルヘキサノエート 7 . 1 質量部をプロプレングリコールメチルエーテルアセテート 1 0 質量部に溶解した重合開始剤

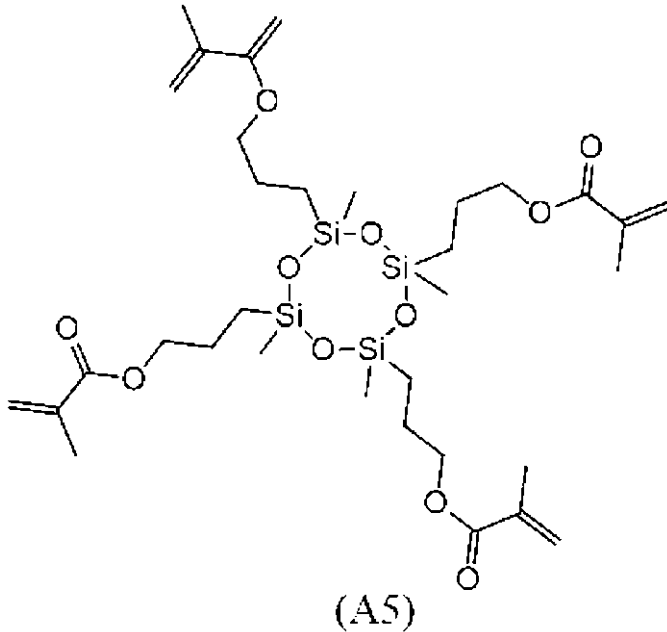
40

50

溶液との２種類の滴下液をそれぞれ別々の滴下装置にセットし、フラスコ内を 105 に保ちながら同時に２時間かけて滴下した。滴下終了後、105 で３時間攪拌することによって消泡剤（５）の溶液を得た。

【0179】

【化28】



10

20

【0180】

得られた消泡剤（５）の分子量をGPCで測定した結果、重量平均分子量（Mw）26,000であった。

【0181】

（合成実施例6：消泡剤（6）の合成）

攪拌装置、温度計、冷却管、滴下装置を備えたガラスフラスコに、溶媒としてプロプレングリコールメチルエーテルアセテート60質量部を仕込み、窒素気流下にて攪拌しながら105 に昇温した。

30

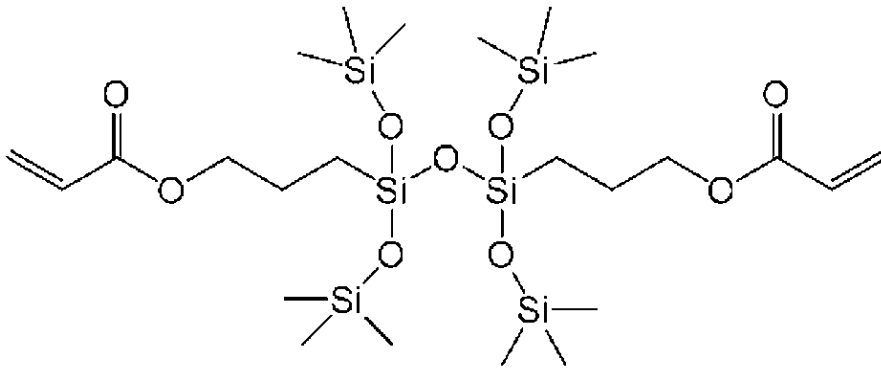
次いで、下記化学式（A6）で表されるシリコンモノマーを25質量部と、メトキシポリエチレングリコールアクリレート（エチレンオキシド鎖の繰り返し数が約9）25質量部とをプロプレングリコールメチルエーテルアセテート100質量部に溶解したモノマー溶液と、ラジカル重合開始剤としてt-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート5質量部をプロプレングリコールメチルエーテルアセテート20質量部に溶解した重合開始剤溶液との２種類の滴下液をそれぞれ別々の滴下装置にセットし、フラスコ内を105 に保ちながら同時に２時間かけて滴下した。滴下終了後、105 で３時間攪拌することによって消泡剤（6）の溶液を得た。

【0182】

40

50

【化 2 9】



(A6)

10

【0183】

得られた消泡剤(6)の分子量をGPCで測定した結果、重量平均分子量(Mw)10,000であった。

【0184】

(合成実施例7:消泡剤(7)の合成)

攪拌装置、温度計、冷却管、滴下装置を備えたガラスフラスコに、溶媒として酢酸n-ブチル34質量部を仕込み、窒素気流下にて攪拌しながら95℃に昇温した。

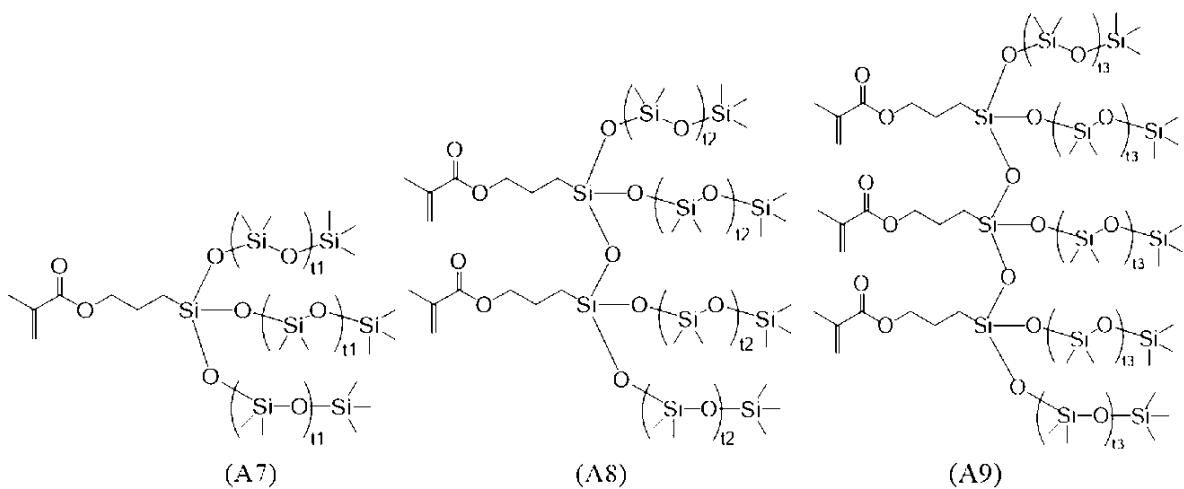
20

次いで、下記式(A7)、(A8)及び(A9)で表されるシリコンモノマー混合物を16質量部と、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート(エチレンオキシド鎖の繰り返し数が約9)15質量部と、メチルメタクリレート3質量部とを酢酸n-ブチル33質量部に溶解したモノマー溶液と、ラジカル重合開始剤としてt-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート3質量部を酢酸n-ブチル10質量部に溶解した重合開始剤溶液との2種類の滴下液をそれぞれ別々の滴下装置にセットし、フラスコ内を95℃に保ちながら同時に2時間かけて滴下した。滴下終了後、95℃で2時間攪拌した後、110℃に昇温し、更に1時間攪拌することによって消泡剤(7)の溶液を得た。

【0185】

30

【化 3 0】



(A7)

(A8)

(A9)

40

(t1, t2, t3は、繰り返し単位であり、それぞれ0~7整数)

【0186】

得られた消泡剤(7)の分子量をGPCで測定した結果、平均の重量平均分子量(Mw)44,000であった。

【0187】

50

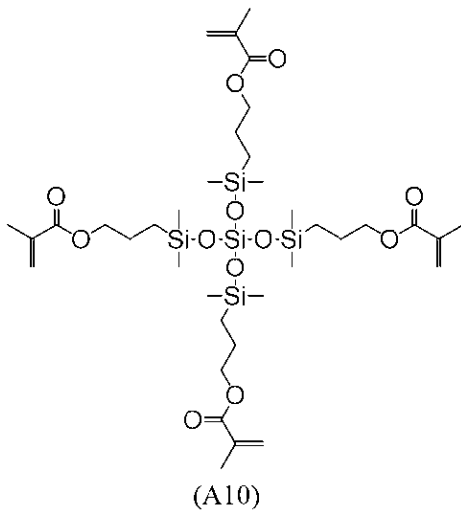
(合成実施例 8 : 消泡剤 (8) の合成)

攪拌装置、温度計、冷却管、滴下装置を備えたガラスフラスコに、溶媒としてプロピレングリコールメチルエーテルアセテート 30 質量部を仕込み、窒素気流下にて攪拌しながら 105 に昇温した。

次いで、一般式 (A 1) で表されるシリコーンジメタクリレートモノマー (数平均分子量 : 400) 及び下記式 (A 10) で表されるシリコーンモノマー混合物を 5 質量部と、3 - (メタクリロイルオキシ)プロピルトリス(トリメチルシロキシ)シランを 5 質量部と、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート (エチレンオキシド鎖の繰り返し数が約 9) 10 質量部をプロピレングリコールメチルエーテルアセテート 10 質量部に溶解したモノマー溶液と、ラジカル重合開始剤として *t* - ブチルペルオキシ - 2 - エチルヘキサノエート 1 質量部をプロピレングリコールメチルエーテルアセテート 7 質量部に溶解した重合開始剤溶液との 2 種類の滴下液をそれぞれ別々の滴下装置にセットし、フラスコ内を 105 に保ちながら同時に 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、105 で 3 時間攪拌することによって消泡剤 (8) の溶液を得た。

【 0 1 8 8 】

【 化 3 1 】



【 0 1 8 9 】

得られた消泡剤 (8) の分子量を G P C で測定した結果、重量平均分子量 (M w) 20,000 であった。

【 0 1 9 0 】

(合成比較例 1 : 消泡剤 (1 ') の合成)

攪拌装置、温度計、冷却管、滴下装置を備えたガラスフラスコに、溶媒として酢酸 *n* - ブチル 52 質量部を仕込み、窒素気流下にて攪拌しながら 85 に昇温した。

次いで、酢酸 *n* - ブチル 50 質量部に溶解した 3 - (メタクリロイルオキシ)プロピルトリス(トリメチルシロキシ)シランを 30 質量部および、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート (エチレンオキシド鎖の繰り返し数が約 9) 20 質量部と、ラジカル重合開始剤として *t* - ブチルペルオキシ - 2 - エチルヘキサノエート 3 質量部を酢酸 *n* - ブチル 15 質量部に溶解した重合開始剤溶液との 2 種類の滴下液をそれぞれ別々の滴下装置にセットした。

フラスコ内を 85 に保ちながら、モノマー溶液と重合開始剤溶液とを同時に 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、85 で 4 時間攪拌した後、110 に昇温し、更に 1 時間攪拌することにより消泡剤 (1 ') の溶液を得た。

【 0 1 9 1 】

得られた消泡剤 (1 ') の分子量を G P C で測定した結果、重量平均分子量 (M w) 40,000 であった。

【 0 1 9 2 】

10

20

30

40

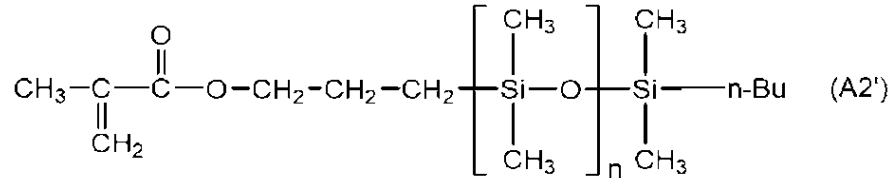
50

(合成比較例 2 : 消泡剤 (2 ') の合成)

3 - メタクリロイルオキシプロピルトリス (トリメチルシロキシ) シランの代わりに下記一般式 (A 2 ') で表される化合物 (数平均分子量 5 , 0 0 0) を 3 0 質量部用いた他は合成比較例 1 と同様にして消泡剤 (2 ') の溶液を得た。

【 0 1 9 3 】

【 化 3 2 】



10

【 0 1 9 4 】

得られた消泡剤 (2 ') の分子量を G P C で測定した結果、重量平均分子量 (M w) 2 5 , 0 0 0 であった。

【 0 1 9 5 】

(合成比較例 3 : 消泡剤 (3 ') の合成)

3 - メタクリロイルオキシプロピルトリス (トリメチルシロキシ) シランの代わりに上記一般式 (A 2 ') で表される化合物 (数平均分子量 1 , 0 0 0) を 3 0 質量部用いた他は合成比較例 1 と同様にして消泡剤 (3 ') の溶液を得た。

20

【 0 1 9 6 】

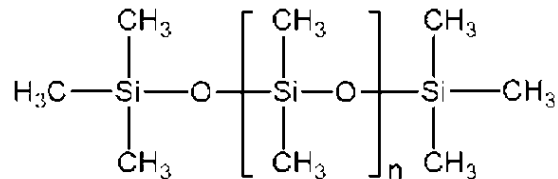
得られた消泡剤 (3 ') の分子量を G P C で測定した結果、重量平均分子量 (M w) 2 7 , 0 0 0 であった。

【 0 1 9 7 】

下記で表される市販のジメチルシリコーン (信越シリコーン株式会社製「 K F - 9 6 - 5 0 , 0 0 0 c s 」) を消泡剤 (4 ') として別途用意した。

【 0 1 9 8 】

【 化 3 3 】



30

【 0 1 9 9 】

上記で製造した消泡剤を用いて下記泡立ち試験を行い、消泡剤の消泡性能を評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 2 0 0 】

(潤滑油組成物の調製)

潤滑油基油 (パラフィン系鉱油) を主成分に、各種添加剤 (粘度指数向上剤、亜リン酸エステル化合物、チアジアゾール化合物、カルシウム系洗浄剤、金属不活性化剤、無灰分散剤、酸化防止剤など) を少量含むベース潤滑油 1 0 0 質量部に、ケロシンで希釈した表 1 に示す消泡剤を表 1 に示す量だけ加えて、潤滑油組成物とした。尚、比較例 5 では消泡剤を添加しなかった。

40

【 0 2 0 1 】

得られた潤滑油組成物について、下記泡立ち試験を実施した。結果を表 1 に示す。

(泡立ち試験)

泡立ち試験は特開 2 0 0 8 - 1 2 0 8 8 0 号公報に開示のホモジナイザー法に準拠して行った。

ジェネレーターシャフト (プライミクス株式会社製「ミニミクサー」) を備えるホモジ

50

ナイザー（プライミクス株式会社製「T・K・ロボミックス」）を用いて、下記の条件に従って潤滑油組成物を攪拌し、攪拌を終了してから3秒後の泡立ち面の読み（mL）から攪拌前の油面の読み（mL）を差し引き、泡立ち量（mL）とした。泡立ち量が少ないほど消泡性に優れていることを意味する。

回転数：16,000rpm

油温：80 又は120

油量：80ml

容器：200mlメスシリンダー（内径 36mm）

攪拌時間：1分間

【0202】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
消泡剤		消泡剤(1)	消泡剤(2)	消泡剤(3)	消泡剤(4)	消泡剤(5)	消泡剤(6)	消泡剤(7)	消泡剤(8)	消泡剤(1')	消泡剤(2')	消泡剤(3')	消泡剤(4')	—
添加量 [質量ppm]		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	—
消泡剤 有効成分量 [質量%]		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	—
泡立ち量 [mL]	80°C	0	0	8	10	10	0	2	0	10	14	100	30	20
	120°C	26	28	40	28	30	8	26	4	100	100	100	100	50

【0203】

表1の結果から、特定のシリコーン官能基と2以上の重合性不飽和基とを有する重合性単量体を含む重合体である消泡剤(1)~(8)はいずれも高温環境下であっても優れた消泡性を示していることが読み取れる。一方、特定のシリコーン官能基と2以上の重合性不飽和基とを有する重合性単量体を重合成分としない消泡剤(1')~(4')はいずれも高温環境下では十分な消泡性が示せていない。

10

20

30

40

50

【要約】

高温環境下であっても優れた消泡性を示す消泡剤を提供する。

- [O S i (R) ₂]_x - (R はそれぞれ独立に炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基である。 x は繰り返し数である。) で表されるポリシロキサン構造を有し、重合性不飽和基を 2 以上有する重合性単量体 (a 1) および / 又は - S i [O S i (R) ₃]_n [R ']_b -_n (n は 1 ~ 3 の整数である。 R はそれぞれ独立に炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基である。 R ' はそれぞれ独立に炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基である) で表される官能基を有し、重合性不飽和基を 2 以上有する重合性単量体 (a 2) である重合性単量体 (A) を少なくとも重合成分とする重合体を含有する消泡剤。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

C株式会社 千葉工場内

審査官 河野 隆一郎

(56)参考文献 国際公開第2020/209370(WO, A1)

国際公開第2023/037837(WO, A1)

国際公開第2021/131726(WO, A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

B01D 19/14

C10M 155/02

C08F 220/12 - 220/18

C08F 290/00 - 290/14

C08F 293/00

C08G 77/00 - 77/62

C10N 30:18

C10N 40:02

C10N 40:04

C10N 40:25