

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4262984号

(P4262984)

(45) 発行日 平成21年5月13日 (2009. 5. 13)

(24) 登録日 平成21年2月20日 (2009. 2. 20)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 D 19/04 (2006. 01)

B O 1 D 19/04

A

C O 8 G 77/46 (2006. 01)

C O 8 G 77/46

請求項の数 2 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2002-573114 (P2002-573114)	(73) 特許権者	000110077
(86) (22) 出願日	平成14年3月20日 (2002. 3. 20)		東レ・ダウコーニング株式会社
(65) 公表番号	特表2004-532720 (P2004-532720A)		東京都千代田区丸の内一丁目1番3号
(43) 公表日	平成16年10月28日 (2004. 10. 28)	(74) 代理人	100099759
(86) 国際出願番号	PCT/JP2002/002722		弁理士 青木 篤
(87) 国際公開番号	W02002/074407	(74) 代理人	100077517
(87) 国際公開日	平成14年9月26日 (2002. 9. 26)		弁理士 石田 敬
審査請求日	平成17年3月22日 (2005. 3. 22)	(74) 代理人	100087413
(31) 優先権主張番号	特願2001-81016 (P2001-81016)		弁理士 古賀 哲次
(32) 優先日	平成13年3月21日 (2001. 3. 21)	(74) 代理人	100080919
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 田崎 豪治
		(74) 代理人	100082898
			弁理士 西山 雅也
		(72) 発明者	ツェン ジャンレン
			神奈川県足柄上郡松田町松田惣領7-2
			最終頁に続く

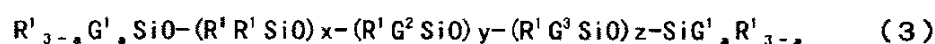
(54) 【発明の名称】 シリコーン消泡剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式 (3) で表されるポリオキシアルキレン変性シリコーンを含むシリコーン消泡剤であり、下記一般式 (1) および一般式 (2) からなり、そして1分子中に存在するオキシプロピレン単位 ($-C_3H_6O-$) の合計個数をP、オキシエチレン単位 ($-C_2H_4O-$) の合計個数をEとしたとき、 $3 \leq E \leq 90$ かつ $0.01 \leq E / (E + P) \leq 0.35$ であるポリオキシアルキレン変性シリコーンからなることを特徴とするシリコーン消泡剤。

【化1】



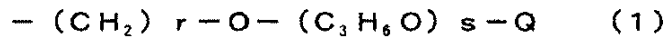
[式中、xは10～150、yは0～20、zは0～10、aは0または1である。G¹

は G^2 または G^3 から選択される基であり、相異なっているもよい。

R^1 は独立に炭素数 1～18 のアルキル基または炭素数 6～9 の芳香族炭化水素基である。

G^2 は、下記一般式 (1) で表される基である。

【化 2】

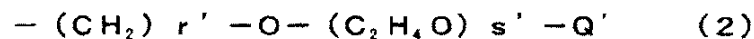


10

(Q は水素原子、炭素 1～18 のアルキル基、アシル基、置換されていてもよいアミノ基または $-N=C=O$ から選択される 1 価の有機基であり、r は 2～6、s は 10～30 である) であり、

G^3 は、下記一般式 (2) で表される基である。

【化 3】



20

(Q' は Q と同義であり、r' は 2～6、s' は 5～15 である。) である。]

【請求項 2】

30

上記一般式 (1) または一般式 (2) において、Q または Q' が炭素数 1～6 のアルキル基である請求項 1 に記載のシリコン消泡剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はシリコン消泡剤に関するものであり、たとえば、インク等の水性の系に適用して優れた消泡効果を発揮するシリコン消泡剤に関するものである。

【背景技術】

【0002】

ポリオキシアルキレン変性シリコーンは、低い表面張力、高い熱的・化学的安定性系など多くの特徴を有していることから、整泡剤、化粧品添加剤、塗料レベリング剤、消泡剤など極めて広い範囲に利用されている。変性に使われているポリオキシアルキレン基は、親水性のポリオキシエチレン基 (EO) と疎水性のポリオキシプロピレン基 (PO) から構成されており、EO と PO の比率を変えることにより、ポリオキシアルキレン基なしそれによって変性される変性シリコーンオイルの親水性と疎水性のバランスを変えることができる。ポリオキシアルキレン変性シリコーンを含む消泡剤の例として、例えば、特許文献 1～3 を挙げるることができる。

40

【0003】

【特許文献 1】特開平 5-57109 号公報

【特許文献 2】米国特許第 5,271,868 号明細書

50

【特許文献3】米国特許第5,804,099号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、従来から使用されている水性発泡系用の消泡剤に関しては、更なる消泡効果の改善が求められており、とくにインク用途においては、より優れた消泡効果、たとえばとくにインクを紙等に適用した際にクレーターおよびはじき（いわゆるフィッシュアイ）を発生させないこと、が望まれている。本発明は、このような課題を解決することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

10

【0005】

上記課題は、本発明のシリコーン消泡剤によって解決される。

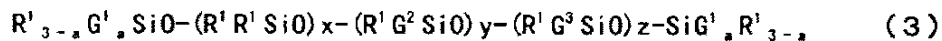
【0006】

すなわち、本発明のシリコーン消泡剤は、下記一般式（3）で表されるポリオキシアルキレン変性シリコーンを含むシリコーン消泡剤であり、下記一般式（1）および一般式（2）からなり、そして1分子中に存在するオキシプロピレン単位（ $-C_3H_6O-$ ）の合計個数をP、オキシエチレン単位（ $-C_2H_4O-$ ）の合計個数をEとしたとき、 $3 \leq E \leq 90$ かつ $0.01 \leq E / (E + P) \leq 0.35$ であるポリオキシアルキレン変性シリコーンを含む。

20

【0007】

【化1】



30

【0008】

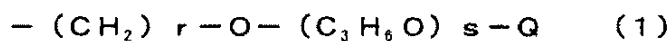
〔式中、xは10～150、yは0～20、zは0～10、aは0または1である。G¹はG²またはG³から選択される基であり、相異なってもよい。R¹は独立に炭素数1～18のアルキル基または炭素数6～9の芳香族炭化水素基である。

G²は、下記一般式（1）で表される基である。

【0009】

【化2】

40



【0010】

（Qは水素原子、炭素1～18のアルキル基、アシル基、置換されていてもよいアミノ基

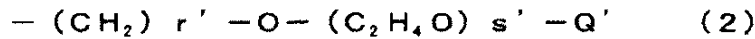
50

または $-N=C=O$ から選択される 1 価の有機基であり、 r は 2 ～ 6、 s は 10 ～ 30 である) であり、

G^3 は、下記一般式 (2) で表される基である。

【0011】

【化3】



10

【0012】

(Q' は Q と同義であり、 r' は 2 ～ 6、 s' は 5 ～ 15 である。) である。]

【0013】

ポリオキシアルキレン変性シリコーンは公知の化合物であり、通常は後述のような製造方法により合成される化合物であり、ジオルガノポリシロキサンの主鎖上のケイ素原子置換基の一部または末端のケイ素原子置換基にアルキレン基を介して、オキシアルキレン基からなる繰返し単位が 1 個乃至は 10 あるいはそれより多く連続した構造が結合してなるものである。

20

【発明の効果】

【0019】

本発明のシリコーン消泡剤は、水性の発泡系に適用して優れた消泡効果を発揮し、インク等に適用した場合には、消泡剤を添加したインクにおいて多く見られる、インク使用時のはじき発生を大幅に抑止できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

本発明のシリコーン消泡剤を構成するポリオキシアルキレン変性シリコーンは、2 種類のポリオキシアルキレン変性基で変性されうる。その 1 つは、上記一般式 (1) で表されるポリオキシプロピレン変性基であり、もう 1 つは上記一般式 (2) で表されるポリオキシエチレン変性基である。

30

【0021】

ポリオキシアルキレン変性シリコーンは通常、ポリオキシアルキレン変性基を有さないジオルガノシロキサン単位と、変性基を有するシロキサン単位および末端基（通常は、トリオルガノシロキシ基またはポリオキシアルキレン変性基を有するシロキシ基）から構成されるものである。

【0022】

本発明のポリオキシアルキレン変性シリコーンは、主鎖をなすシロキサン単位のみがポリオキシアルキレン変性基を有していてもよく、または主鎖をなすシロキサン単位はポリオキシアルキレン変性基を有さず、該ポリオキシアルキレン変性シリコーンの両末端の両シロキシ基がそれぞれポリオキシアルキレン変性基を有していてもよく、更に主鎖をなすシロキサン単位および両末端のシロキシ基のいずれもがポリオキシアルキレン変性基を有していてもよい。

40

【0023】

一般式 (1) で表わされるポリオキシプロピレン変性基の末端基を表す基 Q としては水素原子、炭素数 1 ～ 18 のアルキル基、アシル基、置換されていてもよいアミノ基または $-N=C=O$ (イソシアナート基) から選択される 1 価の有機基を挙げることができる。ここでアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基などが挙げられる。アルキル基は直鎖状もしくは分枝状のい

50

ずれてよいが、炭素数が18を超えると、そのアルキル基を含む消泡用ポリオキシアルキレン変性シリコンオイルの粘度が水性発泡系への適用には適さないレベルの高粘度となるため望ましくない。

【0024】

アシル基の例としては、アセチル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、などが挙げられる。 $-NH_2$ の他に、置換されていてもよいアミノ基の例としてはアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基等が挙げられる。Qの好適な例としては炭素数1～6のアルキル基を挙げることができる。さらに一般式(1)におけるrは2～6、sは5～50、好適には10～30、である。

【0025】

一方、一般式(2)で表わされるポリオキシエチレン変性基の末端基を表すQ'は、前記Qと同定義である。そしてr'は2～6、s'は1～30、好適には5～15である。

【0026】

ジオルガノシロキサン単位の個数が上記範囲(10～200個)未満であると、本発明の消泡剤の水性の発泡系への溶解性が高くなるため、消泡効果が低下する。他方、上記範囲を超えると、本発明のシリコン消泡剤と水性発泡系との相溶性が著しく劣ってくるため、たとえば、本発明のシリコン消泡剤をインクに適用した場合において、該インクを基材に処理した際に、はじきが発生し易くなる。このジオルガノシロキサン単位の個数の好適な範囲としては、50～150の範囲が挙げられる。

【0027】

1分子中のオキシエチレン単位の合計個数Eが上記範囲(3～90個)未満であると、本発明のシリコン消泡剤と水性発泡系との相溶性が著しく劣ってくるため、たとえば、本発明シリコン消泡剤をインクに適用した場合、該インクを基材に処理した際に、はじきが発生し易くなる。他方、上記範囲を超えると、本発明消泡剤の水性発泡系への溶解性が高くなるため、消泡効果が低下する。

【0028】

なお、1分子中のオキシエチレン単位の合計個数の好適な範囲としては10～70の範囲が挙げられる。

【0029】

1分子中におけるオキシエチレン単位とオキシプロピレン単位の合計個数に占めるオキシエチレン単位の割合($E/(E+P)$)の値が上記範囲(0.01～0.45)未満であると、本発明のシリコン消泡剤と水性発泡系との親和性が低下する。そのため、たとえば、本発明の消泡剤をインクに適用した場合、該インクを基材に処理した際に、はじきが発生し易くなる。他方、($E/(E+P)$)の比が上記範囲を超えると、本発明のシリコン消泡剤が水性発泡系に溶解し易くなるため、消泡効果が低下する。なお、 $E/(E+P)$ の比の好適な範囲としては、0.1～0.35の範囲を挙げることができる。

【0030】

本発明のポリオキシアルキレン変性シリコンからなるシリコン消泡剤は上記条件を満たすものであり、上記一般式(3)で示されるものが好ましい。一般式(3)において G^1 は R^1 、 G^2 または G^3 から選択される基である。そして、 R^1 は独立に炭素数1～18のアルキル基または炭素数6～9の芳香族炭化水素基である。該アルキル基は、直鎖状もしくは分枝状であってもよく、たとえば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基などが挙げられるが、好適には炭素数1～6である。また該芳香族炭化水素基の例としてはフェニル基等を挙げることができる。

【0031】

G^2 は $-(CH_2)_r-O-(C_3H_6O)_s-Q$ であり、Q、r、sは上記のとおりである。

【0032】

さらに G^3 は $(CH_2)_{r'}-O-(C_2H_4O)_{s'}-Q'$ であり、Q'、r'、s'は上記のとおりである。

【0033】

そして一般式(3)において、 x は10～200、好適には50～150、 y は0～60、好適には1～20、 z は0～30、好適には1～10、 a は0または1である。

【0034】

さらに、一般式(3)においては、上述のように、1分子中に存在するプロピレンオキシ基($-C_3H_6O-$)の合計個数を P 、エチレンオキシ単位($-C_2H_4O-$)の合計個数を E としたとき、 $3 \leq E \leq 90$ かつ $0.01 \leq E/(E+P) \leq 0.45$ が充足される。

【0035】

上述のように、ポリオキシプロピレン変性基およびポリオキシエチレン変性基はポリオキシエチレン変性シリコンの主鎖または末端の何れの部分に結合していてもよい。従って、例えば、片末端のシロキシ基がポリオキシプロピレン変性基を有し、別の片末端のシロキシ基がポリオキシエチレン変性基を有し、主鎖のシロキサン単位はいずれのポリオキシアルキレン変性基をも有さない構造をとる場合も本発明の範囲に含まれるものである。この場合、上記一般式(3)において、 $y=0$ かつ $z=0$ となる。

【0036】

すなわち、 $y=0$ もしくは $z=0$ のとき、少なくとも片末端シロキシ基において $a=1$ であり、 $y=z=0$ のとき、末端シロキシ基はいずれも $a=1$ となる。

【0037】

アルキレン基を介してシロキサン単位に結合するオキシプロピレン基($-C_3H_6O-$)の個数は5～50個の範囲が好ましい。この範囲未満であると消泡剤効果が低下する。また、これを超えるとポリオキシアルキレン変性シリコンの粘度が高くなるため、発泡系への分散性が低下するので、実用上望ましくない。より好適には該オキシプロピレン基の数としては10～30個の範囲が推奨される。

【0038】

アルキレン基を介してシロキサン単位に結合するオキシエチレン基($-C_2H_4O-$)の個数は1～30個の範囲が好ましい。この範囲を超えるとポリオキシアルキレン変性シリコンオイルが固体化する傾向が強くなり実用的ではない。より好適には5～15の範囲が推奨される。

【0039】

さらに、アルキレン基を介してオキシプロピレン基を有するシロキサン単位の個数は合成上の理由から通常は0～60個の範囲で選ばれ、より好適には1～20個の範囲である。該シロキサン単位の個数が0の場合は、当然、ポリオキシエチレン変性シリコンの主鎖末端に存在する少なくとも1つのシロキシ基がポリオキシプロピレン変性基を有している必要がある。

【0040】

また、アルキレン基を介してオキシエチレン基を有するシロキサン単位の個数は0～30個の範囲が好ましい。この範囲を超えると水性の発泡系への溶解性が高くなるため、消泡性能が低下する。より好適には1～10個の範囲が推奨される。ここで、該シロキサン単位の個数が0の場合は、当然、ポリオキシエチレン変性シリコンの主鎖末端に存在する少なくともシロキシ基がポリオキシエチレン変性基を有している必要がある。

【0041】

本発明シリコン消泡剤として用いるポリオキシアルキレン変性シリコンは水性の発泡系に適用する観点からは、通常その粘度が10～100,000cStにあるものが好ましい。

【0042】

本発明の好適な態様として、以下の態様を挙げることができる。

実施態様1

下記一般式(4)で表されるポリオキシアルキレン変性シリコンからなるシリコン消泡剤。

10

20

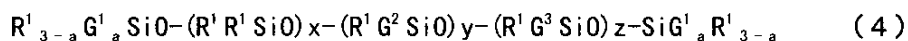
30

40

50

【0043】

【化6】

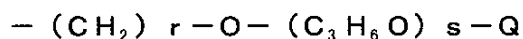


【0044】

[式中、 G^1 は R^1 、 G^2 または G^3 から選択される基、 R^1 は独立に炭素数1～6のアルキル基または炭素数6～9の芳香族炭化水素基、 G^2 は、

【0045】

【化7】



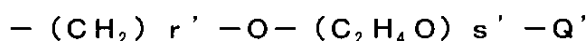
【0046】

(Q は水素原子、炭素1～6のアルキル基、アシル基、置換されていてもよいアミノ基またはイソシアン酸基から選択される1価の有機基、 r は2～6、 s は5～50)

 G^3 は、

【0047】

【化8】



【0048】

(Q' は Q と同義である。 r' は2～6、 s' は1～30)； x は10～200、 y は1～60、 z は1～30、 a は0。

【0049】

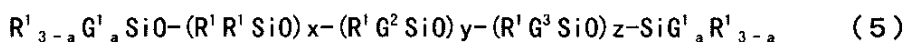
但し、1分子中に存在するプロピレンオキシ基($-C_3H_6O-$)の合計個数を P 、エチレンオキシ基($-C_2H_4O-$)の合計個数を E としたとき、 $3 \leq E \leq 90$ かつ $0.01 \leq E/(E+P) \leq 0.45$ であるものに限る。]

実施態様2

下記一般式(5)で表されるポリオキシアルキレン変性シリコーンからなるシリコーン消泡剤。

【0050】

【化9】



10

20

30

40

50

【0051】

[式中、 G^1 の1つは G^2 であり、他方は G^3 である。]

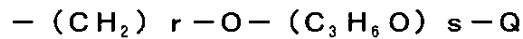
【0052】

R^1 は独立に炭素数1～6のアルキル基または炭素数6～9の芳香族炭化水素基、
 G^2 は、

【0053】

【化10】

10



【0054】

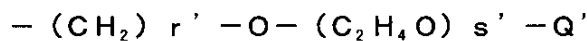
(Q は水素原子、炭素1～6のアルキル基、アシル基、置換されていてもよいアミノ基またはイソシアン酸基から選択される1価の有機基、 r は2～6、 s は5～50)

 G^3 は、

【0055】

【化11】

20



【0056】

(Q' は Q と同義である。 r' は2～6、 s' は1～30)； x は10～200、 y は0～60、 z は0～30、 a は1。

【0057】

但し、1分子中に存在するプロピレンオキシ基($-C_3H_6O-$)の合計個数を P 、エチレンオキシ基($-C_2H_4O-$)の合計個数を E としたとき、 $3 \leq E \leq 90$ かつ $0.01 \leq E/(E+P) \leq 0.45$ であるものに限る。]

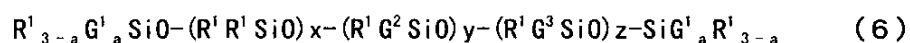
実施態様3

下記一般式(6)で表されるポリオキシアルキレン変性シリコンからなるシリコン消泡剤。

【0058】

【化12】

40



【0059】

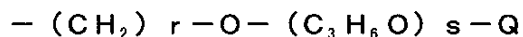
[式中、 G^1 の1つは G^2 であり、他方は G^3 である。]

【0060】

R^1 は独立に炭素数1～6のアルキル基または炭素数6～9の芳香族炭化水素基、
 G^2 は、

【0061】

【化 1 3】



【0 0 6 2】

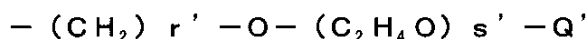
(Qは水素原子、炭素1～6のアルキル基、アシル基、置換されていてもよいアミノ基またはイソシアン酸基から選択される1価の有機基、rは2～6、sは5～50)

10

G³は、

【0 0 6 3】

【化 1 4】



【0 0 6 4】

20

(Q'はQと同義である。r'は2～6、s'は1～30)；xは10～200、yは0、zは0、aは1。

【0 0 6 5】

但し、1分子中に存在するプロピレンオキシ基(—C₃H₆O—)の合計個数をP、エチレンオキシ基(—C₂H₄O—)の合計個数をEとしたとき、3 ≤ E ≤ 90かつ0.01 ≤ E/(E+P) ≤ 0.45であるものに限る。]

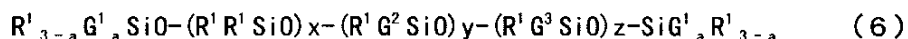
実施態様4

下記一般式(7)で表されるポリオキシアルキレン変性シリコンからなるシリコン消泡剤。

【0 0 6 6】

30

【化 1 5】



【0 0 6 7】

[式中、G¹の1つはG²であり、他方はG³である。

【0 0 6 8】

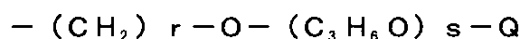
40

R¹は独立に炭素数1～6のアルキル基または炭素数6～9の芳香族炭化水素基、

G²は、

【0 0 6 9】

【化 1 6】



50

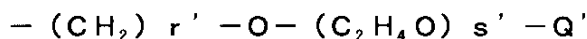
【0070】

(Qは水素原子、炭素1～6のアルキル基、アシル基、置換されていてもよいアミノ基またはイソシアナート基から選択される1価の有機基、rは2～6、sは5～50)

G³は、

【0071】

【化17】



10

【0072】

(Q'はQと同義である。r'は2～6、s'は1～30)；xは10～200、yは1～60、zは1～30、aは1。

【0073】

但し、1分子中に存在するプロピレンオキシ基(—C₃H₆O—)の合計個数をP、エチレンオキシ基(—C₂H₄O—)の合計個数をEとしたとき、3 ≤ E ≤ 90かつ0.01 ≤ E / (E + P) ≤ 0.45であるものに限る。]

実施態様5

20

前記一般式(4)においてQが炭素数1～6のアルキル基であり、かつQ'が炭素数1～6のアルキル基であり、QおよびQ'以外は実施態様1と同様であるシリコーン消泡剤。

実施態様6

前記一般式(5)においてQが炭素数1～6のアルキル基であり、かつQ'が炭素数1～6のアルキル基であり、QおよびQ'以外は実施態様2と同様であるシリコーン消泡剤。

実施態様7

前記一般式(6)においてQが炭素数1～6のアルキル基であり、かつQ'が炭素数1～6のアルキル基であり、QおよびQ'以外は実施態様3と同様であるシリコーン消泡剤。

30

実施態様8

前記一般式(7)においてQが炭素数1～6のアルキル基であり、かつQ'が炭素数1～6のアルキル基であり、その他は実施態様4と同様であるシリコーン消泡剤。

実施態様9

前記一般式(6)においてQが炭素数1～6のアルキル基であり、かつQ'が炭素数1～6のアルキル基であり、片方の末端シロキシ基のケイ素原子に置換したG¹がG²であり、残りの末端シロキシ基のケイ素原子に結合したG¹もG²であり、zが1～30であり、その他は実施態様2と同様であるシリコーン消泡剤。

実施態様10

40

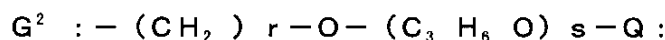
前記一般式(6)においてQが炭素数1～6のアルキル基であり、かつQ'が炭素数1～6のアルキル基であり、片方の末端シロキシ基のケイ素原子に置換したG¹がG³であり、残りの末端シロキシ基のケイ素原子に結合したG¹もG³であり、yが1～60であり、その他は実施態様2と同様であるシリコーン消泡剤。

実施態様11

ポリオキシアルキレン変性シリコーンからなるシリコーン消泡剤であり、ポリオキシアルキレン変性シリコーンが、1分子中に存在するジオルガノシロキサン単位の個数が10～200個の範囲にあり、R¹₂SiO_{3/2}もしくはR¹₂SiO_{4/2}単位、およびR¹₂SiO_{2/2}、R¹_{3-a}G¹_aSiO_{1/2}、R¹G²SiO_{2/2}およびR¹G³SiO_{2/2}単位からなり、ここで、G¹はR¹、G²またはG³から選択される基であり、相異なってもよい。

50

R^1 は独立に炭素数 1 ～ 18 のアルキル基または炭素数 6 ～ 9 の香族炭化水素基であり；
 G^2 は、次の式で表される基であり、
 【0074】
 【化18】



10

【0075】

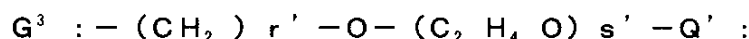
Q は水素原子、炭素数 1 ～ 18 のアルキル基、アシル基、置換されていてもよいアミノ基または $-N=C=O$ から選択される 1 価の有機基であり、 r は 2 ～ 6、 s は 5 ～ 50 であり；

G^3 は、次の式で表される基であり、

【0076】

【化19】

20



【0077】

Q' は Q と同義であり、 r' は 2 ～ 6、 s' は 1 ～ 30 である。そして、 a は 0 もしくは 1 であり、ポリオキシアルキレン変性シリコーンは、1 分子あたりのオキシプロピレン単位 ($-C_3H_6O-$) の合計個数を P 、オキシエチレン単位 ($-C_2H_4O-$) の合計個数を E としたとき、 $3 \leq E \leq 90$ かつ $0.01 \leq E / (E + P) \leq 0.45$ を充足する。

【0078】

本発明のシリコーン消泡剤は公知の方法で合成することができる。例えば、分子の主鎖の片末端にビニル基（またはアリル基）を有するポリオキシアルキレン化合物とオルガノヒドロジェンポリシロキサンと間に（すなわち、ポリオキシエチレン化合物の不飽和結合とオルガノヒドロジェンポリシロキサンの SiH 結合との間に）、白金触媒の存在下で付加反応させることにより得ることができる。

30

【0079】

本発明のポリオキシアルキレン変性シリコーンは、ともにビニル基もしくはアリル基を有するポリオキシエチレン化合物およびポリオキシプロピレン化合物のような、ビニル基もしくはアリル基を有する第 1 ポリオキシアルキレン化合物を、オルガノヒドロジェンポリシロキサンと付加反応させ、ついで第 1 ポリオキシアルキレン化合物とは異なる、ビニル基もしくはアリル基を有する第 2 ポリオキシアルキレン化合物を、オルガノヒドロジェンポリシロキサンの未反応のまま残っている SiH 結合と付加反応させる、ことにより製造されうる。第 1 ポリオキシアルキレン化合物がポリオキシエチレン化合物であるとき、第 2 ポリオキシアルキレン化合物はポリオキシプロピレン化合物から選ばれる。その逆であっても良い。これらの場合、第 1 ポリオキシアルキレン化合物は、オルガノヒドロジェンポリシロキサンと反応されるべきであり、ポリオキシアルキレン化合物のモル比は未反応 SiH 結合を残すためにオルガノヒドロジェンポリシロキサン中の SiH 結合のモルよりも小さい。

40

【0080】

あるいは、オルガノヒドロジェンポリシロキサンはポリオキシエチレン化合物およびポリオキシプロピレン化合物と同時に反応されうる。

50

【0081】

オルガノハイドロジェンポリシロキサンに対するポリオキシアルキレン化合物のモル比は、いかなる望ましいポリオキシアルキレン変性シリコーンをいかに構成するかによって決定される。反応条件も簡単な予備実験により決定されうる。

【0082】

ヒドロシリル化反応のための白金触媒はこの分野で周知である。特開2001-114895号（米国特許第6,211,323号）が参照のために引用される。

【0083】

本発明のシリコーン消泡剤の使用方法は、それ自体を単品で水性発泡系に添加する方法に限られるものではなく、たとえば本発明のシリコーン消泡剤を水中油型のエマルジョン化して使用することもできる。この場合、乳化剤としてはたとえば非イオン系のものが特に好適である。また、他の消泡剤に添加して使用することもできる。この様な消泡剤の例として、シリコーンオイルとシリカからなるシリコーンコンパウンドをあげることができる。更に、シリコーン系あるいは有機系の消泡剤に本発明シリコーン消泡剤を併用してもよい。

10

【0084】

水性発泡系への使用量は、求められる消泡効果のレベルに応じて決定されるものであり、格別に限定されるものではないが、通常は水性発泡系に対して、0.001質量%～5質量%の範囲で使用される。

20

【実施例】

【0085】

以下、実施例によりさらに本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、化学式において、メチル基はMeで表わされることがある。

参考例1

（実施例1で使用したポリオキシアルキレン変性シリコーンの合成）

側鎖にSiHを有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン $[\text{Me}_3\text{SiO}-(\text{MeMeSiO})_{55}-(\text{HMeSiO})_7-\text{SiMe}_3]$ 29.57gとポリオキシエチレン化合物 $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{11}-\text{CH}_3]$ 3.49gとを混合し、70℃まで加熱し、白金触媒（塩化白金酸の2重量%イソプロピルアルコール溶液）を0.06g添加する。70℃に維持し、10分後、ポリオキシプロピレン化合物 $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{24}-\text{CH}_3]$ 66.94gを加え、さらに上記白金触媒0.06gを添加する。そして、70℃で30分間維持し、濾過して、ポリオキシアルキレン変性シリコーンを得た。

30

参考例2

（実施例8で使用したポリオキシアルキレン変性シリコーンの合成）

両末端にのみSiHを有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン $[\text{HMe}_2\text{SiO}-(\text{MeMeSiO})_{100}-\text{SiMe}_2\text{H}]$ 76.58gと参考例1で用いたポリオキシエチレン化合物5.58gとを混合し、70℃まで加熱し、参考例1で用いた白金触媒を0.06g添加する。70℃に維持し、10分後、参考例1で用いたポリオキシプロピレン化合物17.84gを加え、更に前述の白金触媒0.06gを添加する。そして、70℃で30分間維持し、濾過して、ポリオキシアルキレン変性シリコーンを得た。

40

実施例1～10および比較例1～15

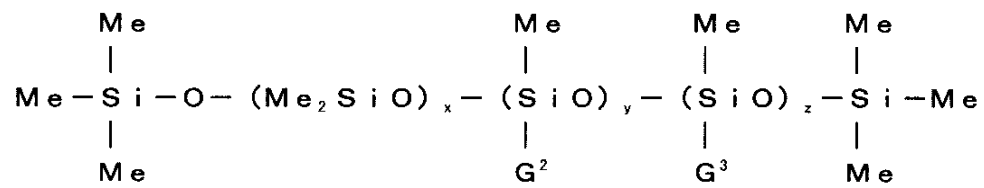
表1および2に示すような、本発明のシリコーン消泡剤および比較のために各種の変性シリコーンを用いて、以下の試験を行なった。これらのシリコーン消泡剤および変性シリコーンの基本構造式を下記に示す。

【0086】

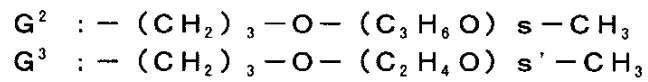
【化 2 0】

実施例 1 ~ 7, 9, 10
 比較例 1 ~ 5, 8, 9, 14

基本構造



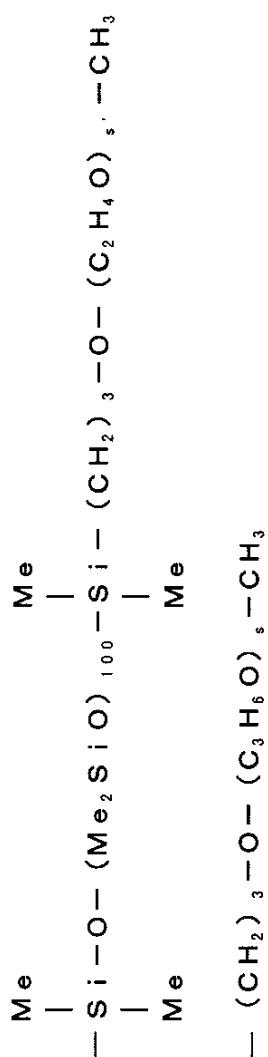
10



【0 0 8 7】

【化 2 1】

実施例 8 / 構造



10

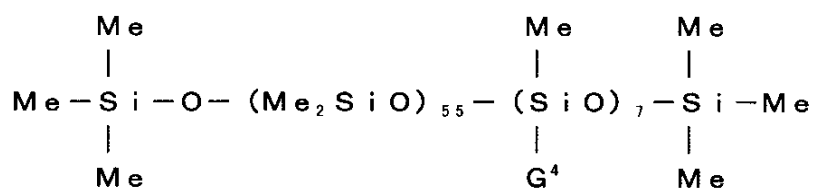
20

30

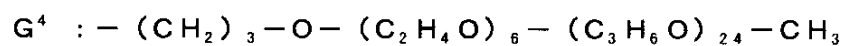
【0088】

【化 2 2】

比較例 6 / 構造



10

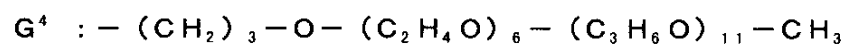
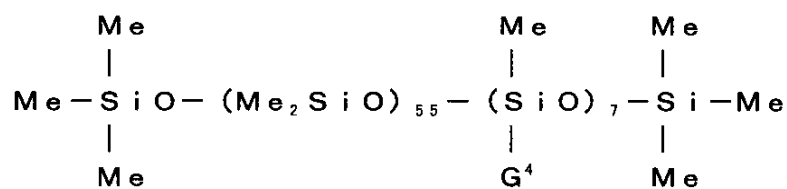


【0 0 8 9】

【化 2 3】

20

比較例 7 / 構造

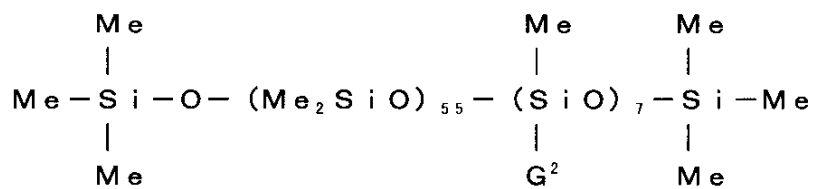


30

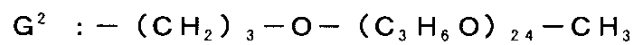
【0 0 9 0】

【化 2 4】

比較例 8 / 構造



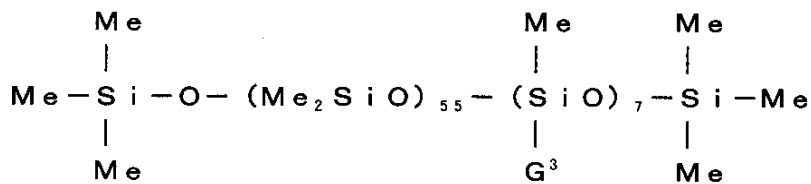
40



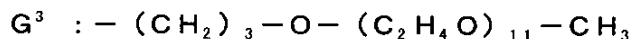
【0 0 9 1】

【化 2 5】

比較例 9 / 構造



10



【0092】

試験内容：

1 消泡性試験

マヨネーズ瓶に下記のインク組成を有する水性インキを40g入れ、本発明のシリコーン消泡剤またはそれ以外のシリコーンオイルを有効成分として0.5質量%添加し、試料とした。これについて、攪拌羽根を用いて4,000rpmの回転速度で10分間攪拌し、攪拌停止直後のインキについて比重カップを用いて比重(g/cm³)を測定した。更に、同じ試料について40℃で2日間貯蔵し、同じく比重を測定した。そして、この40℃/2日間貯蔵後の値について、比重0.95(g/cm³)以上を合格、それ未満を不合格とした。

20

水性インクの組成：以下の(1)～(6)からなる(部はいずれも質量部)。

- | | | |
|-----------------|-------------------------------|----|
| (1) 顔料 | : フタロブルーGNO-3 (住化カラー株式会社製) | |
| | 15部 | |
| (2) 水性インキワニス | : ジョンクリル61J (ジョンソンポリマー株式会社製) | |
| | 5部 | |
| (3) 水性インキワニス | : ジョンクリル7001 (ジョンソンポリマー株式会社製) | 30 |
| | 40部 | |
| (4) ポリエチレンワックス | : 5部 | |
| (5) イソプロピルアルコール | : 5部 | |
| (6) 水 | : 30部 | |

2 はじき性試験

消泡性試験と同様な試料を調製し、消泡性試験と同じく攪拌し、攪拌直後と攪拌後40℃で2日間貯蔵後に、そのインキをバーコーター(No.8)を用いて、コート紙に厚さ18.3μmのウェットフィルムを形成させ、室温で10分間乾燥させた後、はじきの有無を目視にて判定した。ここでも40℃、2日間貯蔵後の判定結果をもって合否を定めた。

40

【0093】

- ：はじきがない。(合格)
 ×：はじきがある。(不合格)

3 貯蔵試験

上記消泡性試験で調製したものと同様な試料と上記水性インキ(消泡剤なし)をそれぞれマヨネーズ瓶にいれて40℃のオーブンに2日間貯蔵した後、同マヨネーズ瓶を机の上に静置した状態から30度傾けて、目視により顕著な増粘の有無を判定した。

【0094】

- ：顕著な増粘は認められない。(ゲル化なし)
 ×：ゲル化等の顕著な増粘が認められた。

【0095】

50

以上 1 ～ 3 の試験結果を併せて表 3 および 4 に示す。

【0096】

【表 1】

表 1

	1分子中 における - (Me ₂ SiO) - 単位の個数 (x)	1分子中に おける - (Me ₂ SiO) - 単位の個数 (y)	1分子中に おける - (Me ₂ SiO) - 単位の個数 (z)	1分子中に おける - (Me ₂ SiO) - 単位の個数 (z)	z/(y+z)	1分子中に存 在するオキシ プロピレン単 位の合計個数 (P)	1分子中に存 在するオキシ エチレン単位 の合計個数 (E)	E/(P+E)
		但し、s=24	但し、s'=11	但し、s'=6				
実施例								
1	55.0	6.0	1.0	—	0.14	144	11	0.07
2	55.0	5.2	1.8	—	0.26	125	20	0.14
3	55.0	4.0	3.0	—	0.43	96	33	0.26
4	55.0	3.5	3.5	—	0.50	84	39	0.32
5	33.0	2.0	1.0	—	0.33	48	11	0.19
6	14.4	2.0	1.0	—	0.33	48	11	0.19
7	70.0	2.0	1.0	—	0.33	48	11	0.19
8	100.0	0	0	—	—	24	11	0.31
9	140.0	13.0	6.0	—	0.32	312	66	0.17
10	33.0	1.0	—	2.0	0.67	24	12	0.33

【0097】

実施例 1 ～ 10 におけるシリコーン消泡剤の分子量はそれぞれ次のとおりである。
 12,592(実施例 1)； 11,942(実施例 2)； 10,968(実施例 3)； 10,562(実施例 4)； 5,736(実
 施例 5)； 4,322(実施例 6)； 8,548(実施例 7)； 9,532(実施例 8)； 30,544(実施例 9)； 4,
 418(実施例 10)

【0098】

【表2】

表 2

	1分子中における -(Me ₂ SiO)- 単位の個数 (x)	1分子中における -(Me ₂ SiO)- 単位の個数 (y)	1分子中における -(Me ₂ SiO)- 単位の個数 (z)	1分子中における -(Me ₂ SiO)- 単位の個数 (z)	z/(y+z)	1分子中に存在 するオキシプロ ピレン単位の 合計個数 (P)	1分子中に存在す るオキシエチレン 単位の合計個数 (E)	E/(P+E)
比較例		但し、s=24	但し、s=11	但し、s≠6				
1	6.0	1.0	—	1.0	0.50	24	6	0.20
2	247.0	18.0	9.0	—	0.33	432	99	0.19
3	110.0	20.0	10.0	—	0.33	480	110	0.19
4	144.0	9.5	9.5	—	0.50	228	105	0.31
5	3.0	3.3	1.7	—	0.34	79	19	0.19
6	※下表参照	—	—	—	—	—	—	—
7	※下表参照	—	—	—	—	—	—	—
8	55.0	7.0	—	—	—	168	—	—
9	55.0	—	7.0	—	—	—	77	1.00
10	混合物(比較例8と9)(90/10)	—	—	—	—	—	—	—
11	混合物(比較例8と9)(50/50)	—	—	—	—	—	—	—
12	混合物(比較例8と9)(30/70)	—	—	—	—	—	—	—
13	混合物(比較例8と9)(10/90)	—	—	—	—	—	—	—
14	55.0	2.2	4.8	—	0.14	53	53	0.50
15	—	—	—	—	—	—	—	—

1分子中における -(Me ₂ SiO)- 単位の個数 (x)	1分子中に存在す るオキシプロピレ ン単位の合計個数 (P)	1分子中に存在する オキシエチレン単位 の合計個数 (E)	E/(P+E)
比較例	168.00	42.00	0.20
6	55.0	42.00	0.35
7	55.0	42.00	0.35

1分子中に存在す るオキシプロピレ ン単位の合計個数 (P)	1分子中に存在する オキシエチレン単位 の合計個数 (E)	E/(P+E)
168.00	42.00	0.20
77.00	42.00	0.35

【0099】

比較例1～9および14における変性シリコーンの分子量はそれぞれ次のとおりである。

2,135(比較例1); 46,608(比較例2); 39,272(比較例3); 28,006(比較例4); 5,480(比較例5); 13,887(比較例6); 10,338(比較例7); 13,404(比較例8); 7,720(比較例9); 9,506(比

10

20

30

40

50

較例 1 4)
 【 0 1 0 0 】
 【 表 3 】

表 3

	消泡性試験		はじき性試験		貯蔵試験	判定	分子量
	比重 初期	比重 40°C/2日	はじき 初期	はじき 40°C/2日	増粘有無 40°C/2日		
	g /Cm3	g /Cm3					
実施例							
1	1.08	1.07	○	○	○	合格	12,592
2	1.03	1.06	○	○	○	合格	11,942
3	1.00	1.01	○	○	○	合格	10,968
4	0.99	0.96	○	○	○	合格	10,562
5	1.06	1.04	○	○	○	合格	5,736
6	1.02	1.01	○	○	○	合格	4,322
7	1.02	1.02	○	○	○	合格	8,548
8	1.00	0.98	×	○	○	合格	9,532
9	0.95	0.96	○	○	○	合格	30,544
10	1.06	1.03	×	○	○	合格	4,418

【 0 1 0 1 】

【表 4】

表 4

	消泡性試験		はじき性試験		貯蔵試験	判定	分子量
	比重 初期	比重 40°C/2日	はじき 初期	はじき 40°C/2日	増粘有無 40°C/2日		
	g /Cm3	g /Cm3					
比較例							
1	1.06	0.91	×	○	○	不合格	2,135
2	0.92	0.92	×	×	○	不合格	46,608
3	0.89	0.85	×	×	○	不合格	39,272
4	0.89	0.82	○	○	○	不合格	28,006
5	0.93	0.85	○	○	○	不合格	5,480
6	1.10	0.82	×	○	×	不合格	13,887
7	1.03	0.84	○	○	×	不合格	10,338
8	1.09	1.07	×	×	○	不合格	13,404
9	0.80	0.80	○	○	○	不合格	7,720
10	1.09	1.05	×	×	○	不合格	—
11	1.07	1.03	×	×	○	不合格	—
12	1.04	0.99	×	×	○	不合格	—
13	0.94	0.88	○	○	○	不合格	—
14	0.83	0.82	○	○	○	不合格	9,506
15	0.82	0.82	○	○	○	不合格	—

【産業上の利用可能性】

【0102】

本発明のシリコーン消泡剤は、水性の発泡系に適用して優れた消泡効果を発揮する。とくにインクに適用した場合には、インク使用時のはじき発生を大幅に抑止する。

フロントページの続き

審査官 澤田 浩平

- (56)参考文献 特開平05-057109 (JP, A)
特開2001-115390 (JP, A)
特開昭49-024889 (JP, A)
特開平07-173424 (JP, A)
特開平07-185212 (JP, A)
特開平05-317607 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B01D19/00-19/04,
C08G77/00-77/62,
C09D1/00-10/00, 101/00-201/10