

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年7月14日(14.07.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/111104 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 19/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/084110
- (22) 国際出願日: 2015年12月4日(04.12.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-002258 2015年1月8日(08.01.2015) 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番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP). 小林 亮広 (KOBAYASHI Akihiro); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP). 青木 俊司 (AOKI Shunji); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP).
- (74) 代理人: 小島 隆司, 外 (KOJIMA Takashi et al.); 〒1040061 東京都中央区銀座二丁目16番12号 銀座大塚ビル2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, 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: SILICONE OIL COMPOUND FOR ANTIFOAMING AGENTS, AND ANTIFOAMING AGENT COMPOSITION

(54) 発明の名称: 消泡剤用シリコンオイルコンパウンド及び消泡剤組成物

(57) Abstract: This silicone oil compound for antifoaming agents contains: 60-99.9 parts by mass of silicone oil, which is represented by average composition formula (1) $R_aSiO_{(4-a)/2}$ (1) (in the formula, R independently represents an unsubstituted or substituted monovalent hydrocarbon group, and a represents a numeral of 1.9-2.2), and has a viscosity of 10-100,000 mm²/s at 25°C; and 0.1-40 parts by mass of fine silica powder having a specific surface area, determined by the BET method, of 100 m²/g or more. In this silicone oil compound, the content of tetramer cyclic dimethyl polysiloxane and the content of pentamer cyclic dimethyl polysiloxane are each 1,000 ppm or less. According to the present invention, an antifoaming agent composition that has particularly excellent de-foaming performance and excellent dispersion stability in foamed liquid and that can prevent an electrical contact problem can be obtained.

(57) 要約: 下記平均組成式 (1) $R_aSiO_{(4-a)/2}$ (1) (式中、Rは、互いに独立に、非置換もしくは置換の1価炭化水素基であり、aは1.9~2.2の数である。) で表される25℃における粘度が10~100,000 mm²/sであるシリコンオイル60~99.9質量部と、BET法による比表面積が100 m²/g以上の微粉末シリカ0.1~40質量部とを含み、4量体及び5量体の環状ジメチルポリシロキサン含有量がそれぞれ1,000 ppm以下である消泡剤用シリコンオイルコンパウンド。本発明によれば、特に消泡性、発泡液への分散安定性に優れ、かつ電気接点障害の防止が可能な消泡剤組成物を得ることを可能とする。

WO 2016/111104 A1

明 細 書

発明の名称：

消泡剤用シリコーンオイルコンパウンド及び消泡剤組成物

技術分野

[0001] 本発明は、特には消泡性、発泡液への分散性に優れた消泡剤組成物を与えるシリコーンオイルコンパウンド及び消泡剤組成物に関するものである。

背景技術

[0002] シリコーン系消泡剤は、シリコーンの表面張力が非常に小さく、多くの溶剤に不溶であることから、他の消泡剤に比べて消泡性能に優れており、化学工業、食品工業、石油工業、繊維工業、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いる。その製品形態としては、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。

[0003] しかし、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〔特公昭51-71886号公報、特公昭54-43015号公報、特公昭52-19836号公報、特公昭52-22638号公報、特公昭55-23084号公報（特許文献1～5）〕も提案されている。

[0004] ところが、これらシリコーン系消泡剤は消泡効果こそ優れているものの、分散性が悪く、エマルジョン型あるいは自己乳化型として水系に対する分散性を向上させたものでも、目標の分散性まで達することができず、消泡効果が十分に発揮されない、又はシリコーン成分のブリードが発生することが少なくないという問題がある。

[0005] このようにシリコン成分がブリードすると、排水処理用途ではシリコンのスカムが配管に付着することで閉塞させたり、フィルターを目詰まりさせたり、ポンプの動作不良を招くなどして、排水処理効率を低下させるおそれがある。また、各種塗料や染色剤、サイズ剤に内添する用途においては、このような現象によりハジキ、オイルスポットによる塗り・染色ムラ発生の原因となる。製紙工業においてもブリードしたオイル由来のハジキが発生する原因となる。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特公昭5 1－7 1 8 8 6号公報
特許文献2：特公昭5 4－4 3 0 1 5号公報
特許文献3：特公昭5 2－1 9 8 3 6号公報
特許文献4：特公昭5 2－2 2 6 3 8号公報
特許文献5：特公昭5 5－2 3 0 8 4号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、特には消泡性、発泡液への分散安定性に優れた消泡剤組成物を与えるシリコンオイルコンパウンド及び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

- [0008] 本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、消泡剤組成物のシリコンオイル中の低分子シロキサンを低減させること、特に3量体～10量体の環状ジメチルポリシロキサンを低減させることで乳化性が向上することを見出し、消泡効果を確保しつつエマルジョンの分散安定性を獲得、更には最終製品での電気接点障害の防止が可能であることを見出した。
- [0009] 即ち、エマルジョン型あるいは自己乳化型シリコン系消泡剤の不安定化要因として、低分子シロキサンの存在があることを知見した。低分子シロキ

サンは主に「 $\text{—Me}_2\text{SiO—}$ 」で示されるジメチルシロキシ単位の環状3量体～10量体であり、これらは高分子のシリコンオイル及び水より比重が小さいために、エマルジョン型あるいは自己乳化型とした際に、比重差による分離を引き起こしやすく、結果として水系に対する分散性を損なうことを知見したものである。

[0010] この場合、低分子シロキサンは、高温雰囲気下のみならず室温においても揮発する。また、低分子シロキサンが発泡液から生じるミストに取り込まれて揮散することもある。このようにして揮発あるいは揮散した低分子シロキサンが工程中で機器に付着し、電子電気機器に用いられているリレー、スイッチ、モーター等の部品の電気接点障害を引き起こすおそれがある。

[0011] これら電子電気機器に関連する材料は多岐にわたっており、樹脂、繊維、ゴム、塗料・インキの製造、あるいは樹脂成型時にシリコン系消泡剤が用いられることがある。更には、間接的に、これら材料の処理剤としてコーティング剤、離型剤、潤滑剤、ブロッキング防止剤、繊維処理剤が用いられるが、その際の作業性向上を目的としてシリコン系消泡剤が頻繁に利用されている。

[0012] 例えば、繊維処理剤にシリコン系消泡剤を用いた場合について、繊維を絡み合わせてシート状にした不織布は、エアコンのフィルターや、携帯電話、パソコンなどの電池用セパレータをはじめとして、多くの電子機器に使用されている。また、同じく電気接点障害を嫌う自動車部材においても、エンジン部のトランスミッショントンネル、ターボコンプレッサーなどの防音部材、オイルフィルター、トランスミッションフィルター、ディーゼルフィルターなどのフィルター部材、その他各所の断熱材として不織布が使用されており、繊維処理工程時に繊維に付着した低分子シロキサン由来の問題が発生することがある。

[0013] こうした電気接点障害の問題は電子材料に限らず、例えば食品工業分野でもみられる。食品工業分野では近年、多くの食品加工機械が用いられており、この場合特に加熱工程、フライ工程など高温処理によってこれら低分子シ

ロキサン[®]の揮発が促され、食品加工機械の電気接点障害を起こすおそれがある。また、加熱がない工程においても、発酵工程など発泡が激しい場合においては、同様に低分子シロキサンが揮散することで電気接点障害等のトラブルを引き起こすおそれがある。

[0014] そのほか、近年の排水・下水処理場は、単純に排水・下水の浄化を行うだけではなく、活性汚泥を用いた浄化処理の際に嫌気性発酵により発生するメタンガス、二酸化炭素などの消化ガスを燃料としてガス発電を行うことで、排水・下水処理場の電力を一部まかなっている。そのとき低分子シロキサンが存在すると、ガス発電設備のエンジン摺動部材の摩耗劣化、点火プラグへのシリカ堆積による発電効率及びメンテナンス性の低下原因となる。更に生成したシリカが排ガス処理用触媒の閉塞を招き、触媒毒となるおそれもある。

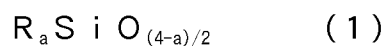
[0015] このような低分子シロキサン由来のシリカが触媒毒となるケースは他にもある。石油工業、ガス工業においてもシリコーン系消泡剤を石油精製工程で使用しているが、その際に硫黄、窒素あるいはベンゼンなど芳香族の除去触媒、石油においては低オクタン価の留分を反応により高オクタン価とする改質触媒も多く使用されている。こうした触媒が低分子シロキサン由来のシリカにより閉塞されることで同様に操業効率、メンテナンス性が低下してしまう。

[0016] しかしながら、シリコーンオイルコンパウンド中の低分子シロキサン、特に4量体及び5量体の含有量をそれぞれ1, 000ppm以下に低減させることにより、上記の問題を解消し得ることを知見したものである。

[0017] 従って、本発明は、下記消泡剤用シリコーンオイルコンパウンド及び消泡剤組成物を提供する。

[1]

下記平均組成式(1)



(式中、Rは、互いに独立に、非置換もしくは置換の1価炭化水素基であり

、 a は1.9～2.2の数である。)

で表される25℃における粘度が10～100,000 mm²/sであるシリコンオイル60～99.9質量部と、BET法による比表面積が100 m²/g以上の微粉末シリカ0.1～40質量部とを含み、4量体及び5量体の環状ジメチルポリシロキサン含有量がそれぞれ1,000 ppm以下であることを特徴とする消泡剤用シリコンオイルコンパウンド。

〔2〕

3量体～10量体の環状ジメチルポリシロキサンの合計含有量が1,000 ppm以下である〔1〕に記載の消泡剤用シリコンオイルコンパウンド。

〔3〕

微粉末シリカが、未処理、又はトリメチルシリル基、ジメチルシリル基、モノメチルシリル基又はポリジメチルシロキシ基により修飾されたものである〔1〕又は〔2〕に記載の消泡剤用シリコンオイルコンパウンド。

〔4〕

〔1〕又は〔2〕に記載の消泡剤用シリコンオイルコンパウンドを含む消泡剤組成物。

〔5〕

〔1〕又は〔2〕に記載の消泡剤用シリコンオイルコンパウンドと、非イオン性界面活性剤とを含有する消泡剤組成物。

〔6〕

溶液型である〔4〕に記載の消泡剤組成物。

〔7〕

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の併用による自己乳化型である〔4〕又は〔5〕に記載の消泡剤組成物。

〔8〕

エマルジョン型である〔5〕に記載の消泡剤組成物。

〔9〕

〔１〕又は〔２〕に記載の消泡剤用シリコーンオイルコンパウンドを微粉末担体に吸着させた粉末型消泡剤組成物。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、特に消泡性、発泡液への分散安定性に優れ、かつ電気接点障害の防止が可能な消泡剤組成物を得ることを可能とする。

発明を実施するための形態

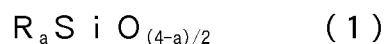
[0019] 以下、本発明を詳しく説明する。

〔（Ａ）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、消泡剤組成物に消泡性を付与するための主成分となるもので、シリコーンオイル（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。

[0020] （ａ）シリコーンオイル

シリコーンオイルは、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。該シリコーンオイルとしては、下記平均組成式（１）：



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

で表されるものが挙げられる。なお、上記式（１）で示されるシリコーンオイルは本質的に疎水性である。

[0021] 上記式（１）において、Ｒは好ましくは、互いに独立に、非置換もしくは置換の、炭素数１～１８の１価炭化水素基である。該１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。aは1.9 $\leq$ a $\leq$ 2.2、好ましくは1.95 $\leq$ a $\leq$ 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、R₃Si-で示されるトリオルガノシリル基で封鎖されていても、HO-R₂Si-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。

[0022] 該シリコンオイルは、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, 000 mm²/s、好ましくは50~10, 000 mm²/sを有するのがよい。上記下限値未満ではシリコ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。

[0023] 本発明において、上記シリコンオイルとしては、「-Me₂SiO-」で示されるジメチルシロキシ単位の環状4量体及び5量体がそれぞれ1, 000 ppm以下、特に環状3量体~10量体がそれぞれ1, 000 ppm以下、好ましくは環状3量体~10量体の合計量が1, 000 ppm以下のものを使用する。通常、シロキサンポリマーは、酸やアルカリなどによるシロキサンオリゴマーの平衡反応により生成されるため、重合度の大小にかかわらず、常に相当量の低分子シロキサンが存在してしまう。シリコンオイルに含まれる低分子シロキサン成分を低減する方法としては、減圧状態で100~300℃程度の高温加熱下に低分子シロキサン成分を気化除去する方法や、該気化除去中あるいはこの気化除去の後に、更に不活性ガスを吹き込んで気化を促進する方法などが挙げられる。これらの方法により、(a)成分のシリコンオイル中の「-Me₂SiO-」で示されるジメチルシロキシ単位

の環状3量体～10量体はそれぞれ1,000ppm以下、好ましくは500ppm以下、より好ましくは200ppm以下に低減され、特に環状3量体～10量体の合計量が1,000ppm以下、好ましくは500ppm以下、より好ましくは200ppm以下まで低減化される。

[0024] 上記式(1)で表されるシリコンオイル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。

[0025] シリコンオイル(a)の量は、(A)シリコンオイルコンパウンド100質量部中に60～99.9質量部、特に80～99質量部となる量が好ましい。

[0026] (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、該親水性シリカを未処理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トリメチルシリル基、ジメチルシリル基、モノメチルシリル基、ポリジメチルシロキシ基等により修飾された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。

[0027] 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)(富士シリシア化学(株)製)等が挙げられる。微粉末シリカは、BET法による比表面積100m²/g以上を有するものが好ましく、より好ましくは100～500m²/g、更に好ましくは150～500m²/gを有するものである。

[0028] 微粉末シリカ(b)の量は、上記(A)シリコンオイルコンパウンド1

00質量部中に0.1～40質量部、特に1～20質量部となる量が好ましい。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。なお、(a)シリコンオイルと(b)微粉末シリカとの合計量は100質量部である。

[0029] <シリコンオイルコンパウンドの調製>

シリコ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)シリコンオイルと(b)微粉末シリカを混合し、80℃以上、特に80～200℃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。

[0030] このシリコンオイルコンパウンド中の低分子シロキサンの含有量は、上記シリコンオイル中の低分子シロキサン含有量に依存し、4量体及び5量体の環状ジメチルポリシロキサンの含有量がそれぞれ1,000ppm以下、好ましくは500ppm以下、より好ましくは200ppm以下であり、この場合より好適には、3量体～10量体の環状ジメチルポリシロキサンの含有量がそれぞれ1,000ppm以下、好ましくは500ppm以下、より好ましくは200ppm以下である。更に好適には、3量体～10量体の環状ジメチルポリシロキサンの合計含有量が1,000ppm以下、好ましくは500ppm以下、より好ましくは200ppm以下である。

[0031] 上記シリコンオイルコンパウンド(A)は、そのまま消泡剤組成物として用いてもよく、シリコンオイルコンパウンド(A)と非イオン性界面活性剤(B)とを組み合わせる消泡剤組成物として用いてもよい。

[0032] この場合、シリコンオイルコンパウンドを含む消泡剤組成物としては、シリコンオイルコンパウンドをそのまま用いる態様、あるいはシリコン

オイルコンパウンドのシリコンオイルを溶解する溶媒、例えば、トルエン、キシレン、ヘキサン、クロロホルム、2-ブタノン、4-メチル-2-ペンタノン等の溶媒にシリコンオイルコンパウンドを分散させた溶液型消泡剤組成物の態様、あるいはシリコンオイルコンパウンドをメチルセルロース、ポリビニルアルコール、乳糖、デキストリン、親水性微粉末シリカ、澱粉などの微粉末担体にシリコンオイルコンパウンドを吸着させた粉末型消泡剤組成物の態様が挙げられる。

[0033] なお、溶液型消泡剤組成物とする場合、シリコンオイルコンパウンドの含有量は、消泡剤組成物全体の5～80質量%であることが好ましく、より好ましくは30～70質量%である。シリコンオイルコンパウンドの含有量が少なすぎると消泡剤組成物としての消泡性能が劣る場合があり、多すぎるとシリコンオイルコンパウンドの分散性を高めるという溶液型消泡剤組成物の主目的を満足できない場合がある。

[0034] シリコンオイルコンパウンド（A）と非イオン性界面活性剤（B）とを併用した消泡剤組成物としては、シリコンオイルコンパウンドと非イオン性界面活性剤との混合物をそのまま用いる態様、当該混合物を水に乳化、分散させたエマルジョン型消泡剤組成物の態様が挙げられる。

[0035] ここで、非イオン性界面活性剤（B）は、上記シリコンオイルコンパウンド（A）を水に分散させるためのものであるが、一般に公知のものでよく、例えばソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンプロピレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンひまし油、ポリオキシエチレン硬化ひまし油、ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン等が挙げられる。

[0036] 本発明の消泡剤組成物中における（Ｂ）非イオン性界面活性剤は、１種単独で用いても、２種以上の混合物で用いてもよいが、その配合量は、（Ａ）シリコンオイルコンパウンド１００質量部に対し２～５００質量部であり、好ましくは５～３００質量部である。２質量部未満では水分散性が悪くなり、５００質量部より多くすると消泡性が劣るものとなる。

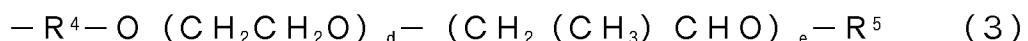
[0037] 更に、上記シリコンオイルコンパウンドは、ポリオキシアルキレン基で変性されたオルガノポリシロキサンとの併用による自己乳化型消泡剤組成物とすることもできる。

[0038] また、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の併用による自己乳化型消泡剤組成物とする場合、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しては、下記一般式（２）で示されるものが挙げられる。



[0039] 上記式（２）中、 R^1 は互いに同一又は異種の非置換もしくは置換の炭素数１～１８の１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、 $N-(\beta$ -アミノエチル)- γ -アミノプロピル基等の１価炭化水素基が挙げられる。

[0040] また、 R^2 は下記一般式（３）で示されるポリオキシアルキレン基である。



上記式（３）中、 R^4 は炭素数２～６の２価炭化水素基であり、アルキレン

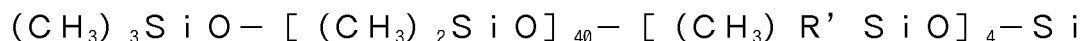
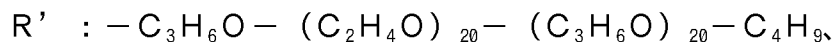
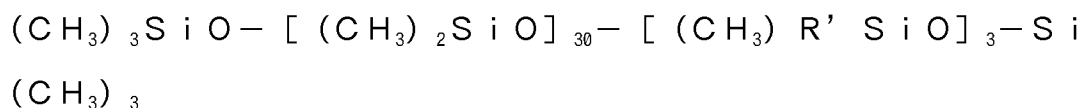
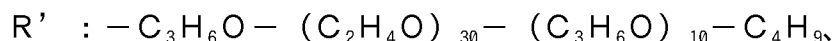
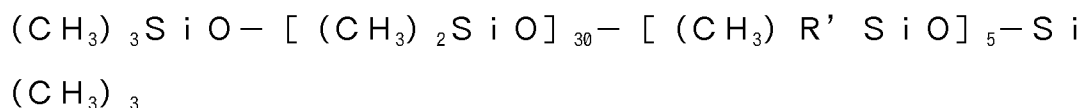
基、アルケニレン基等が挙げられ、例えば、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。また、 R^5 は水素原子、炭素数1～6のアルキル基、アセチル基又はイソシアン基であり、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等が挙げられる。 d 及び e はブロック状又はランダム状に重合してよく、その重合度 d 及び e は $3 \leq d + e \leq 80$ 、好ましくは $5 \leq d + e \leq 60$ 、かつ $d/e = 2/8 \sim 8/2$ 、好ましくは $d/e = 2.5/7.5 \sim 7.5/2.5$ を満たす正数である。

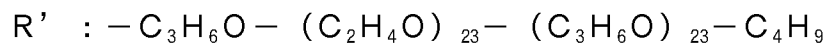
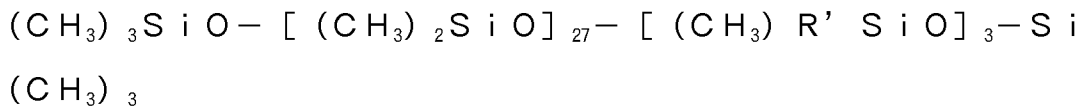
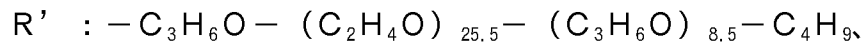
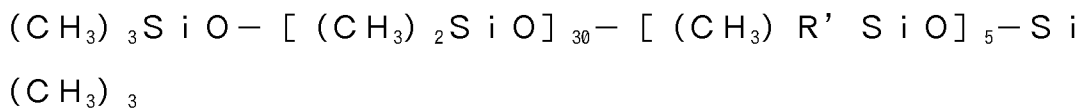
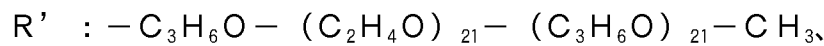
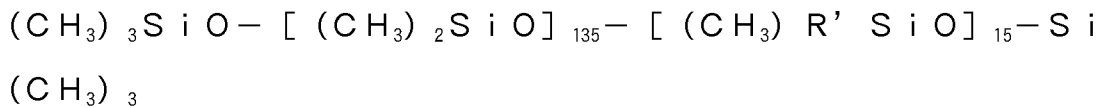
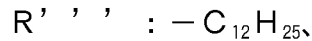
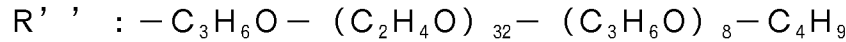
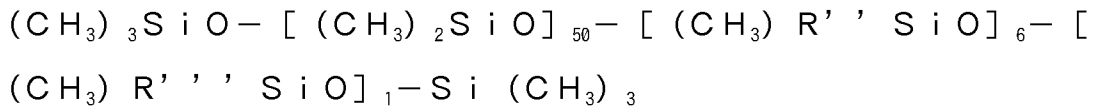
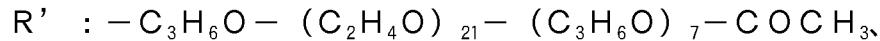
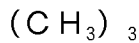
[0041] 一方、 R^3 は R^1 もしくは R^2 と同様の基、水酸基又は炭素数1～6のアルコキシ基であり、具体的には前記の R^1 及び R^2 として例示した基、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。

なお、上記式(2)中の b は5～200、好ましくは20～150の整数であり、 c は1～30、好ましくは1～20の整数である。

[0042] この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、10～10,000 mm²/s、好ましくは50～8,000 mm²/s、更に好ましくは500～5,000 mm²/sであるものを用いることができる。

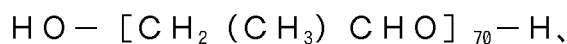
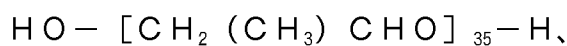
[0043] ポリオキシアルキレン基で変性されたオルガノポリシロキサンの具体例としては、次のものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

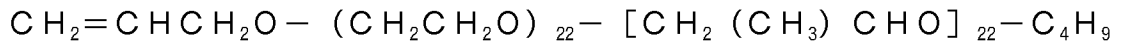
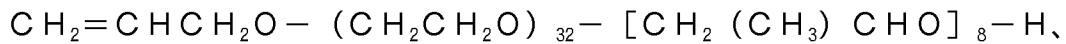
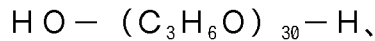
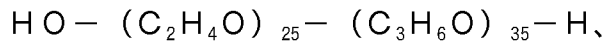




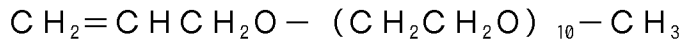
[0044] 自己乳化型消泡剤組成物において、上記ポリオキシアルキレン基で変性されたオルガノポリシロキサンは、1種単独で用いても、2種以上の混合物を用いてもよいが、その含有量は自己乳化型消泡剤組成物全体の0～95質量%であることが好ましく、より好ましくは0～70質量%である。含有量が少なすぎるとシリコンオイルコンパウンドの分散性を高めるという自己乳化型消泡剤組成物の主目的を満足できない場合があり、多すぎると消泡剤組成物としての消泡性能が劣る場合がある。なお、配合する場合は有効量とすることができるが、20質量%以上配合することが好ましい。

[0045] また、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の併用による自己乳化型消泡剤組成物には、





、



で例示されるようなポリオキシアルキレン重合体や、上記（Ｂ）成分の非イオン性界面活性剤を用いてもよい。

なお、上記に例示した組成式は一例であり、本発明を制限するものではない。

[0046] 自己乳化型消泡剤組成物において、上記ポリオキシアルキレン重合体は、シリコンオイルコンパウンドの分散性を高めるために配合するものであり、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、その含有量は自己乳化型消泡剤組成物全体の０～９５質量％であることが好ましく、より好ましくは０～７０質量％である。含有量が多すぎると消泡剤組成物としての消泡性能が劣る場合がある。なお、配合する場合は有効量とすることができ、２０質量％以上配合することが好ましい。

[0047] また、自己乳化型消泡剤組成物において、上記非イオン性界面活性剤は、シリコンオイルコンパウンドの分散性を高めるために配合するものであり、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、この含有量は自己乳化型消泡剤組成物全体の０～９５質量％であることが好ましく、より好ましくは０～７０質量％である。含有量が多すぎると消泡剤組成物としての消泡性能が劣る場合がある。なお、配合する場合は有効量とすることができ、２０質量％以上配合することが好ましい。

[0048] また、自己乳化型消泡剤組成物とする場合、シリコンオイルコンパウンドの含有量は、自己乳化型消泡剤組成物全体の５～８０質量％であることが好ましく、より好ましくは１０～７０質量％であり、更に好ましくは２０～６０質量％である。シリコンオイルコンパウンドの含有量が少なすぎると

消泡剤組成物としての消泡性能が劣る場合があり、多すぎるとシリコーンオイルコンパウンドの分散性を高めるという自己乳化型消泡剤組成物の主目的を満足できない場合がある。

[0049] 更に、エマルジョン型消泡剤組成物とする場合、公知の方法を用いることができるが、シリコーンオイルコンパウンドを乳化する乳化剤としては、上述した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や、ポリオキシアルキレン重合体、上記非イオン性界面活性剤等を使用することができる。

[0050] エマルジョン型消泡剤組成物において、上記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、その含有量はエマルジョン型消泡剤組成物全体の0～30質量%であることが好ましく、より好ましくは1～20質量%である。含有量が30質量%を超えると組成物の消泡性能が悪くなる場合がある。

[0051] また、エマルジョン型消泡剤組成物において、上記ポリオキシアルキレン重合体は、乳化助剤となるもので、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、その含有量はエマルジョン型消泡剤組成物全体の0～40質量%であることが好ましく、より好ましくは0～20質量%である。含有量が40質量%を超えると組成物の乳化特性が悪くなる場合がある。なお、配合する場合は有効量とすることができるが、5質量%以上配合することが好ましい。

[0052] 更に、エマルジョン型消泡剤組成物において、上記非イオン性界面活性剤は、シリコーンオイルコンパウンドを水に分散させるためのものであり、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、この含有量はエマルジョン型消泡剤組成物全体の0～20質量%であることが好ましく、より好ましくは1～12質量%である。20質量%を超えると消泡剤組成物の粘度が高くなり、作業性が悪くなる場合がある。

[0053] また、エマルジョン型消泡剤組成物とする場合、シリコーンオイルコンパウンドの含有量は、エマルジョン型消泡剤組成物全体の5～50質量%であ

ることが好ましく、より好ましくは10～40質量%である。シリコンオイルコンパウンドの含有量が少なすぎると消泡剤組成物としての消泡性能が劣る場合があり、多すぎると消泡剤組成物の粘度が高くなり、作業性が悪くなる場合がある。

[0054] エマルジョン型消泡剤組成物においては、シリコンオイルコンパウンド、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、ポリオキシアルキレン重合体、非イオン性界面活性剤等の各成分を乳化するのに必要な水を添加する必要がある、その量は各成分の含有割合の合計に対する残部であり、好ましくは各成分の合計100質量部に対して50～2,000質量部、より好ましくは80～400質量部となるように添加する。

[0055] なお、エマルジョン型消泡剤組成物は、水以外の各成分の所定量を混合し、必要に応じて加熱しながら、公知の方法、例えば、ホモミキサー、ホモジナイザー、コロイドミル等の混合・分散機により攪拌・乳化することにより調製することができるが、特に水以外の各成分の所定量を均一に混合・分散させた後、水の一部を添加し、攪拌・乳化を行った後に更に残りの水を加え、均一に攪拌・混合して調製する方法が好ましい。

[0056] また、エマルジョン型消泡剤組成物には、防腐の目的で少量の保存料・殺菌料を任意で添加してもよい。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。この添加量は、エマルジョン型消泡剤組成物全体の0～0.5質量%、特に0.005～0.5質量%が好ましい。

[0057] また、エマルジョン型消泡剤組成物には、増粘の目的で少量の増粘剤を任意で添加してもよい。この増粘剤の具体例としては、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ナトリウム、アクリル酸・メタクリル酸共重合体、カルボキシメチルセルロースナトリウム、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、キサンタンガム、グアーガム等が挙げられる。この添加量は、エマルジョン型消泡剤組成物全体の0

～1.0質量%、特に0.01～0.5質量%が好ましい。

実施例

[0058] 以下、実施例及び比較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(株)製)により測定した25℃における値である。

[0059] [実施例1]

粘度1,000mm²/sを有するジメチルポリシロキサン[信越化学工業(株)製、KF96(1,000cs)]90質量部、微粉末シリカとしてニプシル(Nipasil)HD-2[東ソー・シリカ(株)製、比表面積300m²/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(A-1)を得た。

得られたシリコーンオイルコンパウンド1g及びアセトン10mLをガラス瓶に量り取り、封をして16時間振とうし、ガスクロマトグラフィーを用いて、アセトン中の「-Me₂SiO-」で示されるジメチルシロキシ単位の環状3量体～10量体を定量した。オイルコンパウンド中のジメチルシロキシ単位において環状4量体(D4)と環状5量体(D5)はそれぞれ100ppm未満であり、環状3量体～10量体の合計量は100ppm未満であった。

[0060] [実施例2]

粘度1,000mm²/sを有するジメチルポリシロキサン[信越化学工業(株)製、KF96(1,000cs)]90質量部、微粉末シリカとしてヘキサメチルジシラザンで表面処理した表面疎水化シリカAerosilR812[日本アエロジル(株)製、比表面積250m²/g]5質量部、及び水酸化カリウムを3質量%含有するカリウムシリコネート(信越化学工業(株)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(A-2)を得た。

得られたシリコンオイルコンパウンド 1 g 及びアセトン 10 mL をガラス瓶に量り取り、封をして 16 時間振とうし、ガスクロマトグラフィーを用いて、アセトン中の「 $\text{—Me}_2\text{SiO—}$ 」で示されるジメチルシロキシ単位において環状 4 量体 (D4) と環状 5 量体 (D5) はそれぞれ 100 ppm 未満であり、環状 3 量体～10 量体の合計量は 100 ppm 未満であった。

[0061] [比較例 1]

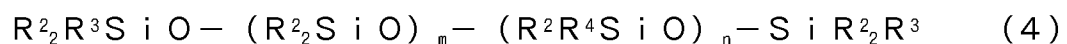
粘度 1,000 mm^2/s 、 $\text{—Me}_2\text{SiO—}$ で示されるジメチルシロキシ単位の環状 3 量体～10 量体の含有量が 2,000 ppm を有するジメチルポリシロキサン [信越化学工業 (株) 製、KF96 (1,000 cs)] 90 質量部、微粉末シリカとしてニプシル (Nipsil) HD-2 [東ソー・シリカ (株) 製、比表面積 300 m^2/g] 10 質量部を、窒素ガス雰囲気下で 150℃、3 時間混合してシリコンオイルコンパウンド (A-3) を得た。

得られたシリコンオイルコンパウンド 1 g 及びアセトン 10 mL をガラス瓶に量り取り、封をして 16 時間振とうし、ガスクロマトグラフィーを用いて、アセトン中の「 $\text{—Me}_2\text{SiO—}$ 」で示されるジメチルシロキシ単位の環状 3 量体～10 量体を定量した。オイルコンパウンド中のジメチルシロキシ単位において環状 4 量体 (D4) の量は 1,220 ppm、環状 5 量体 (D5) の量は 310 ppm であり、環状 3 量体～10 量体の合計量は 1,700 ppm であった。

[0062] 次に、上記シリコンオイルコンパウンドと下記非イオン性界面活性剤を用い、消泡剤組成物を調製した。

(B-1)

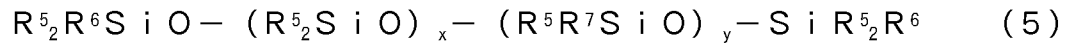
平均組成が下記式 (4) で表され、かつ粘度が 1,640 mm^2/s のポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン。



(式中、 R^2 及び R^3 は —CH_3 、 R^4 は $\text{—C}_3\text{H}_6\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{23}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{23}\text{C}_4\text{H}_9$ 、 m は 27、 n は 3 である。)

(B-2)

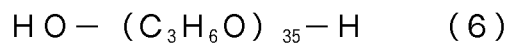
平均組成が下記式(5)で表され、かつ粘度が1, 100 mm²/sのポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン。



(式中、R⁵は-CH₃、R⁶は-C₁₃H₂₇、R⁷は-C₃H₆O(C₂H₄O)₆(C₃H₆O)₂₄CH₃、xは80、yは2である。)

(B-3)

平均組成が下記式(6)で表されるポリオキシアルキレン重合体。



(B-4)

ソルビタンモノステアレート

(B-5)

モノステアリン酸ポリエチレングリコール(EO付加モル数50)

[0063] [実施例3～5、比較例2, 3]

上記(A)、(B)成分を表1に示した量で用い、80℃でホモミキサーにて加熱混合した。エマルジョン型の場合は水を徐々に添加して再度ホモミキサーで乳化分散させることで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、希釈安定性、電気接点障害防止性、染色性、及びオイルスポットを評価した。

[0064] [消泡性試験]

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)製)の0.2質量%水溶液150 mLを、自動循環式消泡試験装置(Tecsis社製、Mini Jet)へ充填、発泡液温度25℃、発泡液循環流量500 mL/minにて循環を開始し、泡体積が100 mLに達した瞬間に、表1に従って調製した消泡剤組成物を、水を除いた固形分換算で50 ppm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。結果を表2に示す。

[0065] [水分散性試験]

表 1 に従って調製した消泡剤組成物 5 g を、150 mL の透明ガラス瓶（広口規格ガラス瓶 P S - N o . 12）にイオン交換水 95 g と共に充填した。これを振とう器で 250 rpm × 1 分間攪拌し、攪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。結果を表 3 に示す。

○：消泡剤組成物が完全に分散し、未分散物が確認されない

△：消泡剤組成物の大部分の分散が認められるものの、未分散物が確認された

×：分散が認められず、消泡剤組成物の大部分が溶け残り、スカムが確認された

[0066] [希釈安定性試験]

表 1 に従って調製した消泡剤組成物 10 g とイオン交換水 10 g を、スパチュラを用いて攪拌し乳化物とし、続いて 80 g 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、希釈安定性を下記の基準で評価した。結果を表 3 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

[0067] [電気接点障害防止性試験]

表 1 に従って調製した消泡剤組成物 100 g を体積 5 L の容器に入れ、密閉後、熱風循環型乾燥機中 80℃ の条件でマイクロモーター加速耐久寿命試験を実施した。測定はモーター電流波形をオシロスコープにより追跡し、波形の乱れが確認された時点で電気接点障害が発生したものとして下記の基準で電気接点障害防止性を評価した。結果を表 3 に示す。

○：240 時間を超えても波形に乱れない（接点障害なし）

×：240 時間以内に波形に乱れが発生した（接点障害あり）

[0068] [染色性試験]

染料（Ｓ－ＢＧＵ、ＨＯＥＣＨＳＴ社製）０．１ｇ、染色助剤（エマル
 ＮＣ－３５、花王（株）製）４ｇ、酢酸４ｇ、表１に従って調製した消泡剤
 組成物１０ｇを添加した水溶液２Ｌを用いて、マチス社製高温染色機（ＪＦ
 型）にてポリエステル布１０ｇを１３５℃×１０分で染色し、染色ムラを目
 視により下記の基準で評価した。結果を表３に示す。

◎：全く染色ムラがない

○：若干染色ムラがあるが、ブランク（消泡剤組成物を添加しない場合）と
 同等

△：少し濃色又は白ぬけがある

×：濃色又は白ぬけが目立つ

[0069] [オイルスポット試験]

ポリエステル布１０ｇに表１に従って調製した消泡剤組成物を２滴滴下し
 、１５０℃×１０分加熱後、上記染色試験の消泡剤組成物を添加せずに同様
 に染色し、染色ムラを目視により上記と同様に評価した。結果を表３に示す
 。

[0070] [表1]

	(A) シリコンオイルコンパウンド			(B) 非イオン性界面活性剤					水
	(A-1)	(A-2)	(A-3)	(B-1)	(B-2)	(B-3)	(B-4)	(B-5)	
実施例 3	50	50		56	17	100	17	11	256
実施例 4	100					200	30	60	610
実施例 5	50	50		125	25				
比較例 2		50	50	56	17	100	17	11	256
比較例 3		50	50	125	25				

(単位:質量部)

[0071]

[表2]

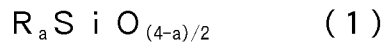
	消泡性[mL]			
	1分後	2分後	3分後	5分後
実施例 3	15	40	86	151
実施例 4	35	72	140	182
実施例 5	10	29	58	111
比較例 2	38	80	150	>200
比較例 3	20	44	89	155

[0072] [表3]

	水分散性	希釈安定性	電気接点 障害防止性	染色性	オイルスポット
実施例 3	○	○	○	◎	○
実施例 4	○	○	○	◎	◎
実施例 5	○	○	○	○	○
比較例 2	△	△	×	×	△
比較例 3	△	○	×	×	×

請求の範囲

[請求項1] 下記平均組成式 (1)



(式中、Rは、互いに独立に、非置換もしくは置換の1価炭化水素基であり、aは1.9～2.2の数である。)

で表される25℃における粘度が10～100,000mm²/sであるシリコンオイル60～99.9質量部と、BET法による比表面積が100m²/g以上の微粉末シリカ0.1～40質量部とを含み、4量体及び5量体の環状ジメチルポリシロキサン含有量がそれぞれ1,000ppm以下であることを特徴とする消泡剤用シリコンオイルコンパウンド。

[請求項2] 3量体～10量体の環状ジメチルポリシロキサンの合計含有量が1,000ppm以下である請求項1に記載の消泡剤用シリコンオイルコンパウンド。

[請求項3] 微粉末シリカが、未処理、又はトリメチルシリル基、ジメチルシリル基、モノメチルシリル基又はポリジメチルシロキシ基により修飾されたものである請求項1又は2に記載の消泡剤用シリコンオイルコンパウンド。

[請求項4] 請求項1又は2に記載の消泡剤用シリコンオイルコンパウンドを含む消泡剤組成物。

[請求項5] 請求項1又は2に記載の消泡剤用シリコンオイルコンパウンドと、非イオン性界面活性剤とを含有する消泡剤組成物。

[請求項6] 溶液型である請求項4に記載の消泡剤組成物。

[請求項7] 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の併用による自己乳化型である請求項4又は5に記載の消泡剤組成物。

[請求項8] エマルジョン型である請求項5に記載の消泡剤組成物。

[請求項9] 請求項1又は2に記載の消泡剤用シリコンオイルコンパウンドを微粉末担体に吸着させた粉末型消泡剤組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/084110

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D19/04(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)

B01D19/04, C08L83/00-16, C08G77/00-62

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

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

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

DWPI (Thomson Innovation)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 6-142410 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.),	1-8
Y	24 May 1994 (24.05.1994), claim 1; paragraphs [0007], [0015], [0032] (Family: none)	1-9
Y	JP 8-109260 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 30 April 1996 (30.04.1996), paragraphs [0002] to [0003] & EP 652244 A2 page 2, lines 11 to 29	1-9

☒ 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
26 February 2016 (26.02.16)

Date of mailing of the international search report
15 March 2016 (15.03.16)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/084110

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2013-103204 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 30 May 2013 (30.05.2013), claims & US 2014/0336284 A1 claims & WO 2013/073329 A1 & EP 2781247 A1 & CN 103945914 A	9
Y	JP 57-71608 A (Mikasa Kagaku Kogyo), 04 May 1982 (04.05.1982), claims (Family: none)	9
A	JP 8-108008 A (Toshiba Silicone Co., Ltd.), 30 April 1996 (30.04.1996), entire text (Family: none)	1-9
A	JP 51-134795 A (General Electric Co.), 22 November 1976 (22.11.1976), entire text & US 4157337 A & GB 1538920 A & DE 2618815 A1 & FR 2310372 A1	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01D19/04(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. B01D19/04, C08L83/00-16, C08G 77/00-62

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

DWPI (Thomson Innovation)

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 6-142410 A (信越化学工業株式会社) 1994.05.24,	1-8
Y	請求項1、[0007], [0015], [0032] (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 8-109260 A (信越化学工業株式会社) 1996.04.30, [0002] ~ [0003] & EP 652244 A2 (P.2 L.11-29)	1-9

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

26.02.2016

国際調査報告の発送日

15.03.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

團野 克也

電話番号 03-3581-1101 内線 3468

4Q

5279

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
Y	JP 2013-103204 A (信越化学工業株式会社) 2013. 05. 30, 特許請求の範囲 & US 2014/0336284 A1 (Claims) & WO 2013/073329 A1 & EP 2781247 A1 & CN 103945914 A	9
Y	JP 57-71608 A (三笠化学工業株式会社) 1982. 05. 04, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	9
A	JP 8-108008 A (東芝シリコン株式会社) 1996. 04. 30, 全文 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 51-134795 A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニー) 1976. 11. 22, 全文 & US 4157337 A & GB 1538920 A & DE 2618815 A1 & FR 2310372 A1	1-9