

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7616493号
(P7616493)

(45)発行日 令和7年1月17日(2025.1.17)

(24)登録日 令和7年1月8日(2025.1.8)

(51)国際特許分類	F I
B 0 1 D 19/04 (2006.01)	B 0 1 D 19/04 A
C 1 0 M 155/02 (2006.01)	C 1 0 M 155/02
C 0 8 F 30/08 (2006.01)	C 0 8 F 30/08
C 1 0 N 20/04 (2006.01)	C 1 0 N 20:04
C 1 0 N 30/18 (2006.01)	C 1 0 N 30:18

請求項の数 11 (全28頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2024-536478(P2024-536478)	(73)特許権者 000002886 D I C 株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(86)(22)出願日 令和5年10月5日(2023.10.5)	
(86)国際出願番号 PCT/JP2023/036312	
(87)国際公開番号 WO2024/084977	(74)代理人 100149445 弁理士 大野 孝幸
(87)国際公開日 令和6年4月25日(2024.4.25)	
審査請求日 令和6年6月18日(2024.6.18)	(74)代理人 100163290 弁理士 岩本 明洋
(31)優先権主張番号 特願2022-168232(P2022-168232)	
(32)優先日 令和4年10月20日(2022.10.20)	(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)	(72)発明者 藤原 龍太 千葉県市原市八幡海岸通12番地 D I C 株式会社 千葉工場内
早期審査対象出願	(72)発明者 植野 純平 千葉県市原市八幡海岸通12番地 D I C 株式会社 千葉工場内

最終頁に続く

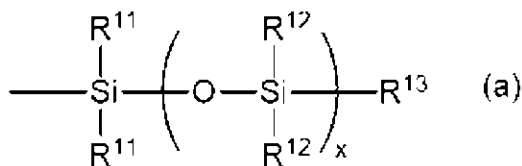
(54)【発明の名称】 消泡剤、当該消泡剤を含む潤滑油組成物および当該潤滑油組成物を用いた機械

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(a)で表される基を2以上有する重合性単量体(A)を少なくとも重合成分とするフッ素原子を含まない重合体であり、前記重合性単量体(A)が、下記一般式(a-1)で表される化合物である消泡剤。

【化1】



(前記一般式(a)中、

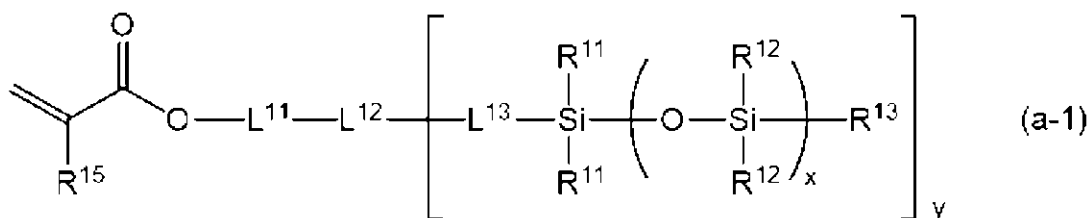
R¹¹は、それぞれ独立に、炭素原子数1~6のアルキル基、フェニル基又は-O Si (R¹⁴)₃で表される基(R¹⁴はそれぞれ独立に炭素原子数1~6のアルキル基又はフェニル基)であり、

R¹²は、それぞれ独立に、炭素原子数1~6のアルキル基又はフェニル基であり、

R¹³は、炭素原子数1~6のアルキル基又はフェニル基であり、

xは繰り返し数を示す。)

【化 2】



(前記一般式 (a - 1) 中、

R¹¹、R¹²、R¹³ および x は、それぞれ前記一般式 (a) の R¹¹、R¹²、R¹³ および x と同じであり、

R¹⁵ は水素原子又はメチル基であり、

L¹¹ および L¹³ は、それぞれ独立に、2 価の有機基又は単結合であり、

y は、2 ~ 5 の範囲の整数であり、

L¹² は、y + 1 価の有機基である。)

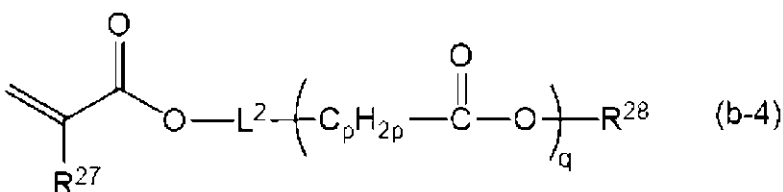
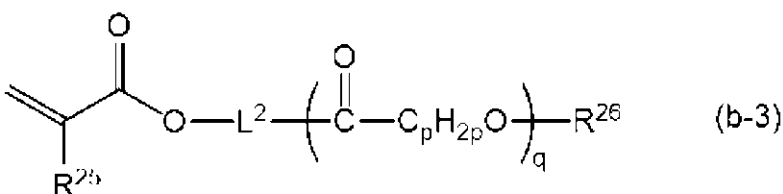
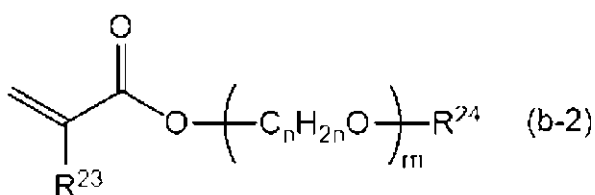
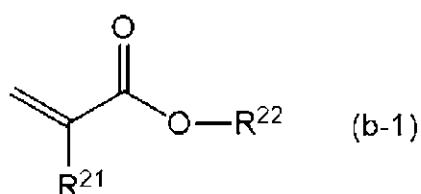
【請求項 2】

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なる群から選択される 1 以上を有する重合性単量体 (B) を含む請求項 1 に記載の消泡剤。

【請求項 3】

前記重合性単量体 (B) が、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) で表される化合物および下記一般式 (b - 4) 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 2 に記載の消泡剤。

【化 3】



(前記一般式 (b - 1)、(b - 2)、(b - 3) および (b - 4) 中、

10

20

30

40

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、消泡剤、消泡剤を含む潤滑油組成物およ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。

10

【0003】

EVにおける最重要課題は燃費向上であり、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。また、EVでは駆動系が小型化しているため空隙が減少しており、泡立ちの許容度も低下している。

【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、発泡によって潤滑性能および冷却効率が低下する；摩擦箇所における油膜の破断によって摩耗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。

20

【0005】

このため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添加される。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1-4）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【文献】特開2014-62259号公報

【文献】WO2015/087628号公報

【文献】特表2008-542462号公報

【文献】特表2008-542010号公報

30

【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。

【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。

40

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、特定のシリコーン鎖含有官能基を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。

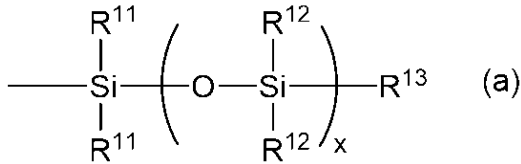
【0010】

すなわち、本発明は、下記一般式（a）で表される基を2以上有する重合性単量体（A

50

)を少なくとも重合成分とする重合体である消泡剤に関するものである。

【化 1】



(前記一般式(a)中、

R¹¹は、それぞれ独立に、炭素原子数1~6のアルキル基、フェニル基又は-O-Si(R¹⁴)₃で表される基(R¹⁴はそれぞれ独立に炭素原子数1~6のアルキル基又はフェニル基)であり、

R¹²は、それぞれ独立に、炭素原子数1~6のアルキル基又はフェニル基であり、

R¹³は、炭素原子数1~6のアルキル基又はフェニル基であり、

xは繰り返し数を示す。)

【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】

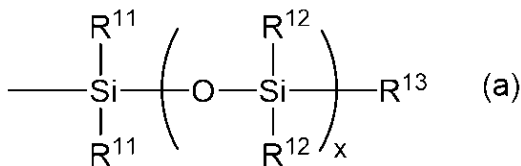
以下、本発明の一実施形態について説明する。本発明は、以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の効果を損なわない範囲で適宜変更を加えて実施することができる。

【0013】

[消泡剤]

本発明の消泡剤は、下記一般式(a)で表される基を2以上有する重合性単量体(A)を少なくとも重合成分とする重合体である。

【化 2】



(前記一般式(a)中、

R¹¹は、それぞれ独立に、炭素原子数1~6のアルキル基、フェニル基又は-O-Si(R¹⁴)₃で表される基(R¹⁴はそれぞれ独立に炭素原子数1~6のアルキル基又はフェニル基)であり、

R¹²は、それぞれ独立に、炭素原子数1~6のアルキル基又はフェニル基であり、

R¹³は、炭素原子数1~6のアルキル基又はフェニル基であり、

xは繰り返し数を示す。)

【0014】

本発明の消泡剤では、1つの重合性単量体が2以上の前記一般式(a)で表されるシリコン鎖含有官能基を有することで、重合体のシリコン鎖含有官能基の密度を高めている。その結果、表面張力低下能が向上し、消泡剤が効率よく空気界面に移行しやすくなることで、高温環境下であっても高い消泡性を奏することができる。

【0015】

本発明において「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。

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。

【0025】

L¹¹およびL¹³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。

【0026】

L¹¹およびL¹³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。

L¹¹およびL¹³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。

【0027】

L¹¹およびL¹³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、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く、さらに炭素原子に水酸基等が置換していてもよい。

【0028】

L¹²のy+1価の有機基は、例えば炭素原子、ベンゼン環等が挙げられる。

【0029】

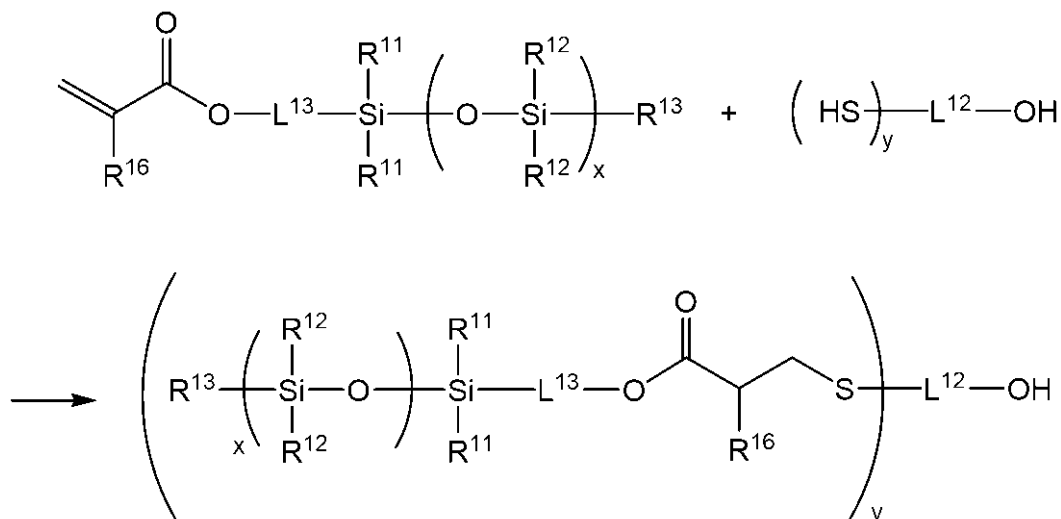
重合性単量体(A)は、例えばシリコーン鎖含有官能基を1つ有する重合性単量体と、2以上のメルカプト基を有するアルコールとを反応させて、2以上のシリコーン鎖含有官能基と水酸基とを有する前駆体を合成し、当該前駆体とイソシアネート基を有する重合性単量体と反応させることで製造することができる。

【0030】

下記化学式は、上述の製造方法を実施する場合の合成経路の一例であり、重合性単量体(A)として、一般式(a-1-1)で表される化合物が製造できる。

【0031】

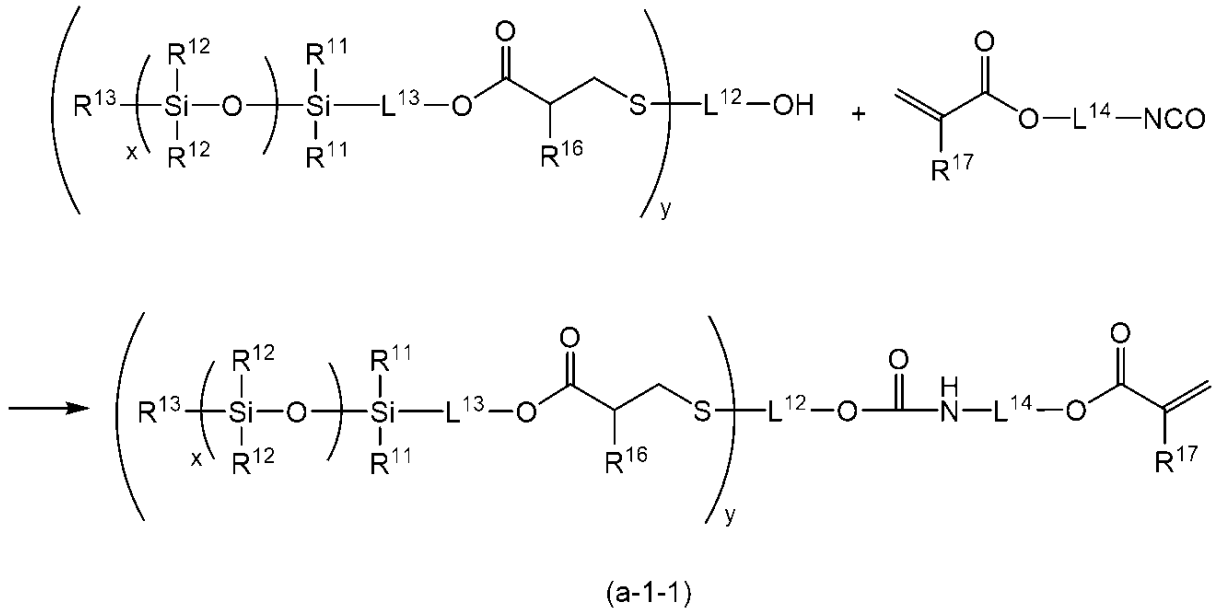
【化4】



(式中、R¹⁶は水素原子又はメチル基である。)

【0032】

【化5】



10

(式中、

R¹⁷は水素原子又はメチル基であり、
L¹⁴は2価の有機基又は単結合である。)

20

【0033】

前記一般式(a-1-1)において、L¹⁴の2価の有機基としては、L¹¹の2価の有機基と同様のものが挙げられる。

【0034】

本発明の消泡剤である重合体(以下、単に「本発明の重合体」という場合がある)を構成する重合性単量体(A)は1種単独でもよく、2種以上でもよい。

【0035】

重合性単量体(A)の重量平均分子量は、好ましくは100~4,000の範囲である。ここで「重量平均分子量」は実施例に記載方法で測定した値である。

30

【0036】

本発明の重合体において、重合成分における重合性単量体(A)の含有割合(以下、単に「重合性単量体(A)の含有割合」という)の下限は、例えば5質量%以上であり、10質量%以上、15質量%以上、20質量%以上、30質量%以上、40質量%以上の順に好ましい。

重合性単量体(A)の含有割合の上限については特に限定されないが、例えば95質量%以下、90質量%以下、85質量%以下、80質量%以下、75質量%以下、70質量%以下の順に好ましい。

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)の仕込み比により調整できる。

40

【0037】

重合成分全量における重合性単量体(A)の割合は、好ましくは20~80質量%の範囲である。

【0038】

本発明の重合体は、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以上を有する重合性単量体(B)をさらに重合成分とする。

【0039】

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

50

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。

【0040】

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。

【0041】

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個の基又はオキシアルキレンの繰り返し部分を含む2個の連結基である。

10

【0042】

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個の基又はエステル結合の繰り返し部分を含む2個の連結基である。

【0043】

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、アリアル基などが挙げられる。

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。

【0044】

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。

20

30

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

【0045】

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。

40

【0046】

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。

【0047】

50

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、*m*-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。

【 0 0 4 8 】

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、アクリルモルフォリン等が挙げられる。

【 0 0 4 9 】

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。

【 0 0 5 0 】

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。

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ブロック共重合物を意味する。

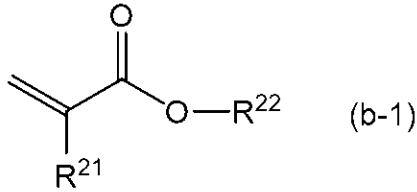
【 0 0 5 1 】

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 (

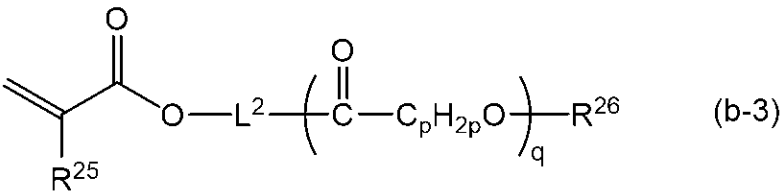
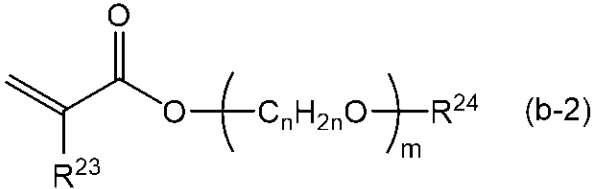
b - 4) で表される化合物および下記一般式 (b - 5) で表される化合物からなる群から選択される 1 以上である。

【 0 0 5 2 】

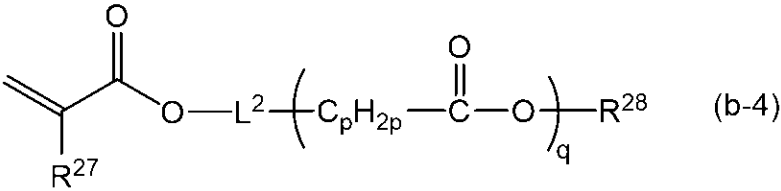
【 化 6 】



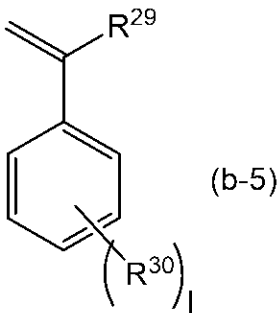
10



20



30



(前記一般式 (b - 1) 、 (b - 2) 、 (b - 3) 、 (b - 4) および (b - 5) 中、

40

R^{21} は水素原子又はメチル基であり、

R^{22} は炭素原子数 1 ~ 18 のアルキル基又はフェニル基であり、

R^{23} は水素原子又はメチル基であり、

R^{24} は水素原子又は炭素原子数 1 ~ 18 のアルキル基又はフェニル基であり、

R^{25} は水素原子又はメチル基であり、

R^{26} は炭素原子数 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、

R^{27} は水素原子又はメチル基であり、

R^{28} は炭素原子数 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、

50

R^{29} は水素原子又はメチル基であり、
 R^{30} 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、
 L^2 は 2 価の有機基又は単結合であり、
 n は 1 ~ 4 の範囲の整数であり、
 m は繰り返し数を示し、
 p は 1 ~ 10 の範囲の整数であり、
 q は繰り返し数を示し、
 l は 0 ~ 5 の範囲の整数である。)

【 0 0 5 3 】

前記一般式 (b - 2) において、括弧内の m 個の n は互いに同じでも異なってもよい。
 前記一般式 (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。
 前記一般式 (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。

【 0 0 5 4 】

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^{22} および R^{24} のフェニ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、アルキ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。

【 0 0 5 5 】

前記一般式 (b - 3) 及び (b - 4) の L^2 の 2 価の有機基は、 L^1 の 2 価の有機基と同じものが挙げられる。

【 0 0 5 6 】

前記一般式 (b - 2) 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 ~ 200 の範囲であり、好ましくは 1 ~ 150 の範囲であり、より好ましくは 1 ~ 100 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。

【 0 0 5 7 】

前記一般式 (b - 3) および (b - 4) 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 1 ~ 80 の範囲であり、より好ましくは 1 ~ 50 の範囲である。

q 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。

【 0 0 5 8 】

重合性単量体 (B) は、好ましくは前記一般式 (b - 2) で表される化合物を少なくとも含む。

前記一般式 (b - 2) で表される化合物を重合成分とすることで、後述する潤滑油基油に対して優れた相溶性が得られる。

【 0 0 5 9 】

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る。

また、重合性単量体 (B) は、市販品を用いてもよい。例えば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) の市販品として、新中村化学工業株式会社製の「NKエステル M - 20G」、
 「NKエステル M - 40G」、
 「NKエステル M - 90G」、
 「NKエステル M - 230G」、
 「NK

10

20

30

40

50

エステル AM - 90G」、「NKエステル AMP - 10G」、「NKエステル AMP - 20G」、「NKエステル AMP - 60G」、日油株式会社製の「ブレンマー PE - 90」、「ブレンマー PE - 200」、「ブレンマー PE - 350」、「ブレンマー PME - 100」、「ブレンマー PME - 200」、「ブレンマー PME - 400」、「ブレンマー PME - 4000」、「ブレンマー PP - 1000」、「ブレンマー PP - 500」、「ブレンマー PP - 800」、「ブレンマー 70PEP - 350B」、「ブレンマー 55PET - 800」、「ブレンマー 50POEP - 800B」、「ブレンマー 10PPB - 500B」、「ブレンマー NKH - 5050」、「ブレンマー AP - 400」、「ブレンマー AE - 350」、株式会社ダイセル製のプラクセル F シリーズ、大阪有機化学工業株式会社製のビスコートシリーズ等が挙げられる。

10

【0060】

本発明の重合体を構成する重合性単量体 (B) は 1 種単独でもよく、2 種以上でもよい。

【0061】

本発明の消泡剤における、重合性単量体 (A) と重合性単量体 (B) の質量比は、例えば重合性単量体 (A) : 重合性単量体 (B) = 5 : 95 ~ 95 : 5 を満たし、好ましくは重合性単量体 (A) : 重合性単量体 (B) = 20 : 80 ~ 90 : 10 を満たし、より好ましくは重合性単量体 (A) : 重合性単量体 (B) = 30 : 70 ~ 80 : 20 を満たし、さらに好ましくは重合性単量体 (A) : 重合性単量体 (B) = 30 : 70 ~ 70 : 30 を満たす。

【0062】

20

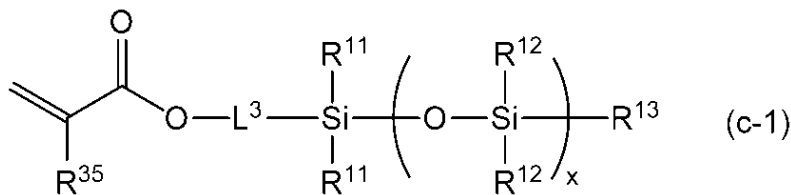
本発明の重合体は、好ましくは前記一般式 (a) で表される基を 1 つ有する重合性単量体 (C) をさらに重合成分とする。

シリコーン鎖含有官能基を 2 以上有する重合性単量体 (A) とシリコーン鎖含有官能基を 1 つ有する重合性単量体 (C) とを組み合わせることで、消泡剤の消泡性をさらに高めることができる。

【0063】

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

【化 7】



30

(前記一般式 (c-1) 中、

R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} および x は、それぞれ前記一般式 (a) の R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} および x と同じであり、

R^{35} は水素原子又はメチル基であり、

L^3 は 2 価の有機基又は単結合である。)

【0064】

40

L^3 の 2 価の有機基は、上述の L^{11} および L^{13} の 2 価の有機基と同様である。

【0065】

本発明の重合体において、重合成分における重合性単量体 (C) の含有割合は、例えば 0 ~ 50 質量% の範囲であり、好ましくは 3 ~ 30 質量% の範囲であり、より好ましくは 5 ~ 20 質量% の範囲である。

重合性単量体 (C) の含有割合は、本発明の消泡剤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。

【0066】

本発明の消泡剤は、重合性単量体 (A) を少なくとも重合成分とする重合体であればよく、その重合形式は特に限定されない。例えば本発明の消泡剤が、重合性単量体 (A) と

50

、重合性単量体（B）および/又は重合性単量体（C）を少なくとも重合成分とする共重合体である場合、当該共重合体はランダム共重合体でもよく、ブロック共重合体でもよい。

【0067】

本発明の重合体は、重合性単量体（A）と、任意の重合性単量体（B）と、任意の重合性単量体（C）とを少なくとも重合成分とすればよく、本発明の効果を損なわない範囲で重合性単量体（A）、重合性単量体（B）および重合性単量体（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。

本発明の重合体は、好ましくは重合性単量体（A）、任意の重合性単量体（B）および任意の重合性単量体（C）から実質的になる共重合体であり、より好ましくは重合性単量体（A）、任意の重合性単量体（B）および任意の重合性単量体（C）のみからなる共重合体である。ここで「実質的になる」とは、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、75質量%以上、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。

【0068】

本発明の重合体は、好ましくはフッ素原子を含まない。

【0069】

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1,500～250,000の範囲であり、さらに好ましくは2,000～200,000の範囲であり、特に好ましくは3,000～15,000の範囲である。

【0070】

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。

【0071】

[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。

【0072】

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、-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。

【0073】

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

10

20

30

40

50

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。

10

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。

【0074】

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。

【0075】

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。

20

【0076】

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 - フェニルエチルプロマイド、クロロホルム、四塩化炭素、2 - クロロプロピオニトリル、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{Cl})_2$ - ジクロロキシレン、 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})_2$ - ジプロモキシレン、ヘキサキス (- 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。

30

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。

【0077】

ATRP で使用できる遷移金属化合物は、 $\text{M}^n + \text{X}_n$ で表されるものである。

$\text{M}^n + \text{X}_n$ で表される遷移金属化合物の遷移金属 $\text{M}^n +$ 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。

40

$\text{M}^n + \text{X}_n$ 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、 $(\text{SO}_4)_{1/2}$ 、 $(\text{PO}_4)_{1/3}$ 、 $(\text{HPO}_4)_{1/2}$ 、 (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

50

1^2COO からなる群から選択することができる。ここで、 R^{11} は、アリアル基、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。

【0078】

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。

10

【0079】

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。

【0080】

ATRPで使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'-ビピリジン及びその誘導体、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。

20

【0081】

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媒；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媒；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。

30

【0082】

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。

40

【0083】

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。

【0084】

[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。

本発明の消泡剤は、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

50

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。

【0085】

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。

【0086】

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。

【0087】

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ることができる。

10

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。

【0088】

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。

20

【0089】

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。

【0090】

潤滑油基油の100における動粘度は、好ましくは2～20mm²/sの範囲であり、より好ましくは2～15mm²/sの範囲であり、さらに好ましくは3～10mm²/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。

【0091】

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80%以上である。

30

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。

【0092】

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。

【0093】

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。

40

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。

【0094】

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る。潤滑油組成物全量基準で、通常0.001～2.5質量%、好ましくは0.005～2.0質量%、より好ましくは0.01～1.5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2.5質量%以下、より好ましくは2.0質量%以下、さらに好ましくは1.5質量%以下である。

【0095】

50

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。

【0096】

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。

【0097】

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。

10

【0098】

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-イソブレン共重合体等）等が挙げられる。

【0099】

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。

20

【0100】

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。

【0101】

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。

【0102】

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。

30

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）、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。

【実施例】

【0103】

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。

【0104】

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。

40

GPCの測定条件は以下の通りである。

【0105】

[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」

50

- N」 + 東ソー株式会社製「TSK gel SuperHZM - N」

検出器：RI（示差屈折計）

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 μL

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。

【0106】

（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」

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」

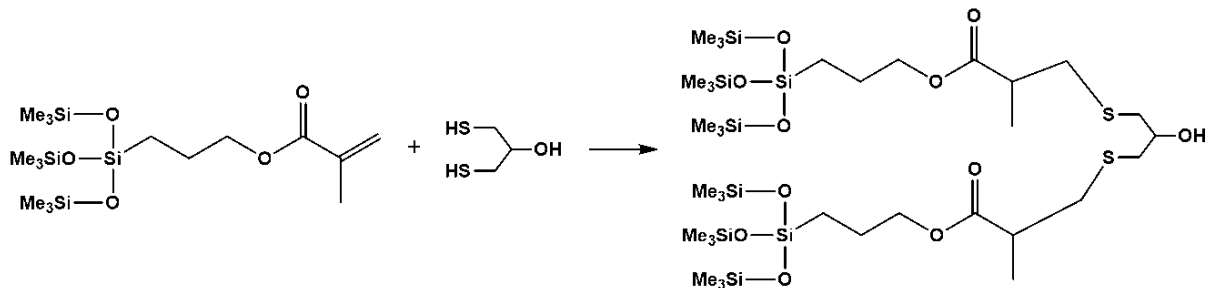
【0107】

（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、1,3-ジメルカプト2-プロパノールを30質量部、3-メタクリロキシプロピルトリス（トリメチルシロキシ）シランを215質量部、メチルエチルケトン200質量部、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℃まで昇温し、1.5時間攪拌して、下記合成経路で2本鎖シリコンモノマー前駆体（aa1）を得た。

【0108】

【化8】



2chains silicone monomer precursor (aa1)

【0109】

10

20

30

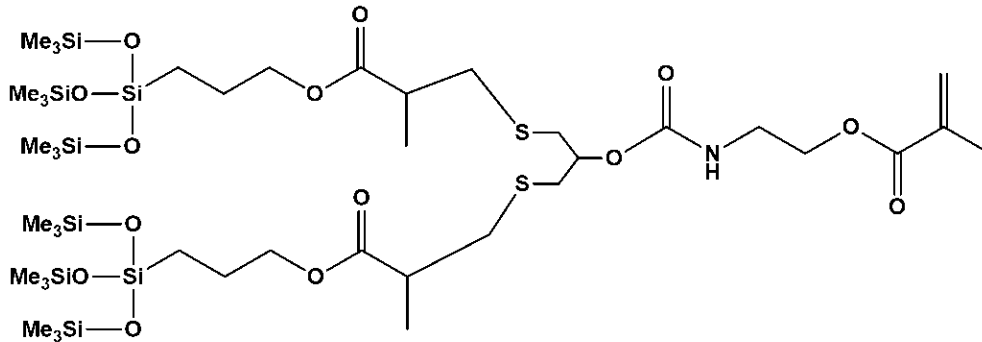
40

50

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、2本鎖シリコンモノマー前駆体（a a 1）を17.6質量部、酢酸n-ブチル20質量部、オクチル酸第一錫0.02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-イソシアナトエチルメタクリレート3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ところ、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。これにより下記式で表される2本鎖シリコンモノマー（a 1）を得た。

【0110】

【化9】



2chains silicone monomer (a1)

【0111】

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2本鎖シリコンモノマー（a 1）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、フラスコ内を85に保ちながら同時に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、さらに1時間攪拌することによって、2本鎖シリコンモノマーとポリオキシアルキレン鎖を含む基を有するモノマーを重合成分とする重合体である消泡剤（1）を得た。

【0112】

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）30,400であった。

【0113】

（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2本鎖シリコンモノマー（a 1）25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）25質量部およびメタクリル酸メチル5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、フラスコ内を85に保ちながら同時に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、さらに1時間攪拌することによって、2本鎖シリコンモノマーとポリオキシアルキレン鎖を含む基を有するモノマーを重合成分とする重合体である消泡剤（2）を得た。

【0114】

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）71

, 700であった。

【0115】

(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、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2本鎖シリコンモノマー(a1)20質量部、3メタクリロキシプロピルトリス(トリメチルシロキシ)シラン4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)22質量部およびメタクリル酸メチル4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、フラスコ内を85に保ちながら同時に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、さらに1時間攪拌することによって、2本鎖シリコンモノマーと3メタクリロキシプロピルトリス(トリメチルシロキシ)シランとメタクリル酸メチルとポリオキシアルキレン鎖を含む基を有するモノマーを重合成分とする重合体である消泡剤(3)を得た。

10

【0116】

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)50,700であった。

【0117】

(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、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95に昇温した。次いで、酢酸n-ブチル133質量部に溶解した2本鎖シリコンモノマー(a1)39質量部、3メタクリロキシプロピルトリス(トリメチルシロキシ)シラン8.5質量部、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)45質量部およびメタクリル酸ベンジル16.7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11質量部を酢酸n-ブチル30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3時間攪拌した後、110に昇温し、さらに1時間攪拌することによって、2本鎖シリコンモノマーと3メタクリロキシプロピルトリス(トリメチルシロキシ)シランとメタクリル酸メチルとポリオキシアルキレン鎖を含む基を有するモノマーを重合成分とする重合体である消泡剤(4)を得た。

20

30

【0118】

得られた消泡剤(4)の分子量をGPCで測定した結果、重量平均分子量(Mw)27,000であった。

【0119】

(合成実施例5：消泡剤(5)の合成)

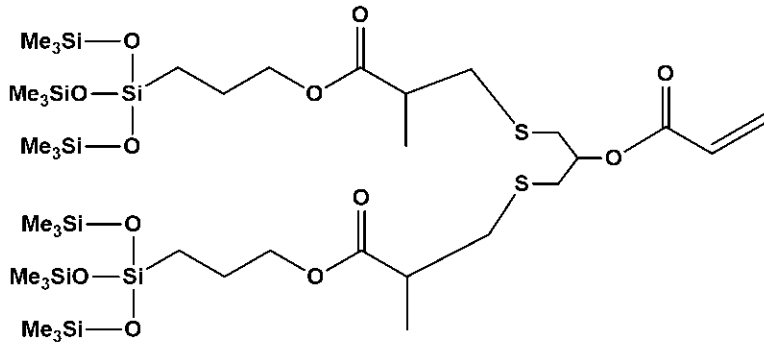
攪拌装置、温度計、冷却管、滴下装置を備えたガラスフラスコに、2本鎖シリコンモノマー前駆体(aa1)を50質量部、n-ヘプタン22質量部、トリエチルアミン10.5質量部を仕込んだ。次いで、空気気流下にて攪拌を開始し、フラスコ内温度を40に昇温させ、アクリル酸クロライド5.2質量部を15分かけて滴下した。滴下終了後、3時間攪拌させることにより反応を行ったのち、水を添加することで過剰のアクリル酸クロライドの不活性化を行った。その後、クエン酸で抽出を行うことで、下記式で表される2本鎖シリコンモノマー(a2)を得た。

40

【0120】

50

【化 1 0】



10

2chains silicone monomer (a2)

【 0 1 2 1】

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 9 5 に昇温した。次いで、酢酸 n - ブチル 5 0 質量部に溶解した 2 本鎖シリコーンモノマー (a 2) 2 0 質量部、3 メタクリロキシプロピルトリス (トリメチルシロキシ) シラン 4 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 2 質量部およびメタクリル酸メチル 4 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 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 9 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、さらに 1 時間攪拌することによって、2 本鎖シリコーンモノマーと 3 メタクリロキシプロピルトリス (トリメチルシロキシ) シランとメタクリル酸メチルとポリオキシアルキレン鎖を含む基を有するモノマーを重合成分とする重合体である消泡剤 (5) を得た。

20

【 0 1 2 2】

得られた消泡剤 (5) の分子量を G P C で測定した結果、重量平均分子量 (M w) 1 7 , 0 0 0 であった。

30

【 0 1 2 3】

(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、下記式で表される市販のシリコーン化合物 2 0 0 質量部、溶剤として酢酸 n - ブチル 1 0 0 質量部、触媒としてオクチル酸第一錫 0 . 0 5 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 7 5 に昇温させ、2 - イソシアナトエチルアクリレート 3 0 質量部を 3 0 分かけて滴下し、滴下終了後、8 0 まで昇温して 3 時間攪拌させることにより反応を行った。

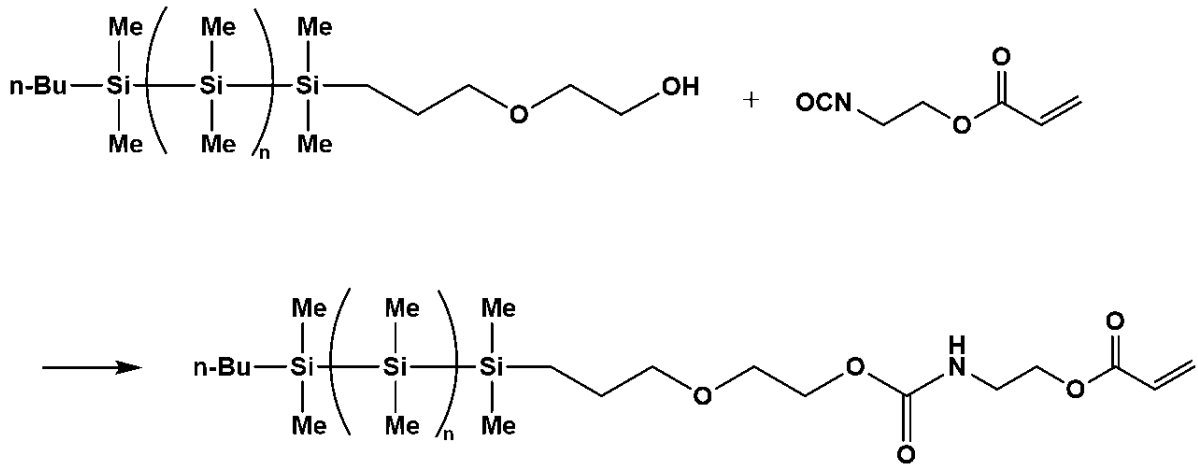
得られた反応物について、I R スペクトル測定を行った結果、イソシアネート基の吸収ピークの消失が確認された。これにより下記式で表される 1 本鎖シリコーンモノマーを得た。

40

【 0 1 2 4】

50

【化 1 1】



(式中、nは繰り返し数を表し、nの数平均値は10である。)

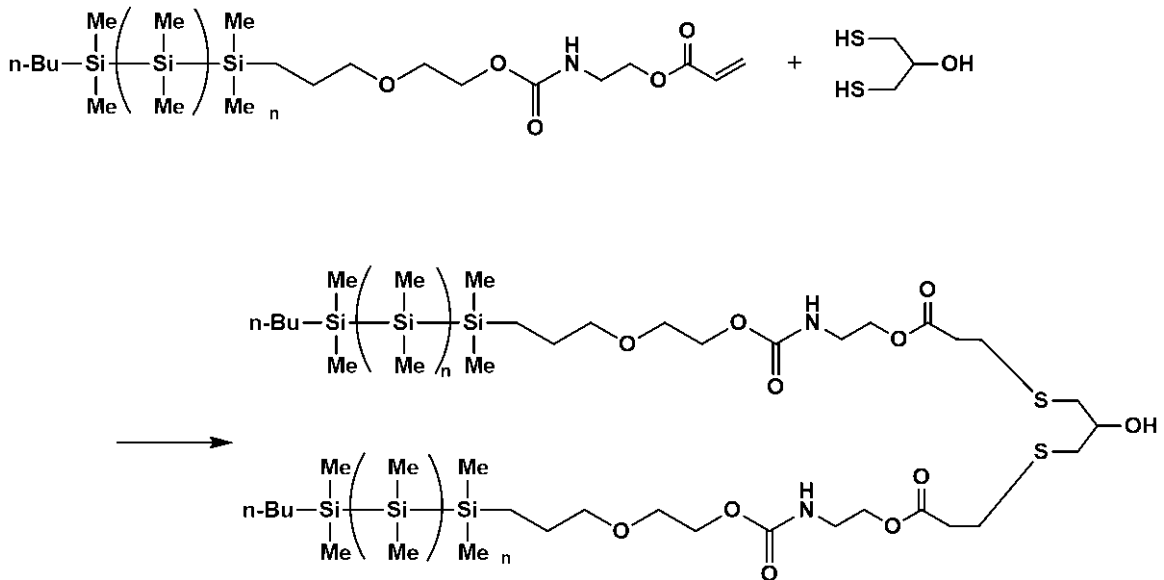
【0125】

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、1,3-ジメルカプト2-プロパノールを7.5質量部、上記で得られた1本鎖シリコンモノマーを138質量部、酢酸n-ブチル100質量部、トリエチルアミンを2.0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80に昇温し、10時間攪拌して、下記合成経路で2本鎖シリコンモノマー前駆体(a a 3)を得た。

20

【0126】

【化 1 2】



2chains silicone monomer precursor (aa3)

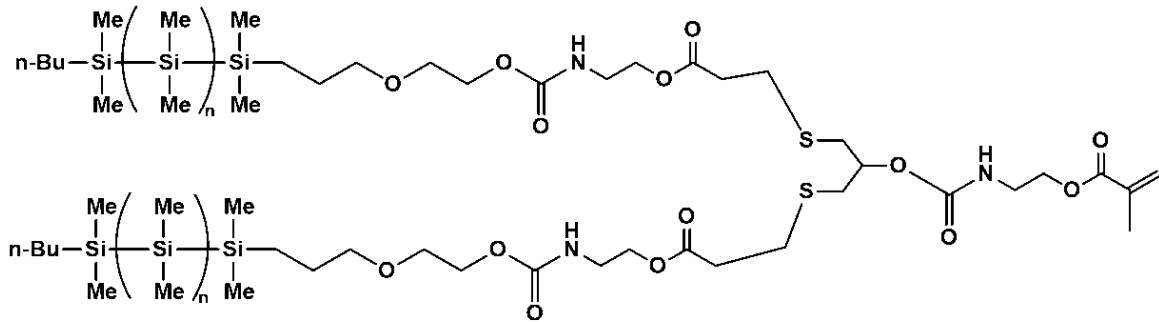
40

【0127】

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、2本鎖シリコンモノマー前駆体(a a 3)を60質量部、酢酸n-ブチル40質量部、オクチル酸第一錫0.02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-イソシアナトエチルメタクリレート4.1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3時間攪拌させることにより反応を行ったところ、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。これにより下記式で表される2本鎖シリコンモノマー(a 3)を得た。

【0128】

【化 1 3】



2chains silicone monomer (a3)

10

【 0 1 2 9】

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 3 4 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、酢酸 n - ブチル 3 3 質量部に溶解した 2 本鎖シリコンモノマー (a 3) 1 3 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) 1 5 質量部、メタクリル酸メチル 3 質量部および 3 - メタクリロキシプロピルトリス (トリメチルシロキシ) シラン 3 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 2 質量部を酢酸 n - ブチル 1 0 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、さらに 1 時間攪拌することによって、2 本鎖シリコンモノマーとポリオキシアルキレン鎖を含む基を有するモノマーを重合成分とする重合体である消泡剤 (6) を得た。

20

【 0 1 3 0】

得られた消泡剤 (6) 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 3 1】

(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 5 2 質量部を仕込み、窒素気流下にて攪拌しながら 9 0 に昇温した。次いで、酢酸 n - ブチル 5 0 質量部に溶解した市販の下記式で表される 3 本鎖シリコン化合物 (a 4) (M w 5 7 0 ~ 6 2 0) 2 0 質量部、3 - メタクリロキシプロピルトリス (トリメチルシロキシ) シラン 4 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 2 質量部およびメタクリル酸メチル 4 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 5 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 9 0 に保ちながら同時に 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、9 0 で 2 時間攪拌した後、1 1 0 に昇温し、さらに 1. 5 時間攪拌することによって、3 本鎖シリコンモノマーと 3 - メタクリロキシプロピルトリス (トリメチルシロキシ) シランとメタクリル酸メチルとポリオキシアルキレン鎖を含む基を有するモノマーを重合成分とする重合体である消泡剤 (7) を得た。

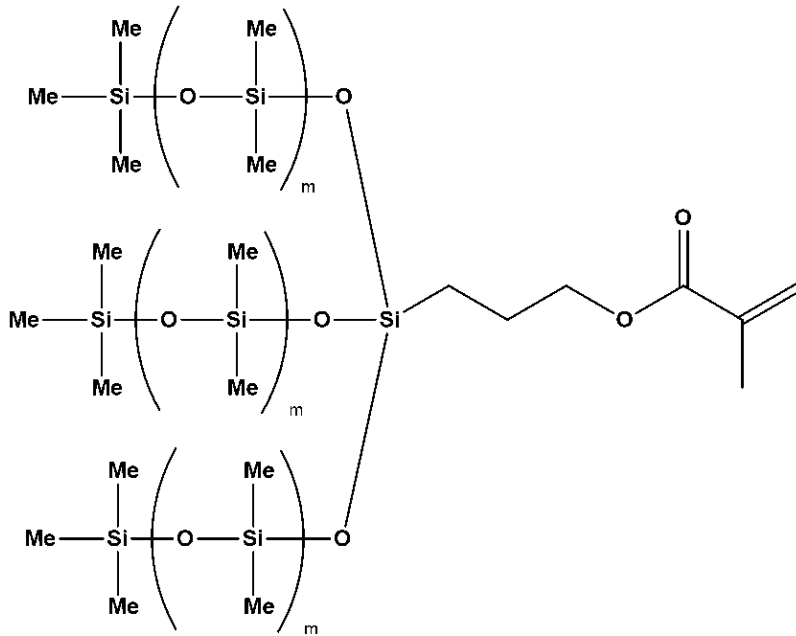
30

40

【 0 1 3 2】

50

【化 1 4】



10

3chains silicone monomer (a4)

20

【0 1 3 3】

得られた消泡剤(7)の分子量をGPCで測定した結果、重量平均分子量(Mw)44,200であった。

【0 1 3 4】

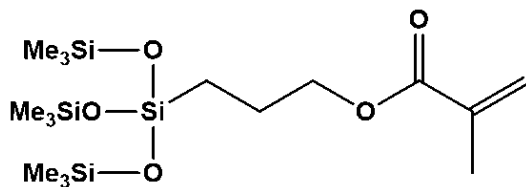
(合成比較例1:消泡剤(1')の合成)

2本鎖シリコンモノマー(a1)の代わりに下記式で表される3メタクリロキシプロピルトリス(トリメチルシロキシ)シランを20質量部用いた他は合成実施例1と同様にして、重合反応を実施し、1本鎖シリコンモノマーとポリオキシアリレン鎖を含む基を有するモノマーを重合成分とする重合体である消泡剤(1')を得た。

30

【0 1 3 5】

【化 1 5】



【0 1 3 6】

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)40,900であった。

40

【0 1 3 7】

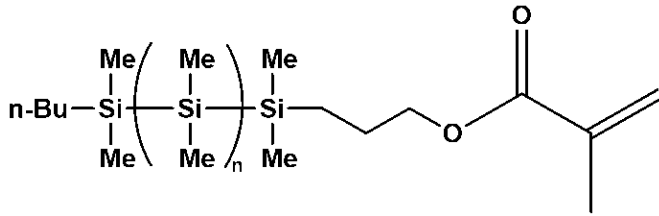
(合成比較例2:消泡剤(2')の合成)

2本鎖シリコンモノマー(a1)の代わりに下記式で表される1本鎖シリコンモノマーを20質量部用いた他は合成実施例1と同様にして、重合反応を実施し、1本鎖シリコンモノマーとポリオキシアリレン鎖を含む基を有するモノマーを重合成分とする重合体である消泡剤(2')を得た。

【0 1 3 8】

50

【化16】



(nは繰り返し数を表し、nの数平均値は10である。)

【0139】

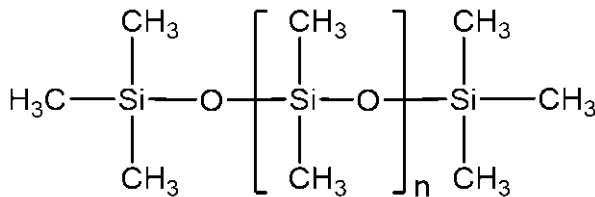
得られた消泡剤(2')の分子量をGPCで測定した結果、重量平均分子量(Mw)24,500であった。

【0140】

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「KF-96-60,000cs」)を消泡剤(3')として別途用意した。

【0141】

【化17】



【0142】

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。

【0143】

(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100質量部に、表1に示す消泡剤を表1に示す希釈溶剤で表1に示す量だけ加えて、それぞれ潤滑油組成物とした。

【0144】

(泡立ち試験)

得られた潤滑油組成物について、特開2008 120880号公報に開示のホモジナイザー法に準拠して、80および120における泡立ち試験をそれぞれ行った。具体的には、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。

[泡立ち試験測定条件]

回転数: 16,000rpm

油温: 80 および120

油量: 80ml

容器: 200mlメスシリンダー(内径 36mm)

攪拌時間: 1分間

【0145】

10

20

30

40

50

【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	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	
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(1')	消泡剤(2')	消泡剤(3')	
希釈剤	ケロシン	ケロシン	ケロシン	ケロシン	ケロシン	ケロシン	ケロシン	－	ケロシン	ケロシン	ケロシン	
添加量 [質量ppm]	100	100	100	100	100	100	100	－	100	100	20	
有効成分量 [質量%]	1	1	1	1	1	1	1	－	1	1	1	
泡立ち量 [mL]	80°C	0	0	0	0	0	10	0	20	10	100	100
	120°C	0	0	0	0	10	36	32	50	100	100	100

10

【0146】

表1の評価結果から、2本鎖シリコンモノマーを用いた消泡剤では、高温環境下であっても優れた消泡性を示すことが分かる。一方、2本鎖シリコンモノマーを用いてない(1本鎖シリコンモノマーを用いた)消泡剤では、高温環境下では十分な消泡性が得られないことが分かった。

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類		F I		
C 1 0 N	30/06 (2006.01)	C 1 0 N	30:06	
C 1 0 N	40/00 (2006.01)	C 1 0 N	40:00	D
C 1 0 N	40/02 (2006.01)	C 1 0 N	40:02	
C 1 0 N	40/13 (2006.01)	C 1 0 N	40:13	
C 1 0 N	40/25 (2006.01)	C 1 0 N	40:25	

審査官 壺内 信吾

(56)参考文献	特開平 0 3 - 0 3 0 8 2 5 (J P , A)
	特開平 1 1 - 2 0 9 7 8 7 (J P , A)
	特表 2 0 1 3 - 5 1 1 5 6 7 (J P , A)
	特開 2 0 0 2 - 1 1 3 3 0 4 (J P , A)
	特表 2 0 1 0 - 5 0 1 7 0 1 (J P , A)
	国際公開第 2 0 2 1 / 1 3 1 7 2 6 (W O , A 1)
	特開 2 0 1 1 - 0 2 0 0 9 9 (J P , A)
	特開 2 0 2 0 - 0 0 7 4 0 3 (J P , A)

(58)調査した分野	(Int.Cl., D B 名)
	B 0 1 D 1 9 / 0 0 - 1 9 / 0 4
	C 1 0 M 1 0 1 / 0 0 - 1 7 7 / 0 0
	C 0 8 F 6 / 0 0 - 2 4 6 / 0 0 , 3 0 1 / 0 0
	C 0 8 C 1 9 / 0 0 - 1 9 / 4 4