

(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
2022年7月7日(07.07.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/145348 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 19/04 (2006.01) *C08L 83/06* (2006.01)
C08G 77/50 (2006.01) *C08L 83/12* (2006.01)
C08L 83/04 (2006.01) *C08K 3/36* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/047974
- (22) 国際出願日: 2021年12月23日(23.12.2021)
- (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 2020-219094 2020年12月28日(28.12.2020) JP
- (71) 出願人: ダウ・東レ株式会社 (DOW TORAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1408617 東京都品川区東品川二丁目2番24号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 杉浦 常仁 (SUGIURA Tsunehito); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸2番2ダウ・東レ株式会社内 Chiba (JP). 兒島 和彦(KOJIMA Kazuhiko); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸2番2ダウ・東レ株式会社内 Chiba (JP). 森川 育太郎(MORIKAWA Ikutaro); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸2番2ダウ・東レ株式会社内 Chiba (JP). 吉沢 武(YOSHIZAWA Takeshi); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸2番2ダウ・東レ株式会社内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 村山 靖彦, 外(MURAYAMA Yasuhiko et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

(54) Title: SILICONE-BASED DEFOAMER COMPOSITION

(54) 発明の名称: シリコーン系消泡剤組成物

(57) Abstract: Provided is a silicone defoamer composition that not only has exceptional defoaming speed, but experiences no loss in defoaming performance even under repeated or prolonged use. The present invention is a silicone defoamer composition that contains a polyoxyalkylene-group-containing polyorganosiloxane polymer crosslinked material, said silicone defoamer composition containing partial structure (I) $-R^1-(R^2_2SiO)_d-R^1-$ (where R^1 is a C2-20 alkylene group that bonds with a silicon atom on a polysiloxane chain, R^2 is a univalent hydrocarbon group, and d is a number within the range of 200-1000) and partial structure (II) $-(C_eH_{2e})-O-(EO)_x-(PO)_y-(BO)_z-R^3$ (where: EO is an ethyleneoxy unit expressed by C_2H_4O ; PO is a propyleneoxy unit expressed by C_3H_6O ; BO is a butyleneoxy unit expressed by C_4H_8O ; the left-end single bond bonds with a silicon atom on the polysiloxane chain; R^3 is a hydrogen atom, an alkyl group, an aryl group, or an acyl group; e is a number within the range of 2-10; $x+y+z$ is a number within the range of 40-100; x is a number within the range of 15-50; y is a number within the range of 15-50; and z is a number within the range of 0-50).

(57) 要約: 消泡速度に優れるだけでなく、繰り返し使用した場合や長時間使用した場合であっても消泡性能が低下しないシリコーン消泡剤組成物を提供すること。部分構造 (I) : $-R^1-(R^2_2SiO)_d-R^1-$ (式中、 R^1 はポリシロキサン鎖上のケイ素原子に結合する炭素原子数2~20のアルキレン基であり、 R^2 は一価の炭化水素基であり、 d は200~1000の範囲の数である)、及び部分構造 (II) : $-(C_eH_{2e})-O-(EO)_x-(PO)_y-(BO)_z-R^3$ (式中、EOは C_2H_4O で表されるエチレンオキシ単位であり、POは C_3H_6O で表されるプロピレンオキシ単位であり、BOは C_4H_8O で表されるブチレンオキシ単位であり、左端の単結合はポリシロキサン鎖上のケイ素原子に結合し、 R^3 は水素原子、アルキル基、アリール基又はアシル基であり、 e は2~10の範囲の数であり、 $x+y+z$ は40~100の範囲の数であり、 x は15~50の範囲の数であり、 y は15~50の範囲の数であり、 z は0~50の範囲の数である) を含有する、ポリオキシアルキレン基を有するポリオルガノシロキサン重合体架橋物を含む、シリコーン消泡剤組成物。

WO 2022/145348 A1

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,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, 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 :

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：シリコーン系消泡剤組成物

技術分野

[0001] 本発明は、シリコーン系消泡剤組成物に関する。

背景技術

[0002] 液体を処理又は加工する工程などの工業プロセスにおいて、泡の発生を抑制するために消泡剤が用いられている。特にシリコーン系消泡剤は化学的に安定であり、適用される対象に与える影響が少ないため、汎用的に用いられている。

[0003] シリコーン系消泡剤としては様々な種類のものが提案されている。例えば特許文献1には、特定の一般式を有する25℃での粘度が20csから100,000csであるポリオルガノシロキサン、シラン、及び微粉末状充填剤を含むシリコーン消泡剤組成物が記載されている。また、特許文献2には、シリコーン系消泡剤よりなる第1成分と、ポリオキシアルキレン基を有するポリオルガノシロキサン重合体架橋物よりなる第2成分とを含有してなることを特徴とするシリコーン消泡剤組成物が記載されている。

[0004] しかしながら、従来の消泡剤組成物は、消泡速度が遅く、初期の消泡性能が不足してしまう場合があった。また、繰り返し使用した場合や比較的長時間使用した場合に、その消泡性能が低下してしまう場合があった。そのため、速い消泡速度を有するとともに、繰り返し使用しても消泡性能の低下がなく、消泡性の持続性に優れる消泡剤組成物の開発が望まれていた。さらに、特許文献2に具体的に記載された第2成分を使用した場合、消泡剤組成物の希釈安定性が十分ではなく、さらなる改善が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開昭63-147507号公報

特許文献2：特開平7-185212号公報

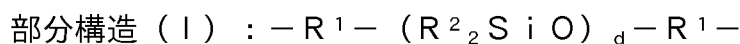
発明の概要

発明が解決しようとする課題

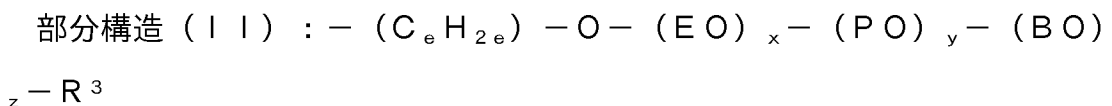
[0006] 本発明は上記従来技術の課題を解決すべくなされたものであり、消泡速度に優れるだけでなく、繰り返し使用した場合や長時間使用した場合であっても消泡性能が低下せず、さらに、希釈安定性に優れるシリコーン消泡剤組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは上記課題について鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明の目的は、



(式中、 R^1 はポリシロキサン鎖上のケイ素原子に結合する炭素原子数2～20のアルキレン基であり、 R^2 は一価の炭化水素基であり、 d は200～1000の範囲の数である)、及び



(式中、

EO は C_2H_4O で表されるエチレンオキシ単位であり、

PO は C_3H_6O で表されるプロピレンオキシ単位であり、

BO は C_4H_8O で表されるブチレンオキシ単位であり、

左端の単結合はポリシロキサン鎖上のケイ素原子に結合し、 R^3 は水素原子、アルキル基、アリアル基又はアシル基であり、 e は2～10の範囲の数であり、 $x + y + z$ は40～100の範囲の数であり、 x は15～50の範囲の数であり、 y は15～50の範囲の数であり、 z は0～50の範囲の数である)

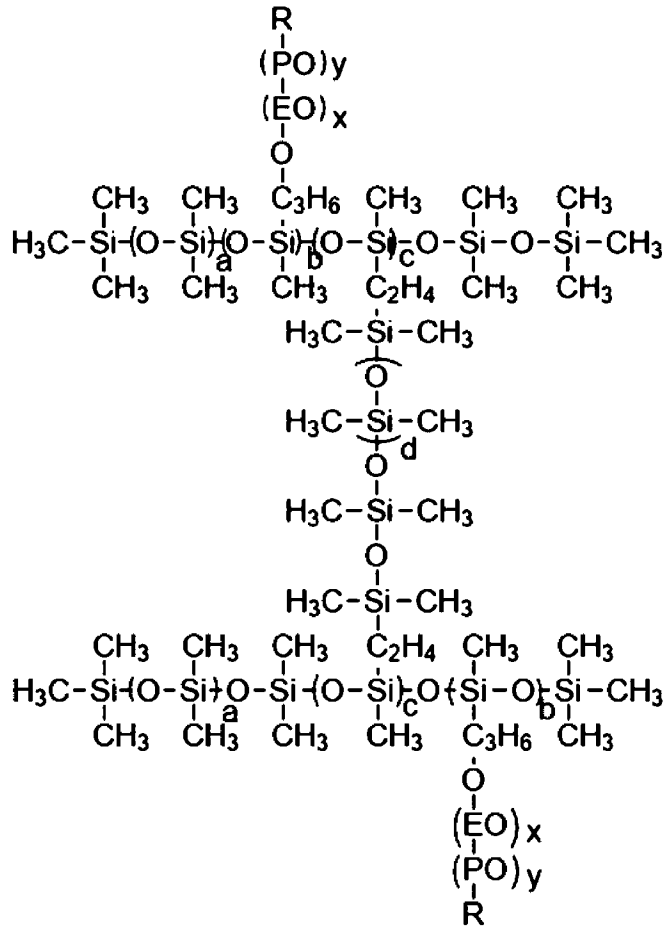
を含有する、ポリオキシアルキレン基を有するポリオルガノシロキサン重合体架橋物を含む、シリコーン消泡剤組成物によって達成される。

[0008] 前記部分構造 (I) において、 d は250～900の範囲の数であることが好ましい。

[0009] 前記部分構造 (11) において、x は 20 ~ 40 の範囲の数であり、y は 20 ~ 40 の範囲の数であり、z は 0 であることが好ましい。

[0010] 前記ポリオキシアルキレン基を有するポリオルガノシロキサン重合体架橋物は、以下の構造式：

[化1]



(式中、a は 10 ~ 200 の数であり、b + c は 2 ~ 50 の範囲の数であり、b 及び c はそれぞれ 1 以上の数であり、EO 及び PO は前記同様の基であり、R は水素原子、アルキル基、アリール基又はアシル基であり、d、x 及び y は、前記部分構造 (1) 及び (11) で定義した数と同様の数である) で表されることが好ましい。

[0011] 本発明のシリコーン系消泡剤組成物は、

(A) 25℃における粘度が 10 ~ 100, 000 mPa · s である本質的に疎水性のオルガノポリシロキサン：20 ~ 80 質量部、

(B) 少なくとも両末端にシラノール基を含有する疎水性のオルガノポリシロキサン、又は環状オルガノポリシロキサン：20～80質量部、

(C) シラン又はシランの縮合物：1～10質量部、及び

(D) 比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の微粉末シリカ：2～10質量部

を含み、(A)と(B)の合計が100質量部である、シリコーン系消泡剤用オイルコンパウンドをさらに含むことが好ましい。

[0012] (B)成分は、

(B1) $1000\sim 10,000,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ である両末端にシラノール基を含有する疎水性のオルガノポリシロキサン、及び

(B2) $1\sim 1,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ である両末端にシラノール基を含有する疎水性のオルガノポリシロキサン、又は環状シロキサンを含むことが好ましい。

[0013] (A)成分と(B)成分の合計量に対する(B)成分のモル比は0.7以上であることが好ましい。

[0014] (A)成分と(B1)成分の合計量に対する(B1)成分のモル比は0.2以上であることが好ましい。

[0015] 前記シリコーン系消泡剤用オイルコンパウンドは、前記ポリオキシアルキレン基を有するポリオルガノシロキサン重合体架橋物により乳化されていることが好ましい。

[0016] 前記シリコーン系消泡剤用オイルコンパウンドは、 $25\text{ }^\circ\text{C}$ における粘度が $10,000\sim 1,000,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であることが好ましい。

[0017] 本発明のシリコーン消泡剤組成物のエマルジョンの粒径は $0.1\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0018] 本発明のシリコーン消泡剤組成物は、金属加工油に使用することが好ましい。

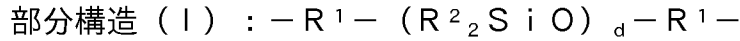
発明の効果

[0019] 本発明のシリコーン消泡剤組成物によれば、消泡速度が優れるため、初期の消泡性能に優れるだけでなく、繰り返し使用した場合や長時間使用した場

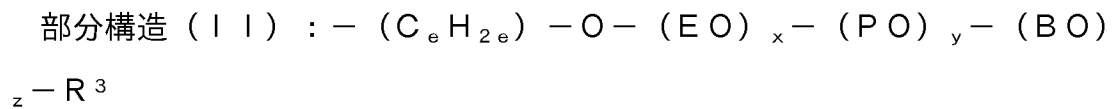
合にも消泡性能が大きく低下することがない消泡剤組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0020] 本発明のシリコーン消泡剤組成物は、



(式中、 R^1 はポリシロキサン鎖上のケイ素原子に結合する炭素原子数2～20のアルキレン基であり、 R^2 は一価の炭化水素基であり、 d は200～1000の範囲の数である)、及び



(式中、

EO は C_2H_4O で表されるエチレンオキシ単位であり、

PO は C_3H_6O で表されるプロピレンオキシ単位であり、

BO は C_4H_8O で表されるブチレンオキシ単位であり、

左端の単結合はポリシロキサン鎖上のケイ素原子に結合し、 R^3 は水素原子、アルキル基、アリアル基又はアシル基であり、 e は2～10の範囲の数であり、 $x + y + z$ は40～100の範囲の数であり、 x は15～50の範囲の数であり、 y は15～50の範囲の数であり、 z は0～50の範囲の数である)

を含有する、ポリオキシアルキレン基を有するポリオルガノシロキサン重合体架橋物を含む。

[0021] 部分構造 (I) において、 R^1 はポリシロキサン鎖上のケイ素原子に結合する炭素原子数2～20のアルキレン基である。炭素原子数2～20のアルキレン基は直鎖又は分岐鎖であってもよく、メチルメチレン基、エチレン基、メチルエチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基及びオクチレン基が挙げられる。

[0022] 部分構造 (I) において、 R^2 は一価の炭化水素基である。 R^2 は非置換若しくは置換の炭素数1～18、特に1～15の一価炭化水素基であることが

好ましく、これらは同一であっても異なってもよい。R²の一価炭化水素基として、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、水酸基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。

[0023] 部分構造(1)において、dは200~1000の範囲の数、好ましくは250~900の範囲の数、より好ましくは270~800の範囲の数である。本発明において、dについて前記範囲を選択し、かつ、後述する部分構造(11)における(EO)(PO)の特定範囲の鎖長と組み合わせたことにより、ポリオキシアルキレン基を有するポリオルガノシロキサン重合体架橋物により乳化された消泡剤の消泡性能及び希釈安定性が大きく改善される。

[0024] 部分構造(11)は、本発明の特徴的な構造の一つであり、ケイ素原子と炭素原子数eのアルキレン基を介して結合するポリオキシアルキレン基であり、一定数のエチレンオキシ単位、一定数のプロピレンオキシ単位を必ず含み、かつ、任意でさらにブチレンオキシ単位を含んでもよい。より具体的には、部分構造(11)において、EOはC₂H₄Oで表されるエチレンオキシ単位であり、CH₂CH₂Oで表されるエチレンオキシ単位が好ましい。POはC₃H₆Oで表されるプロピレンオキシ単位であり、CH₂CH(CH₃)O又はCH₂CH₂CH₂Oで表されるプロピレンオキシ単位のいずれであってもよく、かつ、好ましい。BOはC₄H₈Oで表されるブチレンオキシ単位であ

り、プロピレンオキシ単位同様、直鎖型／分岐型のいずれのブチレン構造であってもよい。R³は水素原子、アルキル基、アリール基又はアシル基である。アルキル基は、非置換若しくは置換の炭素原子数1～18、特に1～15のアルキル基であってもよく、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、及びオクタデシル基が挙げられる。アリール基は、炭素原子数6～20のアリール基であってもよく、フェニル基及びトリル基が挙げられる。アシル基は、炭素原子数2～12のアシル基であってもよく、アセチル基、プロピオニル基及びベンゾイル基が挙げられる。

[0025] 部分構造(11)において、eは2～10の範囲の数、好ましくは3～8の範囲の数である。なお、C_eH_{2e}で表される炭素原子数eのアルキレン基、好適には炭素原子数3～8のアルキレン基は一部分岐した構造でも、直鎖構造でもよい。

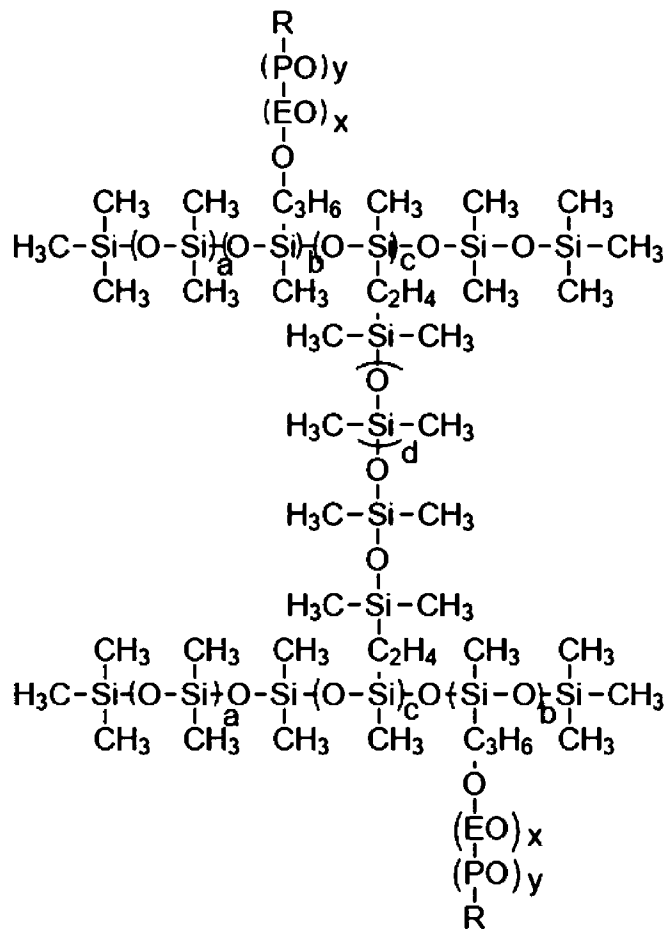
[0026] 部分構造(11)において、x+y+zは40～100の範囲の数であり、xは15～50の範囲の数であり、yは15～50の範囲の数であり、zは0～50の範囲の数である。好ましくは、xは20～45の範囲の数であり、yは20～45の範囲の数であり、zは0～25の範囲の数であり、より好ましくは、xは20～40の範囲の数であり、yは20～40の範囲の数であり、zは0である。本発明において、x、y及びx+y(zは0であってもよい)について前記範囲を選択し、かつ、前述の部分構造(1)における特定範囲の鎖長を有するポリシロキサン構造と組み合わせたことにより、ポリオキシアルキレン基を有するポリオルガノシロキサン重合体架橋物により乳化された消泡剤の消泡性能及び希釈安定性が大きく改善される。

[0027] 部分構造(1)及び部分構造(11)を含有する、ポリオキシアルキレン基を有するポリオルガノシロキサン重合体架橋物は、以下の構造式：

ニル基、アリル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基等のアリアル基、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。アルキル基であることが好ましく、メチル基であることが特に好ましい。

[0031] 部分構造 (I) 及び部分構造 (II) を含有する、ポリオキシアルキレン基を有するポリオルガノシロキサン重合体架橋物は、以下の構造式：

[化3]



(式中、aは10～200の数であり、b+cは2～50の範囲の数であり、b及びcはそれぞれ1以上の数であり、EO及びPOは前記同様の基であり、Rは水素原子、アルキル基、アリアル基又はアシル基であり、d、x及び

びyは、部分構造(1)及び(11)で定義した数と同様の数である)で表されることが好ましい。

[0032] 上記構造式において、Rは部分構造(11)におけるR³と同様の基であり、水素原子、アルキル基、アリール基又はアシル基である。アルキル基は、非置換若しくは置換の炭素原子数1~18、特に1~15のアルキル基であってもよく、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、及びオクタデシル基が挙げられる。アリール基は、炭素原子数6~20のアリール基であってもよく、フェニル基及びトリル基が挙げられる。アシル基は、炭素原子数2~12のアシル基であってもよく、アセチル基、プロピオニル基及びベンゾイル基が挙げられる。

[0033] 本発明のシリコーン消泡剤組成物に含まれるポリオキシアルキレン基を有するポリオルガノシロキサン重合体架橋物は、下記の反応によって得られるものである。

[0034] 下記(a)成分と(b)成分の付加反応

(a)成分：1分子中側鎖に2個以上のSi-H基を有するポリオルガノシロキサン

(b)成分：両末端がビニル基又はアルケニル基で封鎖されたポリオルガノシロキサン

[0035] 具体的には、ポリオキシアルキレン基を有するポリオルガノシロキサン重合体架橋物は、(i)1分子中側鎖に2個以上のSi-H基を有するポリオルガノシロキサン及び両末端がビニル基又はアルケニル基で封鎖されたポリオルガノシロキサンを、白金触媒によって、イソプロピルアルコール又はトルエン中でヒドロシリル化反応させて架橋型シロキサンを得る工程、(ii)(i)工程で得られた生成物を、同じく白金触媒によって、イソプロピルアルコール又はトルエン中でアリルポリエーテルと反応させて架橋型ポリエーテル変性シリコーンを得る工程、並びに(iii)反応溶剤を減圧下で1

00～150℃に加熱して除去する工程によって製造することができる。なお、(i)工程及び(ii)工程は、80～100℃の温度で行うことができる。

[0036] 本発明のシリコーン消泡剤組成物に含まれるポリオキシアルキレン基を有するポリオルガノシロキサン重合体架橋物は、上記(a)成分と(b)成分とが反応され、それらのSi-H基とビニル基又はアルケニル基との付加反応により三次元架橋構造が形成されており、かつ、流動性を有するという特徴を有している。ここで、三次元架橋構造とは、2分子以上のポリオルガノシロキサンが2個以上の分岐構造を介して結合している構造を表す。

[0037] 上記の特徴を有する特定のシロキサン架橋物を得るための方法は限定されるものではなく、ポリオルガノシロキサン重合体の架橋物を得てこれにポリオキシアルキレン基を付加させる方法、並びにポリオキシアルキレン基を付加させた直鎖状のポリオルガノシロキサンを得てこれを架橋させる方法のいずれによることもできる。

[0038] 本発明のシリコーン消泡剤組成物に含まれるポリオキシアルキレン基を有するポリオルガノシロキサン重合体架橋物は、25℃における粘度が100～100,000 mPa·sであることが好ましい。

[0039] 本発明のシリコーン消泡剤組成物は、

(A) 25℃における粘度が10～100,000 mPa·sである本質的に疎水性のオルガノポリシロキサン：20～80質量部、

(B) 少なくとも両末端にシラノール基を含有する疎水性のオルガノポリシロキサン、又は環状オルガノポリシロキサン：20～80質量部、

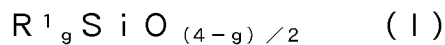
(C) シラン又はシランの縮合物：1～10質量部、及び

(D) 比表面積が50 m²/g以上の微粉末シリカ：2～10質量部
を含み、(A)と(B)の合計が100質量部である、シリコーン系消泡剤用オイルコンパウンドをさらに含むことが好ましい。

[0040] [25℃における粘度が10～100,000 mPa·sである本質的に疎水性のオルガノポリシロキサン]

(A) 成分のオルガノポリシロキサンは、本質的に疎水性のものである。ここで、本質的に疎水性とは、一部の官能基に親水性基を含有してもオルガノポリシロキサン全体として疎水性を示すことである。

[0041] 本質的に疎水性のオルガノポリシロキサン (A) は、直鎖状のものでも分岐状のものでもよいが、下記平均組成式 (1) で示されるものが好適である。



[0042] 上記式 (1) において、 R^1 は非置換若しくは置換の炭素数 1~18、特に 1~15 の一価炭化水素基であり、これらは同一であっても異なってもよい。 R^1 の一価炭化水素基として、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、水酸基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が、消泡性及び経済性の面から全 R^1 の 80 モル%以上、特に 90 モル%以上がメチル基であることが好ましい。

[0043] g は 1.9 $\leq g \leq 2.2$ 、好ましくは 1.95 $\leq g \leq 2.15$ の正数である。

[0044] なお、オルガノポリシロキサンの末端は、 $R^1_3 Si-$ で示されるトリオルガノシリル基で封鎖されていても、 $(HO) R^1_2 Si-$ 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。

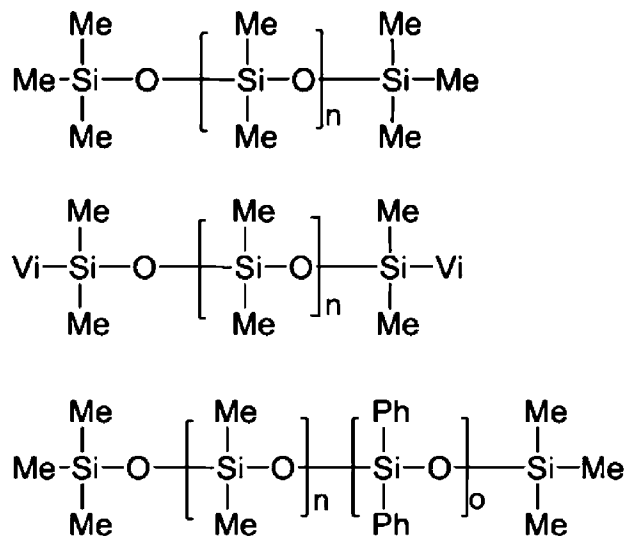
[0045] (A) 本質的に疎水性のオルガノポリシロキサンの回転粘度計により測定した 25°C における粘度は 10~100, 000 mPa·s であり、消泡速

度及び消泡性能の持続性の面から100~100,000mPa・sであつてよく、好ましくは2,500~50,000mPa・sであり、より好ましくは3,000~45,000mPa・sであり、最も好ましくは4,000~40,000mPa・sである。前記下限未満では消泡性能が低下する場合があります、前記上限を超えるとシリコン系消泡剤用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ことがある。

[0046] (A)成分は、通常、オクタメチルシクロテトラシロキサンなどの環状低分子シロキサンを、触媒を用いて開環重合させて製造するが、重合後は原料である環状低分子シロキサンを含有しているため、これを加熱及び減圧下で、反応生成中に不活性気体を通気させながら、留去したものをを用いることが好ましい。

[0047] (A)成分の具体的な構造を表したものとしては、以下に示すものなどが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中のMe、Vi、Phはそれぞれメチル基、ビニル基、フェニル基を示す。

[0048] [化4]



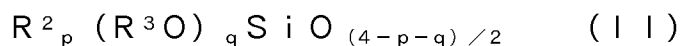
(式中、 $n \geq 10$ であり、 $o \geq 1$ である。)

[0049] (A)成分は上記25℃における粘度が10~100,000mPa・sである本質的に疎水性のオルガノポリシロキサンを単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0050] [少なくとも両末端にシラノール基を含有する疎水性のオルガノポリシロキサン、又は環状オルガノポリシロキサン]

(B) 成分のオルガノポリシロキサンは、少なくとも両末端にシラノール基を含有する疎水性のものであるか、又は環状のものである。ここで、疎水性とは、(A) 成分と同様、一部の官能基に親水性基を含有してもオルガノポリシロキサン全体として疎水性を示すことである。

[0051] 少なくとも両末端にシラノール基を含有する疎水性のオルガノポリシロキサン (B) は、直鎖状のものでも分岐状のものでもよいが、下記平均組成式 (11) で示されるものが好適である。

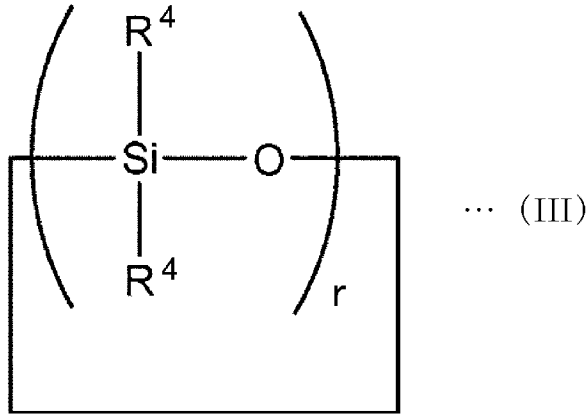


[0052] 上記式 (11) において、 R^2 は非置換若しくは置換の炭素数 1~18、特に 1~15 の一価炭化水素基であり、これらは同一であっても異なってもよい。 R^2 の一価炭化水素基として、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、ビニル基、アリル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、スチリル基、 α -メチルスチリル基等のアラルキル基など、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、水酸基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。 R^3 は水素原子又は炭素数 1~18、特に 1~15 の一価炭化水素基であり、これらは同一であっても異なってもよい。

[0053] $p+q$ の平均値は 1.9~2.2 であることが好ましく、 q は両末端にシラノール基を与えるために十分な値であり、各末端に少なくとも 1 つの OH 基が存在する。

[0054] 環状シロキサンの構造は特に限定されないが、下記平均組成式 (I I I) で示されるものを挙げるができる。

[0055] [化5]



[0056] 上記式 (I I I) において、 R^4 は非置換若しくは置換の炭素数 1 ~ 15、特に 1 ~ 10 の一価炭化水素基であり、これらは同一であっても異なってもよい。 R^4 の一価炭化水素基として、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。

[0057] r は 3 ~ 20 の整数であることが好ましく、3 ~ 10 の整数であることがより好ましい。

[0058] 特に、(B) 成分は、

(B 1) 1, 000 ~ 10, 000, 000 mPa · s である両末端にシラノール基を含有する疎水性のオルガノポリシロキサン、及び

(B2) 1~1,000 mPa・sである両末端にシラノール基を含有する疎水性のオルガノポリシロキサン、又は環状シロキサンを含むことが好ましい。

[0059] (B1) 両末端にシラノール基を含有する疎水性のオルガノポリシロキサンの回転粘度計により測定した25℃における粘度は、好ましくは2,000~1,000,000 mPa・sであり、より好ましくは5,000~100,000 mPa・sである。また、(B2) 両末端にシラノール基を含有する疎水性のオルガノポリシロキサンの回転粘度計により測定した25℃における粘度は、好ましくは5~500 mPa・sであり、より好ましくは10~100 mPa・sである。

[0060] (B) 成分は(A)成分20~80質量部に対して20~80質量部で使用することができ、(A)成分と(B)成分の合計は100質量部である。好ましくは、(B)成分は(A)成分30~70質量部に対して30~70質量部で使用することができ、(A)成分と(B)成分の合計は100質量部である。

[0061] (A)成分と(B)成分の合計量に対する(B)成分のモル比は0.7以上であることが好ましく、0.75以上であることがより好ましく、0.8以上であることが最も好ましい。

[0062] (A)成分と(B1)成分の合計量に対する(B1)成分のモル比は0.2以上であることが好ましく、0.25以上であることがより好ましく、0.3以上であることが最も好ましい。

[0063] [シラン又はシランの縮合物]

(C)成分のシラン又はシランの縮合物の構造は特に限定されないが、下記平均組成式(IV)で示されるものを挙げるができる。

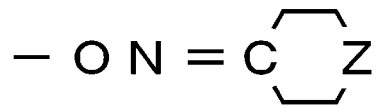
[0064] $R^5_s Si X_{4-s}$ (IV)

[0065] 上記式(IV)において、 R^5 は非置換若しくは置換の炭素数1~15、特に1~10の一価炭化水素基であり、これらは同一であっても異なってもよい。 R^5 の一価炭化水素基として、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。

[0066] Xは加水分解性基であり、例として $-\text{OR}'$ 、 $-\text{OYOR}'$ 、 $-\text{NR}'\text{R}''$ 、 $-\text{ON}=\text{CR}'\text{R}''$ 、 $-\text{OOCR}'$ 、 $-\text{OCR}'=\text{CR}'\text{R}''$ 、 $-\text{ONR}'\text{R}''$ 、及び $-\text{NR}'-\text{CO}-\text{R}''$ が挙げられる。R'及びR''は水素又は一価炭化水素基を表し、一価炭化水素基としてはR⁵と同様の基が挙げられる。Yは非置換若しくは置換の炭素数1~15、特に1~10の二価炭化水素基、例えばアルキレン基である。なお、 $-\text{ON}=\text{CR}'\text{R}''$ のR'及びR''は互いに結合して以下の構造を形成してもよい。

[0067] [化6]



[0068] 式中、Zは非置換若しくは置換の炭素数1~15、特に1~10の二価炭化水素基、例えばアルキレン基である。

[0069] sの平均値は1以下であり、したがって、R⁵SiX₃又はSiX₄の単独体又はこれらの混合物であることを意味する。

[0070] (C)成分のシランは当業者には周知の化合物であり、例えば以下の化合物が挙げられる。

[0071] $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、
 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、

$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$ 、
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、
 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、
 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、
 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、
 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2)_3$ 、
 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{ON}=\text{C}(\text{CH}_3)_2)_3$ 、
 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OOCCH}_3)_3$ 、
 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)_3$ 、及び
 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{ON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_3$ 。

[0072] また、(C)成分のシランはその部分加水分解縮合物であってもよい。

[0073] (C)成分は上記シラン又はシランの縮合物を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0074] (C)成分は(A)成分と(B)成分の合計100質量部に対して1~10質量部で使用することができ、好ましくは、2~5質量部で使用することができる。

[0075] [比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の微粉末シリカ]

(D)成分の微粉末シリカとしては、フュームドシリカ、又は沈降シリカなどの親水性シリカが望ましく、これらは単独で又は2種以上を併用して用いることができる。また、微粉末シリカの比表面積(BET法)は $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、好ましくは $100\sim 700\text{ m}^2/\text{g}$ であり、更に好ましくは $150\sim 500\text{ m}^2/\text{g}$ である。比表面積を $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上とすることで、好ましい消泡性能を得ることができる。

[0076] 本発明で用いることのできる市販の(D)成分の例として、日本アエロジル(株)から購入可能であるAEROSIL(登録商標)300($300\text{ m}^2/\text{g}$ のBET比表面積を有する親水性フュームドシリカ)、AEROSIL(登録商標)200($200\text{ m}^2/\text{g}$ のBET比表面積を有する親水性フュー

ムドシリカ) や、東ソー・シリカ (株) から購入可能である N I P S I L (登録商標) L-250 ($170 \text{ m}^2/\text{g}$ の B E T 比表面積を有する親水性沈降シリカ) などが挙げられる。

[0077] (D) 成分の割合は、(A) 成分と (B) 成分の合計 100 質量部に対して 2~10 質量部であり、好ましくは 3~5 質量部の範囲である。2 質量部未満であると十分な消泡性能が得られず、10 質量部を超えると得られるシリコーン系消泡剤用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。

[0078] [シリコーン系消泡剤用オイルコンパウンドの製造方法]

シリコーン系消泡剤用オイルコンパウンドは、

(1) シリコーン系消泡剤用オイルコンパウンドの全成分又は一部の成分を混錬する工程、

(2) (1) 工程で得られた混錬物を $50 \sim 300^\circ\text{C}$ で熱処理する工程、

(3) (2) 工程で得られた混錬物に、アルカリ触媒又は酸触媒を加えて混錬する工程、

(4) (3) 工程で得られた混錬物に、存在する場合、シリコーン系消泡剤用オイルコンパウンドの残りの成分を加えて混錬する工程、及び

(5) (4) 工程で得られた混錬物中の触媒を中和する工程を含む方法によって製造することができる。

[0079] シリコーン系消泡剤用オイルコンパウンドの製造方法における (3) 工程で用いられるアルカリ触媒又は酸触媒は特に限定されない。アルカリ触媒としては、ポリシロキサンの平衡反応に用いられる公知のアルカリ触媒である、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物、アルコキシド又はシラノレートを用いることができ、好ましくはカリウムシラノレート及び水酸化カリウムである。また、酸触媒としては、酢酸、酪酸、マレイン酸、クエン酸等の有機酸類、塩酸、硝酸、リン酸、硫酸等の無機酸類などが挙げられる。触媒としては、酸触媒よりもアルカリ触媒の方が好ましい。

[0080] アルカリ触媒又は酸触媒の使用量は、(A) 成分 100 質量部に対して 0

、0.01～5質量部であり、好ましくは0.01～5質量部であり、より好ましくは0.01～3質量部であり、更に好ましくは0.05～3質量部である。0.001質量部未満では十分な触媒効果が得られず、5質量部を超える量でも触媒の効果は大きく向上しないため、コスト的に不利になる。

[0081] シリコーン系消泡剤用オイルコンパウンドの製造方法における（5）工程で用いられる中和剤として、アルカリ触媒に対する中和剤としては、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、酢酸や室温で固体状のカルボン酸を用いることができ、好ましくは室温で固体状のカルボン酸である。室温で固体状のカルボン酸としては、安息香酸等のモノカルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等のジカルボン酸、クエン酸、イソクエン酸、オキサロコハク酸、アコニット酸等のトリカルボン酸が使用される。中でも酸解離定数が小さく酸として強い上、入手が容易なコハク酸が好ましい。また、酸触媒に対する中和剤としては、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物、アルコキシド又はシラノレートを用いることができ、好ましくはカリウムシラノレート及び水酸化カリウムである。なお、中和剤の使用量は、上記アルカリ触媒又は酸触媒を中和することのできる量であればよい。

[0082] シリコーン系消泡剤用オイルコンパウンドの製造方法における（1）工程において、（A）～（C）成分又は（A）～（D）成分は好ましくは100℃以下、より好ましくは80℃以下の温度で混練する。特に外部より加熱する必要はなく、室温（例えば10～30℃）で混練することができ、混練中に生じる摩擦抵抗による系内の発熱により上昇した温度を100℃以下、特に80℃以下に調整することが好ましい。この（1）工程の処理時間は、混練装置及びスケールに大きく依存するもので一概には規定できないが、通常0.1～3時間、特に0.5～2時間程度が望ましい。

[0083] シリコーン系消泡剤用オイルコンパウンドの製造方法における（2）工程は、（1）工程で得られた混練物を50～300℃で、好ましくは70～200℃で、好ましくは混練しながら熱処理する。熱処理温度を上記範囲にす

ることで、優れた消泡性能を得ることができる。この（２）工程の処理時間は、混練装置及びスケールに大きく依存するもので一概には規定できないが、通常０．１～４時間、特には０．５～２時間程度が望ましい。

[0084] シリコン系消泡剤用オイルコンパウンドの製造方法における（３）工程は、（２）工程で得られた混練物に、アルカリ触媒又は酸触媒を加えて混練することで、オイルコンパウンドの系中をアルカリ性又は酸性にするものである。（３）工程は１０～３００℃、好ましくは２０～２００℃で行うことができる。この（３）工程の処理時間も、混練装置及びスケールに大きく依存するもので一概には規定できないが、通常０．０５～３時間、特には０．１～２時間程度が望ましい。

[0085] シリコン系消泡剤用オイルコンパウンドの製造方法における（４）工程は、（３）工程で得られた混練物に、存在する場合、シリコン系消泡剤用オイルコンパウンドの残りの成分、例えば（Ｂ）成分の一部及び（Ｄ）成分を加えて混練する工程であり、各成分の反応性基を微粉末シリカ表面に固定化するための工程である。（４）工程は５０～３００℃、好ましくは７０～２００℃で行うことができる。（４）工程の処理時間も、混練装置及びスケールに大きく依存するもので一概には規定できないが、通常０．０５～６時間、特には０．１～４時間程度が望ましい。

[0086] シリコン系消泡剤用オイルコンパウンドの製造方法における（５）工程は、（４）工程で得られた混練物中の触媒を中和する工程であり、１０～３００℃、好ましくは２０～２００℃で行うことができる。この（３）工程の処理時間も、混練装置及びスケールに大きく依存するもので一概には規定できないが、通常０．１～４時間、特には０．５～３時間程度が望ましい。

[0087] シリコン系消泡剤用オイルコンパウンドの製造方法において、混練を行うために使用される混練機としては、例えば、プラネタリーミキサー、ニーダー、加圧ニーダー、二軸混練機、インテンシブミキサー、アジホモミキサー、ディスパー、及びプラネタリーディスパー等が挙げられるが、特に限定されない。これらの混練機は、（１）工程から（５）工程のいずれにおいて

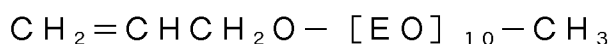
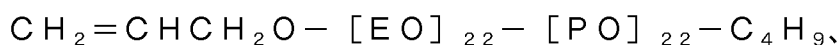
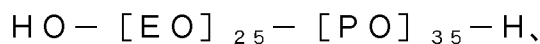
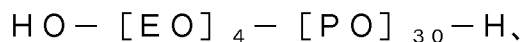
も用いることができる。

[0088] 最終的に得られたシリコーン系消泡剤用オイルコンパウンドの回転粘度計により測定した25℃における粘度は、10,000~1,000,000 mPa・sであり、好ましくは20,000~100,000 mPa・sであり、より好ましくは30,000~50,000 mPa・sである。

[0089] 本発明のシリコーン消泡剤組成物は、シリコーン系消泡剤用オイルコンパウンドが、部分構造(Ⅰ)及び(Ⅱ)を含有するポリオキシアルキレン基を有するポリオルガノシロキサン重合体架橋物により乳化されていることが好ましい。当該消泡剤の粘度は、その乳化条件及び粘度等に応じ、適宜設計してよい。

[0090] 部分構造(Ⅰ)及び(Ⅱ)を含有するポリオキシアルキレン基を有するポリオルガノシロキサン重合体架橋物は、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、その含有量はシリコーン消泡剤組成物全体の5~95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るが、20質量%以上配合することが好ましい。

[0091] また、シリコーン消泡剤組成物には、



(上の各式中、EOはC₂H₄Oで表されるエチレンオキシ単位であり、CH₂CH₂Oで表されるエチレンオキシ単位が好ましい。POはC₃H₆Oで表され

るプロピレンオキシ単位であり、 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}$ 又は $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ で表されるプロピレンオキシ単位のいずれであってもよく、かつ、好ましい。))

で例示されるポリオキシアルキレン重合体や、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、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンオキシプロピレンアルキルエーテル、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等の非イオン性界面活性剤を用いてもよい。

[0092] ポリオキシアルキレン重合体は、シリコーン系消泡剤用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、単独で用いても、2種以上の混合物を用いてもよいが、その含有量はシリコーン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るが、20質量%以上配合することが好ましい。

[0093] また、非イオン性界面活性剤は、シリコーン系消泡剤用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、単独で用いても、2種以上の混合物を用いてもよいが、この含有量はシリコーン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。

[0094] また、シリコーン系消泡剤用オイルコンパウンドの含有量は、シリコーン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

ーン系消泡剤用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系消泡剤用オイルコンパウンドの分散性を高めるといった目的を満足できない場合がある。

[0095] シリコーン消泡剤組成物においては、シリコーン系消泡剤用オイルコンパウンド、ポリオキシアルキレン基を有するポリオルガノシロキサン重合体架橋物、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。

[0096] なお、シリコーン消泡剤組成物は、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。

[0097] また、シリコーン消泡剤組成物には、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、シリコーン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。

[0098] また、シリコーン消泡剤組成物には、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、シリコーン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。

[0099] シリコーン消泡剤組成物のエマルジョンの粒径は0.1~10 μm であることが好ましく、0.5~8 μm であることがより好ましく、0.7~6 μm であることが最も好ましい。エマルジョンの粒径はメジアン径（累積分布の50%に相当する粒径、個数基準）であり、レーザー回折式粒度分布測定器によって測定することができる。

[0100] 本発明のシリコーン消泡剤組成物は、切削油、研削油、塑性加工油、熱処理油、放電加工油などの金属加工油；ガソリンエンジン油、ディーゼルエンジン油、ガスエンジン油などのエンジン油；自動変速機油、手動変速機油などの自動車用ギヤ油；工業用ギヤ油；タービン油；軸受油；及び錆止油などにおいて好ましく用いられる。

実施例

[0101] 以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0102] [粘度の測定]

回転粘度計（芝浦セムテック株式会社製、製品名：ビスメトロンVDA-2）を使用し、回転速度12rpm、回転子No.4で測定を行った

[0103] [平均粒子径の測定]

自己乳化コンパウンドを水に分散させ、レーザー回折式粒度分布測定器（ベックマン・コールター社のLS-230）により測定し、そのメジアン径（累積分布の50%に相当する粒径、50%粒径）を平均粒子径とした。

[0104] [消泡性能の評価]

消泡性能評価に用いる発泡液として、NSカットS-20（ソリューブル型水溶性切削液、有効成分20%、NSケミカル株式会社製）を23℃に温調した水道水で4倍希釈したものを使用した。このときの発泡液の粘度は3.5mPa·sであった。評価する消泡剤は固形分として25ppmを添加した。

[0105] 1000mLのトールビーカーに上記発泡液を400g加え、ホモミキサ

ー（プライミクス株式会社製、HV-M型）を用いて8000rpmで10分間攪拌して発泡させた。その際、バッフルの高さをホモキサーの最下部から10cm、フラスコ底面から11cmの高さとした。攪拌停止後、液部分の上層に泡層が形成され、その泡層の厚みの経時変化を測定した。泡層の厚みが4mmまで減少する時間をt（分）とし、以下の表のとおり評価した。

[0106] [表1]

表1 消泡性能の評価

消泡性能	時間
◎	$t < 3$
○	$3 \leq t < 5$
△	$5 \leq t < 6$
×	$t \geq 6$

[0107] 消泡性能の持続性を確認するため、この操作を4回繰り返してそれぞれ消泡性能を評価した。

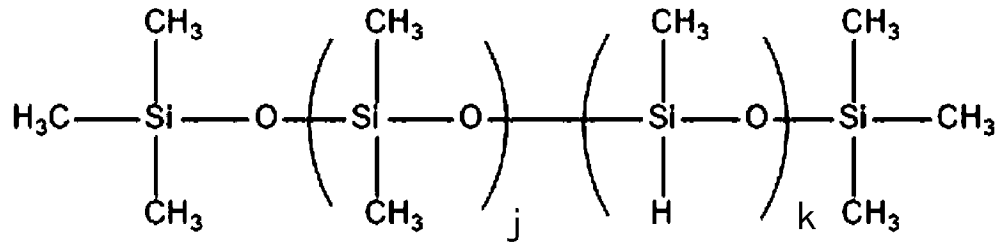
[0108] [製造例1]

下記化学式1で表される直鎖状オルガノポリシロキサンの $j = 110$ 、 $k = 10$ の(a)成分12.59gと、下記化学式2で表される直鎖状オルガノポリシロキサンの $m = 290$ の(b)成分4.57gを60℃で加熱混合した。均一に混合した後、塩化白金酸0.002gとイソプロピルアルコール0.15gを混合して投入し、60℃で3時間反応させ、透明な粘稠液体を得た。得られた粘稠液体に酢酸ナトリウム0.01gと、エチレンオキサイド：22モル-プロピレンオキサイド：22モルの末端水素基のアリルポリエーテル82.84gを投入し、80～90℃を保持して3時間反応させた。反応後、粘稠液体中のイソプロピルアルコールを80℃で1時間加熱減圧して除去した。褐色粘稠液体が得られた。

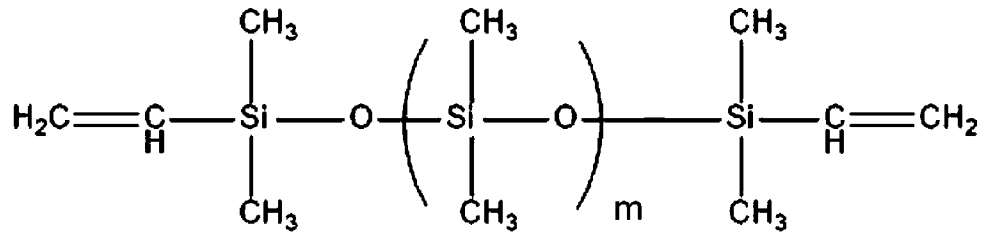
[0109]

[化7]

[化学式 1]



[化学式 2]



[0110] [製造例 2]

上記化学式 1 で表される直鎖状オルガノポリシロキサン (a) の $j = 110$ 、 $k = 10$ の成分 12.20 g と、上記化学式 2 で表される直鎖状オルガノポリシロキサンの $m = 493$ の (b) 成分 7.51 g と、トルエン 20.00 g を 60°C で加熱混合した。均一に混合した後、塩化白金酸 0.002 g とイソプロピルアルコール 0.15 g を混合して投入し、 60°C で 3 時間反応させ、透明な粘稠液体を得た。得られた粘稠液体に酢酸ナトリウム 0.01 g と、エチレンオキサイド : 22 モル - プロピレンオキサイド : 22 モルの末端水素基のアリルポリエーテル 80.29 g を投入し、 $80 \sim 90^\circ\text{C}$ を保持して 3 時間反応させた。反応後、粘稠液体中のイソプロピルアルコール及びトルエンを 100°C で 3 時間加熱減圧して除去した。褐色粘稠液体が得られた。

[0111] [製造例 3]

上記化学式 1 で表される直鎖状オルガノポリシロキサンの $j = 110$ 、 $k = 10$ の (a) 成分 11.71 g と、上記化学式 2 で表される直鎖状オルガノポリシロキサンの $m = 766$ の (b) 成分 11.19 g と、トルエン 12.82 g を 60°C で加熱混合した。均一に混合した後、塩化白金酸 0.00

2 g とイソプロピルアルコール 0.15 g を混合して投入し、60℃で3時間反応させ、透明な粘稠液体を得た。得られた粘稠液体に酢酸ナトリウム 0.01 g と、エチレンオキサイド：22モル-プロピレンオキサイド：22モルの末端水素基のアリルポリエーテル 77.10 g を投入し、80～90℃を保持して3時間反応させた。反応後、粘稠液体中のイソプロピルアルコール及びトルエンを100℃で3時間加熱減圧して除去した。褐色粘稠液体が得られた。

[0112] [比較製造例 1]

上記化学式 1 で表される直鎖状オルガノポリシロキサン の $j = 110$ 、 $k = 10$ の (a) 成分 21.46 g と、上記化学式 2 で表される直鎖状オルガノポリシロキサン の $m = 179$ の (b) 成分 4.58 g を 60℃で加熱混合した。均一に混合した後、塩化白金酸 0.002 g とイソプロピルアルコール 0.15 g を混合して投入し、60℃で3時間反応させ、透明な粘稠液体を得た。得られた粘稠液体に酢酸ナトリウム 0.01 g と、エチレンオキサイド：18モル-プロピレンオキサイド：18モルの末端水素基のアリルポリエーテル 73.80 g を投入し、80～90℃を保持して3時間反応させた。反応後、粘稠液体中のイソプロピルアルコールを80℃で1時間加熱減圧して除去した。褐色粘稠液体が得られた。

[0113] [比較製造例 2]

上記化学式 1 で表される直鎖状オルガノポリシロキサン の $j = 110$ 、 $k = 10$ の (a) 成分 12.81 g と、上記化学式 2 で表される直鎖状オルガノポリシロキサン の $m = 179$ の (b) 成分 2.88 g を 60℃で加熱混合した。均一に混合した後、塩化白金酸 0.002 g とイソプロピルアルコール 0.15 g を混合して投入し、60℃で3時間反応させ、透明な粘稠液体を得た。得られた粘稠液体に酢酸ナトリウム 0.01 g と、エチレンオキサイド：22モル-プロピレンオキサイド：22モルの末端水素基のアリルポリエーテル 84.31 g を投入し、80～90℃を保持して3時間反応させた。反応後、粘稠液体中のイソプロピルアルコールを80℃で1時間加熱減

圧して除去した。褐色粘稠液体が得られた。

[0114] [表2]

表2 製造例1~3、並びに比較製造例1及び2における各成分の使用量(単位:g)

	製造例 1	製造例 2	製造例 3	比較製造例 1	比較製造例 2
化学式1で表される直鎖状オルガノポリシロキサン (j=110、k=10)	12.59	12.20	11.71	21.46	12.81
化学式2で表される直鎖状オルガノポリシロキサン (m=290)	4.57	-	-	-	-
化学式2で表される直鎖状オルガノポリシロキサン (m=493)	-	7.51	-	-	-
化学式2で表される直鎖状オルガノポリシロキサン (m=766)	-	-	11.19	-	-
化学式2で表される直鎖状オルガノポリシロキサン (m=179)	-	-	-	4.58	2.88
トルエン	-	20.00	23.00	-	-
イソプロピルアルコール	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
塩化白金酸	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
アリルポリエーテル E0-P0	E0/P0=22/22	82.84	80.29	-	84.31
	E0/P0=18/18	-	-	73.80	-
酢酸ナトリウム	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01

[0115] [シリコーン系消泡剤用オイルコンパウンド# 1]

シリコーン系消泡剤用オイルコンパウンド# 1は以下の方法によって製造した。すなわち、攪拌機、温度計、還流冷却管、及び窒素ガス投入を設けた容量1Lの3つ口フラスコに、トリメチルシリル基末端封鎖ポリジメチルシロキサン(25℃での粘度1,000mPa・s)59.10質量部、シラ

ノール基末端封鎖ポリジメチルシロキサン（25℃での粘度12,500 mPa・s）30.60質量部、ポリエチルシリケート（「シルボンド50」エボニック社製）3.06質量部を投入し、攪拌しながら、110℃まで昇温した。110℃において、予め混合しておいたカリウムジメチルシラノレート触媒1.54質量部、トリメチルシリル基末端封鎖ポリジメチルシロキサン（25℃での粘度1,000 mPa・s）5.15質量部、及びエタノール0.08質量部の混合物を投入し、110℃で30分攪拌を継続した。次にシリカ（「アエロジル200」比表面積200 m²/g、エボニック社製）を投入し、110℃で30分加熱し、ホモキサーを用いて、均一に分散させた。ポリエーテル変性シリコーン 501W0.02質量部とイオン交換水0.13質量部の混合物を投入し、攪拌後、シラノール基末端封鎖ポリジメチルシロキサン（25℃での粘度40 mPa・s）5.15質量部を添加し、190℃まで昇温した。カリウムジメチルシラノレート触媒1.05質量部を追加し、190℃で1時間反応させた。得られた反応生成物を中和し、ポリエーテル変性シリコーン 501W0.02質量部とイオン交換水1.83質量部を投入し、均一に混合することで、シリコーン系消泡剤用オイルコンパウンドを得た。なお、全工程は、窒素ガスパージ下で行った。得られたシリコーン系消泡剤用オイルコンパウンドの粘度は、15,000 mPa・sであった。

[0116] [実施例1]

製造例1から3、並びに比較製造例1及び2で製造したポリオキシアルキレン基を有するポリオルガノシロキサン重合体架橋物45質量部とEOPOEOコポリマー（アデカ プルロニック（登録商標） L-31）25質量部を混合後、上記シリコーン系消泡剤用オイルコンパウンド#1 30質量部を投入して、ホモキサーを用いて、自己乳化型消泡剤組成物を得た。得られた消泡剤組成物の希釈外観はやや青みのあるエマルジョンであった。

[0117] [実施例2及び3、並びに比較例1及び2]

ポリオキシアルキレン基を有するポリオルガノシロキサン重合体架橋物を

表3に示すように変更した以外は、実施例1と同様の手順で消泡剤組成物を調製した。得られた消泡剤組成物の希釈外観はやや青みのあるエマルションであった。

[0118] [表3]

表3 実施例1~3並びに比較例1及び2の消泡剤、並びに消泡性持続性(各成分の単位:g)

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
製造例1の ポリオルガノシロキサン重合体架橋物	45	-	-	-	-
製造例2の ポリオルガノシロキサン重合体架橋物	-	45	-	-	-
製造例3の ポリオルガノシロキサン重合体架橋物	-	-	45	-	-
比較製造例1の ポリオルガノシロキサン重合体架橋物	-	-	-	45	-
比較製造例2の ポリオルガノシロキサン重合体架橋物	-	-	-	-	45
シリコーン系 消泡剤用オイルコンパウンド#1	30	30	30	30	30
EOPOEO コポリマー (アデカ プルロニック L-31)	25	25	25	25	25
消泡性持続性 1回	◎	◎	◎	○	○
消泡性持続性 2回	○	○	◎	○	△
消泡性持続性 3回	○	○	○	△	△
消泡性持続性 4回	△	○	○	×	×

[0119] 各実施例及び比較例の結果をまとめた表3から分かるとおり、本発明の部分構造(1)及び(11)を含有するポリオキシアルキレン基を有するポリオルガノシロキサン重合体架橋物を含むシリコーン消泡剤組成物を使用した場合には、1回目から消泡速度が速く、消泡性に優れるとともに、試験を4回繰り返した後も実用的な消泡性を得ることができると分かった。一方、部分構造(1)のシロキサン単位の繰り返し数が少ない比較例では、十分な消泡速度が得られておらず、また、試験を繰り返すことにより消泡性が低下してしまうことが分かった。これらの結果より、実施例で示したポリオキシアルキレン基を有するポリオルガノシロキサン重合体架橋物は消泡剤の希釈及びせん断力に対する性能を向上させていると考えられ、消泡持続性の

改善が期待できる。

[0120] [シリコーン系消泡剤用オイルコンパウンド# 2]

攪拌機、温度計、還流冷却管、及び窒素ガス投入を設けた容量1 Lの3つ口フラスコに、トリメチルシリル基末端封鎖ポリジメチルシロキサン（25℃での粘度5,000 mPa・s）59.1質量部、シラノール基末端封鎖ポリジメチルシロキサン（25℃での粘度12,500 mPa・s）30.60質量部、ポリエチルシリケート（「シルボンド50」エボニック社製）3.06質量部を投入し、攪拌しながら、110℃まで昇温した。110℃において、予め混合しておいたカリウムジメチルシラノレート触媒1.54質量部、トリメチルシリル基末端封鎖ポリジメチルシロキサン（25℃での粘度5,000 mPa・s）5.15質量部、及びエタノール0.08質量部の混合物を投入し、110℃で30分攪拌を継続した。次にシリカ（「アエロジル200」比表面積200 m²/g、エボニック社製）を投入し、110℃で30分加熱し、ホモミキサーを用いて、均一に分散させた。ポリエーテル変性シリコーン 501W0.1質量部とイオン交換水0.13質量部の混合物を投入し、攪拌後、シラノール基末端封鎖ポリジメチルシロキサン（25℃での粘度40 mPa・s）5.15質量部を添加し、190℃まで昇温した。カリウムジメチルシラノレート触媒1.25質量部を追加し、190℃で1時間反応させた。得られた反応生成物を中和し、ポリエーテル変性シリコーン 501W0.02質量部とイオン交換水2.19質量部を投入し、均一に混合することで、シリコーン系消泡剤用オイルコンパウンドを得た。なお、全工程は、窒素ガスパーズ下で行った。得られたシリコーン系消泡剤用オイルコンパウンドの粘度は、33,500 mPa・sであった。

[0121] [実施例4～6]

表4に示すように、シリコーン系消泡剤用オイルコンパウンド# 1に代えて、上記のシリコーン系消泡剤用オイルコンパウンド# 2を使用した以外は、実施例1と同様の手順で実施例4～6の消泡剤組成物を調製し、その評価結果を表4に示した。

[0122] [表4]

表4 実施例4~6の消泡剤、並びに粒子径及び消泡性持続性(各成分の単位:g)

	実施例 4	実施例 5	実施例 6
シリコーン系消泡剤用オイルコンパウンド#2	30	30	30
製造例1の ポリオルガノシロキサン重合体架橋物	45	-	-
製造例2の ポリオルガノシロキサン重合体架橋物	-	45	-
製造例3の ポリオルガノシロキサン重合体架橋物	-	-	45
EOP0E0コポリマー (アデカ プルロニック L-31)	25	25	25
乳化後のエマルジョン粒子径(μm)	1.5	1.2	1.0
消泡性持続性 1回	◎	◎	◎
消泡性持続性 2回	◎	◎	◎
消泡性持続性 3回	○	○	○
消泡性持続性 4回	○	○	○

[0123] 本発明に係るポリオルガノシロキサン重合体架橋物と、やや長鎖長を有するトリメチルシリル基末端封鎖ポリジメチルシロキサン（25℃での粘度5,000 mPa・s）を使用したシリコーン系消泡剤用オイルコンパウンド#2を併用した場合、表4（実施例4～6）に示すとおり、せん断応力に対する希釈安定性の改善に加え、消泡持続性が更に優れており、本発明において、本発明に係る消泡剤用オイルコンパウンドと、最適化された構造を有するポリオキシアルキレン基を有するポリオルガノシロキサン重合体架橋物を併用することで、より優れた消泡性が実現可能であると期待される。

請求の範囲

[請求項1]

部分構造 (I) : $-R^1-(R^2)_2SiO)_d-R^1-$

(式中、 R^1 はポリシロキサン鎖上のケイ素原子に結合する炭素原子数2～20のアルキレン基であり、 R^2 は一価の炭化水素基であり、 d は200～1000の範囲の数である)、及び

部分構造 (II) : $-(C_eH_{2e})-O-(EO)_x-(PO)_y-(BO)_z-R^3$

(式中、

EO は C_2H_4O で表されるエチレンオキシ単位であり、

PO は C_3H_6O で表されるプロピレンオキシ単位であり、

BO は C_4H_8O で表されるブチレンオキシ単位であり、

左端の単結合はポリシロキサン鎖上のケイ素原子に結合し、 R^3 は水素原子、アルキル基、アリアル基又はアシル基であり、 e は2～10の範囲の数であり、 $x+y+z$ は40～100の範囲の数であり、 x は15～50の範囲の数であり、 y は15～50の範囲の数であり、 z は0～50の範囲の数である)

を含有する、ポリオキシアルキレン基を有するポリオルガノシロキサン重合体架橋物を含む、シリコーン消泡剤組成物。

[請求項2]

前記部分構造 (I) において、 d が250～900の範囲の数である、請求項1に記載のシリコーン消泡剤組成物。

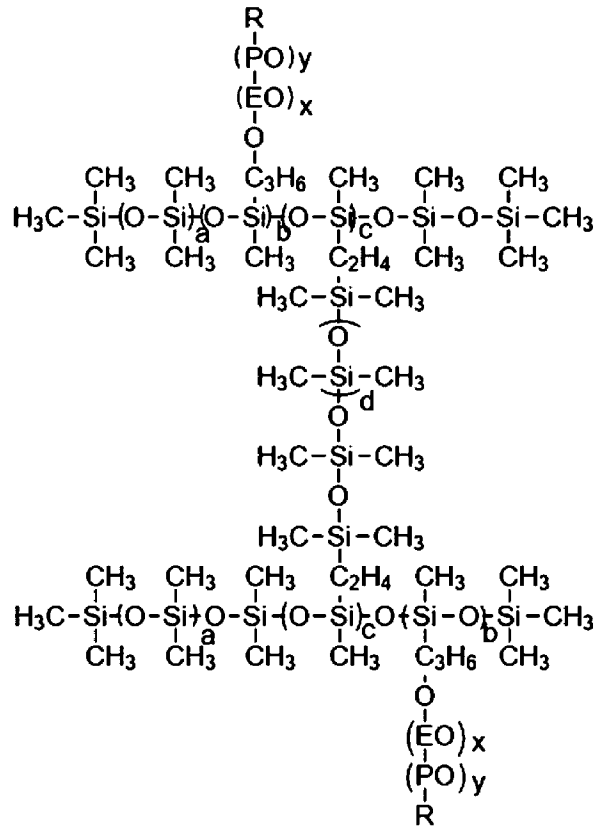
[請求項3]

前記部分構造 (II) において、 x が20～40の範囲の数であり、 y が20～40の範囲の数であり、 z が0である、請求項1又は2に記載のシリコーン消泡剤組成物。

[請求項4]

前記ポリオキシアルキレン基を有するポリオルガノシロキサン重合体架橋物が、以下の構造式：

[化1]



(式中、aは10～200の数であり、b+cは2～50の範囲の数であり、b及びcはそれぞれ1以上の数であり、EO及びPOは前記同様の基であり、Rは水素原子、アルキル基、アリアル基又はアシル基であり、d、x及びyは、前記部分構造(Ⅰ)及び(Ⅱ)で定義した数と同様の数である)

で表される、請求項1から3のいずれか一項に記載のシリコーン消泡剤組成物。

[請求項5]

(A) 25℃における粘度が10～100,000 mPa・sである本質的に疎水性のオルガノポリシロキサン：20～80質量部、

(B) 少なくとも両末端にシラノール基を含有する疎水性のオルガノポリシロキサン、又は環状オルガノポリシロキサン：20～80質量部、

(C) シラン又はシランの縮合物：1～10質量部、及び

(D) 比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の微粉末シリカ：2～10質量部

を含み、(A)と(B)の合計が100質量部である、シリコーン系消泡剤用オイルコンパウンドをさらに含む、請求項1から4のいずれか一項に記載のシリコーン消泡剤組成物。

[請求項6]

(B)成分が、

(B1) $1000\sim 10,000,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ である両末端にシラノール基を含有する疎水性のオルガノポリシロキサン、及び

(B2) $1\sim 1000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ である両末端にシラノール基を含有する疎水性のオルガノポリシロキサン、又は環状シロキサンを含む、請求項5に記載のシリコーン消泡剤組成物。

[請求項7]

(A)成分と(B)成分の合計量に対する(B)成分のモル比が0.7以上である、請求項5又は6に記載のシリコーン消泡剤組成物。

[請求項8]

(A)成分と(B1)成分の合計量に対する(B1)成分のモル比が0.2以上である、請求項6に記載のシリコーン消泡剤組成物。

[請求項9]

前記シリコーン系消泡剤用オイルコンパウンドが、前記ポリオキシアルキレン基を有するポリオルガノシロキサン重合体架橋物により乳化されている、請求項5から8のいずれか一項に記載のシリコーン消泡剤組成物。

[請求項10]

前記シリコーン系消泡剤用オイルコンパウンドの 25°C における粘度が $10,000\sim 1,000,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ である、請求項1から9のいずれか一項に記載のシリコーン消泡剤組成物。

[請求項11]

エマルジョンの粒径が $0.1\sim 10\ \mu\text{m}$ である、請求項9又は10に記載のシリコーン消泡剤組成物。

[請求項12]

金属加工油に使用する、請求項1から11のいずれか一項に記載のシリコーン消泡剤組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/047974

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>B01D 19/04</i> (2006.01)i; <i>C08G 77/50</i> (2006.01)i; <i>C08L 83/04</i> (2006.01)i; <i>C08L 83/06</i> (2006.01)i; <i>C08L 83/12</i> (2006.01)i; <i>C08K 3/36</i> (2006.01)i		
FI: B01D19/04 A; C08L83/04; C08L83/06; C08K3/36; C08L83/12; C08G77/50		
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; C08G77/50; C08L83/04; C08L83/06; C08L83/12; C08K3/36		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2014-77218 A (DOW CORNING TORAY CO., LTD.) 01 May 2014 (2014-05-01) claim 1, paragraphs [0050]-[0052], [0092]-[0095], table 1, examples 1-4	1-12
Y		12
X	JP 7-185212 A (DOW CORNING KK) 25 July 1995 (1995-07-25) claim 1, paragraphs [0013]-[0016], [0019]-[0022]	1-2, 12
Y		12
Y	JP 64-43312 A (WACKER CHEMIE GMBH) 15 February 1989 (1989-02-15) page 4, lower left column, line 10 to lower right column, line 4	12
A	JP 63-147507 A (DOW CORNING KK) 20 June 1988 (1988-06-20) entire text	1-12
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
01 February 2022		01 March 2022
Name and mailing address of the ISA/JP		Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		
		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/047974

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2014-77218	A	01 May 2014	US 2015/0240424 A1 claim 1, paragraphs [0053]-[0055], [0101]-[0105], table 1, examples 1-4 EP 2906316 A1 CN 104703666 A	
JP	7-185212	A	25 July 1995	US 2003/0013808 A1 claims 1, 4, paragraphs [0040]-[0050] EP 663225 A1	
JP	64-43312	A	15 February 1989	US 4919843 A page 4, right column, lines 23-38 EP 301531 A2	
JP	63-147507	A	20 June 1988	US 5283004 A entire text EP 254499 A2	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>B01D 19/04(2006.01)i; C08G 77/50(2006.01)i; C08L 83/04(2006.01)i; C08L 83/06(2006.01)i; C08L 83/12(2006.01)i; C08K 3/36(2006.01)i FI: B01D19/04 A; C08L83/04; C08L83/06; C08K3/36; C08L83/12; C08G77/50</p>																							
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） B01D19/04; C08G77/50; C08L83/04; C08L83/06; C08L83/12; C08K3/36</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年													
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																						
日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年																						
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年																						
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年																						
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2014-77218 A（東レ・ダウコーニング株式会社）01.05.2014（2014-05-01） 請求項1, [0050]-[0052], [0092]-[0095], 表1, 実施例1-4</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>12</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 7-185212 A（ダウコーニングアジア株式会社）25.07.1995（1995-07-25） 請求項1, [0013]-[0016], [0019]-[0022]</td> <td>1-2, 12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 64-43312 A（ワツカー・ケミー・ゲゼルシャフト・ミット・ベシユレン クテ ル・ハフツング）15.02.1989（1989-02-15） 4頁左下欄10行-右下欄4行</td> <td>12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 63-147507 A（ダウコーニング株式会社）20.06.1988（1988-06-20） 全文</td> <td>1-12</td> </tr> </tbody> </table>			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 2014-77218 A（東レ・ダウコーニング株式会社）01.05.2014（2014-05-01） 請求項1, [0050]-[0052], [0092]-[0095], 表1, 実施例1-4	1-12	Y		12	X	JP 7-185212 A（ダウコーニングアジア株式会社）25.07.1995（1995-07-25） 請求項1, [0013]-[0016], [0019]-[0022]	1-2, 12	Y		12	Y	JP 64-43312 A（ワツカー・ケミー・ゲゼルシャフト・ミット・ベシユレン クテ ル・ハフツング）15.02.1989（1989-02-15） 4頁左下欄10行-右下欄4行	12	A	JP 63-147507 A（ダウコーニング株式会社）20.06.1988（1988-06-20） 全文	1-12
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 2014-77218 A（東レ・ダウコーニング株式会社）01.05.2014（2014-05-01） 請求項1, [0050]-[0052], [0092]-[0095], 表1, 実施例1-4	1-12																					
Y		12																					
X	JP 7-185212 A（ダウコーニングアジア株式会社）25.07.1995（1995-07-25） 請求項1, [0013]-[0016], [0019]-[0022]	1-2, 12																					
Y		12																					
Y	JP 64-43312 A（ワツカー・ケミー・ゲゼルシャフト・ミット・ベシユレン クテ ル・ハフツング）15.02.1989（1989-02-15） 4頁左下欄10行-右下欄4行	12																					
A	JP 63-147507 A（ダウコーニング株式会社）20.06.1988（1988-06-20） 全文	1-12																					
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>																							
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>																							
<p>国際調査を完了した日</p> <p>01.02.2022</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>01.03.2022</p>																						
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>長谷部 智寿 4Q 1586</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3421</p>																						

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/047974

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2014-77218	A	01.05.2014	US	2015/0240424	A1	
					請求項1, [0053]-[0055], [0101]-[0105], 表1, 実施 例1-4		
				EP	2906316	A1	
				CN	104703666	A	
JP	7-185212	A	25.07.1995	US	2003/0013808	A1	
					請求項1, 4, [0040]-[0050]		
				EP	663225	A1	
JP	64-43312	A	15.02.1989	US	4919843	A	
					4頁右欄23-38行		
				EP	301531	A2	
JP	63-147507	A	20.06.1988	US	5283004	A	
					全文		
				EP	254499	A2	