

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2016年6月30日 (30.06.2016)



(10) 国际公布号
WO 2016/101568 A1

- (51) 国际专利分类号:
B01D 19/04 (2006.01) B01F 17/54 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2015/082284
- (22) 国际申请日: 2015年6月25日 (25.06.2015)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201410814255.1 2014年12月24日 (24.12.2014) CN
- (71) 申请人: 江苏四新科技应用研究所股份有限公司 (JIANGSU SIXIN SCIENTIFIC-TECHNOLOGICAL APPLICATION RESEARCH INSTITUTE CO., LTD) [CN/CN]; 中国江苏省南京市鼓楼区幕府东路199号(下关)紫金科技创业特别社区D11幢, Jiangsu 210027 (CN)。
- (72) 发明人: 侯伟 (HOU, Wei); 中国江苏省南京市鼓楼区幕府东路199号(下关)紫金科技创业特别社区D11幢, Jiangsu 210027 (CN)。 吴飞 (WU, Fei); 中国江苏省南京市鼓楼区幕府东路199号(下关)紫金科技创业特别社区D11幢, Jiangsu 210027 (CN)。 曹添 (CAO, Tian); 中国江苏省南京市鼓楼区幕府东路199号(下关)紫金科技创业特别社区D11幢, Jiangsu 210027 (CN)。 黄伟 (HUANG, Wei); 中国江苏省南京市鼓楼区幕府东路199号(下关)紫金科技创业特别社区D11幢, Jiangsu 210027 (CN)。 杨有忠 (YANG, Youzhong); 中国江苏省南京市鼓楼区幕府东路199号(下关)紫金科技创业特别社区D11幢, Jiangsu 210027 (CN)。

(74) 代理人: 南京众联专利代理有限公司 (NANJING ZHONGLIAN PATENT AGENCY CO., LTD.); 中国江苏省南京市建邺区福园街129号万达商务楼7层, Jiangsu 210017 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): 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, JP, 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 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (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)。

根据细则 4.17 的声明:

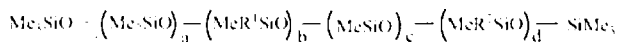
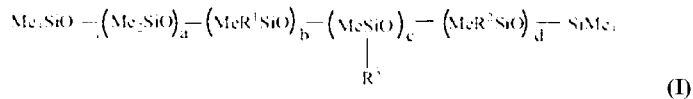
— 关于申请人有权要求在先申请的优先权(细则 4.17(iii))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

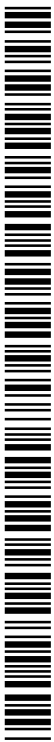
(54) Title: ORGANIC SILICON COMPOSITION, AND PREPARATION AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种有机硅组合物及其制备、应用



(57) Abstract: An organic silicon defoaming agent composition, which consists of the following substances: A, an organic silicon active matter, the content in parts by weight of the organic silicon active matter in the defoaming agent composition being 5-40 parts; B, a polyether-polydiorganosiloxane, the polyether-polydiorganosiloxane having a general structural formula (I), and the content in parts by weight of the polyether-polydiorganosiloxane in the defoaming agent composition being 10-70 parts; and C, a polyetherpolyol, the structure of the polyetherpolyol having a general formula: R³[(EO)_m(PO)_nH]_g, and the content in parts by weight of the polyetherpolyol in the defoaming agent composition being 10-80 parts.

(57) 摘要: 一种有机硅消泡剂组合物, 它由以下物质组成: A、有机硅活性物, 在消泡剂组合物中有机硅活性物的重量份含量为5~40份; B、聚醚-聚二有机基硅氧烷, 聚醚-聚二有机基硅氧烷具有结构通式 (I) 在消泡剂组合物中聚醚-聚二有机基硅氧烷的重量份含量为10~70份; C、聚醚多元醇, 聚醚多元醇结构具有通式: R³[(EO)_m(PO)_nH]_g; 在消泡剂组合物中聚醚多元醇的重量份含量为10-80份。



WO 2016/101568 A1

一种有机硅组合物及其制备、应用

技术领域

本发现提供了一种用于液体洗涤剂的高含量泡沫控制剂，在洗涤剂中具有较好的控泡效果，同时能较好的保持洗涤剂的清澈度，属于精细化工技术领域。

背景技术

液体洗涤剂是人们的日常生活用品，具有产品使用方便、溶解迅速、对织物和肌肤更加温和等独特优势。由于表面活性剂的稳泡作用，造成泡沫多难漂洗，不仅浪费水资源，增加洗衣成本，还会造成大规模水体污染，不利于节能减排和绿色环保。目前，这个问题通常是寄托于通过将硅氧烷消泡剂加入到洗涤剂混合物组分中来解决。然而，除了泡沫控制效果外，硅氧烷消泡剂在洗涤剂中的稳定性和清澈度是另外两个需要重点考察的性能。

EP1753853B1 公开了一种低泡液体洗涤剂组合物，通过向液体洗涤剂中添加乙氧基脂肪酸二酯，能够起到一定的控泡作用，同时不会引起浑浊，但是其控泡效果还达不到有机硅消泡剂的效果。CN 103272411 A 涉及一种泡沫抑制剂及其制备方法，将含氢聚有机硅氧烷和不饱和聚醚、 α -烯烃在酸性催化剂作用下，得到烷基、不饱和聚醚共改性聚有机硅氧烷；然后加入疏水粒子与有机硅树脂混合处理，得到的泡沫抑制剂活性成分再通过乳化剂作用制备 O/W 型消泡剂乳液，添加到非结构型洗涤剂中，能够有效解决清澈度问题。

EP1075683 和 EP1075684 公开了一种用于液体洗涤剂的泡沫控制剂，它包括有机基聚硅氧烷材料，有机硅树脂和疏水填料，其中所述的有机基聚硅氧烷材料包括具有分子式 $X-Ar$ 的至少一个与硅键合的取代基的有机聚硅氧烷，其中 X 表示通过碳原子键合到硅上的二价脂族基团和 Ar 表示芳族基团。有机基树脂选自具有式 $RaSiO_{(4-a)/2}$ 的硅氧烷单元组成，其中 R 表示羟基，羟氧基或羟基且 a 具有 0.5~2.4 的平均值。CN102307978 A 公开了一种泡沫抑制剂，在 EP1075684 的基础上包括具有至少一个聚氧亚烷基的有机基聚硅氧烷树脂，其中包含具有式 $RSiO_{4/2}$ 的四官能硅氧烷单元和具有式 $R_3SiO_{4/2}$ 的单官能硅氧烷单元。其中硅树脂中四官能硅氧烷单元的总数基于硅氧烷单元总数计为至少 50% 和 R 表示羟基。将此液体泡沫抑制剂用于重垢液体 (HDL) 洗涤剂中，解决了组合物在洗涤剂中的稳定性和泡沫控制性能，但是在外观上还是增加了液体洗涤剂的浊度。CN1215162C 公开了一种包括分散于洗涤剂相容的载体中的硅氧烷防沫剂和二氧化硅的硅氧烷基控泡组合物，通过将硅氧烷基防沫剂和二氧化硅混合，然后将混合物加入到由烷基聚苷制剂、支链醇乙氧基化物、硅氧烷聚醚和水组成连续相中，它们之间的密度匹配良好而表现出低相分层速率。

从洗涤产品的发展趋势来看，未来环保型和浓缩型洗涤产品将是整个日化洗涤市场的发展趋势，高浓度的产品对于企业和环境也有着巨大的好处，比如减少运输、包装费用、减少

能源消耗，降低二氧化碳的排放量。对于消泡剂产品也是一样，浓缩型消泡剂具有低成本、高性能的特点，但鉴于高含量消泡剂的稳定性问题和添加到液体洗涤剂中的浊度较高的原因，市场上此类产品一直处于紧缺状态。

发明内容

本发明通过采用交联型聚醚-聚二有机基硅氧烷和支链型聚醚-聚二有机基硅氧烷的复配，再配合聚醚多元醇的协同作用，对具有烷基结构的有机硅组合物有很好的包裹和分散作用，制备出具有特定组装结构的高含量有机硅消泡剂组合物，使其在液体洗涤剂中具有优异的清澈度和稳定性，将其加入到液体洗涤剂中，在较少添加量下就具有较理想的泡沫控制效果。

本发明采取的技术方案：一种有机硅消泡剂组合物，其特征在于，它由以下物质组成：

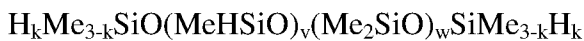
A、有机硅活性物

本发明所述的有机硅活性物，是采用含氢聚有机硅氧烷、丙烯酸酯、 α -烯烃、催化剂、二氧化硅和有机硅树脂，通过本领域技术人员公知技术制备得到的。

在一种方案中，消泡剂组合物中有机硅组合物的重量份含量为5~40份，优选5~35份，更优选8~25份。

A(I)：含氢聚有机硅氧烷：

至少一种结构通式为如下的含氢聚有机硅氧烷：



Me为甲基，下标k是0或1，v是2~100的整数，w是20~300的整数，每个分子具有至少2个硅键合的氢原子；所述的有机硅组合物中含氢聚有机硅氧烷的重量份为40~80份。

A(II)： α -烯烃

所述的 α -烯烃的结构通式如下：



Vi为乙烯基，t为1~36的整数，优选6~18的整数；在一种方案中，有机硅组合物中 α -烯烃的含量为10~30份。

A(III)：丙烯酸酯

所述的丙烯酸酯是丙烯酸及其同系物的酯类，包括丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异丁酯、2-甲基丙烯酸甲酯、2-甲基丙烯酸乙酯或2-甲基丙烯酸丁酯；在一种方案中，有机硅组合物中丙烯酸酯的重量份含量为3~15份。

A(IV)：催化剂

所述的催化剂选自铂-醇络合物、铂-烯烃络合物、铂-醇盐络合物、铂-醚络合物、铂-酮

络合物、氯铂酸异丙醇溶液或铂-乙烯基络合物；优选铂含量为 1~20ppm 的氯铂酸异丙醇溶液；在一种方案中，有机硅组合物中催化剂的质量用量为 0.01~0.2%。

A(V)：二氧化硅

所述的二氧化硅包括气相二氧化硅或沉淀二氧化硅，比表面积为 50~500m²/g,可以经过或未经过疏水化处理的。本发明优选比表面积为 90~300m²/g 的沉淀二氧化硅或气相二氧化硅；在一种方案中，有机硅组合物中二氧化硅的重量份含量为 1~15 份。

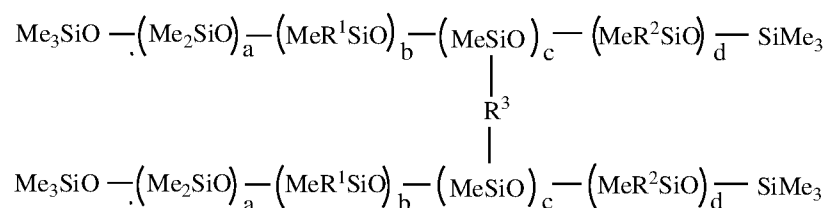
A(VI)：有机硅树脂

所述的有机硅树脂指高度交联的空间网状结构的聚有机硅氧烷，这种网状结构的聚有机硅氧烷通常是由甲基三氯硅烷、二甲基二氯硅烷、苯基三氯硅烷、二苯基二氯硅烷或甲基苯基二氯硅烷的各种混合物在有机溶剂如甲苯中水解，得到酸性水解物，然后经水洗除去酸，得到产品；本发明使用的有机硅树脂为由链节 CH₃SiO_{1/2}(有机硅化学中称为 M 单元)和链节 SiO_{4/2}(Q 单元)的单元组成的 MQ 树脂，二者之间的摩尔比为(0.4~1.2): 1.0，优选(0.5~0.8): 1.0。在一种方案中，有机硅组合物中 MQ 树脂的重量份含量为 5~20 份。

所述的有机硅组合物 A (即组分 A) 可采用现有技术进行制备，本发明也提供一种具体的制备方法为：先将上述的含氢有机聚硅氧烷与丙烯酸酯混合均匀，于 70℃加入催化剂并将体系升温至 100℃保温 1 小时，再向其中加入 α-烯烃继续保温 2 小时，最后加入二氧化硅与有机硅树脂混合处理得到有机硅组合物。

B、聚醚-聚二有机基硅氧烷

所述的聚醚-聚二有机基硅氧烷为具有如下的结构通式中的三种或三种以上的组合，且至少两种 c≠0；在消泡剂组合物中聚醚-聚二有机基硅氧烷的重量份含量为 10~70 份，优选 15~60 份，更优选 15~40 份：

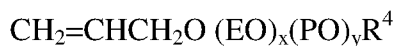


其中：Me 为甲基，a 是 20~300 的整数，b 是 2~100 的整数，c 是 0~100 的整数，d 是 2~100 的整数；R¹ 表示聚醚链段，是由环氧乙烷-环氧丙烷共聚得到的共聚物，R² 为具有结构式 -(CH₂)_zH 的脂肪烃基，z 为 1~36 的整数，R³ 为交联剂，优选为双乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷；

更具体的：

所述 R¹ 链段是通过含有不饱和双键的聚醚和 Si-H 发生硅氢加成反应而接枝到硅氧烷主链

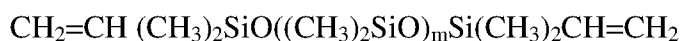
上, 含有不饱和双键的聚醚具有通式:



其中 R^4 为氢原子、碳原子数为 1~6 的烷基、酯基、环氧基或氨基; EO 为环氧乙烷, PO 为环氧丙烷, x 、 y 为聚合度, x 为 0~150 的整数, 优选 0~40 的整数; y 为 0~150 的整数, 优选 0~100 的整数; x 、 y 不同时为 0。

所述 R^2 为具有结构式 $-(\text{CH}_2)_z\text{H}$ 的脂肪烃基, 该脂肪基是通过含有不饱和双键的烯烃和 Si-H 发生硅氢加成反应而接枝到硅氧烷主链上, 含有不饱和双键的烯烃优选具有结构式 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_z\text{H}$ 的 α -烯烃, z 为 1~36 的整数, 优选 1 或 6~18 的整数。

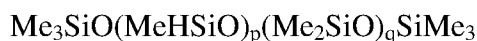
所述的 R^3 是通过双乙烯基封端聚有机硅氧烷与 Si-H 发生硅氢加成反应, 从而得到具有交联结构的改性聚硅氧烷, 双乙烯基封端聚有机硅氧烷具有结构通式如下:



m 为 100~500 的整数, 优选 200~400 的整数; 所述的双乙烯基封端聚有机硅氧烷在 25°C 时的运动粘度为 50~2,000mPa·s。

本发明中的聚醚-聚二有机基硅氧烷是由上述的改性基团 R^1 、 R^2 和 R^3 在催化剂的作用下与含氢聚有机硅氧烷反应得到的, 其中各种改性基团是通过无规聚合接枝到含氢聚有机硅氧烷主链上。

所述含氢聚有机硅氧烷为至少一种结构通式为如下的含氢聚有机硅氧烷:



Me 为甲基, p 是 2~100 的整数, 优选 10~70 的整数; q 是 20~300 的整数, 优选 40~200 的整数; 每个分子具有至少 2 个硅键合的氢原子; 所述的含氢聚有机硅氧烷在 25°C 时的运动粘度为 20~5,000mPa·s。

所述的催化剂选自铂-醇络合物、铂-烯烃络合物、铂-醇盐络合物、铂-醚络合物、铂-酮络合物、氯铂酸异丙醇溶液或铂-乙烯基络合物中的一种。本方法中的催化剂优选铂含量为 1~20ppm 的氯铂酸异丙醇溶液。在一种方案中, 聚醚-聚二有机基硅氧烷中催化剂的质量用量为总质量的 0.01~0.2%。

有机硅活性物是消泡活性物质, 然而将其直接分散到洗衣液中是不可取的, 还需要借助于聚醚-聚二有机基硅氧烷的作用; 发明人在实验中发现, 聚醚-聚二有机基硅氧烷对具有脂肪烃基团的有机硅活性物的具有较好的包裹和分散能力, 而通过三种不同结构的聚醚-聚二有机基硅氧烷的复配可以制备出稳定的高含量的有机硅消泡剂。

所述的用于本发明中的三种不同结构的聚醚-聚二有机基硅氧烷分别为具有如下结构式的物质。

B1: a 是 20~300 的整数, b 是 2~100 的整数, c 是 2~100 的整数, d 为 2~100 的整数。 R^1 表示聚醚链段, 是由环氧乙烷-环氧丙烷共聚得到的, x 为 0~150 的整数, 优选 0~40 的整数; y 为 0~150 的整数, 优选 0~100 的整数; x, y 不同时为 0; R^2 为具有结构式 $-(CH_2)_zH$ 的脂肪烃基, z 为 6~18 的整数。 R^3 为双乙烯基封端聚有机硅氧烷, m 为 200~400 的整数。在一种技术方案中, 消泡剂组合物中 B1 的重量份含量为 5~40 份, 优选 5~35 份, 更优选 8~25 份。

B2: a 是 20~300 的整数, b 是 2~100 的整数, c 是 2~100 的整数, d 为 2~100 的整数。 R^1 表示聚醚链段, 是由环氧乙烷-环氧丙烷共聚得到的, x 为 0~150 的整数, 优选 0~40 的整数; y 为 0~150 的整数, 优选 0~100 的整数; x, y 不同时为 0; R^2 为甲基。 R^3 为双乙烯基封端聚有机硅氧烷, m 为 200~400 的整数。在一种技术方案中, 消泡剂组合物中 B2 的重量份含量为 2~30 份, 优选 5~25 份, 更优选 5~20 份。

B3: a 是 20~300 的整数, b 是 2~100 的整数, c 为 0, d 为 2~100 的整数。 R^1 表示聚醚链段, 是由环氧乙烷-环氧丙烷共聚得到的, x 为 0~150 的整数, 优选 0~40 的整数; y 为 0~150 的整数, 优选 0~100 的整数; x, y 不同时为 0; R^2 为具有结构式 $-(CH_2)_zH$ 的脂肪烃基, z 为 6~18 的整数。所述聚醚-聚二有机基硅氧烷在 25°C 下的平均运动粘度为 10~30, 000mPa·s, 优选为 100~3, 000mPa·s。在一种技术方案中, 消泡剂组合物中 B3 的重量份含量为 2~20 份, 优选 2~15 份, 更优选 2~10 份。

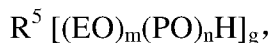
B1 和 B2 是交联型聚醚-聚二有机基硅氧烷, 是在支链型聚醚-聚二有机基硅氧烷制备的过程中加入双乙烯基封端聚有机硅氧烷(也就是交联剂)进行反应得到的。

所述交联型聚醚-聚二有机基硅氧烷在 25°C 下的平均运动粘度为 20~40, 000mPa·s, 优选为 100~4, 000mPa·s。

交联型聚醚-聚二有机基硅氧烷具有优异的乳化和包裹能力, 这种优异的乳化和包裹能力能使有机硅活性物在一定程度上分散于洗衣液中, 并通过组分 C 进一步强化, 从而使其稳定的分散于洗衣液中。

C、聚醚多元醇

所述聚醚多元醇结构为具有如下通式中的三种或三种以上的组合; 在消泡剂组合物中聚醚多元醇的重量份含量为 10~80 份, 优选 20~70 份, 更优选 35~65 份。



其中: 下标 g 为 1~6 的整数, 优选 1~3 的整数; EO 为环氧乙烷, PO 为环氧丙烷; R^5 为聚醚起始剂的反应残基, 起始剂为 C1~C30 的直链或支链烷基醇, 优选 C16~C18 的直链烷基醇、乙二醇、丙二醇、丙三醇、甘油三羟甲基丙烷; m、n 为聚合度, m 为 1~100 的整数, 优选 1~40 的整数, n 为 0~80 的整数, 优选 0~60 整数。

在本发明中，聚醚的加入是分两步加入的，这种加料顺序可能有利于有机硅消泡剂的层层组装结构，当改变这种聚醚的加料顺序，会破坏消泡剂组合物的层层组装，最终会影响消泡剂的稳定性，引起密度分布不均匀、分层等现象。

第一步加入：

C1：g 为 1，m 为 0，n 优选 5-40 的整数，起始剂为丙二醇。在一种技术方案中，消泡剂组合物中 C1 的重量份含量为 5~50 份，优选 10~40 份，更优选 15-35 份。

第二步加入：

C2：g 为 3，m 优选 10~40 的整数，n 优选 0-80 整数，起始剂为丙三醇。在一种技术方案中，消泡剂组合物中 C2 的重量份含量为 2~40 份，优选 5~35 份，更优选 5-20 份。

C3：g 为 1，m 优选 10~40 的整数，n 优选 0-80 整数，起始剂为 C16~C18 的直链烷基醇。在一种技术方案中，消泡剂组合物中 C3 的重量份含量为 2~40 份，优选 5~35 份，更优选 5-20 份。

在一种技术方案中，本发明的消泡剂具体可采用包括下述步骤的方法配制：

(1) 将上述有机硅活性物 A 和聚醚-聚二有机基硅氧烷 B1、B2、B3 和混合，升温至 50~150°C，搅拌 0.5~1.5h，搅拌转速为 100~600rpm；

(2) 保持温度不变，边搅拌边加入聚醚多元醇 C1；

(3) 将上述混合物通过胶体磨进行均质化后，用聚醚多元醇 C2 和 C3 复配搅拌均匀，得到所述消泡剂产品。

发明人在制备带有烷基改性基团的有机硅组合物的消泡剂过程中，采用交联型改性聚有机硅氧烷 B1、B2 和支链型改性聚有机硅氧烷 B3，通过三者之间的配伍和协同作用，并通过聚醚多元醇的进一步分散，可以制备出稳定的高含量消泡剂，制备的消泡剂添加到液体洗涤剂中具有较理想的清澈度和稳定性，在较少添加量下就具有较理想的泡沫控制效果。这是由于 B1 特殊的结构所导致的，交联结构的改性聚有机硅氧烷具有较强的乳化分散能力，可以对有机硅组合物 A 进行有效的包裹分散，同时侧链上的烷基结构，与有机硅组合物上的侧链烷基的结构相似，具有较好的亲和力，保证了消泡剂的稳定性。

聚醚多元醇的作用主要是对消泡剂组分进一步分散，降低组合物的粘度，使其易于在洗衣液中分散。两者或两种以上的聚醚多元醇的复配效果要明显好于单独使用。同时聚醚多元醇的加料顺序也会对消泡剂组合物的性能产生影响，尤其是在稳定性上，这种加料顺序可能有利于有机硅消泡剂的层层组装结构，当改变这种聚醚的加料顺序，会破坏消泡剂组合物的层层组装，最终会影响消泡剂的稳定性，引起密度分布不均匀、分层等现象。

具体实施方式

组分 A: 有机硅活性物

有机硅活性物 A1 按如下方法制备:

取 50g 含氢聚有机硅氧烷 $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{MeHSiO})_{15}(\text{Me}_2\text{SiO})_{45}\text{SiMe}_3$ 与 12g 丙烯酸甲酯混合均匀, 于 70°C 加入催化剂氯铂酸异丙醇溶液 (铂含量 10~15ppm), 用量 为组合物质量的 0.05%, 并将体系升温至 100°C 保温 1 小时, 再向其中加入 28g α -烯炔 $\text{Vi}(\text{CH}_2)_8\text{H}$, 最后加入 13g 沉淀二氧化硅 (60 m^2/g) 与 5g MQ 硅树脂 (M:Q 摩尔比 0.5 : 1.0) 混合处理, 即得。

有机硅活性物 A2 按如下方法制备:

取 60g 含氢聚有机硅氧烷 $\text{HMe}_2\text{SiO}(\text{MeHSiO})_{65}(\text{Me}_2\text{SiO})_{190}\text{SiMe}_2\text{H}$ 与 14g 丙烯酸甲酯混合均匀, 于 69°C 加入催化剂氯铂酸异丙醇溶液 (铂含量 10~15ppm), 用量 为组合物质量的 0.05%, 并将体系升温至 100°C 保温 1 小时, 再向其中加入 20g α -烯炔 $\text{Vi}(\text{CH}_2)_{16}\text{H}$, 最后加入 10g 气相二氧化硅 (80 m^2/g) 与 10g MQ 硅树脂 (M:Q 摩尔比 0.6 : 1.0) 混合处理, 即得。

有机硅活性物 A3 按如下方法制备:

取 70g 含氢聚有机硅氧烷 $\text{HMe}_2\text{SiO}(\text{MeHSiO})_{100}(\text{Me}_2\text{SiO})_{170}\text{SiMe}_2\text{H}$ 与 10g 丙烯酸乙酯混合均匀, 于 71°C 加入催化剂氯铂酸异丙醇溶液 (铂含量 10~15ppm), 用量 为组合物质量的 0.05%, 并将体系升温至 100°C 保温 1 小时, 再向其中加入 12g α -烯炔 $\text{Vi}(\text{CH}_2)_{12}\text{H}$, 最后加入 3g 气相二氧化硅 (100 m^2/g) 与 20g MQ 硅树脂 (M:Q 摩尔比 0.7 : 1.0) 混合处理, 即得。

组分 B: 聚醚-聚二有机基硅氧烷:

表 1 聚醚-聚二有机基硅氧烷各变量取值

	a	b	c	d	x	y	z	m	运动粘度/ mPa·s
B1-1	120	3	100	45	0	70	6	200	3950
B1-2	20	45	15	50	20	0	12	400	100
B1-3	300	65	50	2	40	100	16	250	250
B1-4	220	100	35	100	30	50	18	350	220
B2-1	120	2	100	45	0	70	1	250	3950
B2-2	20	50	15	50	20	0	1	320	100
B2-3	300	60	50	3	40	98	1	200	1120
B2-4	220	100	35	95	30	50	1	400	2450
B3-1	120	6	0	45	0	70	8	200	100
B3-2	20	50	0	50	20	0	12	400	250
B3-3	300	60	0	3	40	98	16	250	490

B3-4	220	100	0	100	30	50	18	320	2950
B4	200	80	0	45	15	20	1	250	1560

组分 B 的制备方法:

由表 1 所示的相应的带有不饱和双键的改性基团 R^1 、 R^2 和 R^3 在铂含量为 1~20ppm 的氯铂酸异丙醇溶液的作用下与含氢聚有机硅氧烷反应得到的,其中各种改性基团是通过无规聚合接枝到含氢聚有机硅氧烷主链上。所述含氢聚有机硅氧烷为至少一种结构通式为如下的含氢聚有机硅氧烷: $Me_3SiO(MeHSiO)_p(Me_2SiO)_qSiMe_3$,其中,相应的取值为: Me 为甲基, $b+c+d=p$, $a=q$; 每个分子具有至少 2 个硅键合的氢原子; 在 25℃时的运动粘度为 20~5,000 mPa · s。

组分 C: 聚醚多元醇

表 2 不同聚醚多元醇各变量取值

	m	n	g	起始剂
C1-1	0	7	1	丙二醇
C1-2	0	14	1	丙二醇
C1-3	0	35	1	丙二醇
C2-1	12	0	3	丙三醇
C2-2	25	70	3	丙三醇
C2-3	38	40	3	丙三醇
C3-1	40	0	1	C16-C18 直链烷基醇
C3-2	35	65	1	C16-C18 直链烷基醇
C3-3	12	10	1	C16-C18 直链烷基醇
C4	40	50	3	甘油三羟甲基丙烷
C5	25	30	2	乙二醇

实施例 1-10

按表 3 中的配方制备实施例 1-10 的消泡剂产品。

表 3 消泡剂组分及配比

实施例组成	组分 A 及用量/g		组分 B 及用量/g						组分 C 及用量/g					
									第一步加入			第二步加入		
实施例 1	A1	170	B1-1	150	B2-1	60	B3-2	30	C1-1	300	C2-1	240	C3-1	180
实施例 2	A2	100	B1-3	80	B2-2	170	B3-2	80	C1-3	180	C2-2	370	C3-2	60
实施例 3	A3	150	B1-2	60	B2-4	130	B3-1	100	C1-2	260	C2-4	200	C3-3	200
实施例 4	A2	200	B1-4	150	B2-3	150	B3-3	60	C1-4	350	C2-3	150	C3-4	100
实施例 5	A3	250	B1-1	180	B2-1	100	B3-4	50	C1-1	150	C2-1	200	C3-1	100
对比例 1	A2	200	B1-4	150	B2-3	150	B4	60	C1-4	350	C2-3	150	C3-4	100
对比例 2	A1	170	B1-1	0	B2-1	60	B3-1	30	C1-1	300	C2-1	240	C3-1	180
对比例 3	A2	200	B1-4	150	B2-3	150	B3-3	60	C1-4	0	C2-3	150	C3-4	100
对比例 4	A3	170	B1-1	150	B2-1	60	B3-2	30	C1-1	300	C2-1	0	C3-1	180
对比例 5	A1	100	B1-3	80	B2-2	170	B3-2	80	C1-3	180	C2-2	370	C3-2	0
对比例 6	A1	170	B1-1	150	B2-1	60	B3-2	30	C4	300	C2-1	240	C3-1	180
对比例 7	A2	250	B1-1	180	B2-1	100	B3-4	50	C1-1	150	C5	200	C3-1	100

实施例 1-2 的制备方法:

将表 3 所示计量的公知技术制备的组分 A 与组分 B 混合并加热至 55℃, 150rpm 转速下搅拌 0.5h 后, 保持温度不变并加入 C1, 搅拌均匀后, 通过胶体磨均质化处理, 加入 C2 和 C3, 搅拌均匀, 得到所述消泡剂组合物。

实施例 3-5 的制备方法:

将表 3 所示计量的公知技术制备的组分 A 与组分 B 混合并加热至 145℃, 550rpm 转速下搅拌 1.5h 后, 保持温度不变并加入 C1, 搅拌均匀后, 通过胶体磨均质化处理, 加入 C2 和 C3, 搅拌均匀, 得到所述消泡剂组合物。

对比例 1-7 的制备方法和实施例制备方法类似: 将表 3 所示计量的公知技术制备的组分 A 与组分 B 混合并加热至 55℃, 150rpm 转速下搅拌 0.5h 后, 保持温度不变并加入 C1, 搅拌均匀后, 通过胶体磨均质化处理, 加入 C2 和 C3, 搅拌均匀, 得到所述消泡剂组合物。

对比例 8: 将同实施例 1 相同计量的公知技术制备的组分 A 与组分 B 混合并加热至 55℃, 150rpm 转速下搅拌 0.5h 后, 改变聚醚多元醇的加料顺序, 先加入 C2 和 C3, 搅拌均匀后, 再加入 C1 通过胶体磨均质化处理, 搅拌均匀, 得到所述消泡剂组合物。

对比例 9: 将同实施例 1 相同计量的公知技术制备的组分 A 与组分 B 混合并加热至 55℃,

150rpm 转速下搅拌 0.5h 后, 同时加入 C1、C2 和 C3, 搅拌均匀后, 通过胶体磨均质化处理, 搅拌均匀, 得到所述消泡剂组合物。

对比例 10: 参考 CN 104130879A 实施例 1

有机硅消泡剂性能测试:

(1) 稳定性测试: 将有机硅消泡剂组合物于-18℃-40℃12 小时间隔循环放置一周、二周、四周后, 目测消泡剂组合物状态。测试结果见表 4。

根据以下等级目测:

1= 流动性好, 未析出、分层。

2= 流动性好; 有可见的较小的硅氧烷析出。

3= 密度分布不均匀, 有较大的硅氧烷聚集团。

4= 明显分层

表 4 稳定性测试结果

时间	实施 例 1	实施 例 3	实施 例 5	对比 例 1	对比 例 2	对比 例 3	对比 例 4	对比 例 5	对比 例 6	对比 例 7	对比 例 8	对比 例 9	对比 例 10
一周	1	1	1	1	2	1	1	1	3	3	2	2	1
二周	1	1	1	1	4	1	2	2	4	4	4	4	1
四周	1	1	1	1	4	2	3	4	4	4	4	4	1

(2) 在液体洗涤剂中的机洗性能测试

往金章牌滚筒洗衣机 (ZWH6125) 里加入 50g 市售的洗涤剂、0.1g 制备的有机硅组合物和 20kg 水, 测试程序为棉麻程序。洗衣机的视窗上标有 0%-100%度量标示, 分别为视窗高的 0, 25%, 50%, 75%, 100%。“0”为起始, 表示无泡沫, “100%”表示充满泡沫。每 5min 记录一次泡沫高度, 停机时记录。数值越大, 表明洗衣机中的泡沫刻度值越高, 抑泡性就越差; 相同时间内泡沫刻度值越低, 说明产品抑泡性能越好。测试结果见表 5

表 5 在液体洗涤剂中的机洗性能测试结果

时间/min	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
实施例 1	12	16	19	23	24	26	29	31	33	35
实施例 2	10	16	20	22	23	25	27	29	31	33
实施例 3	12	17	22	24	25	28	31	34	36	36
实施例 4	13	17	22	24	25	27	29	33	35	38

实施例 5	13	19	24	26	29	32	36	38	39	40
对比例 1	13	19	24	26	29	32	36	38	39	40
对比例 2	17	24	29	33	39	44	49	53	57	64
对比例 3	15	21	25	30	33	35	38	40	42	45
对比例 4	16	21	27	32	35	37	41	44	46	49
对比例 5	13	20	23	26	29	32	35	38	39	40
对比例 10	17	24	29	33	37	43	48	54	56	59

(3) 浊度测试：将有机硅消泡剂组合物以 0.2% 的添加量添加到液体洗涤剂样品中，搅拌均匀并放置到无气泡后，用 HK-288 型台式浊度分析仪测试浊度值（单位：NTU）；浊度值越大，混合物越浑浊，测试结果见表 6。

表 6 浊度测试结果

	浊度/NTU
市售洗衣液	5.4
实施例 1	11.3
实施例 2	10.8
实施例 3	11.7
实施例 4	13.9
实施例 5	14.1
对比例 1	19.3
对比例 3	35.7
对比例 4	29.1
对比例 5	21.8
对比例 10	24.8

实施例 1-5 具有相近的控泡效果，且具有较小的浊度值；对比例 1-7 表明，对其中的任一组分的结构进行改变和替换，会对稳定性和清澈度造成很大的影响；对比例 8 和 9 表明，当改变聚醚多元醇的加料顺序会导致组合物分层，因此说明了所制备的消泡剂可能是一种层层组装的结构，改变这种加料顺序会破坏消泡剂组合物的结构，导致分层。对比例 10 是一种水包油乳液产品，与所制备的产品相比，在清澈度和控泡效果上都有所减弱，而且不利于运输和节能环保。

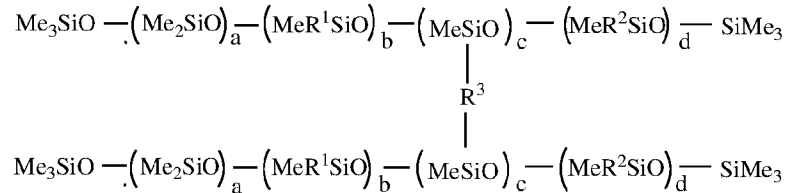
权 利 要 求 书

1. 一种有机硅消泡剂组合物，其特征在于，它由以下物质组成：

A、有机硅活性物，在消泡剂组合物中有机硅活性物的重量份含量为 5~40 份；

B、聚醚-聚二有机基硅氧烷

所述的聚醚-聚二有机基硅氧烷具有如下的结构通式，在消泡剂组合物中聚醚-聚二有机基硅氧烷的重量份含量为 10~70 份：



其中：Me 为甲基，a 是 20~300 的整数，b 是 2~100 的整数，c 是 0~100 的整数，d 是 2~100 的整数；

R¹ 表示聚醚链段，由环氧乙烷-环氧丙烷共聚得到的共聚物，是通过含有不饱和双键的聚醚和 Si-H 发生硅氢加成反应而接枝到硅氧烷主链上，含有不饱和双键的聚醚具有通式：CH₂=CHCH₂O (EO)_x(PO)_yR⁴；其中：R⁴ 为氢原子、碳原子数为 1~6 的烷基、酯基、环氧基或氨基；EO 为环氧乙烷，PO 为环氧丙烷，x、y 为聚合度，x 为 0~150 的整数，优选 0~40 的整数；y 为 0~150 的整数，优选 0~100 的整数；x、y 不同时为 0；

R² 为具有结构式-(CH₂)_zH 的脂肪烃基，z 为 1~36 的整数；具体是通过含有不饱和双键的烯烃和 Si-H 发生硅氢加成反应而接枝到硅氧烷主链上，含有不饱和双键的烯烃为具有结构式 CH₂=CH(CH₂)_zH 的 α-烯烃，z 为 1~36 的整数，优选 1 或 6~18 的整数；

R³ 为双乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷，是通过双乙烯基封端聚有机硅氧烷与 Si-H 发生硅氢加成反应，从而得到具有交联结构的改性聚硅氧烷，双乙烯基封端聚有机硅氧烷具有结构通式如下：CH₂=CH(CH₃)₂SiO((CH₃)₂SiO)_mSi(CH₃)₂CH=CH₂；其中 m 为 100~500 的整数，优选 200~400 的整数；所述的双乙烯基封端聚有机硅氧烷在 25℃ 时的运动粘度为 50~2,000mPa·s；

且：组分 B 包括如下三种不同结构的聚醚-聚二有机基硅氧烷：

B1：c 是 2~100 的整数，z 为 6~18 的整数，m 为 200~400 的整数；

B2：c 是 2~100 的整数，R² 为甲基，m 为 200~400 的整数；

B3：c 为 0，z 为 6~18 的整数；在 25℃ 下的平均运动粘度为 10~30,000mPa·s，优选为 100~3,000mPa·s；

C、聚醚多元醇

所述聚醚多元醇结构具有通式：R⁵[(EO)_m(PO)_nH]_g；在消泡剂组合物中聚醚多元醇的重量

份含量为 10-80 份；

其中：下标 g 为 1~6 的整数，优选 1~3 的整数； m 、 n 为聚合度， m 为 1~100 的整数，优选 1~40 的整数， n 为 0~80 的整数，优选 0~60 整数；EO 为环氧乙烷，PO 为环氧丙烷； R^5 为聚醚起始剂的反应残基，起始剂为 C1~C30 的直链或支链烷基醇，优选 C16-C18 的直链烷基醇、乙二醇、丙二醇、丙三醇、甘油三羟甲基丙烷；

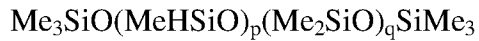
且：组分 C 包括如下三种不同结构的聚醚多元醇：

C1： g 为 1， m 为 0， n 为 5-40 的整数，起始剂为丙二醇；

C2： g 为 3， m 为 10~40 的整数， n 为 0-80 整数，起始剂为丙三醇；

C3： g 为 1， m 为 10~40 的整数， n 为 0-80 整数，起始剂为 C16~C18 的直链烷基醇。

2. 根据权利要求 1 所述的有机硅消泡剂组合物，其特征在于，B1 和 B2 是交联型聚醚-聚二有机基硅氧烷；在 25℃ 下的平均运动粘度为 20~40, 000mPa·s，优选为 100~4, 000mPa·s。
3. 根据权利要求 2 所述的有机硅消泡剂组合物，其特征在于，消泡剂组合物中 B1 的重量份含量为 5~40 份，优选 5~35 份，更优选 8-25 份；消泡剂组合物中 B2 的重量份含量为 2~30 份，优选 5~25 份，更优选 5-20 份；消泡剂组合物中 B3 的重量份含量为 2~20 份，优选 2~15 份，更优选 2-10 份；消泡剂组合物中 C1 的重量份含量为 5~50 份，优选 10~40 份，更优选 15-35 份；消泡剂组合物中 C2 的重量份含量为 2~40 份，优选 5~35 份，更优选 5-20 份；消泡剂组合物中 C3 的重量份含量为 2~40 份，优选 5~35 份，更优选 5-20 份。
4. 根据权利要求 3 所述的有机硅消泡剂组合物，其特征在于，其物质组成比例为：
 - A、有机硅活性物，在消泡剂组合物中有机硅活性物的重量份含量为 5~35 份；
 - B、聚醚-聚二有机基硅氧烷，在消泡剂组合物中聚醚-聚二有机基硅氧烷的重量份含量为 15~60 份；
 - C、聚醚多元醇，在消泡剂组合物中聚醚多元醇的重量份含量为 20-70 份。
5. 根据权利要求 4 所述的有机硅消泡剂组合物，其特征在于，其物质组成比例为：
 - A、有机硅活性物，在消泡剂组合物中有机硅活性物的重量份含量为 8~25 份；
 - B、聚醚-聚二有机基硅氧烷，在消泡剂组合物中聚醚-聚二有机基硅氧烷的重量份含量为 15~40 份；
 - C、聚醚多元醇，在消泡剂组合物中聚醚多元醇的重量份含量为 35-65 份。
6. 根据权利要求 1 所述的有机硅消泡剂组合物，其特征在于，所述组分 B 的制备方法是由改性基团 R^1 、 R^2 和 R^3 在催化剂的作用下与含氢聚有机硅氧烷反应得到的，其中各种改性基团是通过无规聚合接枝到含氢聚有机硅氧烷主链上；所述含氢聚有机硅氧烷为至少一种结构通式为如下的含氢聚有机硅氧烷：

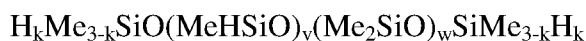


其中 Me 为甲基, p 是 2~100 的整数, 优选 10~70 的整数; q 是 20~300 的整数, 优选 40~200 的整数; 每个分子具有至少 2 个硅键合的氢原子; 所述的含氢聚有机硅氧烷在 25℃ 时的运动粘度为 20~5,000mPa·s。

7. 根据权利要求 6 所述的有机硅消泡剂组合物, 其特征在于, 所述的催化剂选自铂-醇络合物、铂-烯烃络合物、铂-醇盐络合物、铂-醚络合物、铂-酮络合物、氯铂酸异丙醇溶液或铂-乙烷基络合物中的一种; 优选铂含量为 1~20ppm 的氯铂酸异丙醇溶液; 聚醚-聚二有机硅氧烷中催化剂的质量用量为总质量的 0.01~0.2%。
8. 根据权利要求 1 所述的有机硅消泡剂组合物, 其特征在于, 所述组分 A 的有机硅活性物是采用含氢聚有机硅氧烷、丙烯酸酯、 α -烯烃、催化剂、二氧化硅和有机硅树脂制备得到;

A (I): 含氢聚有机硅氧烷:

至少一种结构通式为如下的含氢聚有机硅氧烷:



Me 为甲基, 下标 k 是 0 或 1, v 是 2~100 的整数, w 是 20~300 的整数, 每个分子具有至少 2 个硅键合的氢原子; 所述的有机硅活性物中含氢聚有机硅氧烷的重量份为 40~80 份;

A (II): α -烯烃

所述的 α -烯烃的结构通式如下:



Vi 为乙烯基, t 为 1~36 的整数, 优选 6~18 的整数; 所述有机硅活性物中 α -烯烃的含量为 10~30 份;

A (III): 丙烯酸酯

所述的丙烯酸酯是丙烯酸及其同系物的酯类, 包括丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异丁酯、2-甲基丙烯酸甲酯、2-甲基丙烯酸乙酯或 2-甲基丙烯酸丁酯; 所述有机硅活性物中丙烯酸酯的重量份含量为 3~15 份;

A (IV): 催化剂

所述的催化剂选自铂-醇络合物、铂-烯烃络合物、铂-醇盐络合物、铂-醚络合物、铂-酮络合物、氯铂酸异丙醇溶液或铂-乙烷基络合物; 优选铂含量为 1~20ppm 的氯铂酸异丙醇溶液; 所述有机硅活性物中催化剂的质量用量为 0.01~0.2%;

A(V): 二氧化硅

所述的二氧化硅包括气相二氧化硅或沉淀二氧化硅, 比表面积为 50~500m²/g, 优选比表面积为 90~300m²/g 的沉淀二氧化硅或气相二氧化硅; 所述有机硅活性物中二氧化硅的重量份含

量为 1~15 份；

A(VI)：有机硅树脂

所述有机硅树脂为由链节 $\text{CH}_3\text{SiO}_{1/2}$ ，即 M 单元和链节 $\text{SiO}_{4/2}$ ，即 Q 单元的单元组成的 MQ 树脂，M 单元和 Q 单元之间的摩尔比为(0.4~1.2)：1.0，优选(0.5~0.8)：1.0；所述有机硅活性物中 MQ 树脂的重量份含量为 5~20 份。

9. 权利要求 1-8 任一项所述的消泡剂组合物的制备方法，其特征在于，所述组分 C 分两步加入，第一步加入组分 C1，第二步加入组分 C2 和 C3。

10. 根据权利要求 9 所述的消泡剂组合物的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

(1) 将上述有机硅活性物 A 和组分 B 混合，升温至 50~150℃，搅拌 0.5~1.5h，搅拌转速为 100~600rpm；

(2) 保持温度不变，边搅拌边加入组分 C1；

(3) 将上述混合物通过胶体磨进行均质化后，用组分 C2 和组分 C3 复配搅拌均匀，得到所述消泡剂产品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2015/082284

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D 19/04 (2006.01) i; B01F 17/54 (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)

B01D; B01F

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

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

CNABS, CNTXT, CNKI, VEN: silicon, defoam+, antifoam+, siloxane, polyether, alcohol, glycol

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 104436767 A (NANJING SIXIN SCIENTIFIC-TECHNOLOGICAL APPLICATION RESEARCH INSTITUTE CO., LTD.), 25 March 2015 (25.03.2015), claims 1-10	1-10
A	CN 101884852 A (NANJING SIXIN SCIENTIFIC-TECHNOLOGICAL APPLICATION RESEARCH INSTITUTE CO., LTD.), 17 November 2010 (17.11.2010), claim 1	1-10
A	CN 102489048 A (CHUZHOU SIXIN TECHNOLOGY CO., LTD.), 13 June 2012 (13.06.2012), the whole document	1-10
A	CN 103819630 A (WELL (FUJIAN) BIOTECHNOLOGY CO., LTD.), 28 May 2014 (28.05.2014), the whole document	1-10
A	CN 103111100 A (ZHONGHAO CHENGUANG RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRY), 22 May 2013 (22.05.2013), the whole document	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search

19 September 2015 (19.09.2015)

Date of mailing of the international search report

28 September 2015 (28.09.2015)

Name and mailing address of the ISA/CN:
 State Intellectual Property Office of the P. R. China
 No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao
 Haidian District, Beijing 100088, China
 Facsimile No.: (86-10) 62019451

Authorized officer

WANG, Hui

Telephone No.: (86-10) **62085049**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2015/082284

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 104436767 A	25 March 2015	None	
CN 101884852 A	17 November 2010	None	
CN 102489048 A	13 June 2012	CN 102489048 B	15 January 2014
CN 103819630 A	28 May 2014	CN 103819630 B	14 January 2015
CN 103111100 A	22 May 2013	CN 103111100 B	11 February 2015

<p>A. 主题的分类</p> <p>B01D 19/04(2006.01)i; B01F 17/54(2006.01)i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																														
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>B01D; B01F</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))</p> <p>CNABS、CNTXT、CNKI、VEN; 硅、消泡剂、硅氧烷、聚醚、醇、silicon、defoam+、antifoam+、siloxane、polyether、alcohol、glycol</p>																														
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 104436767 A (南京四新科技应用研究所有限公司) 2015年 3月 25日 (2015 - 03 - 25) 权利要求1-10</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101884852 A (南京四新科技应用研究所有限公司) 2010年 11月 17日 (2010 - 11 - 17) 权利要求1</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 102489048 A (滁州四新科技有限责任公司) 2012年 6月 13日 (2012 - 06 - 13) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 103819630 A (威尔福建生物有限公司) 2014年 5月 28日 (2014 - 05 - 28) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 103111100 A (中昊晨光化工研究院有限公司) 2013年 5月 22日 (2013 - 05 - 22) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p> <p>* 引用文件的具体类型:</p> <table border="0"> <tr> <td>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</td> <td>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件</td> </tr> <tr> <td>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</td> <td>“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性</td> </tr> <tr> <td>“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)</td> <td>“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性</td> </tr> <tr> <td>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</td> <td>“&” 同族专利的文件</td> </tr> <tr> <td>“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</td> <td></td> </tr> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 104436767 A (南京四新科技应用研究所有限公司) 2015年 3月 25日 (2015 - 03 - 25) 权利要求1-10	1-10	A	CN 101884852 A (南京四新科技应用研究所有限公司) 2010年 11月 17日 (2010 - 11 - 17) 权利要求1	1-10	A	CN 102489048 A (滁州四新科技有限责任公司) 2012年 6月 13日 (2012 - 06 - 13) 全文	1-10	A	CN 103819630 A (威尔福建生物有限公司) 2014年 5月 28日 (2014 - 05 - 28) 全文	1-10	A	CN 103111100 A (中昊晨光化工研究院有限公司) 2013年 5月 22日 (2013 - 05 - 22) 全文	1-10	“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件	“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件	“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利	“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性	“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)	“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性	“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件	“&” 同族专利的文件	“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件	
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																												
PX	CN 104436767 A (南京四新科技应用研究所有限公司) 2015年 3月 25日 (2015 - 03 - 25) 权利要求1-10	1-10																												
A	CN 101884852 A (南京四新科技应用研究所有限公司) 2010年 11月 17日 (2010 - 11 - 17) 权利要求1	1-10																												
A	CN 102489048 A (滁州四新科技有限责任公司) 2012年 6月 13日 (2012 - 06 - 13) 全文	1-10																												
A	CN 103819630 A (威尔福建生物有限公司) 2014年 5月 28日 (2014 - 05 - 28) 全文	1-10																												
A	CN 103111100 A (中昊晨光化工研究院有限公司) 2013年 5月 22日 (2013 - 05 - 22) 全文	1-10																												
“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件	“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件																													
“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利	“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性																													
“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)	“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性																													
“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件	“&” 同族专利的文件																													
“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件																														
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2015年 9月 19日</p>	<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2015年 9月 28日</p>																													
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 中国</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>	<p>授权官员</p> <p>王辉</p> <p>电话号码 (86-10)62085049</p>																													

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2015/082284

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	104436767	A	2015年 3月 25日	无			
CN	101884852	A	2010年 11月 17日	无			
CN	102489048	A	2012年 6月 13日	CN	102489048	B	2014年 1月 15日
CN	103819630	A	2014年 5月 28日	CN	103819630	B	2015年 1月 14日
CN	103111100	A	2013年 5月 22日	CN	103111100	B	2015年 2月 11日