



NORGE

(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) NO

(11) **179399**

(13) B

(51) Int Cl⁶ B 01 D 19/04, C 08 G 77/46

Styret for det industrielle rettsvern

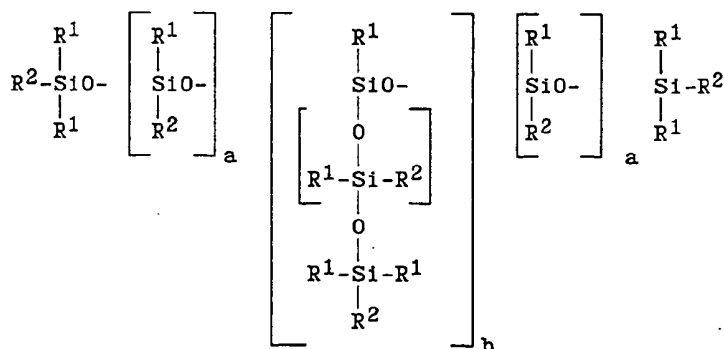
(21) Søknadsnr	943886	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	14.10.94	(85) Videreføringsdag	17.12.93, DE, 4343235
(24) Løpedag	14.10.94	(30) Prioritet	
(41) Alm. tilgj.	19.06.95		
(44) Utlegningsdato	24.06.96		

(71) Søker	Th. Goldschmidt AG, Goldschmidtstrasse 100, D-45127 Essen, DE
(72) Oppfinner	Roland Spiegler, Essen, DE Michael Keup, Essen, DE Kerstin Kugel, Ratingen, DE Peter Lersch, Oberhausen, DE Stefan Silber, Krefeld, DE
(74) Fullmektig	Ellen Holm, Bryns Patentkontor AS, 0106 OSLO

(54) Benevnelse **Anvendelse av organofunksjonelle modifiserte polysiloksaner for fjerning av skum fra dieseldrivstoff**

(56) Anførte publikasjoner Ingen

(57) Sammendrag **Anvendelse av organofunksjonelle modifiserte polysiloksaner med generell formel (I)**



hvor restene

R¹ fortrinnsvis er metylrester,

R² i molekylet er like eller forskjellige, idet

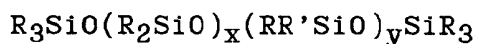
30 til 90% har betydningen til restene R¹, og

70 til 10% av blandingen består av nærmere definerte rester R^{2A} og R^{2B}, som er forskjellige når det gjelder polaritet,

for antiskumming av dieseldrivstoff i mengder på 0,5 til 50 ppm, med hensyn til disse.

Foreliggende oppfinnelse vedrører anvendelse av organofunksjonelle modifiserte polysiloksaner. Hydrokarbonblandinger som anvendes i dieseldrivstoff har den ubehagelige egenskapen at de ved fylling i forrådsbeholdere, som lagertanker og kraftstoffbeholdere til motorkjøretøyer, at de i forbindelse med luft utvikler skum. Dette fører til forsinking av overfyllingen og til utilstrekkelig fylling av beholderen. Det er derfor mulig å tilsette antiskummiddel til dieseldrivstoff. Dette antiskummiddelet bør være virksom i så små konsentrasjoner som mulig og kan ikke ved forbrenning av dieseldrivstoffene i motoren danne skadelige rester eller påvirke forbrenningen av kraftstoffet negativt. Tilsvarende virksomme antiskummidler er beskrevet i patentlitteraturen.

GB-PS 2.173.510 vedrører en fremgangsmåte for antiskumming av dieseldrivstoff og jetdrivstoff, i det kraftstoffet tilsettes et antiskummiddel, som vesentlig består av et organopolysiloksan med generell formel



i det forholdet $x : y$ ligger i området 1 : 1 til 9 : 1, hver gruppe R er en enverdig karbongruppe og minst 80% av gruppen R er metylgrupper,

hver gruppe R' er en substituert gruppe med generell formel

$Q(OA)_nOZ$, hvor

Q er en på et Si-atom bundet toverdig gruppe,

A er en alkylengruppe og minst 80% av disse gruppene er etylengrupper,

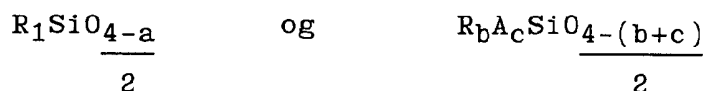
Z er en hydrogenrest eller en gruppe OCR'' , hvor R'' er en enverdig gruppe,

n har en verdi fra 5 til 25, og

kopolymeren har en gjennomsnittlig molekylvekt innenfor fagområdet, i det OA-gruppen utgjør 25 til 65 vekt-% av den utregnete molekylvekten til kopolymeren, i det kopolymeren kan være løst i et organisk oppløsningsmiddel. Tilsetnings-

konsentrasjonen til antiskummemiddelet utgjør 1 til 100, fortrinnsvis 5 til 50 ppm med hensyn på dieseldrivstoffet.

DE-OS 40 32 006 beskriver en fremgangsmåte for antiskumming
 5 og/eller organiske avgass systemer gjennom tilførsel av et organopolysiloksan inneholdende antiskummiddel til det organiske systemet, som kan være dannet av dieselolje eller råolje eller crackings produkter. Som organopolysiloksan anvendes en polymer som består av siloksanenheter med
 10 generell formel



15 hvor

R betyr en enverdig karbonrest med 1 til 18 karbonatomer pr. rest,

A betyr en rest med generell formel $-CH_{1-x} \left[R^1O(R^2O)_vH \right]_x$
 20 $\parallel$
 $CH_{2-x} \left[R^1O(R^2O)_wH \right]_y$

hvor

R^1 er en rest med formel $-CR^3H-$,

25 R^3 = hydrogen eller enverdig organisk rest,

R^2 er en rest med formel $-CR^4H-CH_3$ eller $-(CH_2)_3-$

R^4 = hydrogen- eller enverdig organisk rest,

v, w er 0 eller helt tall, i det v+w gjennomsnittlig er 0 til 16,

30 x, y er 0 eller 1, i det x+y er 1 eller 2,

a = 1, 2 eller 3,

b = 0, 1 eller 2 og

c = 1 eller 2, i det summen b+c ikke er større enn 3.

35 De anvendte siloksanyl-alkendiyl-bis-ω-hydroksy-polyoksy-alkylener og fremstillingen er beskrevet i DD-PS 255 737.

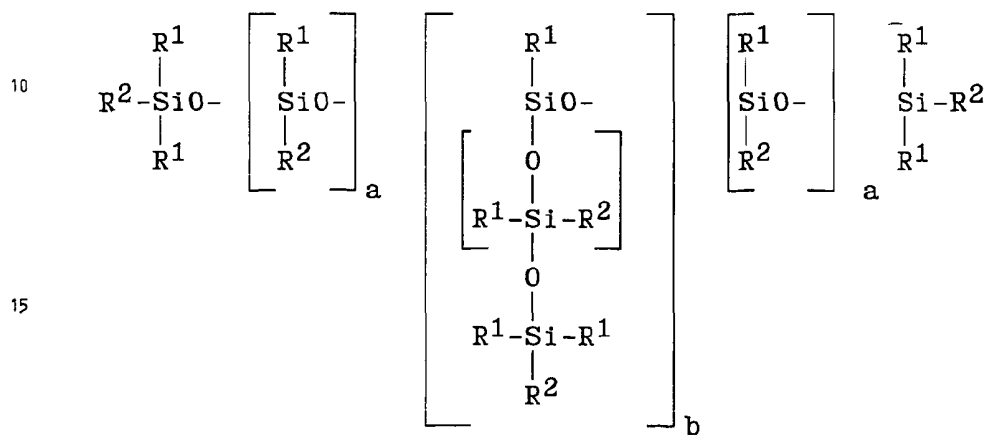
De beskrevne og videre fra teknikkens stand kjente antiskummemidler for dieseldrivstoffene har forskjellige ulemper. Silisiuminnholdet til vanlige polysiloksanpolyoksyalkylenkopolymerer ligger på 10 til 15 vekt-%. I organipolysiloksaner med alkendiyl-bis- ω -hydroksy-polyoksyalkylen-
5 silisiuminnholdet til og med på 20 til 25 vekt-%. På grunn av at forbindelser med slike høye silisiuminnhold ved forbrenning i motor fører til uønskede silisiumdioksidavleiringer er det ønskelig med antiskummiddel for dieseldrivstoffer med lavere silisiumandeler eller i det minste
10 forbedrede skumforhindringer og skumfjerninger, for å kunne redusere tilførselskonsentrasjonen til dette additivet.

En ytterligere ulempe med kjente antiskummidler består i den ofte for lave tålbarheten (blandbarheten) med additivtilsetninger som blir tilsatt til rå dieselolje for forbedring av egenskapene. Under additivtilsetninger forstår man blandinger av forskjellige tilsetningsstoffer som for eksempel middel for forbedring av forbrenningsforholet,
20 middel for redusering av røkdannelse, middel for redusering av dannelsen av skadelige avgasser, inhibitorier for å redusere korrosjon i motor og delene derav, grenseflateaktive forbindelser, smøremidler og lignende. Slike additivtilsetninger er for eksempel beskrevet i JP-OS 05 132 682, GB-OS
25 2 248 068 og i tidsskriftet Mineralöltechnik, 37(4), 20 s. Tilsetningsstoffer i additivtilsetningene er dermed oppløst i et organisk oppløsningsmiddel til et stamkonsentrat som blir tilsatt til rå dieseldrivstoff. Antiskummiddel med polare grupper lar seg ikke i disse additivtilsetningene ved
30 samtidig innarbeidet eller separert ved lagring.

Foreliggende oppfinnelse befatter seg derfor med det tekniske problemet som innbefatter å oppnå antiskummiddel med redusert silisiuminnhold og/eller forbedret virkning og forbedret
35 tålbarhet med de vanlige anvendte additivtilsetningene.

Denne egenskapskombinasjonen oppnås ifølge oppfinnelsen i de utvalgte organofunksjonelle modifiserte polysiloksanene.

Gjenstand ifølge foreliggende oppfinnelse er derfor anvendelse av organofunksjonelle modifiserte polysiloksaner med generell formel I

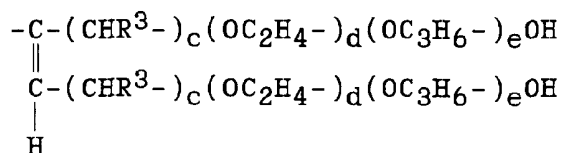


hvor restene

R^1 er alkylrester med 1 til 4 karbonatomer eller arylrester, men minst 80% av restene R^1 er metylrester,

R^2 i molekylet er like eller forskjellige, og disse har 30 til 90% betydningen til resten R^1 og 70 til 10% av blandingen består av resten R^{2A} og R^{2B} , i det resten R^{2A} er mere polare enn resten R^{2B} , og i det restene er R^{2A} blir valgt fra følgende rester:

(a) resten



i det

R^3 er en hydrogen- eller alkylrest,

c er et tall fra 1 til 20,

d er et tall fra 0 til 50,

e er et tall fra 0 til 50 eller

(b) resten $-(\text{CH}_2-)_f\text{OR}^4$,

hvor

R^4 er en hydrogen- eller en enverdig organisk rest,

f er et tall fra 3 til 20 eller

5 (c) resten $-(\text{CH}_2-)_g(\text{OC}_2\text{H}_4-)_h(\text{OC}_3\text{H}_6-)_i\text{OR}^5$

hvor

R^5 er en hydrogen- eller en enverdig organisk rest,

g er et tall fra 3 til 6,

h er et tall fra 1 til 50,

10 i er et tall fra 0 til 20 og

forholdet $h : 1 > 5 : 2$ og restene R^{2B} blir valgt fra følgende rester:

(d) resten

$-\text{C}-(\text{CHR}^6-)_k(\text{OC}_2\text{H}_4-)_m(\text{OC}_3\text{H}_6-)_n\text{OR}^7$

15 $\text{C}-(\text{CHR}^6-)_k(\text{OC}_2\text{H}_4-)_m(\text{OC}_3\text{H}_6-)_n\text{OR}^7$

H

hvor

R^6 er en hydrogen- eller alkylrest,

20 R^7 er en alkyl-, acyl- eller trialkyl-silylrest,

k er et tall fra 1 til 20,

m er et tall fra 0 til 50,

n er et tall fra 0 til 50 eller

25 (e) resten $-(\text{CH}_2-)_o\text{CH}_3$,

hvor

o er et tall 5 til 30, eller

(f) resten $-(\text{CH}_2-)_g(\text{OC}_2\text{H}_4-)_h(\text{OC}_3\text{H}_6-)_i\text{OR}^5$

hvor

30 R^5 er en hydrogen- eller en enverdig organisk rest,

g er et tall fra 3 til 6,

h er et tall fra 0 til 35,

i er et tall fra 1 til 50 og forholdet $h:i < 5:2$,

a er et tall fra 1 til 400,

b er et tall fra 0 til 10,

35

for antiskumming av dieseldrivstoff i mengder på 0,5 til 50 ppm, med hensyn på dieseldrivstoff.

Siloksanskjelettet kan være lineært ($b=0$) eller forgrenet (>0 til 10). Verdien til b som også er verdien til a , forstås som gjennomsnittlig verdier i polymermolekylet, idet de ifølge
5 oppfinnelsen anvendte polysioksanene foreligger som regel i form av ekvilibrerte blandinger.

Restene R^1 er alkylrester med 1 til 4 karbonatomer, som metyl-, etyl-, propyl- eller butylrester, eller arylrester,
10 hvor fenylrestene er foretrukket. Fremstillings- og prismessig er metylrestene foretrukket idet minst 80% av restene R^1 må være metylrester. Spesielt foretrukket er slike polysiloksaner hvor alle restene R^1 er metylrester.

15 I foreliggende oppfinnelse anvendes organofunksjonelle modifiserte polysiloksaner som oppviser organofunksjonelle rester R^2 . Disse restene R^2 er valgt fra to hovedgrupper, dvs. fra restene R^{2A} og R^{2B} . Disse restene R^{2A} og R^{2B} skiller seg i deres polare karakter: Restene R^{2A} er polare som de
20 samtidig tilstedeværende restene R^{2B} . Gjennom dette valget av restene R^{2A} og R^{2B} er det mulig å optimalisere tålbarheten til de ifølge oppfinnelsen anvendte polysiloksanene med formel I og samtidig ved optimal tålbarhet oppnåelse av optimal anti-skummende virkning.

25 Forholdet av polare rester R^{2A} med de mindre polare restene R^{2B} kan svinge innenfor vide grenser. Det er fordelaktig med den innstilling i forholdet på 10:1 til 1:3. Spesielt foretrukket er et forhold på 6:1 til 2:1.

30 Alle restene R^2 behøver ikke å bli valgt ut fra restene R^{2A} og R^{2B} . En del av disse restene kan også ha betydningene til restene R^1 , dvs. en del av restene R^2 kan også ha betydningen til alkylrestene med 1 til 4 karbonatomer eller av arylrester. Også i disse tilfellene bør restene fortrinnsvis være
35 metylrester.

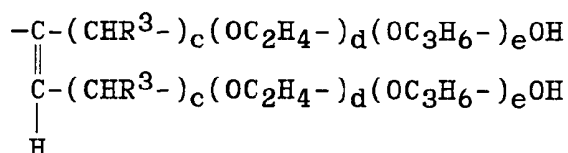
R² kan dermed i molekylet være like eller forskjellige og kan defineres som følger:

30 til 90% av alle restene R² kan ha betydningen til Resten R¹, derimot må

70 til 10% av restene R² bestå av blandingen av restene R^{2A} og R^{2B}.

Nedenfor blir først de mulige polare restene R^{2A} nærmere beskrevet. Følgende rester kan velges ut:

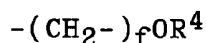
Rest (a):



I resten (a) er R³ en hydrogen- eller alkylrest, spesielt en laverealkylgrest med 1 til 4 karbonatomer. Foretrukket er hydrogenresten. Indeksen c er et tall fra 1 til 20, fortrinnsvis 1. Indeksene d og e er uavhengig av hverandre tall fra 0 til 50. Foretrukket er en rest (a) hvor R³ er en hydrogenrest, indeksen c er lik 1 og indeksene d og e er uavhengig av hverandre 0 til 10. I disse indeksene dreier det seg om gjennomsnittlige tall, idet det er kjent at ved kobling av alkylenoksidet, som etylenoksid og propylenoksid, på alkoholer oppnås en blanding av forbindelser med forskjellige kjedelengder.

Disse restene (a) kan bli innført i molekylet til polysiloksanet ved addisjon av alkendiyl-bis-ω-hydroksy-polyoksyalkylener på SiH-grupper til polysiloksanet i nærvær av en hydrosilyleringskatalysator ifølge fremgangsmåten angitt i DD-PS 255.737.

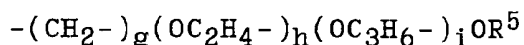
Resten (b):



I resten (b) er R^4 en hydrogen- eller en enverdig organisk rest. Som enverdige organiske rester kommer de vanlige endeblokkerende gruppene, spesielt lavere alkylrester med 1
 5 til 4 C-atomer, på tale. Indeksen f er et tall fra 3 til 20, hvor en tallverdi på 6 er foretrukket.

Disse restene (b) kan bli innført ved hjelp av en som overfor beskrevet hydrosilyleringsreaksjon ved tilsetning av
 10 alkenoler eller derivater derav på SiH-gruppene til organopolysiloksaner. Eksempler på en slik alkenol og endeblokkert derivat derav er heksenol, hhv. alkyleter av heksenoler.

Resten (c):

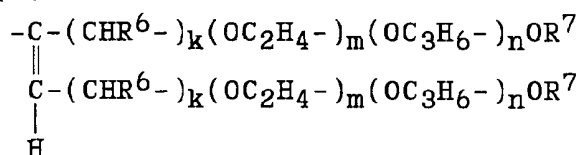


I resten (c) er R^5 en hydrogen- eller en enverdig organisk rest. Det er foretrukket at R^5 er en hydrogen- eller metylrest. Indeksen g er et tall fra 3 til 6, indeksen h er
 20 et tall fra 1 til 50 og indeksen i er et tall fra 0 til 20, idet tallforholdet er $h:i > 5:2$. Det er foretrukket at indeksen g har en verdi på 3, indeksen h har en verdi fra 8 til 30 og indeksen i har en verdi fra 0 til 12.

Også restene (c) kan bli innført ved hjelp av en som ovenfor beskrevet hydrosilyleringsreaksjon ved tilsetning av
 25 alkenolpolyetere eller derivater derav på SiH-gruppene til organopolysiloksanene.

Nedenfor beskrives resten R^{2B} og polariteten derav er mindre enn de for restene R^{2A} . Her kan følgende rester velges:

Resten (d):



Resten (d) kan bli sammenlignet med resten (a) (innenfor muligheten til resten R^{2A}) og skiller seg fra denne ved blokkering av den endestående hydroksylgruppen. Den ende-
 5 blokkerende gruppen R^7 er en alkyl-, acyl- eller trialkyl-silylgruppe. Foretrukket er metyl-, acetyl- eller trimetyl-silylresten. Gjennom denne modifiseringen blir tålbarheten til antiskummiddel i additivtilsetningen vesentlig forbedret. Med hensyn på definisjonen tilsvare resten $\bar{R}^3$ og resten R^6
 10 indeksene, d og e indeksene k, m og n. Det samme gjelder for de foretrukne betydningene.

Resten (e):

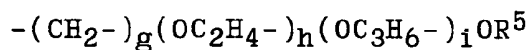


I resten (e) har indeksen o en tallverdi på 5 til 30, fortrinnsvis 11 til 17. Det dreier seg her om langkjedede alkylrester. Disse restene forbedrer kompatibiliteten til
 20 siloksanene anvendt ifølge oppfinnelsen i additivtilsetningene, og også i dieseldrivstoffet.

Disse restene kan oppnås fra hydrosilylerende addisjon av α -olefiner på SiH-gruppene til organopolysiloksanene.

25

Resten (f):



30 Resten (f) kan bli sammenlignet med resten (c) (innenfor muligheten til resten R^{2A}) og skiller seg fra disse gjennom antall forskjellige oksyalkylenenheter: Indeksen h er et tall fra 0 til 35, indeksen i er et tall fra 1 til 50, idet forholdet til indeksen er $h:i < 5:2$. Fortrinnsvis har h en
 35 tallverdi fra 0 til 17 og i en tallverdi fra 6 til 26. g er et tall fra 3 til 6, fortrinnsvis 3.

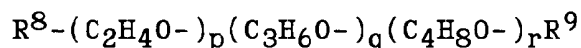
Også resten (f) kan bli innført ved hjelp av en som ovenfor beskrevet hydrosilyleringsreaksjon ved tilsetning av alkenolpolyetere eller derivater derav på SiH-gruppene til organopolysiloksaner.

5 Organofunksjonelle modifiserte polysiloksaner anvendt ifølge oppfinnelsen kan bli tilsatt direkte til dieseldrivstoffet, idet en tilsetning på 0,5 til 50 ppm, med hensyn til dieseldrivstoffet er tilstrekkelig for en virksam anti-skumming. Tilsetningen utgjør fortrinnsvis 2 til 20 ppm. Ved 10 denne lave tilførselsmengden oppnås et lavere absolutt Si-innhold i dieseldrivstoffet.

Det er derimot også mulig at det fremkommer av praksisen i 15 den foreslåtte fremgangsmåten, tilførsel av anvendt polysiloksan ifølge oppfinnelsen til den såkalte additivtilsetningen som engang er blitt beskrevet.

For å forbedre kompatibiliteten til de ifølge oppfinnelsen 20 anvendte organofunksjonelle modifiserte polysiloksaner med spesielt additivtilsetningene, kan det være fordelaktig å tilsette til organopolysiloksan med formel I som anvendt ifølge oppfinnelsen, en blanding med en polyeter.

25 Blandingen kan inneholde opp til 90 vekt-% av en polyeter med generell formel II:



30 hvor
R⁸ er en hydroksyl- eller alkoksyrest,
R⁹ er en hydrogen-, alkyl- eller alkenylrest,
p, q og r er et tall fra 0 til 100,
idet summen er 1 til 200.

35 Polyeteren ifølge formel II bør være kompatibel med polysiloksan og additivtilsetningen. Den bør være godt dis-

pergerbar i dieseldrivstoffet som skal bli anti-skummende. Den optimale sammensetningen av polyeteren innenfor det angitte området og det optimale blandingsforholdet kan lett bli formidlet ved forforsøk. Foretrukket er et blandingsforhold mellom polysiloksan:polyeter på 1:9 til 2:3.

Resten R^8 av polyeteren er en hydroksy- eller alkyloksyrest, fortrinnsvis en hydroksyrest. Resten R^9 av polyeteren er en hydrogen-, alkyl- eller alkenylrest, fortrinnsvis en alkylrest. Indeksene p, q og r har gjennomsnittlige verdier fra 0 til 100, summen $p + q + r$ utgjør 1 til 200.

I tillegg kan fordeling av blandingen ifølge oppfinnelsen anvendt polysiloksan ifølge formel I bli begunstiget med polyeteren med formel II gjennom tilsetning av en emulgator som skal oppvise en HLB-verdi > 5 . Dermed kan opptil 30% av polyeteren med generell formel II bli erstattet med denne emulgatoren slik at et typisk eksempel på et antiskummiddel, som både inneholder polyeter og alkohol, kan bli sammenstilt som følger:

10 vekt-% av organofunksjonell modifiserte polysiloksaner med formel I,
63 vekt-% av polyetere med formel II og
27 vekt-% emulgator.

En foretrukket blanding av organofunksjonell modifiserte polysiloksaner med formel I med polyeteren ifølge formel II og en emulgator består av

10 til 40 vekt-% av organofunksjonell modifiserte polysiloksaner med formel I,
50 til 89 vekt-% av polyetere med formel II og
1 til 10 vekt-% emulgator.

Eksempel på egnede emulgatorer er polyoksyalkyleneter av fettalkoholer eller etoksylerte nonylfenoler. Ytterligere

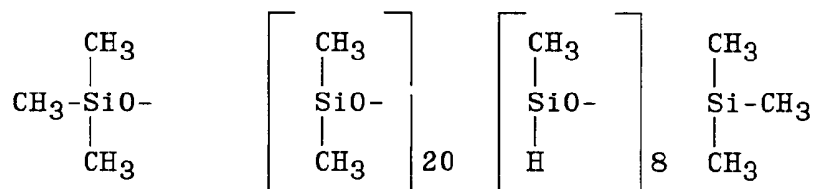
egnede emulgatorer er forestringsproduktene av polyakrylater med en blanding av polyetermonoler og alkoholer hhv. alkenoler. Slike forestringsprodukter av polyakrylater med alkoholer er f.eks. de i DE-PS 39 06 702.

I de følgende eksemplene blir først fremstilling av organofunksjonelle modifiserte organopolysiloksaner med formel I anvendt ifølge oppfinnelsen vist. Produktene fremstilt i dette eksemplet blir betegnet T1 til T9.

Eksempel 1

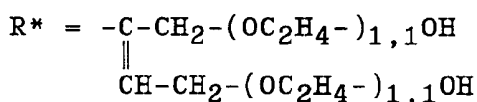
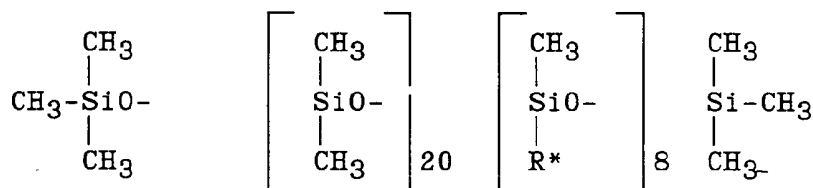
Fremstilling av antiskummiddel T1

150,1 g (0,82 mol) etoksylert 2-butin-1,4-diol blir tilført 4 mg (= 20 ppm PT) heksaklorplatinsyre H_2PtCl_6 og 100 ml toluen i en 500 ml firehalset kolbe utstyrt med rører, dråpetrakt, termometer og tilbakeløpskjøler, og oppvarmet under omrøring til $110^\circ C$. Ved denne temperaturen blir 212,7 g (0,1 mol) av en sidestående SiH-funksjonalisert polydimetylsiloksan med generell formel

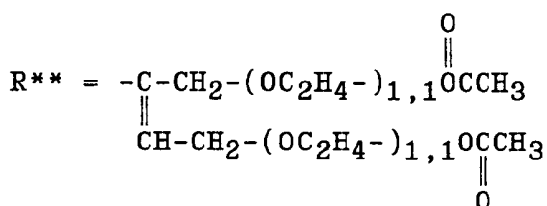
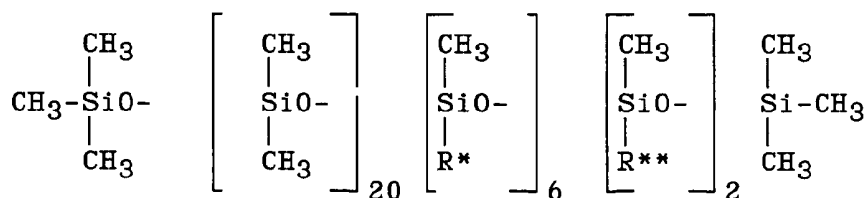


dråpevis tilsatt og som til tross for inntruffet eksoterm reaksjon ikke overskrider en temperatur på $130^\circ C$. Etter endt tilførsel blir reaksjonsblandingen videre omrørt i ytterligere 1 til 2 timer ved $130^\circ C$ helt til omsetningskontrollen over SiH-verdi viser at etoksylert 2-butin-1,4-diol fullstendig hydrolyserende er blitt tilkopleet. Ved en oppsetning på > 99% ble reaksjonen avbrudt og katalysatorrestene fra reaksjonsblandingen blir separert ved filtrering. Ved påfølgend destillasjon i oljepumpevakuum blir oppløsningsmidlet samt de flytende biproduktene fjernet.

Analytiske undersøkelser ved hjelp av ^1H -, ^{13}C - og ^{29}Si -NMR bekrefter den ventede strukturen og viser at addisjonsproduktet til utgangskomponentene kan bli beskrevet ved hjelp av nedenfor angitte formel (tilsvarende spektroskopiske data):



185 g (0,05 mol) av hydroksyalkylfunksjonelle siloksaner fremstilt på denne måten blir ved tilførsel av 0,2 g svovelsyre (98%) som sur katalysator oppvarmet til 60°C . Ved denne temperaturen blir 17,2 g (0,2 mol) eddiksyreanhydrid dråpevis tilsatt og reaksjonstemperaturen forhøyet til 70°C . Ved denne temperaturen blir reaksjonssystemet omrørt i 2 timer og til slutt nøytralisert ved tilførsel av 4,0 g natriumkarbonat. Deretter blir det destillert i oljevakuum ved 120°C for å fjerne flytende biprodukter og deretter til slutt varmfiltrere produktet. Ifølge analyseresultatene tilsvarer det delacetylte reaksjonsproduktet den ventede sammensetningen og kan bli beskrevet som et siloksan ved følgende midlere formel:

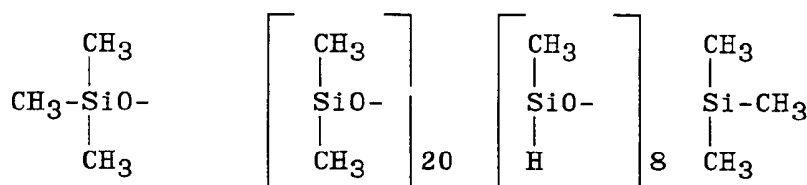


Fremgangsmåteproduktet utviser en viskositet på 3975 mPas (20°C).

Eksempel 2

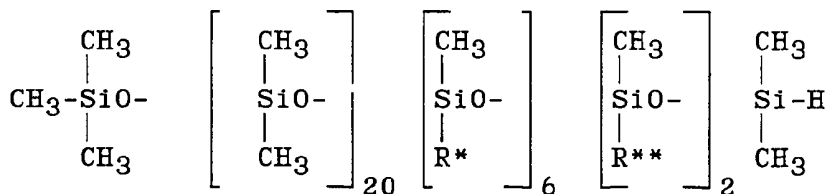
Fremstilling av antiskummiddel T2

En blanding av 111,6 g (0,61 mol) etoksyliert 2-butin-1,4-diol og 135,1 g (0,25 mol) en polyoksyalkylenpolymer med midlere gjennomsnittsformel $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-)_7(\text{O}-\text{C}_3\text{H}_6-)_3\text{OH}$, 2,5 g natriumkarbonat og 6 mg heksaklorplatinsyre H_2PtCl_6 blir lagt i en 800 ml firehalset kolbe, utrustet med rører, dråpetrakt, termometer og tilbakeløpskjøler, og oppvarmet under omrøring til 110°C. Ved denne temperaturen blir 212,7 g (0,1 mol) av et sidestående SiH-funksjonalisert polydimetylsiloksan med generell formel



i løpet av 45 min. dråpevis tilsatt, at til tross for eksoterm reaksjon stiger temperaturen ikke over 120°C. Etter avsluttet tilførsel blir reaksjonsblandingen ytterligere omrørt ved 125°C helt til en SiH-omsetning på >99% blir oppnådd.

Etter oppnådd destillasjon på rotasjonsfordamperen for å fjerne flyktige biprodukter, oppnås etter avkjøling i 95% utbytte oppnådd et klart, gult, lavere viskøst (2800 mPas, 20°C) reaksjonsprodukt oppnådd som tilsvarende spektroskopiske dataer har den ventede strukturen:



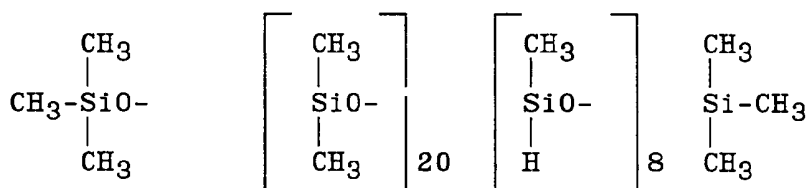
R* = som i eksempel 1

R** = $-(\text{CH}_2-)_3(\text{OC}_2\text{H}_4-)_7(\text{OC}_3\text{H}_6-)_3\text{OH}$

Eksempel 3

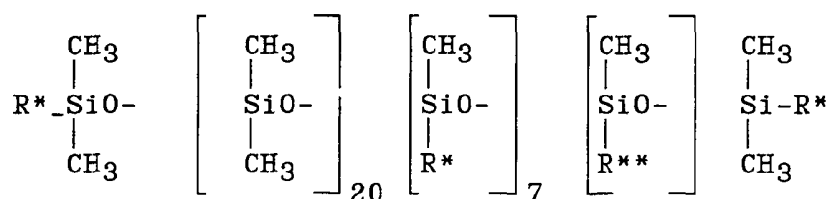
Fremstilling av antiskummiddel T3

I en 500 ml firehalset kolbe utrustet med rører, dråpetrakt, termometer og tilbakeløpskjøler blir det tilsatt 172,0 g (0,94 mol) etoksyliert 2-butin-1,4-diol 4 mg (= 20 ppm Pt) heksaklorplatinsyre H_2PtCl_6 , 2 g natriumkarbonat samt 30 ml toluen og oppvarmet under omrøring til 110°C . Til dette blir det dråpevis tilsatt en blanding av 209,8 g (0,1 mol) av en ende- og sidestående SiH-funksjonell polydimetylsiloksan med midlere formel



og 22,4 g (0,11 mol) 1-heksadecen, slik at en temperatur på 125°C ikke overskrides. Etter avsluttet reaksjonseksoterm blir temperaturen forhøyet til 130°C og blandingen holdt så lenge ved denne temperaturen helt til en SiH-omsetning på >99% oppnås. Opparbeidningen foregår ved filtrering og deretter påfølgende destillasjon på rotasjonsfordamperen. NMR-spektroskopisk analyse til det gule reaksjonsproduktet

viser at en polydimetylsiloksan med følgende midlere sammensetning blir oppnådd



R^* = som i eksempel 1

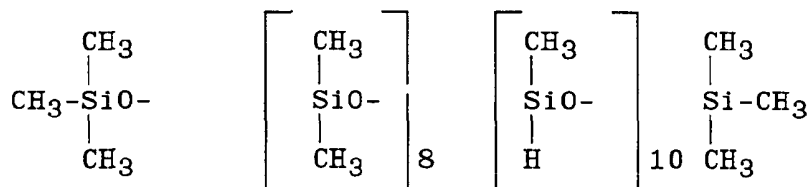
R^{**} = $-(\text{CH}_2-)_{15}\text{CH}_3$

Fremgangsmåteproduktet viser en viskositet på 3225 mPas (20°C).

Eksempel 4

Fremstilling av antiskummiddel T4

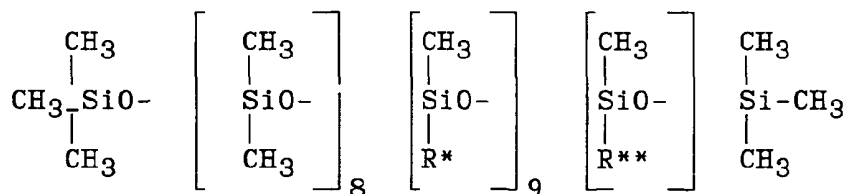
En blanding av 112,5 g (1,12 mol) 5-heksen-1-ol, 70,2 g (0,13 mol) en polyoksyalkylenpolymer med midlere gjennomsnittsformel $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-)_7(\text{O}-\text{C}_3\text{H}_6-)_3\text{OH}$, 2 g natriumkarbonat og 6 mg heksaklorplatinsyre H_2PtCl_6 blir under omrøring oppvarmet til 110°C. Ved denne temperaturen blir 135,7 g (0,1 mol) av et sidestående SiH-funksjonalisert polydimetylsiloksan med generell formel



i løpet av 30 min. dråpevis tilsatt, at til tross for eksoterm reaksjon stiger temperaturen ikke over 120°C.

Deretter blir dette omrørt ved 125°C helt til en SiH-omsetning på >99% blir oppnådd.

Deretter blir sluttproduktet filtrert og destillert for å separere alkoholoverskuddet samt flytende biprodukter. Det oppnås 300 g (tilsvarende 98% teoretisk) av et gult reaksjonsprodukt med en viskositet på 2600 mPas (20°C) som tilsvarende spektroskopiske dataer kan bli beskrevet ved hjelp av følgende generelle formel:



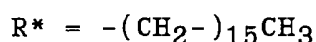
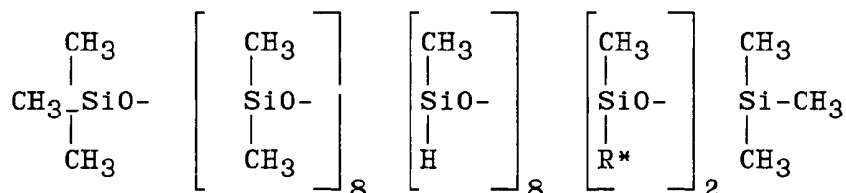
$\text{R}^* = -(\text{CH}_2-)_6\text{OH}$

$\text{R}^{**} = \text{som i eksempel 2.}$

Eksempel 5

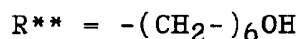
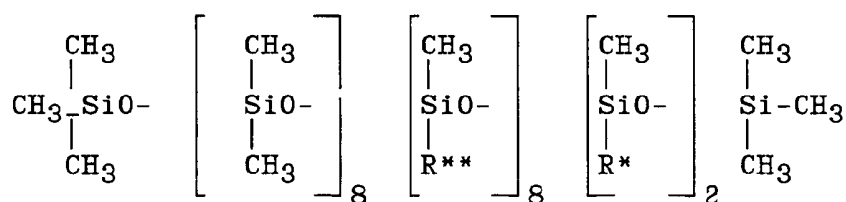
Fremstilling av antiskummiddel T5

134 g (0,1 mol) av sidestående SiH-funksjonalisert polydimetylsiloksan med midlere total kjedelengde $N = 20$ fra eksempel 4 blir tilsatt sammen med 1,6 mg (= 5 ppm Pt) heksaklorplatinsyre H_2PtCl_6 ved romtemperatur i en 500 ml firehalset kolbe. Deretter blir blandingen oppvarmet under omrøring til 110°C. Ved denne temperaturen tilsettes hurtig 44,8 g (0,2 mol) 1-heksadecen og videre omrørt. Etter oppnåelse av teoretisk mulig SiH-omsetning på 20% blir den partielle heksadecylfunksjonelle SiH-siloksankopolymeren, som har midlere sammensetning



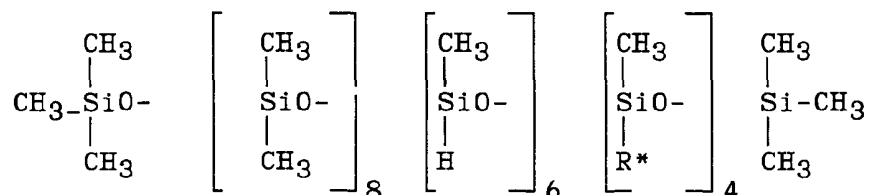
avkjølt ved romtemperatur.

I et andre reaksjonstrinn blir 104,1 g 5-heksen-1-ol (1,04 mol), 1,4 g natriumkarbonat og 2,6 mg H_2PtCl_6 tilsammen blandet og oppvarmet under omrøring ved 120°C . Ved denne temperaturen blir 174 g (0,1 mol) av partielle heksadecyl-funksjonell SiH-siloksaner fra det første reaksjonstrinnet i løpet av 30 min. dråpevis tilsatt og videre omrørt helt til oppnåelse av en omsetning på >99%. Deretter blir sluttproduktet filtrert og deretter destillert for å separere alkoholoverskuddet og flyktige biprodukter. Det oppnås 250 g (tilsvarende 98% teoretisk) av et gult reaksjonsprodukt med en viskositet på 4200 mPas (20°C) som tilsvarende spektroskopiske data kan bli beskrevet ved hjelp av nedenfor angitte generelle formel



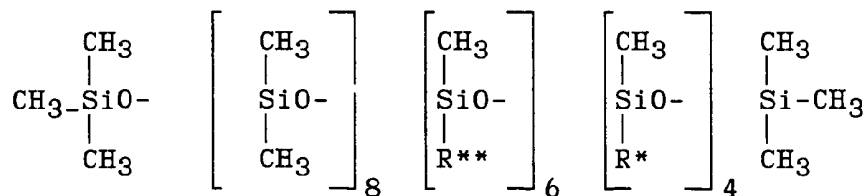
Eksempel 6Fremstilling av antiskummiddel T6

Analog som beskrevet i eksempel 5 blir det under anvendelse
 5 av samme SiH-siloksan gjennom variasjon av den ved deri-
 vatiseringen tilsatte mengden av en 1-heksadecen fremstilt en
 delvis heksadecylfunksjonell SiH-siloksan med midlere
 sammensetning



R* = som i eksempel 5.

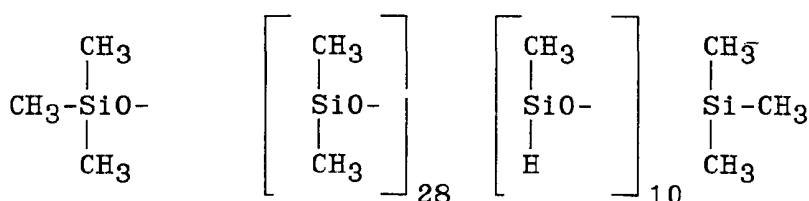
Deretter blir resten av SiH-gruppene av materialene på analog
 20 måte omsatt i et annet reaksjonstrinn med 5-heksen-1-ol.
 Etter opparbeiding ved filtrering og destillering blir det
 oppnådd et gult reaksjonsprodukt med en viskositet på 1325
 mPas (20°C) som tilsvarende spektroskopiske dataer tilsvarer
 følgende generelle formel



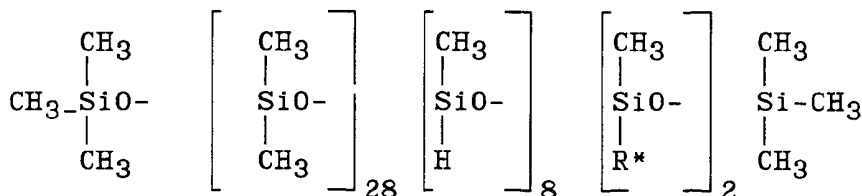
R** = som i eksempel 5.

Eksempel 7Fremstilling av antiskummiddel T7

På analog måte som beskrevet i eksempel 5 blir først 124,9 g
 (0,044 mol) av et sidestående SiH-funksjonalisert polydimethylsiloksan med generell formel



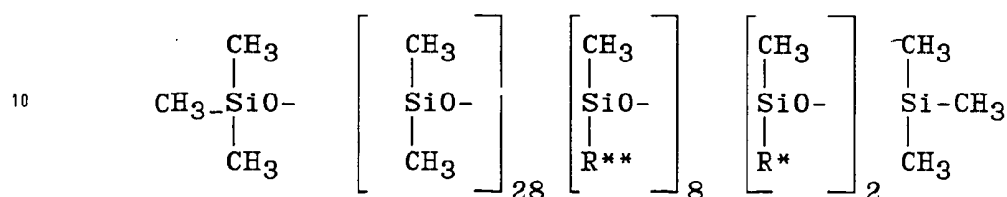
omsatt med 19,7 g (0,088 mol) 1-heksadecen under anvendelse
 av 4,5 mg heksaklorplatinsyre som katalysator i en hydrosily-
 leringsreaksjon til en SiH-holdig siloksankopolymer med
 midlere formel



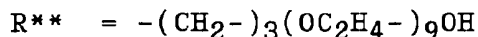
R* = som i eksempel 5.

I et andre reaksjonstrinn blir 52,5 g (0,016 mol) av delvis
 heksadecylfunksjonell SiH-siloksan dråpevis tilsatt til en
 temperatur på 110°C under omrøring til en blanding av 25 g
 touen 64,4 g (0,16 mol) av en polyoksyalkylenpolymer med
 midlere gjennomsnittsformel $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-)_9\text{OH}$ og 1 g
 natriumkarbonat slik at temperaturen ikke overskrider 120°C.
 Etter den dråpevis tilsetningen blir dette videre omrørt ved
 denne temperaturen helt til omsetningskontrollen over SiH-
 verdien viser at en omsetning >99% er blitt oppnådd.

Etter filtrering og destillativ fjerning av oppløsningsmiddel og flytende biprodukter blir 112 g (tilsvarende 95% teoretisk) av et klart, gult reaksjonsprodukt med en viskositet på 950 mPas (20°C) oppnådd som tilsvarende de spektroskopiske dataene kan bli beskrevet ved hjelp av følgende formel



15



Eksempel 8

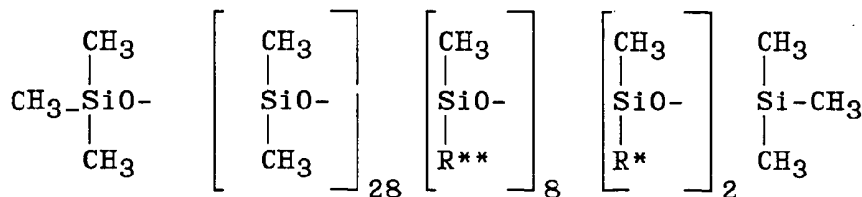
20

Fremstilling av antiskummiddel T8

25

55 g (0,017 mol) av partiell heksadecylfunksjonell SiH-siloksan fra eksempel 7 blir det på beskrevet måte omsatt med 100 g (0,167 mol) av en allylpolyeter i en hydrosilyleringsreaksjon. Etter fullstendig metning av gjenværende SiH-grupper gjennom polyeterfunksjonen oppnås etter opparbeiding gjennom filtrering og destillering et gult reaksjonsprodukt med en viskositet på 2100 mPas (20°C) som tilsvarende spektroskopiske dataer kan angis med generell formel

30



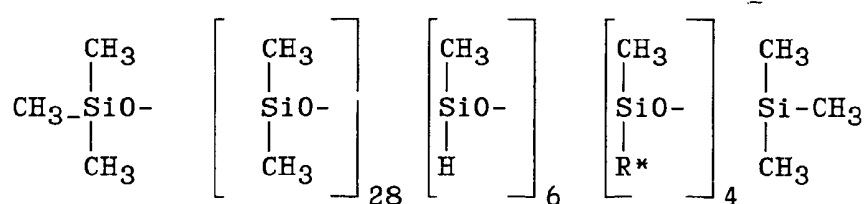
35

R^* = som i eksempel 5

$\text{R}^{**} = -(\text{CH}_2-)_3(\text{OC}_2\text{H}_4-)_13\text{OH}.$

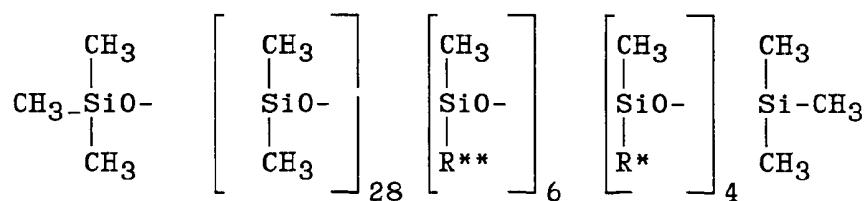
Eksempel 9Fremstilling av antiskummiddel T9

Analog som beskrevet i eksempel 7 blir det under anvendelse
 5 av samme SiH-siloksan gjennom variasjon av den ved deri-
 vatiseringen tilsatte mengden av en 1-heksadecen fremstilt en
 partielt heksadecylfunksjonell SiH-siloksan med midlere
 sammensetning



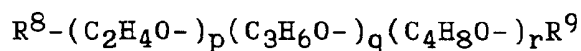
R* = som i eksempel 5.

Deretter blir resten av SiH-gruppene av materialene på analog
 måte omsatt i et annet reaksjonstrinn med en allylpolyeter
 20 (MW 600, EO-homopolymer). Etter opparbeiding ved filtrering
 og destillering blir det oppnådd et gult reaksjonsprodukt med
 en viskositet på 4125 mPas (20°C) som tilsvarende spektro-
 skopiske dataer tilsvarer følgende generelle formel



R** = som i eksempel 8.

I tilfelle av ytterligere anvendelse av polyetere har disse
 35 følgende sammensetning og betegnelse



Betegnelse	p	q	r	R ⁸	R ⁹
P1	7	0	0	-OH	Butyl
P2	9	0	0	-OCH ₃	Allyl
P3	14	0	0	-OH	-H
P4	13	4	0	-OH	Allyl
P5	7	3	0	-OH	Butyl
P6	13	0	14	-OH	Butyl

Dersom emulgatorene også blir anvendt blir følgende forbindelsestyper anvendt:

Type A: $\text{CH}_3-(\text{CH}_2-)_n(\text{OC}_2\text{H}_4-)_m\text{OH}$

Type B: $\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}-)_n\text{H}$

Type C: $\text{X}-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOCH}_3)-)_n-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOR}^a)-)_m-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOR}^b)-)_o\text{Y}$

X og Y betyr vanlige endegrupper av polyakrylater som er fremstillingsbetinget. R^a betyr en polyeterrest og R^b en oleylrest.

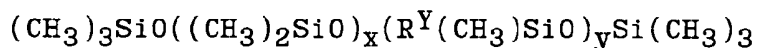
Betegnelsen og verdien for indeksene fremgår av følgende tabell:

Betegnelse	Type	n	m	o
E1	A	17	20	-
E2	B	15	-	-
E3	C	16	3	13
E4	C	16	9	8

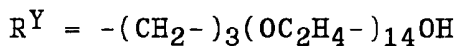
Dersom blandingen ifølge oppfinnelsen anvendte organofunksjonelle modifiserte organopolysiloksaner med polyetere og eventuelt emulgatorer blir følgende antiskumformuleringer tilsatt:

Antiskumformulering	Siloksan ifølge oppf.	Polyeter	Emulgator
F1	25% T1	75% P5	-
F2	20% T1	78% P5	2% E1
F3	20% T1	78% P5	2% E2
F4	20% T1	78% P5	2% E3
F5	20% T1	78% P5	2% E4
F6	20% T1	78% P1	2% E4
F7	30% T2	68% P2	2% E4
F8	30% T1	68% P3	2% E4
F9	20% T1	75% P4	5% E4
F10	20% T7	78% P6	2% E4
F11	30% T1	60% P5	10% E4

De anvendelsestekniske sammenligningsforsøkene ble gjennomført med produktene ifølge teknikkens stand, forbindelsene T1 til T9 og tilberedningene F1 til F11. Som sammenligningsforbindelser anvendes antiskummiddel A (tilsvarende GB-PS 2.173.510) og antiskummiddel B (tilsvarende DE-OS 40 32 006):



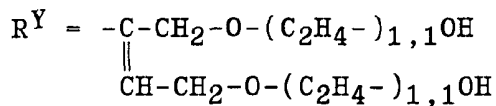
Antiskummiddel A:



$$x = 13$$

$$y = 3$$

Antiskummiddel B:



$$x = 20$$

$$y = 6$$

For å undersøke antiskumevnen til siloksan _anvendt ifølge oppfinnelsen eller tilberedninger som inneholder disse, blir siloksan eller tilberedningen oppløst i en additivtilsetning ifølge teknikkens stand og en bestemt mengde av denne blandingen blir innrørt i 1500 g additivfritt dieseldrivstoff. Blandingsforholdet til siloksanet eller tilberedningen til additivtilsetningen og den til kraftstoff egnede mengden av dette additivet, blir valgt slik at ønsket siloksankonsentrasjon og samtidig en konsentrasjon av additivtilsetningen på 200 ppm blir oppnådd i dieseldrivstoffet. Konsentrasjonen av forbindelsene ifølge oppfinnelsen i dieseldrivstoffet varierer mellom 2 og 20 ppm. Det blir for hvert produkt, hhv. for hver formulering, bestemt en omtrentlig kritisk konsentrasjon hvor det ved redusering derav, først inntreer en tydelig virkningsreduksjon.

Skumreduksjonen av det med additiv og antiskummiddelomsatte dieseldrivstoffet, blir testet i en trykkapparat. Denne apparaturen består vesentlig av en 1-liter-trykkinnretning som kan bli påført presslufttrykk og en 1-liter-målesylinder. En utførselskanal med en magnetventil til trykkinnretningen befinner seg sentrert over målesynlinderen og nedsenkes i denne bare noen få centimeter. Det blir i hver test tilført 350 g i trykkinnretningen av dieseldrivstoffet som skal undersøkes, påført presslufttrykk på 2 bar og ved hjelp av magnetventilen avgitt i målesylinderen i løpet av et tidsrom på 3 sekunder. Volumdifferansen som fremkommer fra det maksimale skumnivået og nivået til den skumfrie væsken i målesylinderen, blir angitt i ml og betegnet som skumvolum. Tidspunktet mellom oppnåelse av maksimalt skumnivå ("Shaum-

pegels") og oppgang av skumsjiktet over væsken til en skumkransstopper ble målt i sekunder og angitt som skumnedbrytningstid. Det ble for hver antiskumformulering gjennomført tre målinger og middelveiden til skumhøyden og nedbrytningstiden blir bestemt.

For undersøkelse av kompatibiliteten med antiskumformuleringen, blir det anendt tre forskjellige tilsvarende teknikkens stand additivtilsetninger. Det ble tilsatt 1 g av de ifølge oppfinnelsen anvendte siloksaner eller tilberedningen som inneholder siloksan til 19 g av et additivtilsetningsstoff og omrørt. Antiskummidlet blir som med additivtilsetningen angitt som kompatibel hvis det i løpet av en uke ved romtemperatur kan fastslås tilsløring eller dannelse av en annen fase i additivtilsetningen. Resultatet av kompatibilitetsprøvingen blir betegnet som positiv og angitt "+", når den undersøkte formuleringen er kompatibel med alle tre testede additivtilsetningene, og/eller betegnet som negativ og angitt med "-".

Følgende tabell oppstiller målresultatene til skumnedbrytningstestene og kompatibilitetsprøvingene. De angitte tilsetningskonsentrasjonene er som beskrevet ovenfor, de som gjelder for hver antiskumformulering kritiske tilsetningskonsentrasjon hvor deres underskridelse fører til en tydelig forverring av antiskumforholdet. Silisiuminnholdet til antiskumomsatte dieseldrivstoffet blir beregnet fra tilsetningskonsentrasjonen til antiskummidlet, andel av organomodifiserte polysiloksan i formuleringen og det teoretiske silisiuminnholdet derav, som blir bestemt ved hjelp av den gjennomsnittlige stukturformelen.

	Anti-skummiddel	Tilsetningsmengde (ppm)	Skumvolum (ml)	Nedbrytningstid (s)	Kompatibilitet	Si-innhold i dieselkraftstoffet (ppm Si)
5	Blindverdi		155	35		
	A	15	72	2	-	2,25
	B	15	70	2	-	3,75
10	T1	5	73	1	+	1,10
	T2	5	72	1	+	1,00
	T3	5	80	2	+	1,05
	T4	5	73	1	+	1,00
	T5	15	143	8	+	3,15
	T6	15	155	10	+	3,00
15	T7	15	57	1	+	2,55
	T8	15	69	1	+	2,10
	T9	15	71	2	+	2,25
	F1	15	90	2	+	0,83
	F2	15	86	2	+	0,66
20	F3	15	85	2	+	0,66
	F4	15	73	1	+	0,66
	F5	10	70	1	+	0,44
	F6	15	84	1	+	0,66
	F7	10	74	1	+	0,60
	F8	15	85	1	+	0,99
	F9	15	88	1	+	0,66
	F10	15	104	5	+	0,51
25	F11	15	73	1	+	0,99

Sammenstillingen viser at organofunksjonelle modifiserte polysiloksanene T1 til T9 anvendt ifølge oppfinnelsen og formuleringene F1 til F11 som inneholder disse, er meget godt egnet for antiskumming av dieseldrivstoff. Til forskjell fra sammenligningsproduktene er det mulig å oppnå Si-innhold i diesel som var tydelig under 1 ppm, delvis til og med under 0,5 ppm. Dannelse av silisiumdioksyd ved forbrenningen i motoren er mulig å redusere til omtrent en femtedel av verdien i forhold til teknikkens stand. En ytterligere fordel med antiskummiddel ifølge oppfinnelsen er den gode kompati-

liteten med kraftstoff-additivtilsetninger. Tilsetning av oppløsningsformidlere kan dermed unngås og faren for at antiskummidlet, f.eks. under ugunstige omgivelsesbetingelser, ved lagring skiller seg fra additivtilsetningen, reduseres.

5

10

15

20

25

30

35

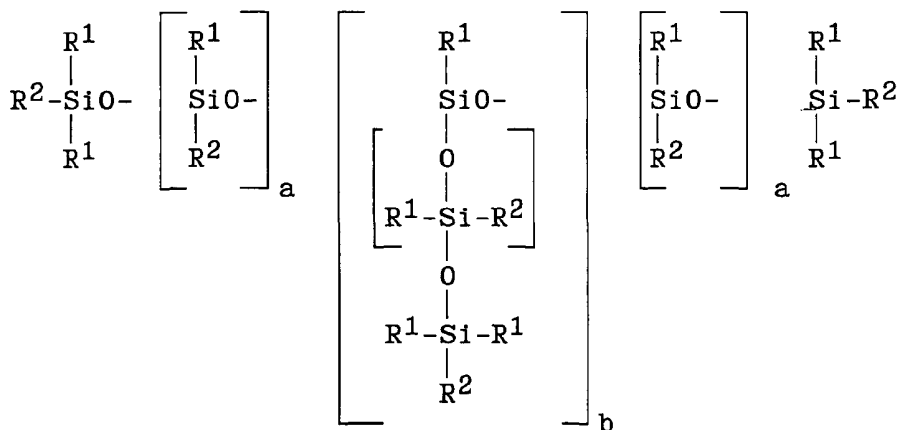
P a t e n t k r a v

Anvendelse av organofunksjonelle modifiserte polysiloksaner med generell formel (I)

5

10

15



hvor restene

20

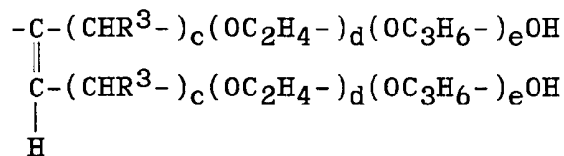
R^1 er alkylrester med 1 til 4 karbonatomer eller arylrester, men minst 80% av restene R^1 er metylrester,

25

R^2 i molekylet er like eller forskjellige, av disse har 30 til 90% betydningen til resten R^1 og 70 til 10% av blandingen består av restene R^{2A} og R^{2B} , i det restene R^{2A} er mere polare enn restene R^{2B} , og idet restene er R^{2A} blir valgt fra følgende rester:

(a) resten

30



hvor

R^3 er en hydrogen- eller alkylrest,

c er et tall fra 1 til 20,

d er et tall fra 0 til 50,

35

e er et tall fra 0 til 50, eller

(b) resten $-(\text{CH}_2-)_f\text{OR}^4$,

hvor

R^4 er en hydrogen- eller en enverdig organisk rest,

f er et tall fra 3 til 20, eller

(c) resten $-(CH_2-)_g(OC_2H_4-)_h(OC_3H_6-)_iOR^5$

hvor

R^5 er en hydrogen- eller en enverdig organisk rest,

g er et tall fra 3 til 6,

h er et tall fra 1 til 50,

i er et tall fra 0 til 20 og

forholdet $h : 1 > 5 : 2$, og restene R^{2B} blir valgt fra følgende rester:

(d) resten

$-C-(CHR^6-)_k(OC_2H_4-)_m(OC_3H_6-)_nOR^7$

$\parallel$

$C-(CHR^6-)_k(OC_2H_4-)_m(OC_3H_6-)_nOR^7$

$\mid$
H

hvor

R^6 er en hydrogen- eller alkylrest,

R^7 er en alkyl-, acyl- eller trialkyl-silylrest,

k er et tall fra 1 til 20,

m er et tall fra 0 til 50,

n er et tall fra 0 til 50, eller

(e) resten $-(CH_2-)_oCH_3$,

hvor

o er et tall 5 til 30, eller

(f) resten $-(CH_2-)_g(OC_2H_4-)_h(OC_3H_6-)_iOR^5$

hvor

R^5 er en hydrogen- eller en enverdig organisk rest,

g er et tall fra 3 til 6,

h er et tall fra 0 til 35,

i er et tall fra 1 til 50 og forholdet $h:i < 5:2$,

a er et tall fra 1 til 400,

b er et tall fra 0 til 10,

for antiskumming av dieseldrivstoff i mengder på 0,5 til 50 ppm, med hensyn på dieseldrivstoff.