



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102728108 B

(45) 授权公告日 2015. 08. 26

(21) 申请号 201210188936. 2

(22) 申请日 2012. 04. 06

(30) 优先权数据

2011-085087 2011. 04. 07 JP

(73) 专利权人 信越化学工业株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 竹胁一幸 松井智波 樱井孝冬

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 任宗华

(51) Int. Cl.

B01D 19/04(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 87103169 A, 1988. 02. 03,

JP 平 8196811 A, 1996. 08. 06,

JP 平 11281598 A, 1999. 10. 15,

CN 88103594 A, 1988. 12. 14,

CN 1864792 A, 2006. 11. 22,

EP 2100650 A1, 2009. 09. 16,

EP 1016442 A2, 2000. 07. 05,

US 5387364 A, 1995. 02. 07,

US 5916090 A, 1999. 06. 29,

US 6417258 B1, 2002. 07. 09,

审查员 金桥

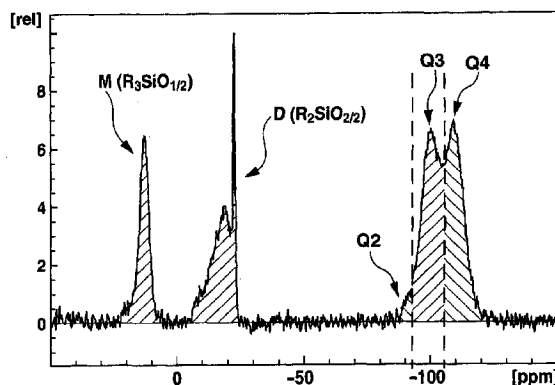
权利要求书1页 说明书13页 附图3页

(54) 发明名称

油配混物和消泡剂组合物

(57) 摘要

一种用于消泡的油配混物,其包含:(A)在25℃下具有10-100,000mm²/s粘度的基本疏水的有机基聚硅氧烷,和(B)经过表面疏水化处理的细分的二氧化硅,其中当通过使用己烷从油配混物中收集不溶性物质,并通过²⁹Si-CP/MAS-NMR测量不溶性物质的频谱时,归于二氧化硅表面上的SiO_{4/2}(Q)单元的峰使得总面积(Q₂+Q₃)和Q₄面积之间的比[(Q₂+Q₃)/Q₄]是70/30到20/80,其中Q₂是具有两个未反应硅烷醇基的硅原子的峰面积,Q₃是具有一个未反应硅烷醇基团的硅原子的峰面积,和其中Q₄是不具有未反应硅烷醇基的硅原子的峰面积。



1. 一种用于消泡的油配混物,其包含:

(A) 100 重量份在 25℃下具有 10-100,000mm²/s 粘度的基本上疏水的有机基聚硅氧烷;
和

(B) 1-20 重量份经过表面疏水化处理的细分的二氧化硅,

其中当使用己烷从油配混物中收集不溶性物质并通过 ²⁹Si-CP/MAS-NMR 测量不溶性物质的频谱时,归于二氧化硅表面上 SiO_{4/2}Q 单元的峰为使得总面积 Q₂+Q₃和 Q₄面积之间的比 Q₂+Q₃/Q₄是在 70/30 到 20/80,其中 Q₂是具有两个未反应硅烷醇基团的硅原子的峰面积, Q₃是具有一个未反应硅烷醇基团的硅原子的峰面积,和其中 Q₄是不具有未反应硅烷醇基团的硅原子的峰面积。

2. 如权利要求 1 中所定义的油配混物,其中在通过 ²⁹Si-CP/MAS-NMR 测量的频谱中,在细分的二氧化硅表面上的三有机基甲硅烷氧基单元 M 的峰面积和二有机基甲硅烷氧基单元 D 的峰面积之间的比 M/D 是在 80/20 到 10/90。

3. 如权利要求 1 中所定义的油配混物,其中油配混物是通过在碱性催化剂存在下混合组分 (A) 和组分 (B) 得到。

4. 一种消泡剂组合物,其含有权利要求 1 所定义的油配混物。

5. 如权利要求 4 中所定义的消泡剂组合物,其中所述组合物由将所述油配混物分散在溶剂中的溶液制成。

6. 如权利要求 4 中所定义的消泡剂组合物,其中所述组合物是自乳化型,其中将所述的油配混物和用聚氧化烯基改性的有机基聚硅氧烷结合使用。

7. 如权利要求 4 中所定义的消泡剂组合物,其中所述组合物是其中将油配混物乳化的乳液型。

8. 一种用于评价消泡性能的方法,其特征在于当通过使用己烷,对包含在其表面上经过疏水化处理的细分的二氧化硅的油配混物进行收集不溶性物质,并使用 ²⁹Si-CP/MAS-NMR 测量不溶性物质的频谱时,该油配混物在得到的频谱中归于该细分的二氧化硅表面上的 SiO_{4/2}Q 单元的频谱峰应使得总面积 Q₂+Q₃和 Q₄面积之间比 Q₂+Q₃/Q₄是在 70/30 到 20/80,其中 Q₂是具有两个未反应硅烷醇基的硅原子的峰面积, Q₃是具有一个未反应硅烷醇基的硅原子的峰面积,和其中 Q₄是不具有未反应硅烷醇基的硅原子的峰面积,这样的油配混物被评价为显示出良好的消泡性能。

9. 一种用于评价消泡性能的方法,其特征在于当通过使用己烷,对包含在其表面上经过疏水化处理的细分的二氧化硅的油配混物进行收集不溶性物质,并使用 ²⁹Si-CP/MAS-NMR 测量不溶性的物质的频谱时,该油配混物在得到的频谱中归于该细分的二氧化硅表面上的 SiO_{4/2}Q 单元的频谱峰为使得总面积 Q₂+Q₃和 Q₄面积之间的比 Q₂+Q₃/Q₄在 70/30 到 20/80,其中 Q₂是具有两个未反应硅烷醇基的硅原子的峰面积, Q₃是具有一个未反应硅烷醇基的硅原子的峰面积,和其中 Q₄是不具有未反应硅烷醇基的硅原子的峰面积,并且其在该细分的二氧化硅表面上的三有机基甲硅烷氧基单元 M 的峰面积和二有机基甲硅烷氧基单元 D 的峰面积之间的比 M/D 是 80/20 到 10/90,这样的油配混物被评价为显示出良好的消泡性能。

油配混物和消泡剂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种含二氧化硅的用于消泡的油配混物,其中二氧化硅表面上的硅烷醇基团的疏水度被控制到特定的范围,更具体的,本发明涉及一种在起泡液体,特别是碱性起泡液体中初始消泡性能和消泡持久性优异的油配混物,还涉及一种包括该油配混物的消泡剂组合物。

背景技术

[0002] 有机硅消泡剂已经广泛用于与起泡有关的工艺步骤中,例如在化学工业、食品工业、石油工业、造纸工业、纺织工业和制药工业的领域等方面。通常使用的是油配混物型消泡剂,其中将硅油例如二甲基聚硅氧烷、甲基苯基聚硅氧烷和甲基乙基聚硅氧烷等和细分的二氧化硅混合在一起。

[0003] 在实际应用中,已经提出了将油配混物和表面活性剂一起在水中分散的乳液型消泡剂,以及将聚氧化烯基改性的有机基聚硅氧烷和油配混物并用的自乳化型消泡剂,JP-A S51-71886、JP-B S54-43015、JP-B S52-19836、JP-B S52-22638 和 JP-B S55-23084。这些消泡剂的消泡性能在很大程度上取决于起始的油配混物,在某些情况下相关技术的对应物已经削弱了消泡性能。例如,已经出现了一些问题包括初始消泡性能的削弱、由于与起泡液体长期接触致使消泡性能随时间降低,这点在起泡液为碱性时尤其显著。

[0004] 为了克服这些问题和进一步改善消泡性能,已经提出了各种建议。例如,JP-B S-52-31836 中提到的预先使用氯硅烷等使油配混物中使用的二氧化硅疏水化的方法以及在 JP-B S51-35556 中的用含氮的有机硅化合物处理二氧化硅的方法。然而,还没有令人满意的性能,特别是,在某些情况下,消泡性能随着时间降低。因此,存在对所述性能进一步改善的需求。

[0005] 为了解决这些问题,在日本专利 4232031 号中提出了自乳化消泡剂组合物以及在 JP-A 2007-222812 中提出乳液消泡剂组合物,其中在为了增强耐碱性的碱性催化剂的存在下混合条件下处理疏水的有机基聚硅氧烷和用有机基聚硅氧烷表面处理的细分的二氧化硅。

[0006] 这些消泡剂组合物具有高的消泡性能,并且可以获得在碱性起泡液中足以经受较短时间分解的耐碱性。然而,在例如使用的起泡液碱性非常高、包含在起泡液中的表面活性剂的量非常大以及在使用步骤中的搅拌力非常强等苛刻条件下,消泡性能可能变弱。因此,就需要对所述性能进一步的改善。另外,对于已知的消泡剂组合物,确认消泡性能的定量评价方法还是未知的。因此,在实际使用条件下或者其个别 (case-by-case basis) 类似条件下已经做出用于确认所述性能的评价。

发明内容

[0007] 本发明鉴于上述情况而做出。本发明的目的是提供用于消泡的油配混物,其在起泡液尤其是碱性起泡液中具有有良好的初始消泡性能、减少的随时间的分解以及优异的消泡

性能。本发明另一个目的是提供包括上述油配混物的消泡剂组合物以及用于定量评价消泡性能的方法。

[0008] 为了实现上述目的,我们进行了深入研究,结果发现包括细分的二氧化硅的油配混物具有优异的初始消泡性能、减少的随时间性能降低以及优异的消泡性能,其中所述二氧化硅的表面硅烷醇基团经过疏水化,并且在通过 ^{29}Si -CP/MAS(交叉极化/幻角自旋)-NMR测量的频谱中,归于二氧化硅表面上 $\text{SiO}_{4/2}(\text{Q})$ 单元的二氧化硅峰使得在总面积(Q_2+Q_3)和 Q_4 面积之间的比例 $[(\text{Q}_2+\text{Q}_3)/\text{Q}_4]$ 为70/30到20/80,基中 Q_2 是具有两个未反应硅烷醇基团的硅原子的峰面积, Q_3 是具有一个未反应硅烷醇基团的硅原子的峰面积,和其中 Q_4 是不具有未反应硅烷醇基团的硅原子的峰面积,并且优选的在二氧化硅表面上的三有机基甲硅烷氧基单元(M)的峰面积和二有机基甲硅烷氧基单元(D)的峰面积之间的比例是80/20到10/90。

[0009] 相应的,下面本发明提供了用于消泡的油配混物、包含它的消泡剂组合物以及用于评价消泡性能的方法。

[0010] [1] 用于消泡的油配混物,其包含:

[0011] (A) 100重量份在25℃下具有10-100,000 mm^2/s 粘度的基本上疏水的有机基聚硅氧烷;和

[0012] (B) 1-20重量份经过表面疏水化处理的细分的二氧化硅,其中当通过使用己烷从油配混物中收集不溶性物质,并通过 ^{29}Si -CP/MAS-NMR测量不溶性物质的频谱时,归于二氧化硅表面上的 $\text{SiO}_{4/2}(\text{Q})$ 单元的峰是这样的比例,即总面积(Q_2+Q_3)和 Q_4 面积之间的比例 $[(\text{Q}_2+\text{Q}_3)/\text{Q}_4]$ 是70/30到20/80,其中 Q_2 是具有两个未反应硅烷醇基团的硅原子的峰面积, Q_3 是具有一个未反应硅烷醇基团的硅原子的峰面积,和其中 Q_4 是不具有未反应硅烷醇基团的硅原子的峰面积。

[0013] [2] 如[1]中所定义的油配混物,其中在通过 ^{29}Si -CP/MAS-NMR测量频谱中,在细分的二氧化硅表面上的三有机基甲硅烷氧基单元(M)的峰面积和二有机基甲硅烷氧基单元(D)的峰面积之间的比例(M/D)是80/20到10/90。

[0014] [3] 如[1]或[2]中所定义的油配混物,其中油配混物通过在碱性催化剂存在下混合组分(A)和组分(B)得到。

[0015] [4] 一种消泡剂组合物,其含有要求[1]-[3]任一项所定义的油配混物。

[0016] [5] 如[4]中所定义的消泡剂组合物,其中所述组合物由将所述油配混物分散在溶剂中的溶液制得。

[0017] [6] 如[4]中所定义的消泡剂组合物,其中所述组合物是自乳化型的,其中所述油配混物是和用聚氧化烯基改性的有机基聚硅氧烷结合使用。

[0018] [7] 如[4]中所定义的消泡剂组合物,其中所述组合物是乳液型,其中油配混物是经乳化的。

[0019] [8] 一种用于评价消泡性能的方法,其特征在于当使用己烷,将包含在其表面上经过疏水化处理的细分的二氧化硅的油配混物用于收集不溶性物质,并使用 ^{29}Si -CP/MAS-NMR测量不溶性物质的频谱时,该油配混物在得到的频谱中归于该细分的二氧化硅表面上的 $\text{SiO}_{4/2}(\text{Q})$ 单元的频谱峰应使得总面积(Q_2+Q_3)和 Q_4 面积之间比例 $[(\text{Q}_2+\text{Q}_3)/\text{Q}_4]$ 是70/30到20/80,其中 Q_2 是具有两个未反应硅烷醇基团的硅原子的峰面积, Q_3 是具有一个未反应硅烷

醇基团的硅原子的峰面积,和其中 Q_4 是不具有未反应硅烷醇基团的硅原子的峰面积,这样的油配混物被评价为显示出良好的消泡性能。

[0020] [9] 一种用于评价消泡性能的方法,其特征在于当使用己烷,将包含在其表面上经过疏水处理处理的细分的二氧化硅的油配混物从中进行收集不溶性物质,并使用 ^{29}Si -CP/MAS-NMR 测量该不溶性物质的频谱时,该油配混物的在得到的频谱中归于该细分的二氧化硅表面上的 $\text{SiO}_{4/2}(\text{Q})$ 单元的频谱峰应使得总面积 (Q_2+Q_3) 和 Q_4 面积之间比例 $[(Q_2+Q_3)/Q_4]$ 在 70/30 到 20/80,其中 Q_2 是具有两个未反应硅烷醇基团的硅原子的峰面积, Q_3 是具有一个未反应硅烷醇基团的硅原子的峰面积,和其中 Q_4 是不具有未反应硅烷醇基团的硅原子的峰面积,并且其在该细分的二氧化硅表面上的三有机基甲硅烷氧基单元 (M) 的峰面积和二有机基甲硅烷氧基单元 (D) 的峰面积之间的比例 (M/D) 是在 80/20 到 10/90,这样的油配混物被评价为显示出良好的消泡性能。

[0021] 本发明的有益效果

[0022] 根据本发明,可提供一种即使是在碱性起泡液中仍具有良好的初始消泡性能、抑制随时间消泡性能降低以及在消泡性能方面优异的有机硅-基油配混物和消泡剂组合物。此外,还可能提供用于定量评价消泡性能的方法。

附图说明

[0023] 图 1 是表示在由实施例 1 得到的油配混物中不溶性物质的 ^{29}Si -CP/MAS-NMR 频谱图;

[0024] 图 2 是表示在由实施例 3 得到的油配混物中不溶性物质的 ^{29}Si -CP/MAS-NMR 频谱图;

[0025] 图 3 是表示在由实施例 4 得到的油配混物中不溶性物质的 ^{29}Si -CP/MAS-NMR 频谱图;

[0026] 图 4 是表示在由比较例 1 得到的油配混物中不溶性物质的 ^{29}Si -CP/MAS-NMR 频谱图;和

[0027] 图 5 是表示在由比较例 1 得到的油配混物中不溶性物质的 ^{29}Si -CP/MAS-NMR 频谱图。

具体实施方式

[0028] 现在详细说明本发明。

[0029] 组分 (A)

[0030] 作为油配混物组分 (A) 使用的有机基聚硅氧烷基本上是疏水性的。这里使用的术语“基本上疏水的”是指即使有亲水性基团作为官能基团的部分所包含,该有机基聚硅氧烷整体上仍表现出疏水性。

[0031] 该基本上疏水的有机基聚硅氧烷 (A) 可以是线性或支化的,并且优选是由下面平均组成式 (I) 表示的那些:

[0032] $\text{R}^1_m\text{SiO}_{(4-m)/2}$ (I)

[0033] 在上述式 (I) 中, R^1 是取代的或者未取代的具有 1-18 个碳原子的单价烃基,并且可以相同或不同。作为 R^1 基团的单价烃基的具体实例包括:烷基例如甲基、乙基、丙基、异丙

基、丁基、异丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十六烷基或者十八烷基,环烷基例如环己基,烯基例如乙烯基或者烯丙基,芳基例如苯基或甲基,芳基烷基例如苯乙烯基或者 α -甲基苯乙烯基,或者上面提到的那些基团其中键接到其中的碳原子上的氢原子中至少一个被卤素原子、氰基基团、氨基基团或者羟基基团所取代的基团,例如氯甲基、3-氯丙基、3,3,3-三氟丙基、氰基乙基、3-氨基丙基、或者 N-(β -氨基乙基)- γ -氨基丙基。从消泡性能和经济性的角度考虑优选的是至少 80mol%、更优选至少 90mol% 的 R^1 为甲基。字母 m 是在 $1.9 \leq m \leq 2.2$ 、优选 $1.95 \leq m \leq 2.15$ 的正数。注意的是该有机基聚硅氧烷的终端可以由 R^1_3Si- 表示的三有机基甲硅烷基团或者由 $(HO)R^1_2Si-$ 表示的二有机基羟基甲硅烷基团封端。

[0034] 从消泡性质和可加工性角度考虑,该基本疏水的有机基聚硅氧烷 (A) 在 25℃ 下通过 Ostwald 粘度计测量的粘度是 10-100,000mm²/s,优选 50-30,000mm²/s。如果粘度小于 10mm²/s,消泡性能降低。如果粘度超过 100,000mm²/s,由于得到的有机硅油配混物粘度增加,可加工性变得恶化。

[0035] 组分 (B)

[0036] 作为油配混物组分 (B) 使用的细分的二氧化硅可以是任何已知的那些,包括例如气溶胶二氧化硅、沉淀法二氧化硅和热解法二氧化硅。它们可单独使用或可结合使用。细分的二氧化硅的比表面积 (BET 法) 优选至少 50m²/g,更优选的是 100-700m²/g,更加优选的是 150-500m²/g。如果比表面积小于 50m²/g,在某些情况下就不可能得到良好的消泡性能。

[0037] 在本发明中,从消泡性能的角度考虑使用表面疏水化的细分的二氧化硅。

[0038] 相对于每 100 重量份有机基聚硅氧烷 (A),细分的二氧化硅的添加量是 1-20 重量份,优选 5-15 重量份。如果添加量少于 1 重量份,消泡性能降低,添加量超过 20 重量份,由于有机硅油配混物粘度增加,导致可加工性较差。

[0039] 在下文中举例说明细分的二氧化硅的表面处理状态和它的测量方法。对于硅的固体 NMR 测量,已提到的是 ²⁹Si-DD/MAS(偶极分离/幻角自旋)-NMR 方法和 ²⁹Si-CP/MAS-NMR 方法。这些方法中,²⁹Si-DD/MAS-NMR 方法的特征在于所有的硅原子都可以被测量。另一方面,²⁹Si-CP/MAS-NMR 方法具有这样的特征,即氢原子的原子核被激发并经过磁传递到邻近硅原子的原子核,但检测到的只有经过磁传递的硅原子的原子核。如果将用于磁传递需要的时间(接触时间)设定在约 5 微秒,被检测到的硅原子是明确被限制到这样的方式,即氢原子的邻近区域不存在硅原子的方式中,并且不可能检测到诸如以油状形式的高移动性硅原子。

[0040] 相应地,当根据 ²⁹Si-CP/MAS-NMR 方法测量细分的二氧化硅时,由于二氧化硅的邻近区域没有氢原子,因此二氧化硅内的硅原子无法被检测到,但是由于在二氧化硅的邻近区域以硅烷醇基团或者固定到硅烷醇基团上的表面处理基团的形式存在氢原子,就可以检测到二氧化硅表面上的硅原子。用此而允许二氧化硅表面上的硅原子单独被选择性检测,由此能使细分的二氧化硅的表面状态被定量评价。

[0041] 在 ²⁹Si-CP/MAS-NMR 方法中,固定到细分的二氧化硅上的表面处理基团也被选择性检测。

[0042] 要注意的是不与硅烷醇基反应并且没有被固定到二氧化硅表面的表面处理剂或者含油组分不能充分经受来自氢原子的原子核的磁传递,以至于当通过 ²⁹Si-CP/MAS-NMR

方法测量时,它的敏感性较低,具有较低的可检测性。

[0043] 当进行 ^{29}Si -CP/MAS-NMR 分析时,优选进行下列处理,“在 10 克样品(油配混物)中加入 100ml 溶剂(己烷)。将其振荡和分散 3 小时后,在 10000 转/分钟转速下离心处理 15 分钟。在 100°C 下干燥所得到的不溶性物质(细分的二氧化硅),然后通过 NMR 方法分析。”

[0044] 根据 ^{29}Si -CP/MAS-NMR 方法测量的频谱一般可归于下面关于 TMS(四甲基硅烷)作为参考的那些。

[0045] 25 到 -10ppm : $\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{SiO}_{1/2}$ [三有机基甲硅烷氧基单元:下文缩写为 M] (其中 R^2 、 R^3 、 R^4 : $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、或者 $-\text{C}_6\text{H}_5$)

[0046] -10 到 -50ppm : $\text{R}^2\text{R}^3\text{SiO}_{2/2}$ [二有机基甲硅烷氧基单元:下文缩写为 D] (其中 R^2 、 R^3 : $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、或者 $-\text{C}_6\text{H}_5$)

[0047] -50 到 -85ppm : $\text{R}^2\text{SiO}_{3/2}$ [单有机基甲硅烷氧基单元:下文缩写为 T] (其中 R^2 : $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、或者 $-\text{C}_6\text{H}_5$)

[0048] -85 到 -120ppm : $\text{SiO}_{4/2}$ [下文缩写为 Q]

[0049] 至于上述单元中的 $\text{SO}_{4/2}$ 单元,分别观测到具有两个未反应硅烷醇基团的硅原子的 Q_2 峰、具有一个未反应硅烷醇基团的硅原子的 Q_3 峰以及没有未反应硅烷醇基的硅原子的 Q_4 峰,具有关于 TMS 参考的归属通常如下所示。

[0050] -85 到 -95ppm : Q_2

[0051] -95 到 -105ppm : Q_3

[0052] -105 到 -120ppm : Q_4

[0053] 上述中, Q_4 对应于其中所有硅烷醇基团与表面处理剂反应的那些,并且用于二氧化硅的表面处理剂通常是疏水剂,作为整体如此更大的 Q_4 含量产生较高的二氧化硅疏水度。

[0054] 更特别的是,当通过 ^{29}Si -CP/MAS-NMR 测量硅烷醇基团的峰面积时,可通过二氧化硅表面未反应硅烷醇基团的总峰面积 (Q_2+Q_3) 和由于与表面疏水剂反应不具有未反应硅烷醇基团的二氧化硅表面上的硅烷醇基团的峰面积 (Q_4) 之间的比例 $[(\text{Q}_2+\text{Q}_3)/\text{Q}_4]$ 表示细分的二氧化硅的疏水度。比值越高导致疏水度越低,或者比值越低导致疏水度越高。

[0055] 当使用 $(\text{Q}_2+\text{Q}_3)/\text{Q}_4$ 值在 70/30 到 20/80,优选 65/35 到 30/70,更优选在 60/40 到 40/60 范围的细分的二氧化硅时,可得到良好的消泡性能。如果所述值大于 70/30,该细分的二氧化硅的疏水度变低,由此,二氧化硅亲水性较高,以致于不能得到令人满意的消泡性能。特别是在碱性起泡液中的消泡持久性变差。要得到具有小于 20/80 数值的二氧化硅是很难制备的。

[0056] 当使用通过 ^{29}Si -CP/MAS-NMR 测量,三有机基甲硅烷氧基单元 (M) 的峰面积和二有机基甲硅烷氧基单元 (D) 之间的比例 (M/D) 为 80/20 到 10/90,优选 70/30 到 20/80,更优选 60/40 到 30/70 的细分的二氧化硅时,可确保良好的消泡性能。如果数值大于 80/20 或者小于 10/90 时,不能得到良好的消泡性能,一当在添加碱性起泡液后消泡性能即初始消泡性能就可能变差。

[0057] 使用表面已疏水化的细分的二氧化硅作为本发明的细分的二氧化硅。可以通过已知的工艺在细分的二氧化硅的表面上进行疏水化处理。更特别地,可通过使用有机基硅化

合物（表面疏水剂）例如有机基氯硅烷、有机基烷氧基硅烷、有机基二硅氮烷、有机基聚硅氧烷或者有机基氢硅烷处理亲水二氧化硅来进行疏水处理。在此情况下，尽管可以使用已经预先表面处理的细分的二氧化硅，但在本发明中仍优选将这样预先表面处理的细分的二氧化硅或者没有经过表面疏水处理的细分的二氧化硅与组分 (A) 混合，从而进一步将细分的二氧化硅表面处理至将 $(Q_2+Q_3)/Q_4$ 和 M/D 设定在如前面定义的数值。

[0058] 在此情况下，为了将 $(Q_2+Q_3)/Q_4$ 和 M/D 设定在如上所定义的数值，通过混合组分 (A) 和组分 (B) 添加至如上所述的表面疏水剂中从而有效制备油配混物，如有需要，在室温 (25℃) 到 200℃ 温度下进行混合，优选在 100 到 200℃，更优选 120 到 180℃。如有需要，可以添加如上所述用于二氧化硅表面处理的有机基硅化合物和用于对组分 (B) 表面上组分 (A) 的吸附作用的反应来进行可靠疏水处理的碱性催化剂，由此允许同时处理细分的二氧化硅。在添加碱性催化剂的条件下，如有需要可以添加中和剂，以便在混合处理后进行中和反应和通过过滤的步骤移除得到的中性盐。如有需要，可以移除未反应的有机基硅化合物和低沸点部分。

[0059] 需要注意的是混合时间从 10 分钟到 5 小时，优选 1 到 3 小时。优选在惰性气氛例如氮气下进行混合。

[0060] 碱性催化剂可以是已知的用于聚硅氧烷转移反应的碱性催化剂，其中可以使用碱金属或者碱土金属的氧化物、氢氧化物、烷氧基化物或者烷基硅羧酸盐 (siliconate)，其中优选烷基硅酸钾 (potassium silicate) 和氢氧化钾。

[0061] 相对于每 100 重量份有机基聚硅氧烷 (A)，碱性催化剂的量在 0.001 到 5 重量份的范围内，优选从 0.01 到 3 重量份，更优选从 0.05 到 2 重量份。如果该量小于 0.001 重量份，可能存在作为催化剂效果弱的情况。如果该量超过 5 重量份，催化剂效果可能也没有显著提高，由此导致不经济的缺点。

[0062] 本发明的方法中用于捏合的捏合机包括，例如框式混合机，捏合机，压力捏合机，双轴捏合机，密炼捏和机，但并不局限于此。这些捏合机可以在包括混合组分 (A) 和组分 (B)、二氧化硅的表面处理和随后的中和步骤的任何步骤中使用。

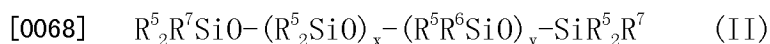
[0063] 消泡剂组合物

[0064] 根据上述步骤得到的有机硅油配混物可以直接使用或者可以作为含有该有机硅油配混物的消泡组合物的形式使用。具体地，这样的组合物包括将其分散在合适溶剂中的溶液型消泡组合物、与经聚氧化烯基团改性的有机基聚硅氧烷结合使用的自乳化消泡组合物、或者通过已知的乳化技术得到的乳液型消泡组合物。

[0065] 其中制备了将有机硅油配混物分散在合适溶剂中的溶液型消泡组合物中，能溶解作为组分 (A) 使用的基本疏水的有机基聚硅氧烷的溶剂包括例如甲苯、二甲苯、己烷、氯仿、2-丁酮、和 4-甲基-2-戊酮。

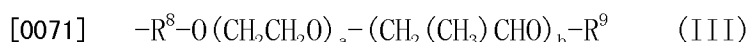
[0066] 当制备作为溶液型消泡组合物时，有机硅油配混物占整个消泡组合物的含量优选在 5-80wt%，更优选在 30-70wt%。如果有机硅油配混物的含量较低当作为消泡组合物使用时可能导致消泡性能较差，含量较大可能无法满足溶液型消泡组合物增强油配混物组分分散性的主要目的。

[0067] 在制备结合使用经聚氧化烯基团改性的有机基聚硅氧烷的自乳化消泡组合物情况下，经聚氧化烯基团改性的有机基聚硅氧烷包括用下面通式 (II) 表示的物质：



[0069] 在式 (II) 中, R^5 可以相同或者不同, 并且表示具有 1-18 个碳原子的取代或者未取代的单价烃基基团。具体实例包括烷基例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十六烷基或者十八烷基, 环烷基例如环己基, 链烯基例如乙烯基或者烯丙基, 芳基例如苯基或甲苯基, 芳基烷基例如苯乙烯基或者 α -甲基苯乙烯基, 和上面提及的那些其中键接到其碳原子上的氢原子中至少一个为卤素原子、氰基基团、或者氨基基团取代的基团, 例如氯甲基、3-氯丙基、3,3,3-三氟丙基、氰基乙基、3-氨基丙基、或者 N-(β -氨基乙基)- γ -氨基丙基。

[0070] R^6 是下述通式 (III) 表示的聚氧化烯基:



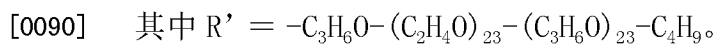
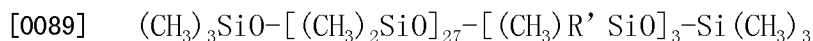
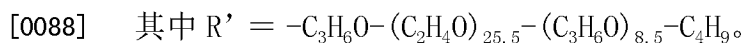
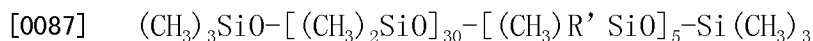
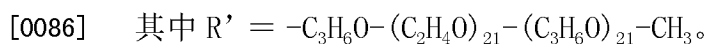
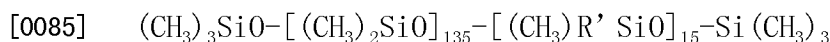
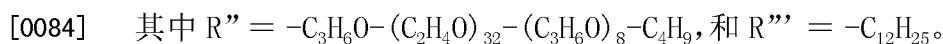
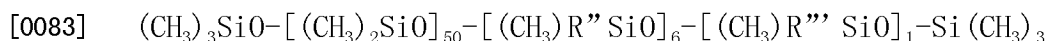
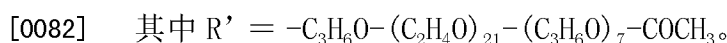
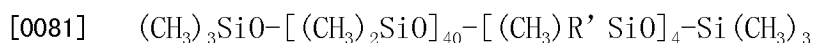
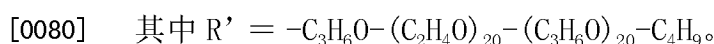
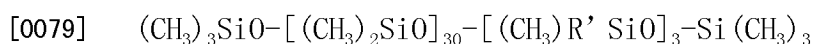
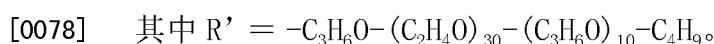
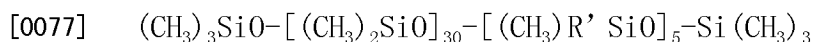
[0072] 在式 (III) 中, R^8 表示具有 2-6 个碳原子的二价烃基, 包括亚烷基或亚烯基。提到的是例如亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基或者亚己基。 R^9 表示氢原子、具有 1-6 个碳原子的烷基、乙酰基或者异氰基。烷基的实例包括甲基、乙基、丙基、丁基或者戊基。字母 a 和 b 分别是满足 $3 \leq a+b \leq 80$, 优选 $5 \leq a+b \leq 60$, 并且 $a/b = 2/8$ 到 $8/2$, 优选 $a/b = 2.5/7.5$ 到 $7.5/2.5$ 的正数。

[0073] R^7 是与 R^5 和 R^6 相同的基团、羟基或者具有 1-6 个碳原子的烷氧基。具体实例包括例举的作为 R^5 和 R^6 那些基团, 烷氧基的实例包括甲氧基、乙氧基、丙氧基或者丁氧基。

[0074] 在式 (II) 中, x 是 5-200 的整数, 优选 20-150, y 是 1-30 的整数, 优选 1-20。

[0075] 聚氧化烯改性的有机基聚硅氧烷可以单独使用或可使用它们的混合物, 可以使用经 Ostwald 粘度计在 25°C 测量的粘度为 10-10,000 mm²/s, 优选 50-8,000 mm²/s, 更加优选 500-5,000 mm²/s 的那些。

[0076] 聚氧化烯改性的有机基聚硅氧烷的具体实例包括但不限于下面提及的那些。



[0091] 对于结合使用聚氧化烯改性的有机基聚硅氧烷的自乳化消泡组合物, 举例来说还可以使用的聚氧化烯聚合物为:



[0093] $\text{HO}-[\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CHO}]_{70}-\text{H}$,

[0094] $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4-[\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CHO}]_{30}-\text{H}$,

[0095] $\text{HO}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{25}-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{35}-\text{H}$, $\text{HO}-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{30}-\text{H}$,

[0096] $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{32}-[\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CHO}]_8-\text{H}$,

[0097] $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{22}-[\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CHO}]_{22}-\text{C}_4\text{H}_9$ 和

[0098] $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}-\text{CH}_3$,

[0099] 和非离子型表面活性剂例如脱水山梨糖醇脂肪酸酯、脂肪酸甘油酯、脂肪酸聚甘油酯、脂肪酸丙二醇酯、蔗糖脂肪酸酯、聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯-氧化丙烯烷基醚、聚氧乙烯脂肪酸酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇脂肪酸酯、聚氧乙烯甘油脂肪酸酯、聚氧乙烯丙二醇脂肪酸酯、聚氧乙烯蓖麻油和聚氧乙烯硬化蓖麻油。需要注意的是上面例举的组成配方通过实例的方式表示,本发明不应当被理解为限制于此。

[0100] 对于自乳化消泡组合物,有机硅油配混物占整个消泡组合物的含量优选为 5-80wt%、更优选为 10-70wt%、还优选为 20-60wt%。如果硅油配混物的含量较小,可能处于得到的消泡组合物的消泡性能变差的情况。含量较大可能出现不能满足自乳化消泡组合物增强油配混物组分分散性能的主要目的的情况。

[0101] 聚氧化烯聚合物和/或非离子表面活性剂占整个消泡组合物的含量优选为 0-90wt%,更优选为 0-70wt%。余量为经聚氧化烯基团改性的有机基聚硅氧烷占整个消泡组合物的含量,尽管含量优选为至少 20wt%、更优选至少 30wt%、还更优选至少 40wt%。

[0102] 另外,当作为乳化型消泡组合物制备时,可以使用已知的工艺,用于乳化有机硅油配混物的乳化剂包括上述这样的聚氧化烯改性的有机基聚硅氧烷、聚氧化烯聚合物和前面描述的非离子表面活性剂。

[0103] 乳液型消泡组合物的聚氧化烯改性的有机基聚硅氧烷可以单独使用或者至少两种混合使用。含量优选为整个消泡组合物的 0-30wt%、更优选在 1-20wt%。当含量超过 30wt%时,存在的情况是组合物的消泡性能变差。

[0104] 在乳液型消泡组合物中,聚氧化烯聚合物起到助乳化作用,并且可以单独使用或者至少两种混合使用。含量优选为整个消泡组合物的 0-40wt%,更优选在 0-20wt%。如果含量超过 40wt%,存在的情况可能是组合物的乳化特性变差。需要注意的是如果进行配制,聚合物以有效量使用,和优选地配制至少 5wt%的用量。

[0105] 在乳液型消泡组合物中,非离子表面活性剂用于将有机硅油配混物在水中分散,并且可以单独使用或者至少两种混合使用。其含量优选为整个消泡组合物的 0-20wt%,更优选在 1-10wt%。如果含量超过 20wt%,消泡组合物粘度变大,以至于可操作性变差。

[0106] 乳化剂例如聚氧化烯改性的有机基聚硅氧烷、聚氧化烯聚合物和非离子型表面活性剂等的总含量优选为整个消泡组合物的 1-40wt%,更优选 5-20wt%。

[0107] 当制备乳液型消泡组合物时,有机硅油配混物的含量优选为整个消泡组合物的 5-50wt%,更优选在 10-40wt%。如果有机硅油配混物的含量较小时,可存在的情况是作为消泡组合物的消泡性能变差。如果有机硅油配混物含量较大时,消泡组合物粘度变大,以至于可加工性恶化。

[0108] 在乳液型消泡组合物中,有必要添加需要用于乳化各组分的水,该组分包括有机硅油配混物、聚氧化烯改性的有机基聚硅氧烷、聚氧化烯聚合物和非离子型表面活性剂。水

用量为相对于各组分含量的总量为余量,并且相对于每 100 份各组分的总含量,该量优选为 50-2,000 重量份,更优选 80-400 重量份。

[0109] 需要注意的是乳液型消泡组合物可通过已知的方法使用混合器或者分散器例如均相混合机 (homo mixer)、均化器或者胶体研磨机混合已给定量的除了水的各组分,和在搅拌下乳化来制备,如果需要则同时加热。特别地,优选均匀混合和分散已给定量除水以外的各组分,添加部分水,接着在添加剩余的水后,通过搅拌下的乳化作用和在搅拌下均匀混合。

[0110] 出于防腐的目的,可任选使乳化型消泡组合物与少量防腐剂和杀菌剂混合。防腐剂和杀菌剂的具体实例包括次氯酸钠、山梨酸、山梨酸钾、水杨酸、水杨酸钠、苯甲酸、苯甲酸钠、对羟基苯甲酸酯类和异噻唑啉化合物。添加量为整个乳液型消泡组合物的 0-0.5wt%,优选为 0.005-0.5wt%。

[0111] 另外,出于增加粘度的目的,乳液型消泡组合物可任选与少量增稠剂混合。增稠剂的具体实例包括聚丙烯酸、聚丙烯酸钠、丙烯酸 / 甲基丙烯酸共聚物、羧甲基纤维素钠、甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羟乙基甲基纤维素、黄原胶和瓜耳胶。添加量为整个乳液型消泡组合物的 0-1.0wt%,优选 0.01-0.5wt%。

[0112] 实施例

[0113] 实施例和比较例用来特别地举例说明本发明,但不应当将本发明理解为限制在下面的实施例。在下面的实施例中,粘度是通过 Ostwald 粘度计在 25℃ 下测量的值。

[0114] 在 10 克样品 (油配混物) 中加入 100ml 溶剂 (己烷)。将其振荡和分散 3 小时后 10000 转 / 分钟转速下进行离心处理 15 分钟。在 100℃ 下干燥得到的不溶性物质 30 分钟,然后通过 NMR 方法分析。

[0115] ²⁹Si-NMR 的实验条件:

[0116]

装置:	AVANCE700 (Bruker 制造)
探针:	4mm ϕ CP/MAS 探针 (Bruker 制造)
观察频率:	139.1MHz
观察方法:	52kHz
测量方法:	CP/MAS
接触时间:	5 毫秒
停留时间:	5 秒
聚积数:	5000-10000
样品量:	约 0.1 克
扫描频率:	8000Hz
温度:	室温。

[0117]

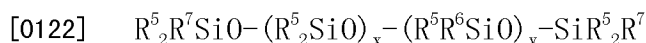
[0118] 实施例 1

[0119] 提供 100 重量份二甲基聚硅氧烷,其用作基本疏水的有机基聚硅氧烷,具有

10,000mm²/s 的粘度并且在分子链的相对的终端位置用三甲基甲硅烷基封端,5 重量份用作细分的二氧化硅的 Aerosil R812(由 Nippon Aerosil Co., Ltd. 生产,并且具有 260m²/g 比表面积),和 1 重量份用作碱性催化剂的包含 3wt% 氢氧化钾的硅酸钾 (potassium silicate),并且通过使用框式混合器在 150℃ 下在氮气氛围下捏合 3 小时。冷却至 100℃ 后,用 2-氯乙醇中和该混合物,接下来除去低沸点部分得到有机硅油配混物 (a-1)。

[0120] 用己烷从油配混物 (a-1) 中收集不溶性物质,然后用 ²⁹Si-CP/MAS-NMR(型号: AVANCE700,由 BRUKER Inc.,生产,700MHz) 测量不溶性物质,揭示 (Q₂+Q₃)/Q₄= 47/53, M/D = 35/65。在图 1 中表示出得到的图形。

[0121] 将 30 重量份所述有机硅油配混物 (a-1) 和 70 重量份由下式表示的平均组成的具有 2,500mm²/s 粘度的聚氧化烯改性有机基硅氧烷 (a-2) 在室温下混合在一起制备消泡组合物 (A):



[0123] 其中 R⁵和 R⁷分别表示 -CH₃, R⁶是 -C₃H₆O(C₂H₄O)₂₁(C₃H₆O)₂₁CH₃, x 是 135, y 是 15。

[0124] 实施例 2

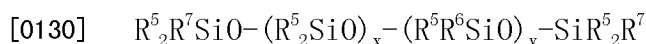
[0125] 加热下溶解 20 重量份实施例 1 的有机硅油配混物 (a-1), 4 重量份脱水山梨醇单硬脂酸酯和 6 重量份聚氧乙烯 (55) 单硬脂酸酯的混合物,向其中添加 70 重量份水,接下来通过用均相混合机 (homo mixer) 搅拌和乳化以制备消泡组合物 (B)。

[0126] 实施例 3

[0127] 添加 100 重量份二甲基聚硅氧烷,其用作基本疏水的有机基聚硅氧烷,具有 8,000mm²/s 的粘度并且在以 0.01 摩尔分数包含 CH₃SiO_{3/2}单元支化分子链的终端位置用三甲基甲硅烷基封端,12 重量份用作细分的二氧化硅的 Nipsil HD-2(由 Tosoh Silica Corporation 生产,并且具有 300m²/g 的比表面积),和 1.0 重量份用作二氧化硅表面处理剂的六甲基二硅氮烷,并且通过使用框式混合器在 150℃ 下在氮气氛围下捏合 1 小时。冷却至 100℃ 后,添加 1.8 重量份六甲基二硅氮烷,接下来在 150℃ 下捏合 3 小时。冷却后,通过尼龙网过滤该得到的混合物从而获得有机硅油配混物 (c-1)。

[0128] 使用己烷从油配混物 (c-1) 中收集不溶性物质,接着使用 ²⁹Si-CP/MAS-NMR 测量不溶性物质,揭示 (Q₂+Q₃)/Q₄= 63/47, M/D = 48/52。在图 2 中表示得到的图形。

[0129] 将 30 重量份所述有机硅油配混物 (c-1), 50 重量份由下式表示的平均组成的具有 1,000mm²/s 粘度的聚氧化烯改性的有机基硅氧烷 (c-2) 和 20 重量份由下式表示的平均组成的聚氧化烯聚合物 (c-3): HO-(C₂H₄O)₂₅-(C₃H₆O)₃₅-H 在室温下混合在一起制备消泡组合物 (C), 其中 (c-2) 由下式表示:



[0131] 其中 R⁵和 R⁷分别表示 -CH₃, R⁶是 -C₃H₆O(C₂H₄O)_{25.5}(C₃H₆O)_{8.5}C₄H₉, x 是 30, y 是 5。

[0132] 实施例 4

[0133] 提供 100 重量份二甲基聚硅氧烷,该二甲基聚硅氧烷用作基本上疏水的有机基聚硅氧烷,具有 10,000mm²/s 的粘度并且在分子链的相对的终端位置用三甲基甲硅烷基封端,8 重量份用作细分的二氧化硅的 Aerosil R202(由 Nippon Aerosil Co., Ltd. 生产,并且具有 100m²/g 比表面积),和 0.005 重量份用作碱性催化剂的氢氧化钾,并且通过使用框式混合器在 150℃ 下在氮气氛围下捏合 3 小时。冷却至 100℃ 后,用 0.003 重量份丁二酸中和

该混合物,接下来使用尼龙网过滤从而获得有机硅油配混物(d-1)。

[0134] 用己烷从该油配混物(d-1)中收集不溶性物质,接着使用 ^{29}Si -CP/MAS-NMR测量不溶性物质,揭示 $(Q_2+Q_3)/Q_4 = 42/58$, $M/D = 0/100$ 。在图3中表示得到的图形。

[0135] 将30重量份所述有机硅油配混物(d-1)和50重量份由下式表示的平均组成的具有 $1,700\text{mm}^2/\text{s}$ 粘度的聚氧化烯改性有机基硅氧烷(d-2)以及20重量份由下式表示的平均组成的聚氧化烯聚合物(d-3): $\text{HO}-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{30}-\text{H}$,在室温下混合在一起制备消泡组合物(D),其中(d-2)由下式表示:



[0137] 其中 R^5 和 R^7 分别表示 $-\text{CH}_3$, R^6 是 $-\text{C}_3\text{H}_6\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{23}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{23}\text{C}_4\text{H}_9$, x 是27, y 是3。

[0138] 实施例5

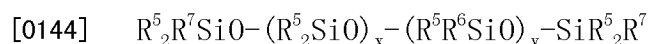
[0139] 加热下溶解20重量份实施例4中的有机硅油配混物(d-1),6重量份脱水山梨醇单硬脂酸酯和6重量份聚氧乙烯(55)单硬脂酸酯的混合物,向其中添加68重量份水,接下来通过用均相混合机(homo mixer)搅拌和乳化制备消泡组合物(E)。

[0140] 比较例1

[0141] 提供100重量份二甲基聚硅氧烷,该二甲基聚硅氧烷用作基本上疏水的有机基聚硅氧烷,具有 $10,000\text{mm}^2/\text{s}$ 的粘变并且在分子链的相对终端位置用三甲基甲硅烷基封端,5重量份用作细分的二氧化硅的Aerosil R812(由Nippon Aerosil Co., Ltd.生产,并且具有 $260\text{m}^2/\text{g}$ 比表面积),并且通过使用框式混合器在 150°C 下在氮气氛围下捏合3小时得到有机硅油配混物(f-1)。

[0142] 用己烷从油配混物(f-1)中收集不溶性物质,接着使用 ^{29}Si -CP/MAS-NMR测量不溶性物质,揭示 $(Q_2+Q_3)/Q_4 = 72/28$, $M/D = 100/0$ 。在图4中表示得到的图形。

[0143] 将30重量份所述有机硅油配混物(f-1)和70重量份由下式表示的平均组成的具有 $2500\text{mm}^2/\text{s}$ 的粘度的聚氧化烯改性有机基硅氧烷(f-2):



[0145] 其中 R^5 和 R^7 分别表示 $-\text{CH}_3$, R^6 是 $-\text{C}_3\text{H}_6\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{21}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{21}\text{CH}_3$, x 是135, y 是15,在室温下混合在一起制备消泡组合物(F)。

[0146] 比较例2

[0147] 加热下溶解20重量份比较例1中的有机硅油配混物(f-1),4重量份脱水山梨醇单硬脂酸酯和6重量份聚氧乙烯(55)单硬脂酸酯的混合物,向其中添加68重量份水,接下来通过用均相混合机搅拌和乳化制备消泡组合物(G)。

[0148] 比较例3

[0149] 提供100重量份二甲基聚硅氧烷,该二甲基聚硅氧烷用作基本疏水的有机基聚硅氧烷,具有 $8,000\text{mm}^2/\text{s}$ 的粘度并且在以0.01摩尔分数包含 $\text{SiO}_{3/2}$ 单元的支持分子链的终端位置用三甲基甲硅烷基封端,12重量份用作细分的二氧化硅的Nipsil HD-2(由Tosoh Silica Corporation生产,并且具有 $300\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积),并且通过使用框式混合器在 150°C 下在氮气氛围下捏合3小时得到硅油配混物(h-1)。

[0150] 用己烷从油配混物(h-1)中收集不溶性物质,接着使用 ^{29}Si -CP/MAS-NMR测量不溶性物质,揭示 $(Q_2+Q_3)/Q_4 = 88/12$,既然没有采用二氧化硅表面处理, M/D 均为0。在图5中表示得到的图形。

[0151] 将 30 重量份所述有机硅油配混物 (h-1), 70 重量份由下式表示的平均组成的具有 $2,500\text{mm}^2/\text{s}$ 粘度的聚氧化烯改性有机基硅氧烷 (h-2) :

[0152] $\text{R}^5\text{R}^7\text{SiO}-(\text{R}^5\text{SiO})_x-(\text{R}^5\text{R}^6\text{SiO})_y-\text{SiR}^5\text{R}^7$

[0153] 其中 R^5 和 R^7 分别表示 $-\text{CH}_3$, R^6 是 $-\text{C}_3\text{H}_6\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{21}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{21}\text{CH}_3$, x 是 135, y 是 15, 在室温下混合在一起制备消泡组合物 (H)。

[0154] 根据下面的方法评价由实施例 1-5 和比较例 1-3 得到的消泡组合物。结果在表 1 中显示。

[0155] [评价方法]

[0156] 消泡性能 (初始) :

[0157] 将作为它们有效组分的 0.2wt% 的量添加到商购水切削油中 (Yushiroken FGE234, 由 Yushiro 化学工业有限公司生产) 的各消泡剂样品混合物各用水稀释到 1 : 30, 接下来在 1 升烧杯中经由均相混合机在 8000rpm×10 分钟条件下搅拌。当搅拌 10 分钟时, 测量溶液的体积和形成的泡沫以及从停止搅拌到泡沫完全消失的时间。

[0158] 消泡性质 (50℃ ×7 天后) :

[0159] 将作为它们有效组分 0.2wt% 的量添加到上述水切削油中的各消泡剂样品的混合物在 50℃ 保存 7 天, 每个都用水稀释到 1 : 30, 接下来在 1 升烧杯中经由均相混合机在 8000rpm×10 分钟条件下搅拌。当搅拌 10 分钟时, 测量溶液的体积和形成的泡沫以及从停止搅拌到泡沫完全消失的时间。

[0160] 作为内部添加的稳定性 :

[0161] 将作为它们有效组分 0.2wt% 的量添加到上述水切削油中的各消泡剂样品的混合物在 50℃ 保存 7 天, 基于下面的标准肉眼目测观察它们的外观。

[0162] ○ : 没有观察到悬浮和沉淀物质

[0163] △ : 观察到轻微的悬浮和沉淀物质

[0164] × : 观察到明显的悬浮和沉淀物质

[0165] 表 1

[0166]

	消泡性能				作为内部 添加的稳 定性
	初始		50℃ × 7 天后		
	搅拌后的 体积 (ml)	消泡前的 时间	搅拌后的 体积 (ml)	消泡前的 时间	
实施例 1	580	0' 30"	620	0' 50"	○
实施例 2	560	0' 20"	600	0' 40"	○
实施例 3	650	0' 45"	720	1' 10"	○
实施例 4	760	1' 45"	800	2' 00"	○
实施例 5	750	1' 20"	780	2' 10"	○
比较例 1	800	2' 10"	950	8' 30"	△
比较例 2	780	1' 50"	>1, 000	>10 分钟	△
比较例 3	950	6' 30"	>1, 000	>10 分钟	×

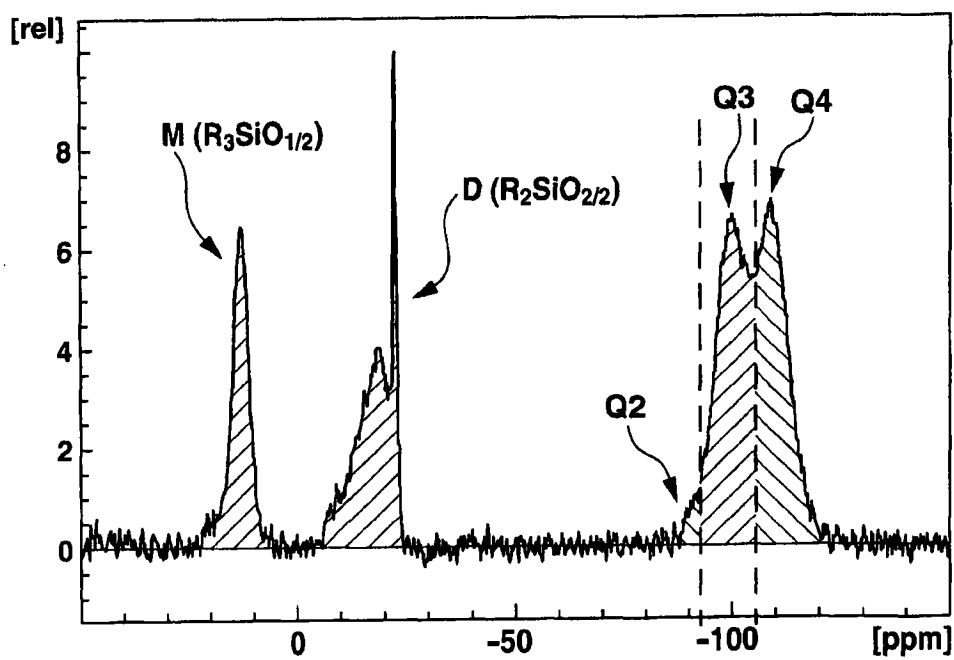


图 1

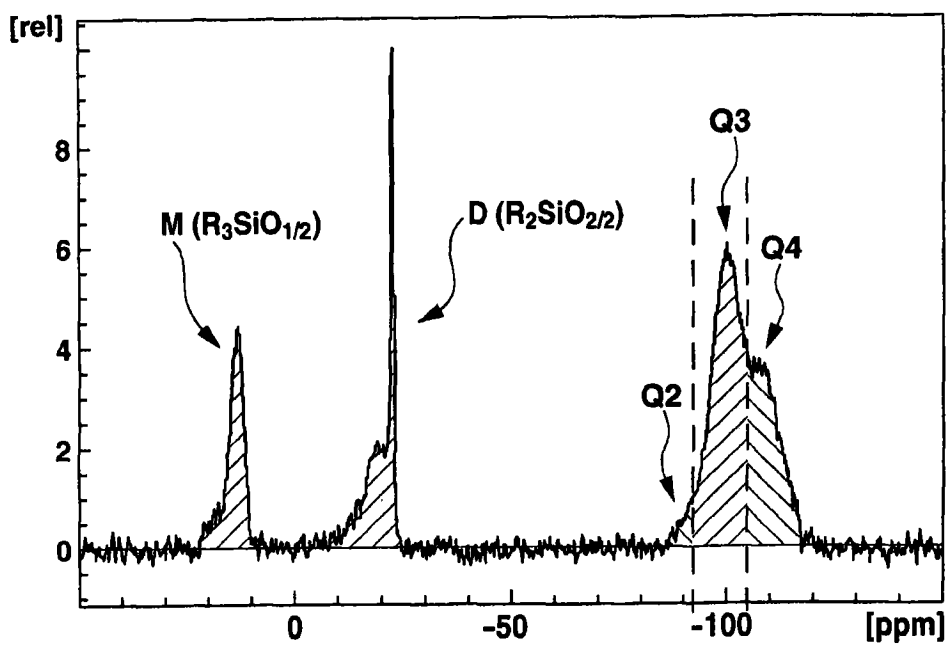


图 2

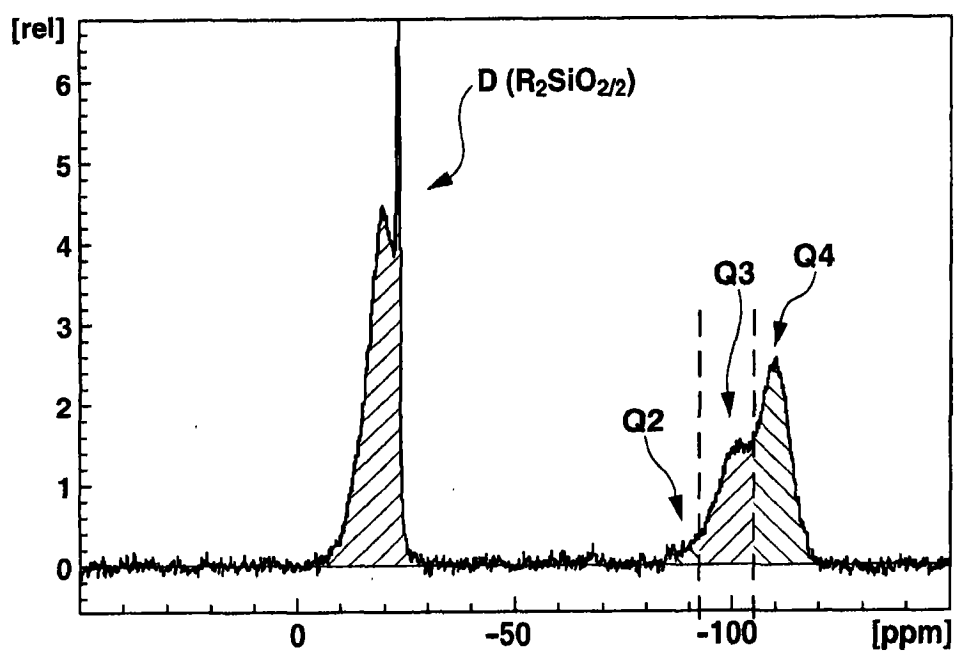


图 3

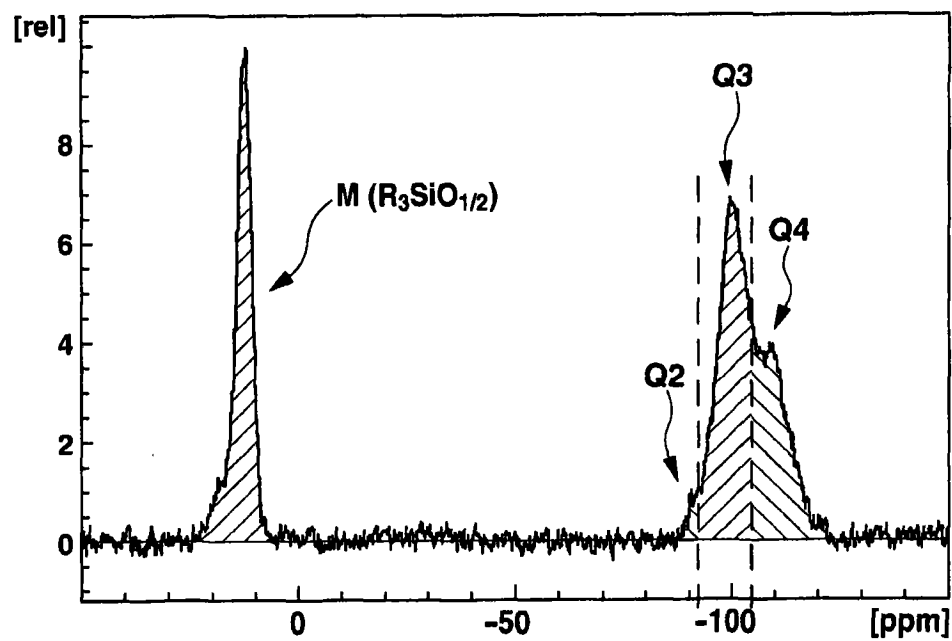


图 4

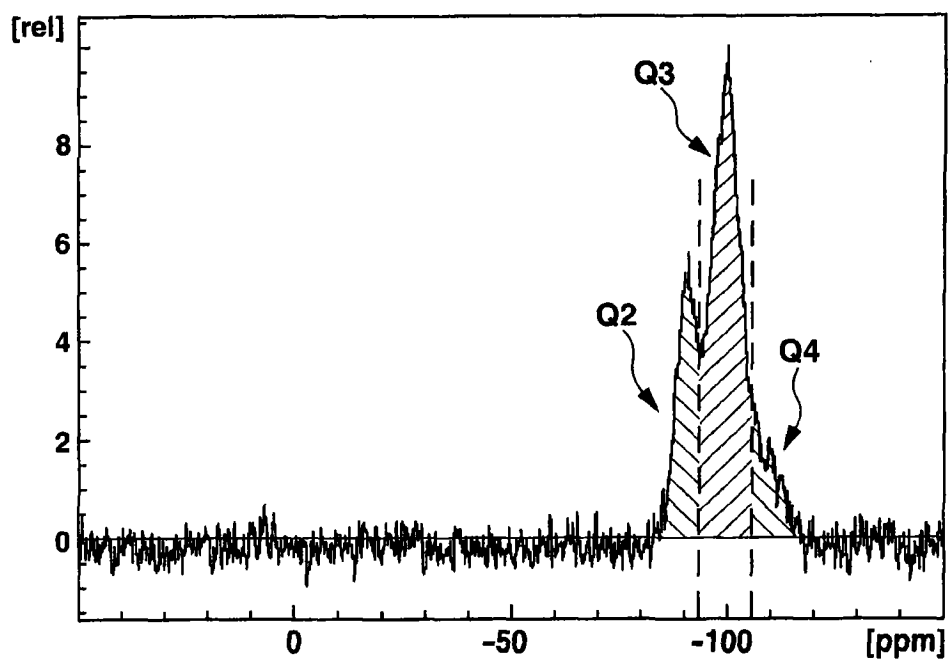


图 5