

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C10L 1/28



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 99127822.4

[45] 授权公告日 2005 年 9 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1219859C

[22] 申请日 1999. 12. 15 [21] 申请号 99127822.4
[30] 优先权
[32] 1998. 12. 15 [33] US [31] 09/211901
[71] 专利权人 CK 韦特科公司
地址 美国康涅狄格州
[72] 发明人 W·格拉波夫斯基 R·豪布里希斯
审查员 黄志洪

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 马崇德 温宏艳

权利要求书 3 页 说明书 13 页

[54] 发明名称 柴油消泡组合物

[57] 摘要

一种柴油用消泡剂体系，它使用分别被多羟基和聚醚基所取代的硅氧烷聚合物的协同混合物，或在其上有多羟基、聚醚和苯酚取代基相混合的硅氧烷聚合物。这种消泡剂体系硅氧烷的用量很低，且具有和添加剂组合物相容的性能。

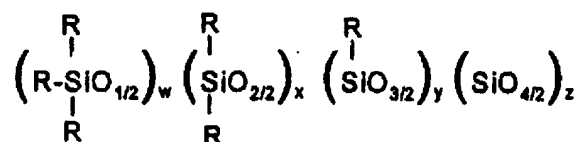
I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种柴油燃料消泡剂, 其组成是:

i) 硅氧烷 A) 和 B) 的混合物或

5 ii) 硅氧烷 C)

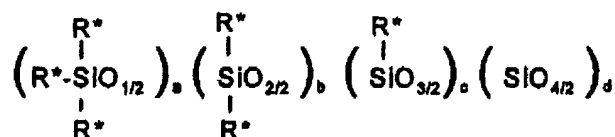
其中硅氧烷 A) 是一种多羟基硅氧烷, 其式如下:



其中 R 基团独立地是 R¹、R²、R³、R⁴ 或 R⁵; R¹ 是芳族或饱和脂肪族烃基;

10 R² 是多羟基有机基; R³ 是含有 50% 或更多环氧乙烷单元且分子量最高到 1500 的聚醚基; R⁴ 是有机苯酚基; R⁵ 与 R² 的定义相同, 只是其中的羟基已反应形成为二酯基、二醚基、缩醛基或缩酮基; w=2+y+2z; y=0-2; z=0-2; y+z=0-2; w+x+y+z=20-60; 比率 R¹/R², 对应于 R¹ 基团的数目被 R² 基团的数目相除为 3-19; 比率(R³+R⁴+R⁵)/R², 对应于 R³、R⁴ 和 R⁵ 基团的数目总和被 R² 基团的数目相除为
15 0-2,

硅氧烷 B) 是一种聚醚硅氧烷, 其式如下:



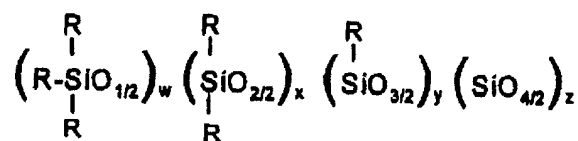
其中 R* 基团独立地是 R¹ 或 R³; R¹ 和 R³ 的定义同上; a=2+c+2d; c=0-2; d=0-2;

20 c+d=0-2; a+b+c+d=15-50; 比率 R¹/R³, 对应于 R¹ 基团的数目被 R³ 基团的数目相除为 3-19,

其中硅氧烷 A) 和 B) 的重量比 A/B 为 0.1 至 10,

硅氧烷 C) 是一种多羟基/聚醚/苯酚类硅氧烷, 其式如下:

25



其中 R 基团、w、x、y 和 z 的定义同上，条件是 R² 是一种饱和多羟基，比率 R³/R²，对应于 R³ 基团的数目被 R² 基团的数目相除为大于 0 的数；且比率 R⁴/R²，
5 对应于 R⁴ 基团的数目被 R² 基团的数目相除为大于 0.1 的数。

2. 权利要求 1 的消泡剂，其中 R¹ 选自甲基、乙基、丙基、辛基、癸基、十二烷基、硬脂基、苯基、甲基苯基、二甲基苯基、苯乙基、环己基和甲基环己基。

3. 权利要求 1 的消泡剂，其中 R² 是由选自三羟甲基丙烷单烯丙醚、乙氧基化季戊四醇烯丙醚、丙氧基化季戊四醇烯丙醚、三一异丙醇胺烯丙醚、乙氧基化烯丙基山梨醇、1,3-烯丙氧基丙二醇和 2-丁炔-1,4-二醇的多羟基化合物进行硅
10 氢化形成的有机基。

4. 权利要求 1 的消泡剂，其中 R² 是其上有许多羟基的饱和烃基或者其酯、醚、缩醛或缩酮衍生物。

5. 权利要求 1 的消泡剂，其中 R¹ 是甲基，硅氧烷 A 和 B 以重量比 A/B 为 0.5
15 到 3 而存在，R² 基团含有 (2,2-二羟基甲基丁氧基) 丙基，并且在硅氧烷 B 中，R³ 基团含有至少 75% 的环氧乙烷单元。

6. 权利要求 1 的消泡剂，其中 R³ 基团是用具有烯类或炔类端基的聚醚化合物硅氢化形成的，其中聚醚化合物的非端部重复单元里 50% 或更多是环氧乙烷单元。

7. 权利要求 6 的消泡剂，其中聚醚化合物的非端部重复单元里至少 75% 或更多是环氧乙烷单元。
20

8. 权利要求 1 的消泡剂，其中 R⁴ 基团是由选自丁子香酚、乙烯基苯酚、乙烯基愈创木酚和烯丙基苯酚的苯酚化合物硅氢化形成的。

9. 一种柴油燃料制剂，包括柴油燃料和权利要求 1 的消泡剂，
25 其中在所说的燃料制剂中，硅氧烷的总重量基浓度为 15ppm 或更低。

10. 权利要求 9 的柴油燃料制剂，其中 R² 是由选自三羟甲基丙烷单烯丙醚、乙氧基化季戊四醇烯丙醚、丙氧基化季戊四醇烯丙醚、三一异丙醇胺烯丙醚、乙氧基化烯丙基山梨醇、1,3-烯丙氧基丙二醇和 2-丁炔-1,4-二醇的多羟基化合

物进行硅氢化形成的有机基。

11.权利要求9的柴油燃料制剂,其中硅氧烷A)和B)以重量比A/B为0.5到3而存在, R^2 基团含有(2,2-二羟基甲基)丁氧基丙基,并且在硅氧烷B)中, R^3 基团含有至少75%的环氧乙烷单元。

5 12.权利要求9的柴油燃料制剂,其中所说的消泡剂是硅氧烷C)。

13.权利要求12的柴油燃料制剂,其中所说消泡剂中的比率 R^3/R^2 为0.25到5, 和 R^4/R^2 为0.05到0.7。

柴油消泡组合物

5 柴油是多种烃的混合物。这些烃大多数是脂肪族化合物，但是柴油中也可以有可达 20—25wt% 的芳族化合物。这种混合物也可包括煤油或瓦斯油。柴油通常使用在机动车辆上，当把柴油注入机动车辆的油箱时将产生大量的泡沫。因此，希望通过加入消泡剂来减少泡沫的产生。

石油公司用诸如清净剂、十六烷值增进剂、破粘剂有时还有香料这样的有机
10 添加剂处理柴油，这样的添加剂作为预先配好的混合物常常通称为“DAP”。每一个石油公司都有自己优选的一般只用于和自己的燃料相混合的 DAP。所有这些有机添加剂都必须能与消泡剂相容。

注入加油站的柴油也可能含有一定量的分散水或溶解水，这些水能有害地影响到已知消泡剂的使用性能。这些水使消泡性能降低并且在某些极端情况下，可能
15 会使消泡剂增加泡沫的产生而非抑制它的产生。这样的含水消泡剂还能够使油箱内的淤渣沉淀增加。

已知某些硅氧烷能消去柴油的泡沫。然而，往发动机体系中加入硅会有不利影响，因此，应用于柴油时需要提供低硅含量的消泡体系。

授予 Adams et al. 的专利 US4,690,688 公开了一种用作消泡剂的聚硅氧烷，其中，聚硅氧烷是一种带聚醚支链的共聚物，在这种共聚物里聚醚支链至少占 25wt
20 %。可是，这些聚硅氧烷共聚物在含水柴油里不能很好地工作，这是因为醚作为一种亲水材料能把含水柴油形成的泡沫稳定化。另外，为了正常地发挥作用，柴油中这些聚硅氧烷的含量必须大于发动机体系所需要的含量。

DE4032006 描述了一种用于包括柴油的有机体系的消泡和/或脱气的方法，就是加入一种含有带不饱和支链的有机聚硅氧烷的抑泡剂。这种抑泡剂的缺点是其
25 含有高含量的硅，这对于发动机是有害的。另外，它不能与某些 DAP 相容且不能长久。

US5,542,960 描述了一类可用于减少柴油泡沫的有机硅氧烷三聚物。这种三聚物是通过把苯酚衍生物取代基和聚醚取代基接枝到聚甲基硅氧烷上而制备的，
30 因此最终的硅氧烷聚合物上包括二甲基二甲硅烷氧基、甲酚二甲硅烷氧基和甲基

聚醚二甲硅烷氧基单元。

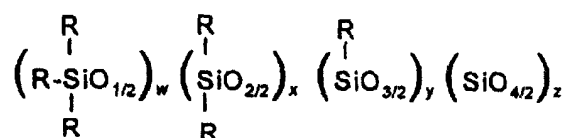
EP741182 描述了硅氧烷柴油消泡剂，在聚有机硅氧烷主链上，包括甲基、不饱和多羟基、聚醚基和苯酚基的混合物。

WO97/38067 描述了一类用作柴油消泡剂的聚二有机硅氧烷聚合物，其上有
5 一定含量的包括至少两个羟基或其衍生物的饱和有机基团。

近来的柴油标准使得添加剂的配方要进行重新设计，这就增加了与硅氧烷消泡剂的相容问题，因此需要进一步改善硅氧烷消泡效果。

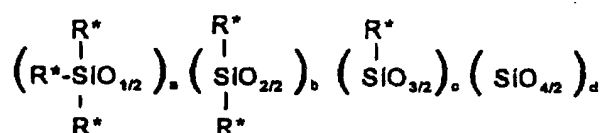
本发明提供了一种柴油用消泡剂体系，它包括一种新的硅氧烷聚合物的协同混合物和/或在其上有新的相混合的有机取代基的硅氧烷聚合物。这种新的消泡剂
10 体系具有优秀的和添加剂组合物相容的性能，其中包括最新引进的添加剂组合物。由于使用本发明的消泡剂体系，所用的硅氧烷比率很低并且使用的是低至中等分子量的硅氧烷主链，这就使得其在添加剂混合物里有更好的可溶性，由此可以看出其相容性得到了改善。

一方面，本发明是一种柴油用的消泡剂组合物，它包括 i) 硅氧烷 A) 和 B) 的混
15 合物或 ii) 硅氧烷 C)，其中硅氧烷 A 是一种多羟基硅氧烷，其式如下：



其中 R 基团独立地是 R¹、R²、R³、R⁴ 或 R⁵；R¹ 是芳族或饱和脂肪族烷基；R² 是多羟基有机基；R³ 是含有大约 50% 或更多环氧乙烷单元且分子量最高到 1500
20 的聚醚基；R⁴ 是有机苯酚基；R⁵ 与 R² 的定义相同，只是其中的羟基反应形成为二酯基、二醚基、缩醛基或缩酮基；w=2+y+2z；y=0-2；z=0-2；y+z=0-2；w+x+y+z=20-60；比率 R¹/R²，对应于 R¹ 基团的数目被 R² 基团的数目相除为 3-19；比率(R³+R⁴+R⁵)/R²，对应于 R³、R⁴ 和 R⁵ 基团的数目总和被 R² 基团的数目相除为 0-2，

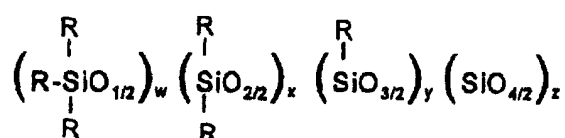
25 硅氧烷 B 是一种含有硅氧烷的聚醚，其式如下：



其中 R* 基团独立地是 R¹ 或 R³; R¹ 和 R³ 的定义同上; a=2+c+2d; c=0-2; d=0-2; c+d=0-2; a+b+c+d=15-50; 比率 R¹/R³, 对应于 R¹ 基团的数目被 R³ 基团的数目相

5 除为 3-19,

硅氧烷 C 是一种多羟基/聚醚/苯酚类硅氧烷, 其式如下:



其中 R 基团、w、x、y 和 z 的定义同上, 条件是 R² 是一种饱和多羟基, R³/R² 和 R⁴/R² 的比率均大于 0。

另一方面, 本发明是一种包括如上所述的硅氧烷消泡剂组合物的柴油制剂。

还有另一方面, 本发明包括新的多羟基硅氧烷聚合物 C。在这样的聚合物里, R 基团特征性地包括 R¹、R²、R³ 和 R⁴ 中的每一个基团。

这里所用的术语“多羟基有机基”指的是在其上有两个或多个羟基的有机基
15 团。优选的有机基是饱和醚基或饱和烃基。多羟基不饱和脂肪基也可使用, 但通常不太优选。

硅氧烷 A、B 和 C 适于从氢化功能硅氧烷制备, 制备方法是通过合适的硅氢化反应导入 R²、R³ 和 R⁴ 基团, 如果需要, 还可在 R¹ 基团里导入变体。

在本发明的消泡剂组合物中所用的硅氧烷的分子尺寸相对很小。对于硅氧烷
20 A 和 C 来说, 合适的硅氧烷重复单元总数为 20-60, 对于硅氧烷 B 来说, 合适的总数为 15-50。希望在每个分子中, 三甲硅烷氧基或四甲硅烷氧基单元的重复单元总数不超过约 2。

在上面所给的硅氧烷 A、B 和 C 的定义中, R¹ 是芳族或饱和脂肪族烃基。具
体的例子包括甲基、乙基、丙基、辛基、癸基、十二烷基、硬脂基、苯基、甲基
25 苯基、二甲基苯基、苯乙基、环己基、甲基环己基等。R¹ 基团优选为烷基, 最优

选为甲基，可选择性地有相对少量的 C_6-C_{22} 烷基。可以通过相应的 C_6-C_{22} 烯烃的硅氢化导入较长的烷基。例如，其上有特定甲基氢二甲硅烷氧基和/或二甲基氢甲硅烷氧基单元含量的聚二甲基硅氧烷能够用来硅氢化如癸烯的高级烯烃以制备所需含量的癸基接枝到聚合物分子上。在制备本发明中所用的硅氧烷共聚物时，这样的硅氢化可能能够如愿地消耗掉过量的、超过把各自的 R^2 、 R^3 和/或 R^4 基团导入到分子上所需的在起始氢化硅氧烷聚合物里的硅氢化物官能度。也可导入长链烷基以调节溶解度或亲水性/憎水性的平衡性能。

存在于硅氧烷 A 和 C 中的多羟基有机基 R^2 可以是脂肪族的、低分子量的二羟基取代的烃基，这种烃基可选择性地被醚氧原子所隔断并且其上至少有两个羟基。 R^2 基团的分子量优选为大约 134 到大约 644，更优选为大约 134 到大约 400。 R^2 基团优选为如 WO97/38067 所公开的是完全饱和的，尽管如 DE4032006 所公开的不饱和多羟基按照本发明与硅氧烷 B 相混合时也显示出对消泡性能的协同改进作用。可通过硅氢化接枝反应将 R^2 基团置于分子上，其中硅氧烷聚合物能用来硅氢化含有不饱和基团如烯丙基、甲代烯丙基或乙烯基的多羟基化合物上的不饱和烃基，这种硅氧烷聚合物含有一定量的一般以甲基氢二甲硅烷氧基和/或二甲基氢甲硅烷氧基重复单元形式存在的硅氢化物基团。

可以这种方式进行硅氢化形成 R^2 基团的化合物的例子包括三羟甲基丙烷单烯丙醚 (TMPMAE)、乙氧基化季戊四醇烯丙醚、丙氧基化季戊四醇烯丙醚、三一异丙醇胺烯丙醚、乙氧基化烯丙基山梨醇或 1,3-烯丙氧基丙二醇。具有炔类不饱和性的多羟基化合物如 2-丁炔-1,4-二醇也可作为硅氧烷 A 供应多羟基，但是比起烯类不饱和多羟基化合物是不太优选的。在硅氧烷 C 中，多羟基应当是饱和的，因此应当使用烯类不饱和多羟基化合物。优选为 TMPMAE。

R^3 基团是聚醚基，它含有 50wt% 或更多的环氧乙烷（不包括头基和尾基），其分子量可高达约 1500。可以用硅氢化物功能硅氧烷和具有烯类不饱和端基如烯丙基的聚醚通过硅氢化接枝反应将 R^3 基团置于硅氧烷主链上。优选的聚醚基是从烯丙基开端的其分子量为大约 100 到大约 350 的聚环氧乙烷或聚环氧乙烷/聚环氧丙烷聚醚衍生出来的。聚醚中的环氧乙烷含量优选为至少为 75wt%，最优选为 100%。聚醚基可适当地以羟基、烷氧基或乙酰基结尾。

合适的 R^4 基团是从其上有不饱和烯类或炔类基团的苯酚化合物衍生而来。可以使用如前所述的类似的硅氢化反应。可以以这种方式接枝到硅氧烷聚合物上的

苯酚化合物的典型例子是丁子香酚（即：4-烯丙基-2-甲氧基苯酚）。其它可用的苯酚化合物包括乙烯基苯酚、乙烯基愈创木酚和4-烯丙基苯酚。在硅氧烷C中，苯酚类 R^4 基团的存在是有利的，其与多羟基 R^2 基团的比率是大约0.05到大约0.7，希望为大约0.1到大约0.4。

- 5 不饱和的醇或多元醇能按照公知反应生成酯、醚、缩醛或缩酮，并且如果需要，其衍生物可以相似的方式进行硅氢化反应形成 R^5 基团。例如，一种不饱和二醇能够与甲醛反应转化成为相应的环状缩甲醛，得到的环状烯烃能通过硅氢化反应接枝到硅氧烷主链上。可供选择地，一种有多羟基 R^2 基团的聚有机硅氧烷可有一部分选择的多羟基通过公知的反应转化成为二酯、二醚、缩醛或缩酮衍生物，
- 10 这是为了很好地调节硅氧烷A或C的溶解度参数。

除 R^1 和 R^2 基团外，还有 R^3 、 R^4 和/或 R^5 基团的硅氧烷A或C可以通过将不饱和多羟基化合物与不饱和聚醚和/或不饱和苯酚化合物的混合物进行硅氢化反应制备。也可使用把不同的不饱和化合物连续地加入到与每一种单独的不饱和化合物相比具有过量SiH基团的硅氧烷中的连续硅氢化方法。

- 15 WO97/38067的实施例2中提供了一种符合硅氧烷A定义的多羟基硅氧烷的例子。例如US3,507,815中提供了一种符合硅氧烷B定义的聚醚硅氧烷的例子。硅氧烷C是新的。

- 在生产中，加入一种溶剂通常是有利的，这样可确保反应物在整个反应中很好地混合。为此目的所用的溶剂包括DPG（二丙二醇）、甲苯和其它任何具有合适溶解度性能的溶剂如：2-乙基己醇、异丙醇、不同的芳族溶剂如Solwesso 150、脂肪族酯醇如Texanol（2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯）、异佛尔酮及其混合物等。为了使本发明的共聚物能有效地作为消泡剂，使用时不必把溶剂除去。然而，为了能安全输送，可将易挥发溶剂如甲苯和异丙醇选择性地除去。不挥发溶剂或那些高闪点溶剂（如：DPG和乙基己醇）不存在这样的安全问题，没有必
- 25 要将它们除去。

在消泡剂组合物中合适地使用混合的硅氧烷A和B时，重量比A/B为大约0.1到大约10，优选为大约0.2到大约5，更优选为大约0.5到大约3。

在柴油制剂中，希望所用的硅氧烷A和B或C的量所提供的硅氧烷的总重量为大约15ppm或更低，优选为大约8ppm或更低，更优选为大约5ppm或更低。

- 30 作为消泡剂，改性的聚硅氧烷通常和DAP混合在一起在精炼厂里加入到石

油产品中。可从很多商业来源得到专用的 DAP。

本发明的硅氧烷消泡剂加入到柴油中的总量应当为基于总硅氧烷含量的大约 15ppm 或更低, 优选为低于 10 ppm, 更优选为大约 3 ppm 或更低。优选使用最小量的聚硅氧烷共聚物。

- 5 硅氧烷 A 和 B 或 C 也可与其它的硅氧烷消泡剂、和硅油、和/或二氧化硅混合而形成消泡剂组合物。

用下面非限定性的实施例阐明本发明。

实施例

柴油消泡性能

- 10 把 100cc 的燃料制剂注入一个带刻度的量筒里得到一定容积的泡沫, 与空白试验相比观察最初的泡沫容积和泡沫相对消泡时间, 根据这种方法评价消泡剂的性能。这种方法在 US5,542,960 中得到了详细描述, 在此引入作为参考。更低的泡沫高度和/或更短的消泡时间意味着一种更有效的消泡剂。

在下面的实施例中使用了以下的缩写符号:

- 15 硅氧烷单元:

M 三甲基甲硅烷氧基

D 二甲基二甲硅烷氧基

D' 甲基氢二甲硅烷氧基

多羟基硅氧烷 A:

- 20 A-1 SiH 硅氧烷、MD44D'11M 和三羟甲基丙烷单烯丙醚的硅氢化反应产品。

A-2 SiH 硅氧烷、MD16D'4M 和三羟甲基丙烷单烯丙醚的硅氢化反应产品。

A-3 SiH 硅氧烷、MD24D'6M 和三羟甲基丙烷单烯丙醚的硅氢化反应产品。

A-4 SiH 硅氧烷、MD42D'7M 和三羟甲基丙烷单烯丙醚的硅氢化反应产品。

- 25 A-5 SiH 硅氧烷、MD42D'7M 和烯丙基开端、甲基封端、有统计数目为 8moles 的环氧乙烷的聚醚与三羟甲基丙烷单烯丙醚以摩尔比 40/60 相混合的混合物的硅氢化反应产品。

A-6 SiH 硅氧烷、MD44D'11M 和 2-丁炔-1,4-二醇的硅氢化反应产品。

- 30 A-7 SiH 硅氧烷、MD44D'11M 和 TMPAE 与丁子香酚以摩尔比 60/40 相混合的混合物的硅氢化反应产品。

A-8 SiH 硅氧烷、MD43D'11.5M 和甘油-1-烯丙醚的硅氢化反应产品。

A-9 SiH 硅氧烷、MD43D'11.5M 和 2-丁炔-1,4-二醇的硅氢化反应产品。

A-10 SiH 硅氧烷、MD43D'11.5M 和 2-丁炔-1,4-二醇、丁子香酚与烯丙基
5 基开端、甲基封端、有统计数目为 8moles 的环氧乙烷的聚醚以摩尔比 33/33/33 相混合的混合物的硅氢化反应产品。

A-11 SiH 硅氧烷、MD43D'11.5M 和 2-丁炔-1,4-二醇、丁子香酚与 1-癸烯以摩尔比 33/33/33 相混合的混合物的硅氢化反应产品。

聚醚硅氧烷 B:

10 B-1 SiH 硅氧烷、MD43D'11.5M 和烯丙基开端、羟基封端、EO 占 75wt% 的 750MW 的 EO/PO 聚醚的硅氢化反应产品。

B-2 SiH 硅氧烷、MD42D'7M 和烯丙基开端、羟基封端、EO 占 75wt% 的 750MW 的 EO/PO 聚醚的硅氢化反应产品。

B-3 SiH 硅氧烷、MD13D'4.5M 和烯丙基开端、羟基封端、550MW 的聚环
15 氧乙烷的硅氢化反应产品。

B-4 SiH 硅氧烷、MD42D'7M 和烯丙基开端、甲基封端、EO 占 75wt% 的 1500MW 的 EO/PO 聚醚的硅氢化反应产品。

B-5 SiH 硅氧烷、MD13D'4.5M 和烯丙基开端、羟基封端、350MW 的聚环
氧乙烷的硅氢化反应产品。

20 多羟基/聚醚/苯酚类硅氧烷 C:

C-1 SiH 硅氧烷、MD44D'11M 和烯丙基开端、甲基封端、有统计数目为 8moles 的环氧乙烷的聚醚、三羟甲基丙烷单烯丙醚与丁子香酚以摩尔比 30/60/10 相混合的混合物的硅氢化反应产品。

C-2 SiH 硅氧烷、MD44D'11M 和烯丙基开端、甲基封端、有统计数目为
25 8moles 的环氧乙烷的聚醚、三羟甲基丙烷单烯丙醚与丁子香酚以摩尔比 20/60/20 相混合的混合物的硅氢化反应产品。

用表 1 或 2 中所示的硅氧烷消泡添加剂对几种柴油/DAP 混合物以上述方法进行测试, 其中以字母序号表示的试样是对比实施例, 以数字表示的那些试样是本发明实施例。不同厂家的专用 DAP 组合物分别以名称 DAP-01、DAP-02、DAP-17
30 和 DAP-FB 表示。已知这些 DAP 与现有技术中的硅氧烷消泡剂有不同的相容曲

线。硅氧烷 A 和 C 作为 25—50% 的活性组分加入到二丙二醇或 2—乙基己醇里，其量是基于活性组分所确定的。

表 1

5

实施例	多羟基硅氧烷 A		聚醚硅氧烷 B		重量比 A/B	总硅 氧烷 (ppm)	泡沫 容积 (ml)	消泡 时间 (sec)
	结构	(ppm)	结构	(ppm)				
柴油 D0097, 700 ppm DAP-17								
A	-	-	-	-	-	-	135	35
B	A-1	1.88	-	-	-	1.88	60	10
C	A-1	3.75	-	-	-	3.75	5	4
D	-		B-2	15	-	15	33	11
E	-		B-3	15	-	15	40	9
1	A-1	2.5	B-2	5	0.5	7.5	33	7
2	A-1	2.5	B-3	5	0.5	7.5	1	1
3	A-1	1.67	B-3	3.33	0.5	5	2	3
4	A-1	2	B-3	2	1	4	5	4
5	A-1	1.67	B-4	3.33	0.5	5	40	7
6	A-1	1.67	B-1	3.33	0.5	5	1	1
7	A-1	1.67	B-5	3.33	0.5	5	1	1
8	A-1	2.5	B-3	5	0.5	7.5	1	1
9	A-1	3	B-3	3	1	6	1	1
10	A-1	2.5	B-4	5	0.5	7.5	10	5
11	A-1	2.5	B-1	5	0.5	7.5	1	1
12	A-1	2.5	B-5	5	0.5	7.5	1	1

实施例	多羟基硅氧烷A		聚醚硅氧烷B		重量比 A/B	总硅 氧烷 (ppm)	泡沫 容积 (ml)	消泡 时间 (sec)
	结构	(ppm)	结构	(ppm)				
13	A-1	0.83	B-5	1.67	0.5	2.5	10	4
14	A-1	1.25	B-5	2.5	0.5	3.75	2	2
15	A-1	1	B-5	1	1	2	13	5
16	A-1	1.5	B-5	1.5	1	3	3	2
17	A-1	0.83	B-1	1.67	0.5	2.5	30	6
18	A-1	1.25	B-1	2.5	0.5	3.75	3	4
19	A-1	1	B-1	1	1	2	10	4
20	A-1	1.5	B-1	1.5	1	3	2	3
21	A-1	1.04	B-1	0.83	1.25	1.87	20	5
22	A-1	1.56	B-1	1.25	1.25	2.81	3	2
柴油 CEC: 700 ppm DAP-01								
F	-	-	-	-	-	0	130	35
G	-	-	B-1	15	-	15	37	9
H	A-1	1.25	-	-	-	1.25	120	14
I	A-1	1.88	-	-	-	1.88	87	11
J	A-1	3.75	-	-	-	3.75	33	12
23	A-1	1	B-1	1	1	2	13	8
K	A-2	2.5	-	-	-	2.5	107	11
L	A-2	7.5	-	-	-	7.5	77	9
24	A-2	2	B-1	1	2	3	110	10
M	A-3	2.5	-	-	-	2.5	67	11
N	A-3	7.5	-	-	-	7.5	10	8
25	A-3	2	B-1	1	2	3	5	5
O	A-4	2.5	-	-	-	2.5	87	20
P	A-4	7.5	-	-	-	7.5	60	15
26	A-4	2	B-1	1	2	3	10	4
Q	A-5	2.5	-	-	-	2.5	100	14
R	A-5	7.5	-	-	-	7.5	80	16
28	A-5	2	B-1	1	2	3	80	12

实施例	多羟基硅氧烷A		聚醚硅氧烷B		重量比 A/B	总硅 氧烷 (ppm)	泡沫 容积 (ml)	消泡 时间 (sec)
	结构	(ppm)	结构	(ppm)				
S	A-6	2.5	-	-	-	2.5	110	15
T	A-6	7.5	-	-	-	7.5	100	15
29	A-6	2	B-1	1	2	3	60	18
U	A-7	2.5	-	-	-	2.5	130	16
30	A-7	2	B-1	2	-	4	70	8
V	-	-	-	-	-	0	130	39
W	A-8	2.5	-	-	-	2.5	120	21
X	A-8	7.5	-	-	-	7.5	67	13
31	A-8	2	B-1	1	2	3	120	17
Y	-	-	-	-	-	0	130	42
32	A-1	1	B-1	1	1	2	37	9
33	A-1	1.5	B-1	1.5	1	3	10	9
34	A-1	1	B-1	1	1	2	40	9
35	A-1	1.5	B-1	1.5	1	3	10	11
36	A-1	1	B-1	1	1	2	40	10
37	A-1	1	B-1	1	1	2	40	10
38	A-1	1	B-1	1	1	2	40	9
39	A-1	1	B-1	1	1	2	40	9
40	A-1	1	B-1	1	1	2	40	9
41	A-1	1.5	B-1	1.5	1	3	10	9
Z	-	-	-	-	-	0	130	33
AA	A-9	1.25	-	-	-	1.25	123	19
AB	A-10	1.25	-	-	-	1.25	140	27
AC	A-11	1.25	-	-	-	1.25	130	94
42	A-9	1	B-1	1	1	2	90	12
43	A-10	1	B-1	1	1	2	103	13
44	A-11	1	B-1	1	1	2	127	21

实施例	多羟基硅氧烷 A		聚醚硅氧烷 B		重量比 A/B	总硅 氧烷 (ppm)	泡沫 容积 (ml)	消泡 时间 (sec)
	结构	(ppm)	结构	(ppm)				
柴油 CEC, 700 ppm DAP-02								
AD	-	-	-	-	-	0	132	36
AE	-	-	B-1	15	-	15	20	7
AF	A-1	1.25	-	-	-	1.25	100	11
AG	A-1	1.88	-	-	-	1.88	67	9
AH	A-1	3.75	-	-	-	3.75	10	8
45	A-1	1	B-1	1	1	2	5	6
46	A-1	1.5	B-1	1.5	1	3	2	3
柴油 CEC, 700 ppm DAP-17								
AI	-	-	-	-	-	0	135	36
AJ	-	-	B-1	15	-	15	20	7
AK	A-1	1.25	-	-	-	1.25	100	12
AL	A-1	1.88	-	-	-	1.88	22	10
AM	A-1	3.75	-	-	-	15	5	4
47	A-1	1	B-1	1	1	2	5	5
48	A-1	1.5	B-1	1.5	1	3	2	3
柴油 CEC, 470 ppm DAP-FB								
AN	-	-	-	-	-	0	130	37
AO	A-1	3.75	-	-	-	3.75	8	11
AP	-	-	B-1	15	-	15	40	6
49	A-1	1	B-1	1	1	2	10	8
50	A-1	1.5	B-1	1.5	1	3	5	7
柴油 D0997, 700 ppm DAP-17								
AQ	-	-	-	-	-	0	135	35
AR	A-1	1.88	-	-	-	1.88	60	10
AS	A-1	3.75	-	-	-	3.75	5	4
AT	-	-	B-2	15	-	15	33	11
AU	-	-	B-3	15	-	15	40	9
51	A-1	2.5	B-2	5	0.5	7.5	33	7

实施例	多羟基硅氧烷 A		聚醚硅氧烷 B		重量比 A/B	总硅 氧烷 (ppm)	泡沫 容积 (ml)	消泡 时间 (sec)
	结构	(ppm)	结构	(ppm)				
52	A-1	2.5	B-3	5	0.5	7.5	1	1
53	A-1	1.68	B-3	3.34	0.5	5	2	3
54	A-1	2	B-3	10	0.2	12	5	4
55	A-1	1.68	B-4	3.34	0.5	5	40	7
56	A-1	1.68	B-1	3.34	0.5	5	1	1
57	A-1	1.68	B-5	3.34	0.5	5	1	1
58	A-1	1.68	B-3	3.34	0.5	5	1	1
59	A-1	3	B-3	3	1	6	1	1
60	A-1	2.5	B-4	5	0.5	7.5	10	5
61	A-1	2.5	B-1	5	0.5	7.5	1	1
62	A-1	2.5	B-5	5	0.5	7.5	1	1
63	A-1	0.83	B-5	1.66	0.5	2.5	10	4
64	A-1	1.25	B-5	2.5	0.5	3.75	2	2
65	A-1	0.83	B-5	1.66	0.5	2.5	13	5
66	A-1	1.25	B-5	2.5	0.5	3.75	3	2
67	A-1	0.83	B-1	1.66	0.5	2.5	30	6
68	A-1	1.25	B-1	2.5	0.5	3.75	3	4
69	A-1	1	B-1	1	1	2	10	4
70	A-1	1.5	B-1	1.5	1	3	2	3
71	A-1	1.04	B-1	0.83	1.25	1.87	20	5
72	A-1	1.56	B-1	1.25	1.25	2.81	3	2

从表 1 可以看出: 使用多羟基硅氧烷 A 和聚醚硅氧烷 B 的混合物与使用简单的硅氧烷添加剂的效果相比, 得到的泡沫容积更小和/或消泡时间更快。在大多数情况下, 这种协同效应是出乎预料的并有显著优越的效果。

如表 2 所示, 说明硅氧烷 C 在制剂中的应用。

表2

实施例	多羟基/聚醚/苯酚类 硅氧烷 C		聚醚硅氧烷 B		重量比 A/B	总硅 氧烷 (ppm)	泡沫 容积 (ml)	消泡 时间 (sec)
	结构	(ppm)	结构	(ppm)				
柴油 CEC, 700 ppm DAP-01								
73	C-1	2.5	-	-	-	2.5	5	6
74	C-1	7.5	-	-	-	7.5	5	5
75	C-2	2.5	-	-	-	2.5	5	7
76	C-2	7.5	-	-	-	7.5	2	6
77	C-1	2	B-1	1	2	3	2	2

关于新聚合物 C-1 和 C-2, 可以看出: 这些一个分子上含有饱和脂肪族多羟基、聚醚基和苯酚基的聚合物给出的结果显示, 即使不与聚醚硅氧烷 B 一起使用, 也比其它所有测试的多羟基硅氧烷具有显著的优越性, 其它所有测试的多羟基硅氧烷包括有聚醚和饱和脂肪族多羟基官能度的聚合物 A-5 及一个分子上含有不饱和脂肪族多羟基、聚醚和苯酚官能度的 A-10。另外, 当硅氧烷 C-1 与硅氧烷 B-1 混合时, 又显示出其进一步的协同效应。

10 本申请涉及的所有公开文献, 包括所有的美国专利文献在此都是明确地整体引入作为参考的。本申请涉及的所有待审批的专利申请在此也都是明确地整体引入作为参考的。