



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 02126516. X

[45] 授权公告日 2004 年 11 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 1173764C

[22] 申请日 2002.7.19 [21] 申请号 02126516.X

[30] 优先权

[32] 2001. 7.20 [33] US [31] 09/909555

[71] 专利权人 气体产品与化学公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72] 发明人 C·S·斯朗 K·R·拉斯拉

审查员 董晓静

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

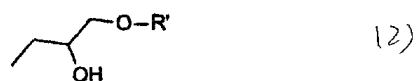
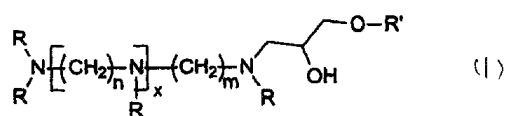
代理人 赵苏林 邵 红

权利要求书 5 页 说明书 15 页

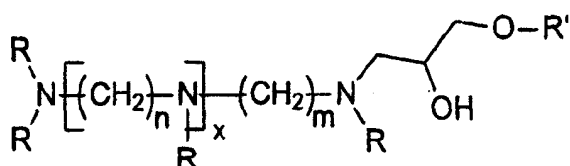
[54] 发明名称 烷基缩水甘油醚封端的多元胺控泡制

[57] 摘要

一种通过加入控制泡沫量的具有如下通式的化合物控制含有有机化合物水性组合物发泡性的方法：见右式（1），其中 n 和 m 是 2 或 3，x 是 1 - 6R=H 或见右式（2），和 R' 是 C4 - C22 烷基基团，当加入 0.1% 重量化合物到磺基丁二酸二辛基钠 (DOSS) 溶液中，化合物产生的原始泡沫高度比 0.1% 重量 DOSS 水溶液低至少 30%。



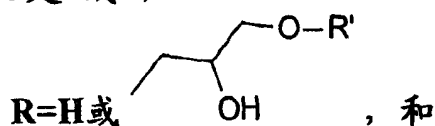
1. 一种通过加入控泡剂控制水性组合物或工业加工中发泡的方法，其改进包括使用具有如下通式的化合物作为控泡剂：



5

其中n和m是2或3，

x是1或2，



R'是C4-C22烷基基团

10 当该化合物以0.1%重量加入到0.1%重量磺基丁二酸二辛基钠（DOSS）水溶液中，该水溶液产生的原始泡沫高度比没有该化合物的DOSS水溶液的原始泡沫高度低至少30%，该化合物以10g/ml的量加入水性组合物或工业加工中。

2. 根据权利要求1的方法，其中R'是C4-C14烷基。

15 3. 根据权利要求1的方法，其中n和m是2。

4. 根据权利要求1的方法，其中当该化合物加入到0.1%重量DOSS水溶液中，其所产生的原始泡沫高度比没有该化合物的DOSS水溶液的原始泡沫高度低至少50%。

20 5. 根据权利要求1的方法，其中R'是C4烷基，x是1，n和m是2，加成度是2，3或4。

6. 根据权利要求1的方法，其中R'是C4烷基，x是2，n和m是2，加成度是2，3或4。

7. 根据权利要求1的方法，其中R'是C8烷基，x是1，n和m是2，加成度是1，2或3。

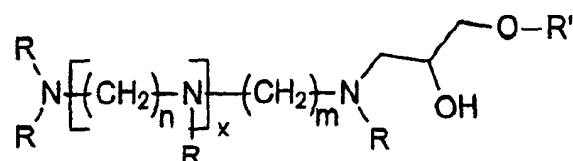
25 8. 根据权利要求1的方法，其中R'是C12-16烷基，x是1，n和m是2，加成度是1或2。

9. 根据权利要求1的方法，其中R'是C4或C8烷基，x是1，n和m

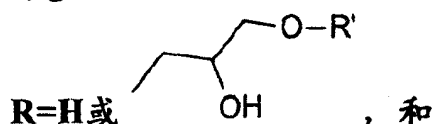
都是2。

10. 根据权利要求1的方法，其中工业加工是油井泵送、石油气洗涤、净化或消毒、食品加工、纸浆或纸加工、发酵、金属处理、聚合物或化学合成、废水处理或织物染色或整理。

- 5 11. 一种含有控泡剂的水性组合物，该组合物在没有控泡剂时会出现更多的泡沫，所述改进包括加入控制泡沫量的具有如下通式的烷基缩水甘油醚封端的多元胺化合物作为控泡剂：



- 10 其中n和m是2或3，
x是1-2



R'是C4-C22烷基基团

- 15 当该化合物以0.1%重量加入到0.1%重量磺基丁二酸二辛基钠（DOSS）水溶液中，该水溶液产生的原始泡沫高度比没有该化合物的DOSS水溶液的原始泡沫高度低至少30%，且该化合物以10g/ml的量加入水性组合物或工业加工中。

12. 根据权利要求11的组合物，其包括水中的选自矿物或颜料的无机化合物，或有机化合物，其选自颜料、可聚合单体、低聚树脂、
20 聚合树脂、洗涤剂、除草剂、杀虫剂、杀真菌剂或植物生长调节剂

13. 根据权利要求11的组合物，其中R'是C4-C14烷基。

14. 根据权利要求11的组合物，其中n和m是2。

15. 根据权利要求12的组合物，其中当该化合物加入到0.1%重量DOSS水溶液中，其所产生的原始泡沫高度比没有该化合物的DOSS
25 水溶液的原始泡沫高度低至少50%。

16. 根据权利要求11的组合物，其中R'是C4烷基，x是1，n和m是2，加成度是2，3或4。

17. 根据权利要求11的组合物, 其中R'是C4烷基, x是2, n和m是2, 加成度是2, 3或4。

18. 根据权利要求11的组合物, 其中R'是C8烷基, x是1, n和m是2, 加成度是1, 2或3。

5 19. 根据权利要求11的组合物, 其中R'是C12-16烷基, x是1, n和m是2, 加成度是1或2。

20. 根据权利要求11的组合物, 其中R'是C4或C8烷基, x是1, n和m都是2。

21. 根据权利要求11的组合物, 其中该组合物是水性有机涂料组合物, 其在水性介质中含有30-80%重量的包含下列组分的涂料组合物:

0-50%重量的颜料分散剂、研磨树脂或其混合物;

0-80%重量的着色颜料、增量颜料、抗腐蚀颜料、其它颜料类型或其混合物;

15 5-99.9%重量的水性、可水分散或水溶性树脂或其混合物;

0-30%重量的滑爽添加剂、抗菌剂、加工助剂或其混合物;

0-20%重量的聚结溶剂或其它溶剂;

0.01-10%重量的表面活性剂、润湿剂、流动和流平剂或其混合物;

以及

20 0.01-5%重量的烷基缩水甘油醚封端的多元胺。

22. 根据权利要求11的组合物, 其中该组合物是水性油墨组合物, 其在水性介质中含有20-60%重量的包含下列组分的油墨组合物:

1-50%重量的颜料;

0-50%重量的颜料分散剂、研磨树脂或其混合物;

25 0-50%重量的树脂溶液载体中的粘土基;

5-98.97%重量的水性、可水分散或水溶性树脂或其混合物;

0-30%重量的聚结溶剂或其它溶剂;

0.01-10%重量的加工助剂、增溶剂或其混合物;

0.01-10%重量的表面活性剂、润湿剂或其混合物; 以及

30 0.01-5%重量的烷基缩水甘油醚封端的多元胺。

23. 根据权利要求11的组合物, 其中该组合物是水性农业组合物, 其在水性介质含有0.1-80%重量的包含下列组分的农业组合物:

- 0.1-50%重量的除草剂、杀虫剂或植物生长调节剂或其混合物；
0-5%重量的染料；
0-20%重量的增稠剂、稳定剂、助表面活性剂、凝胶抑制剂或其混合物；
5 0-25%重量的防冻剂；
0.01-50%重量的表面活性剂、润湿剂或其混合物；以及
0.01-10%重量的烷基缩水甘油醚封端的多元胺。
24. 根据权利要求11的组合物，其中该组合物是包含下列组分水性润版液组合物：
10 0.05-10%重量的可成膜、水溶性大分子；
1-25%重量的醇、二醇、或具有2-12个碳原子的多元醇；
0.01-20%重量的水溶性有机酸、无机酸或其盐；
35-70%重量的水；
0.01-5%重量的润湿剂；以及
15 0.01-5%重量的烷基缩水甘油醚封端的多元胺。
25. 根据权利要求11的组合物，其中该组合物是包含下列组分水性粘合剂组合物：
50-99%重量的水性丙烯酸共聚物乳液、SBR胶乳或天然橡胶胶乳；
20 0-50%重量的增粘剂分散体；
0-5%重量的流变改性剂；
0-10%重量的水；
0.1-5%重量的润湿剂；以及
0.1-5%重量的烷基缩水甘油醚封端的多元胺。
25 26. 根据权利要求11的组合物，其中该组合物是包含下列组分水性罩光清漆组合物：
20-80%重量的水性或可水分散树脂；
0-20%重量的蜡；
2-50%重量的水；
30 0-20%重量的生物杀灭剂，荧光增白剂，交联剂，耐磨损或耐水添加剂和其混合物；
0-20%重量的助溶剂；

0.01-5%重量的润湿剂；以及

0.1-5%重量的烷基缩水甘油醚封端的多元胺。

27. 根据权利要求12的组合物，其中R'是C4烷基，x是1，n和m是2，加成度是2，3或4。

5 28. 根据权利要求12的组合物，其中R'是C4烷基，x是2，n和m是2，加成度是2，3或4。

29. 根据权利要求12的组合物，其中R'是C8烷基，x是1，n和m是2，加成度是1，2或3。

10 30. 根据权利要求12的组合物，其中R'是C12-16烷基，x是1，n和m是2，加成度是1或2。

31. 根据权利要求12的组合物，其中R'是C4或C8烷基，x是1，n和m都是2。

烷基缩水甘油醚封端的多元胺控泡剂

技术领域

- 5 本发明涉及多元胺和烷基缩水甘油醚的反应产物作为控泡剂的用途。

背景技术

- 在许多带水应用和工业加工中，泡沫控制或消除是在应用中得到最佳性能和高加工效率的关键。泡沫控制和消除的重要性在本领域得到了高度认可，例如：水性涂料，油墨，粘合剂，和农业配方的应用，
10 和工业加工如油井泵送，石油气洗涤，净化，消毒，食品加工，纸浆及纸加工，发酵，金属处理，聚合物和化学合成，废水处理和织物染色与整理。

- 控泡剂广泛地应用于聚合物生产和加工中，因为泡沫可导致降低
15 生产能力，效率和装置问题。特别地，严重的泡沫问题通常会使得未反应的单体从聚合产物中脱除。

- 在许多通用工业加工中，不合需要的泡沫可导致低效率混合，低生产能力，降低容器容量及装置失效。例如，在精炼加工，如钻孔，生产，催化，蒸馏，抽提，气体和液体洗涤和其它操作中，泡沫会导致许多操作问题和严重的经济后果。在酸性气体脱硫中，气体，如二
20 氧化碳和硫化氢，通过使用水性胺溶液洗涤脱除。在此加工工艺的洗涤或再生步骤中都会产生问题的泡沫。

- 消泡剂和防泡剂是用于减少或消除成问题泡沫的添加剂。“防泡剂”是指防止泡沫形成的长效试剂。“消泡剂”是能使存在的泡沫快速
25 破裂的物质。在此，术语“控泡剂”用于指消除和/或控制泡沫的添加剂，因为许多应用和加工要求防止泡沫和减少或消除泡沫。

- 在许多应用中，要求控泡剂显示有益的辅助表面性质，如润湿性，分散性，乳化作用，增溶作用，流动和流平性。例如，用作润湿剂的消泡剂和防泡剂会大大减少涂料，油墨，粘合剂，和农业配方的表面
30 缺陷。另外，所述的多功能物质会减少或消除水性组合物中的润湿剂，从而减少了添加剂的总量。水性组合物中材料作为润湿剂的能力由其减少水的表面张力的能力评价。当系统处于静止状态下，平衡表面张

力性能是重要的。然而，在使用高表面产生速率的应用中，在动态条件下减小表面张力的能力具有十分重要的作用。此应用包括涂料，粘合剂或农业配方的喷涂、辊涂和刷涂，或高速凹板印刷或喷墨印刷。动态表面张力是一个基本值，它可以提供物质减少表面张力的能力以及
5 在高速应用条件下润湿能力的度量。另外，在如此高速应用条件下，带走空气和产生泡沫也是个问题。

在文献中发现可以通过多元胺与烷基缩水甘油醚（环氧树脂）的反应制备加成物。所述胺已经用于许多应用中。根据多元胺的不同，可使用五个或更多的环氧试剂来形成完全加成的胺化合物。文献中多
10 数实施例包含没有完全加成的胺。

US 4 650 000公开了由多元胺和C6-C18烷基缩水甘油醚的反应制备的加成物是有效的表面活性剂，用于形成包含烃类油和用于处理围绕油气井的地下成岩地下水的酸溶液的微乳液。此情况下，胺表面活性剂作为阳离子季铵盐用在微乳液中。

15 US 4 797 202公开N-(烷基)- α, ω -烷烃二胺作为收集物用于通过泡沫浮选从矿石回收矿物。特别地，二亚乙基三胺和2-乙基己基缩水甘油醚的1:1加成物对硫化铜的泡沫浮选中铜的回收是有效的。

CH 313 159公开了制备稳定染料和含正电性胺添加剂的抽提浴的工艺。抽提浴包含二胺和多元胺和C8及更高碳原子数的烷基缩水甘油醚的1:1加成物和通过随后与环氧乙烷，二甲基硫酸盐，氯乙酸和其它
20 试剂反应形成的相应的烷基化胺。

US 4 311 618公开了包含离子型表面活性剂，非离子型表面活性剂，两性离解剂和有机质子惰性溶剂的水溶性净化剂浓缩液。二亚乙基三胺和2-乙基己基缩水甘油醚的1:2加成物的盐酸盐如实施例5所
25 示。

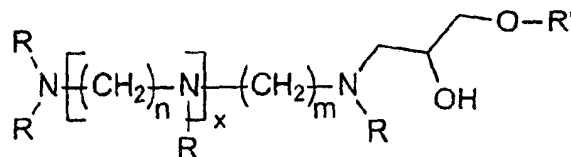
JP52018047公开了由多元胺和直到3C6-C16烷基缩水甘油醚制备的加成物已经用作杀菌剂。

JP450119973公开了含有羧酸根基团的类似化合物是有效的杀菌性表面活性剂。

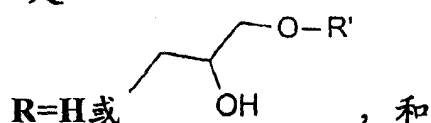
30 US 3 931 430公开了使用二胺和多元胺和C4-C16烷基缩水甘油酯和醚的反应产物作为压敏性记录纸的脱敏剂。这些脱敏剂必须溶于油性载体用于制得平版印刷的非水性油墨。

发明概述

本发明涉及具有下式的多元胺和烷基缩水甘油醚的反应产物：



- 5 其中n和m是2或3，
x是1-6



R'是C4-C22烷基基团，

- 10 在控制，即减少，防止或消除水性组合物和工业加工中的泡沫中的用途，否则将出现泡沫。根据本发明，控泡剂可由任何C4-C22烷基缩水甘油醚和与上式一致的多元胺制备。这些控泡剂色浅，低味，是100%活性物质。

- 并不是所有的烷基缩水甘油醚封端的多元胺都能减少或消除泡沫，事实上，某些加成物会给水性体系增加成问题的泡沫。所以，多元胺和烷基缩水甘油醚基团的正确结合以及优化的加成度对减少和/或消除泡沫是关键的。因此，根据ASTM D1173-53室温下测量标准，当在磺基丁二酸二辛基钠（DOSS）溶液中加入0.1%重量时产生的原始泡沫高度比0.1%重量的DOSS溶液至少降低30%的加成物才是合适的烷基缩水甘油醚封端的多元胺。

- 20 本发明中，“水基”，“带水的”，“水性的”，“水介质的”是指溶剂或液体分散介质含水，优选至少含90%重量的水，最优选至少含95%重量的水。显然也包括全部是水的介质。

作为本发明的另一个实施方案，控泡剂可用作润湿剂。

- 25 在水基组合物和加工中使用这些烷基缩水甘油醚封端的多元胺作为控泡剂具有许多优点，这些优点包括下面的一条或多条：

- 控泡剂色浅，低味；
- 控泡剂包含100%活性成分，因此不需要携带液，溶剂或其它

添加剂，并具有改进的贮存稳定性；

- 水性涂料和油墨具有低挥发性有机含量，因此，这些配方具有环保性；

- 控泡剂能减少水性组合物的动态表面张力；

5 • 水性涂料，油墨，粘合剂和农业配方可应用于许多基质，具有优良的基质表面润湿性，所述表面包括被污染的和低能量表面；

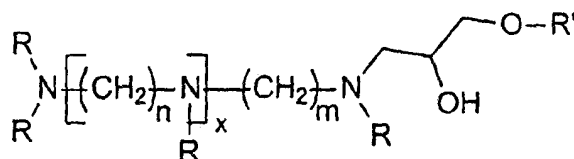
- 与传统控泡剂相比，可减少涂层或印刷缺陷，如桔皮和流动/流平缺陷；

- 水性组合物能用于高速应用和加工中；和

10 • 工业应用中无泡沫或大大减少成问题泡沫的数量，并减少负面的下游影响。

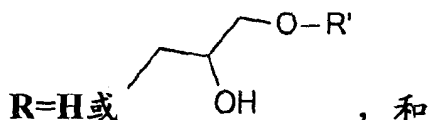
发明详述

本发明涉及某些多元胺和烷基缩水甘油醚的反应产物在防止或消除水性组合物和工业加工中的泡沫中的用途。虽然众所周知此反应产物是混合物，但该混合物的主要成分可由如下通式表达：



其中n和m是2或3，

x是1-6



20 R'是C4-C22烷基基团。

优选地和独立地或共同地R'是C4-C14烷基，x是1或2，n和m是2。根据本发明，控泡剂可以由任何C4-C22烷基缩水甘油醚和与上述通式一致多元胺制备。显然，根据通式当x=1时，化合物可以用1-5个烷基缩水甘油基团加成得到（加成度=1-5）；当x=2时，化合物可以用1-6个

25 烷基缩水甘油基团加成得到（加成度=1-6）。

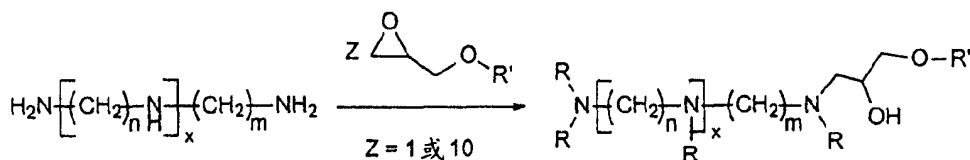
根据ASTM D1173-53室温下测量，当在磺基丁二酸二辛基钠（DOSS）水溶液中加入0.1%重量时产生的原始泡沫高度至少比0.1%重量的DOSS水溶液降低30%的加成物才是合适的烷基缩水甘油醚封

端的多元胺，优选地，原始泡沫高度至少减少50%。

同样要求控泡剂的水溶液具有辅助润湿性能，证明方法是根据最大鼓泡压力方法25℃和0.1个泡/秒条件下，水溶液中浓度<1%重量时动态表面张力小于或等于45dynes/cm。测量表面张力的最大鼓泡压力方法在Langmuir 1986.2.428-432中说明，在此引作参考。

这些控泡剂优良的消泡和防泡性能表明在减少，防止或破裂泡沫为重要问题的应用和加工中，这些物质可能具有应用性。上述应用包括保护性和装饰性涂料，油墨，粘合剂，农业配方，油井泵送，石油气洗涤，净化，消毒，食品加工，纸浆及纸加工，发酵，金属处理，聚合物和化学合成，废水处理和织物染色与整理。另外，这些物质也能减少水性组合物的动态表面张力。这些性能属性的结合使这些物质用于控制和消除泡沫，并极大降低应用中的有害影响，使它们在涂料，油墨和粘合剂的应用中是完全有益的。而且，这些控泡剂的润湿性能使这些物质用于聚合物生产和加工中而不会在下游应用中产生有害缺陷。

这些物质可以通过多元胺和一种或多种烷基缩水甘油醚反应制备。使用纯胺或以如四氢呋喃为溶剂的胺溶液可以进行环氧化物的开环反应。优选将烷基缩水甘油醚加入到胺试剂中，反应温度维持在60-120℃。得到的反应产物可以制得的形式使用或以纯化的形式使用。由多元胺和烷基缩水甘油醚得到的反应产物是混合物，因为通过环氧化物开环反应得到的羟基也可以和烷基缩水甘油醚反应。下面所示的反应，其中1-10个当量的烷基缩水甘油醚与多元胺反应，表明产物混合物中所含的多种普通的加成产物之一：



其中R，R'，m，n和x定义如上。

所有的烷基缩水甘油醚或含有必需的C4-C22烷基取代基的烷基缩水甘油醚的混合物可用于制备本发明中的封端多元胺控泡剂。合适的烷基基团应该具有足够的碳原子赋予其表面活性，即能够作为控泡剂

使用并减少水的表面张力。

本发明中，烷基缩水甘油醚封端的多元胺中的烷基基团可以是相同的或不同的。烷基基团可以是直链的或带有支链的。合适的烷基缩水甘油醚的实例包括丁基缩水甘油醚，异丁基缩水甘油醚，戊基缩水甘油醚，异戊基缩水甘油醚，己基缩水甘油醚，2-乙基己基缩水甘油醚，辛基缩水甘油醚，癸基缩水甘油醚，十二烷基缩水甘油醚，十四烷基缩水甘油醚，十六烷基缩水甘油醚等。

多元胺的实例包括二亚乙基三胺（DETA），三亚乙基四胺（TETA），四亚乙基五胺（TEPA）和二（氨丙基）胺（DAPA）。对于一种指定的应用，通过对起始胺和烷基缩水甘油醚以及加成度的适当控制可以得到优化的性能。

对减少或消除含有机化合物的水基组合物有效的烷基缩水甘油醚封端的多元胺的量可以是0.001-20g/100ml液体组合物，优选为0.01-10g/100ml液体组合物。当然最有效的数量将取决于应用以及具体控泡剂的性能。

烷基缩水甘油醚封端的多元胺适用于水溶液组合物中，该组合物包括水溶液中的无机化合物如矿物或颜料，或有机化合物如颜料，可聚合单体如加成、缩合和乙烯基单体，低聚树脂，聚合树脂，洗涤剂，苛性碱洗涤剂，除草剂，杀真菌剂，杀虫剂或植物生长调节剂。

含有本发明烷基缩水甘油醚封端的多元胺的水基保护性或装饰性有机涂料，油墨，粘合剂，润版液，农业和清漆组合物如下所示，该组合物中列出的其它组分为相关领域技术人员熟知的物质。

可加入本发明控泡剂的典型水基涂料配方，包括在水性介质中30-80%“固体分”的以下组分，即，列出的成分：

典型的水基涂料配方	
0-50%重量	颜料分散剂/研磨树脂
0-80%重量	着色颜料/增量颜料/抗腐蚀颜料/其它颜料类型
5-99.9%重量	水性/可水分散/水溶性树脂
0-30%重量	滑爽添加剂/抗菌剂/加工助剂
0-20%重量	聚结溶剂或其它溶剂
0.01-10%重量	表面活性剂/润湿剂/流动和流平剂
0.01-5%重量	烷基缩水甘油醚封端的控泡剂

可加入本发明控泡剂的典型水基油墨组合物，包括在水性介质中20-60%“固体分”的以下组分，即，列出的成分：

典型的水基油墨组合物	
1-50%重量	颜料
0-50%重量	颜料分散剂/研磨树脂
0-50%重量	合适的树脂溶液载体中的粘土基 (base)
5-98.97%重量	水性/可水分散/水溶性树脂
0-30%重量	聚结溶剂
0.01-10%重量	表面活性剂/润湿剂
0.01-10%重量	加工助剂/增溶剂
0.01-5%重量	烷基缩水甘油醚封端的控泡剂

可加入本发明控泡剂的典型水基农业配方组合物，包括在水性介质中0.1-80%的如下成分：

典型的水基农业配方组合物	
0.1-50%重量	除草剂，杀虫剂或植物生长调节剂
0-5%重量	染料
0-20%重量	增稠剂/稳定剂/助表面活性剂/凝胶抑制剂
0-25%重量	防冻剂
0.01-50%重量	表面活性剂/润湿剂
0.01-10%重量	烷基缩水甘油醚封端的控泡剂

可加入本发明控泡剂的典型用于平版印刷的润版液组合物包括下列组分：

典型的平版印刷润版液	
0.05-10%重量	可成膜、水溶性大分子
1-25%重量	醇，二醇，或具有2-12个碳原子的多元醇
0.01-20%重量	水溶性有机酸，无机酸或其盐
35-70%重量	水
0.01-5%重量	润湿剂
0.01-5%重量	烷基缩水甘油醚封端的控泡剂

可加入本发明控泡剂的典型压敏粘合剂组合物包括下列组分:

典型的压敏粘合剂	
50-99%重量	水性丙烯酸共聚物乳液或SBR/天然橡胶胶乳
0-50%重量	增粘剂分散体
0-5%重量	流变改性剂
0-10%重量	水
0.1-5%重量	润湿剂
0.1-5%重量	烷基缩水甘油醚封端的控泡剂

可加入本发明控泡剂的典型的单光清漆组合物包括下列组分:

典型的单光清漆	
20-80%重量	水性/可水分散树脂
0-20%重量	蜡
2-50%重量	水
0-20%重量	生物杀灭剂/荧光增白剂/交联剂/耐磨损耐水添加剂
0-20%重量	助溶剂
0.01-5%重量	润湿剂
0.1-5%重量	烷基缩水甘油醚封端的控泡剂

5

实施例1-26举例说明了各种控泡剂的合成。所有物质被合成并通过GC, MALDI或核磁共振波谱(NMR)表征。二亚乙基三胺(DETA), 和二(氨丙基)胺(DAPA)以纯度99%, 从Aldrich Chemical Co.购买, 并直接使用。三乙烯基四胺(TETA)从Air Products and Chemicals, Inc. 购买, 其标为Ancamine® TETA固化剂, 包含约
 10 67%TETA, 也包括三(2-氨乙基)胺和哌嗪衍生物。使用的烷基缩水甘油醚试剂从Air Products and Chemicals, Inc. 购买, 其商标为Epodil® 741 HP, Epodil® 746和Epodil® 748, 并分别含有98+%正丁基缩水甘油醚, 70-73%2-乙基己基缩水甘油醚和75-81%C12-C16混合汽
 15 缩水甘油醚。Epodil® 748主要是十二烷基缩水甘油醚。对于本发明,

这些试剂称作正丁基缩水甘油醚 (BGE), 2-乙基己基缩水甘油醚 (EHGE) 和C12-C16烷基缩水甘油醚 (CGE)。

实施例1-4

5 通过纯DETA与适当当量数的BGE反应制备了1:1, 1:2, 1:3, 1:4的二亚乙基三胺 (DETA) 和正丁基缩水甘油醚 (BGE) 的加成产物。在装有加料漏斗, 回流冷凝管, 热电偶和磁力搅拌棒的三颈烧瓶中加入DETA (40.00g)。胺在氮气下加热到100℃。此刻, 关掉热源, 以使反应温度维持在90-120℃的速率向胺中加入BGE。加入1当量的BGE
10 (50.92g) 后, 反应溶液加热到100℃维持40分钟, 随后取出试样 (实施例1, 15.01g, 1:1DETA/BGE加成物, 淡黄色油状物)。随后在85-120℃向反应混合物加入2-4当量的BGE。在加入每个当量后, 反应溶液加热到100℃维持至少20分钟, 从反应器中相继取出下列试样: 实施例2 (20.00g, 1:2DETA/BGE, 淡黄色油状物), 实施例3 (20.00g,
15 1:3DETA/BGE, 淡黄色油状物) 和实施例4 (20.00g, 1:4DETA/BGE, 淡黄色油状物)。这些试样不经进一步纯化而使用。

实施例5

通过纯胺与5当量的BGE反应制备了1:5的二亚乙基三胺 (DETA) 和正丁基缩水甘油醚 (BGE) 的加成产物。在装有加料漏斗, 回流冷凝管, 热电偶和磁力搅拌棒的三颈烧瓶中加入DETA (53.89g)。DETA在氮气下加热到80℃。此刻, 关掉热源, 以使反应温度维持在80-115℃的速率向DETA中加入BGE。加入BGE (342.53g) 后, 反应加热到100-102℃维持40分钟得到淡黄色油状物 (394.1g, 1:5DETA/BGE加
25 成物)。该试样不经进一步纯化而使用。

实施例6-10

以实施例1-5相似的步骤通过纯DETA与适当当量数的EHGE反应制备了1:1, 1:2, 1:3, 1:4和1:5的二亚乙基三胺 (DETA) 和2-乙基己基缩水甘油醚 (EHGE) 的加成物。得到的加成物为实施例6 (100g, 1:1DETA/EHGE, 深黄色浆状物), 实施例7 (100g, 1:2DETA/EHGE, 非常浅的黄色油状物), 实施例8 (100g, 1:3DETA/EHGE, 非常浅的

30

黄色油状物), 实施例9 (100g, 1:4DETA/EHGE, 非常浅的黄色油状物) 和实施例10 (100g, 1:5DETA/EHGE, 非常浅的黄色油状物)。这些物质不经进一步纯化而使用。

5 实施例11-15

以实施例1-5相似的步骤通过纯DETA与适当当量数的CGE反应制备了1:1, 1:2, 1:3, 1:4和1:5的二亚乙基三胺 (DETA) 和C12-C16烷基缩水甘油醚 (CGE) 的加成物。得到的加成物为实施例11 (150g, 1:1DETA/CGE, 粘稠黄色浆状物), 实施例12 (125g, 1:2DETA/CGE, 粘稠黄色浆状物), 实施例13 (100g, 1:3DETA/CGE, 黄色油状物), 实施例14 (125g, 1:4DETA/CGE, 黄色油状物) 和实施例15 (304g, 1:5DETA/CGE, 金色油状物)。这些物质不经进一步纯化而使用。

实施例16-21

15 以实施例1-5相似的步骤通过纯TETA与适当当量数的BGE反应制备了1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5和1:6的三亚乙基四胺 (TETA) 和正丁基缩水甘油醚 (BGE) 的加成物。得到的加成物为实施例16 (100g, 1:1TETA/BGE, 淡黄色油状物), 实施例17 (100g, 1:2TETA/BGE, 粘稠淡黄色油状物), 实施例18 (96g, 1:3TETA/BGE, 粘稠淡黄色油状物), 实施例19 (99g, 1:4TETA/BGE, 粘稠淡黄色油状物), 实施例20 (101g, 1:5TETA/BGE, 粘稠淡黄色油状物) 和实施例21 (215g, 1:6TETA/BGE, 粘稠淡黄色油状物)。得到的加成物不经进一步纯化而使用。

25 实施例22-26

以实施例1-5相似的步骤通过纯DAPA与适当当量数的BGE反应制备了1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 和1:5的二(氯丙基)胺 (DAPA) 和正丁基缩水甘油醚 (BGE) 的加成物。得到的加成物为实施例22 (100g, 1:1DAPA/BGE, 暗金色液体), 实施例23 (100g, 1:2DAPA/BGE, 暗金色液体), 实施例24 (100g, 1:3DAPA/BGE, 金色液体), 实施例25 (100g, 1:4DAPA/BGE, 金色液体) 和实施例26 (172g, 1:5DAPA/BGE, 黄色液体), 得到的加成物不经进一步纯化而使用。

实施例27-53

磺基丁二酸二辛基钠 (DOSS) 通常用作水性组合物的表面活性剂。当溶于水中时DOSS能形成稳定的泡沫。不同控泡剂的泡沫控制特性可以通过测量比较0.1%重量DOSS水溶液产生的泡沫与在0.1%重量DOSS水溶液加入控泡剂后产生的泡沫进行评价。在此测量方法中使用的DOSS是由Cytec Industries得到的Aerosol OT 75%表面活性剂。DOSS的成泡性和泡沫稳定性使用ASTM D 1173-53在室温下, 典型的为23℃进行测量。实施例1-26中制备的控泡剂的泡沫控制性能通过5 10 在0.1%重量DOSS水溶液中加入0.1%重量控泡剂测量, 将得到的溶液从不溶性油中分离出来, 再使用前面提到的步骤评价成泡性能的降低和泡沫稳定性。

在这些试验中, DOSS水溶液或DOSS/控泡剂混合物的滤液由高架泡沫导管加入含有相同溶液的泡沫接收器。加入结束时测量泡沫高度 (“原始泡沫高度”) 并记录泡沫在气液界面处消除所需的时间 (“0 15 泡沫时间”)。该试验提供了不同水性组合物成泡性能的比较。实施例1-26中制备的控泡剂的结果和不加控泡剂的0.1%重量DOSS溶液 (实施例27) 的比较数据列于表1中。

表1

	控泡剂	原始泡沫 高度 (cm)	4分钟后泡沫 高度 (cm)	0泡沫时间
Ex 27	DOSS only	3.0	2.7	> 10 min
Ex 28	DETA/1 BGE	1.0	0.1	5.9 min
Ex 29	DETA/2 BGE	1.0	0	2.7 min
Ex 30	DETA/3 BGE	0.7	0	3.3 min
Ex 31	DETA/4 BGE	0.5	0	2.9 min
Ex 32	DETA/5 BGE	1.0	0.8	> 10 min
Ex 33	DETA/1 EHGE	0.4	0	29 sec
Ex 34	DETA/2 EHGE	0.5	0	20 sec
Ex 35	DETA/3 EHGE	0.9	0	2.5 min
Ex 36	DETA/4 EHGE	1.4	0.9	> 10 min
Ex 37	DETA/5 EHGE	3.2	2.3	> 10 min
Ex 38	DETA/1 CGE	0.9	0	4.5 min
Ex 39	DETA/2 CGE	0.7	0	1.2 min
Ex 40	DETA/3 CGE	2.8	2.4	> 10 min
Ex 41	DETA/4 CGE	6.0	5.3	> 10 min
Ex 42	DETA/5 CGE	5.8	4.8	> 10 min
Ex 43	TETA/1 BGE	1.7	0.4	> 10 min
Ex 44	TETA/2 BGE	1.3	0	50 sec
Ex 45	TETA/3 BGE	1.4	0	1.3 min
Ex 46	TETA/4 BGE	1.4	0	2.8 min
Ex 47	TETA/5 BGE	1.5	0.4	6.2 min
Ex 48	TETA/6 BGE	1.3	0.6	9.4 min
Ex 49	DAPA/1 BGE	2.0	0	4.6 min
Ex 50	DAPA/2 BGE	1.7	0	2.7 min
Ex 51	DAPA/3 BGE	1.0	0	1.3 min
Ex 52	DAPA/4 BGE	1.0	0	1.2 min
Ex 53	DAPA/5 BGE	2.0	0.7	> 10 min

表1的数据表明当烷基缩水甘油醚封端的多元胺加入成泡性表面活性剂如DOSS的水溶液中时，许多烷基缩水甘油醚封端的多元胺可作为控泡剂。然而，泡沫控制行为很大程度上取决于烷基缩水甘油醚和多元胺的结合。正如所看到的，当某些结合，如DETA与4或5当量

的C12-16烷基缩水甘油醚，加入到0.1%重量DOSS水溶液中时，事实上增加了成泡性能。所以，出人意料的是某些烷基缩水甘油醚和多元胺的加成物能产生成为特别有效的控泡剂的物质。在此描述的消泡试验中，能减少DOSS原始泡沫高度至少30%，优选50%或更多的物质，或能在5分钟内完全消除泡沫的物质是性能最好的控泡剂。然而，特定的控泡剂的有效性通常是对于指定体系的。所以，对于指定应用的控泡剂的优化选择将取决于多元胺和烷基缩水甘油醚以及多元胺的加成度的选择。

10 实施例54-79

本发明的控泡剂也能在水性体系中用作润湿剂。实施例1-26中制备的控泡剂的润湿能力通过评价其减少水的动态表面张力进行测量。实施例1-26中的物质以0.1-5.0%重量加入到蒸馏水中以得到完全溶解的水溶液或饱和水溶液混合物。这些试样可溶部分的动态表面张力使用最大鼓泡压力的方法在鼓泡速率为0.1-20个泡沫/秒（b/s）时得到。15 这些数据提供了从低表面生成速率（0.1b/s）到极高表面生成速率（20b/s）时，这些控泡剂作为润湿剂的性能数据。以实际用语来说，高鼓泡速率相应于平版印刷中高印刷速率，在涂料涂敷中的高喷雾速度或高辊轴速度，以及农用产品中的快速应用。

20 表面张力减少的相对效率可以通过比较含有相同量的不同表面活性剂的溶液的表面张力减少得到。给出的是0.1%重量控泡剂溶液在0.1，1，6，20个泡沫/秒（b/s）时的数据。0.1，1，6，20b/s时的极限表面张力代表水中的最低表面张力，用于评估表面活性剂的效力，对于给定的表面活性剂，它是在给定的表面生成速率下得到的，而不管使用量的多少。在多数情况下，极限表面张力在1.0%重量下得到，因为在此浓度下控泡剂不溶。在控泡剂在1.0%重量下溶解的情况下，极限表面张力是在5.0%重量下得到的（此时试样不溶）。这些数据给出了在近似平衡条件下（0.1b/s）到高度动态条件下（20b/s）表面活性剂减少表面缺陷的相对能力。较低表面张力能使配方应用到较低能量25 表面时消除缺陷。表2显示了控泡剂水溶液的动态表面张力数据。

表2

		0.1%重量时 γ				γ 极限 ^a			
		0.1 b/s	1 b/s	6 b/s	20 b/s	0.1 b/s	1 b/s	6 b/s	20 b/s
Ex 54	DETA/1 BGE	49.3	53.6	58.2	64.0	35.1	37.4	40.2	44.0
Ex 55	DETA/2 BGE	39.3	42.1	46.7	54.0	32.9	33.2	34.0	36.1
Ex 56	DETA/3 BGE	35.4	37.2	40.7	48.1	32.7	33.1	34.1	36.0
Ex 57	DETA/4 BGE	35.3	36.9	40.2	49.4	33.3	33.8	35.0	37.6
Ex 58	DETA/5 BGE	36.2	40.6	53.2	67.2	35.1	36.7	41.0	49.9
Ex 59	DETA/1 EHGE	27.9	40.7	53.4	62.6	26.9	27.9	30.4	33.2
Ex 60	DETA/2 EHGE	30.9	53.4	62.9	70.4	28.4	28.9	32.6	36.1
Ex 61	DETA/3 EHGE	48.2	66.0	69.9	71.8	32.0	37.4	49.4	56.9
Ex 62	DETA/4 EHGE	64.8	69.7	70.7	72.1	41.0	50.9	60.0	58.3
Ex 63	DETA/5 EHGE	67.1	69.3	70.7	72.1	37.5	30.4	32.4	34.7
Ex 64	DETA/1 CGE	42.6	56.7	68.8	72.4	33.8	44.2	55.3	68.2
Ex 65	DETA/2 CGE	62.7	68.6	69.7	70.0	45.0	51.9	59.7	62.3
Ex 66	DETA/3 CGE	70.9	71.4	71.8	71.1	57.9	68.7	70.5	69.3
Ex 67	DETA/4 CGE	71.2	71.6	71.8	70.8	53.6	71.0	71.4	67.8
Ex 68	DETA/5 CGE	71.7	72.4	72.5	71.8	39.6	56.5	70.9	66.5
Ex 69	TETA/1 BGE	51.7	55.8	59.8	64.1	33.4 ^b	34.8 ^b	35.9 ^b	37.4 ^b
Ex 70	TETA/2 BGE	42.6	45.6	49.3	54.6	34.1	34.7	36.1	37.2
Ex 71	TETA/3 BGE	37.6	39.8	42.9	47.4	33.3	33.5	34.5	34.9
Ex 72	TETA/4 BGE	35.8	37.1	40.8	46.9	33.9	34.3	35.5	36.6
Ex 73	TETA/5 BGE	36.2	39.3	44.8	55.1	35.1	35.5	38.2	41.2
Ex 74	TETA/6 BGE	38.3	43.5	51.8	64.7	35.0	37.0	40.1	44.5
Ex 75	DAPA/1 BGE	50.4	54.6	57.3	44.6	33.7 ^b	34.3 ^b	34.8 ^b	35.1 ^b
Ex 76	DAPA/2 BGE	41.4	44.9	47.7	38.7	34.4	35.4	36.5	52.7
Ex 77	DAPA/3 BGE	36.5	38.4	41.8	37.9	33.7	34.2	35.4	47.9
Ex 78	DAPA/4 BGE	36.5	38.2	42.4	40.2	34.4	35.4	36.9	51.7
Ex 79	DAPA/5 BGE	37.7	44.1	57.4	53.5	35.5	37.9	43.1	70.7

a) 除非另有标明, γ 极限为1.0%重量消泡剂在水中制得的饱和溶液的表面张力

5 b) 因为1.0%重量消泡剂完全溶于水, γ 极限为5.0%重量消泡剂制得的饱和溶液的表面张力

表2中实施例54-79的数据说明不同的控泡剂都能减少水性组合物的表面张力, 并且在许多情况下, 即使在高速产生的表面的条件下也

能维持低表面张力。特别地，能在25℃0.1b/s条件下能将动态表面张力减少至45dyne/cm或更低的表面活性剂优选用于润湿性是重要因素的应用中，在0.1b/s和0.1%重量条件下使动态表面张力低于45dyne/cm的表面活性剂是最优选的。

- 5 因此，本发明控泡剂可以当作多功能添加剂使用。这些性能的结合允许这些物质用于控制和消除泡沫，而对应用明显地具有较小的影响，使其完全用于涂料，油墨，和粘合剂。而且这些控泡剂的润湿性能使这些物质被应用在聚合物生产和加工中，而不会出现下游应用的负面影响。另外，这些控泡剂允许减少用于应用中的添加剂的总量，
- 10 或作为加工助剂使用，因为它们可以取代润湿剂。