

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
B01D 19/04 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02806937.4

[45] 授权公告日 2006 年 7 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1265862C

[22] 申请日 2002.3.20 [21] 申请号 02806937.4

[30] 优先权

[32] 2001.3.21 [33] JP [31] 81016/01

[86] 国际申请 PCT/JP2002/002722 2002.3.20

[87] 国际公布 WO2002/074407 英 2002.9.26

[85] 进入国家阶段日期 2003.9.19

[71] 专利权人 陶氏康宁亚洲株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 曾建任

审查员 王 辉

[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

代理人 刘明海

权利要求书 2 页 说明书 19 页

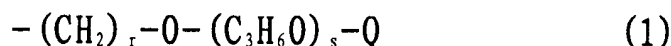
[54] 发明名称

硅氧烷防沫剂

[57] 摘要

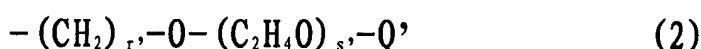
本发明的硅氧烷防沫剂对于含水发泡体系展示了优异的防沫效果，和特别适用于与油墨结合，其中它显著抑制在油墨使用期间陷穴的发展。硅氧烷防沫剂的特征为包括聚氧化烯改性的硅氧烷，该聚氧化烯改性的硅氧烷含有由通式(1)和(2)表示的聚氧化烯基团和在一个分子中包含 10 - 200 个二有机基硅氧烷单元，该聚氧化烯改性的硅氧烷满足如下条件： $3 \leq E \leq 90$ 和 $0.01 \leq E/(E + P) \leq 0.45$ ，其中 P 是包含在一个分子中氧丙烯单元($C_3H_6O -$)的总数目和 E 是包含在一个分子中氧乙烯单元($C_2H_4O -$)的总数目。

1. 一种硅氧烷防沫剂, 包括聚氧化烯改性的硅氧烷, 其特征在于聚氧化烯改性的硅氧烷每分子包含 10-200 个二有机基硅氧烷单元和含有由如下通式表示的聚氧化烯改性基团:



其中 Q 是氢原子、或选自如下的单价有机基团: 含有 1-18 个碳原子的烷基、酰基、可以取代的氨基、或 $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 基团, r 是 2-6 的数, 和 s 是 5-50 的数,

和由如下通式表示的聚氧化烯改性基团:



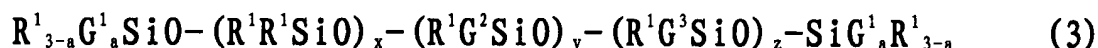
其中 Q' 是氢原子、或选自如下的单价有机基团: 含有 1-18 个碳原子的烷基、酰基、可以取代的氨基、或 $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 基团, r' 是 2-6 的数, 和 s' 是 1-30 的数,

该聚氧化烯改性的硅氧烷满足如下条件:

$$3 \leq E \leq 90 \text{ 和 } 0.01 \leq E/(E+P) \leq 0.45,$$

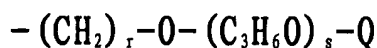
其中 P 是每分子聚氧化烯改性的硅氧烷中氧丙烯单元 ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}-$) 的总数目和 E 是每分子聚氧化烯改性的硅氧烷中氧乙烯单元 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}-$) 的总数目。

2. 权利要求 1 的硅氧烷防沫剂, 其中该聚氧化烯改性的硅氧烷由如下通式表示:



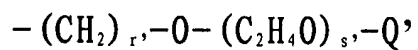
其中 G^1 是选自 R^1 、 G^2 、或 G^3 的基团并且可以不同, 和 R^1 独立地是含有 1-18 个碳原子的烷基或含有 6-9 个碳原子的芳族基团;

G^2 是由如下通式表示的基团:



其中 Q 是氢原子、或选自如下的单价有机基团: 含有 1-18 个碳原子的烷基、酰基、也可以取代的氨基、或 $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 基团, r 是 2-6 的数, 和 s 是 5-50 的数;

G^3 是由如下通式表示的基团:



其中 Q' 与 Q 相同, r' 是 2-6 的数, 和 s' 是 1-30 的数; x 是 10-200 的数目, y 是 0-60 的数, z 是 0-30 的数, 和 a 是 0 或 1 的数。

硅氧烷防沫剂

技术领域

本发明涉及硅氧烷防沫剂，该防沫剂展示如关于含水油墨或相似的水基体系方面优异的防沫效果。

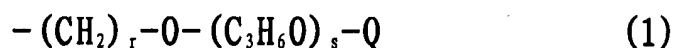
背景技术

聚氧化烯改性的硅氧烷的特征为许多积极的性能，如低表面张力，高热和化学稳定性等，因此此化合物以发泡稳定剂、化妆品添加剂、涂料流平剂、防沫剂等的形式，在各种领域中发现广泛的应用。适于改性的聚氧化烯基团由亲水性聚氧乙烯基团(E0)和疏水性聚氧丙烯基团(P0)组成。通过改变E0对P0比例，可以改变聚氧化烯基团或在改性硅油的亲水性和疏水性性能之间的平衡。包含聚氧化烯改性的硅氧烷的防沫剂描述于，如日本未决公开专利申请[Kokai]H5-57109、US5,271,868和US5,804,099。

然而，用于含水发泡体系的已知防沫剂需要进一步的改进以增强防沫性能。在油墨应用中特别重要和强烈需要的是提供高度操作性防沫剂，当将包含防沫剂的油墨组合物涂敷到基材如纸上时，该防沫剂并不引起焰口&陷穴(所谓的鱼眼)。

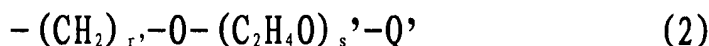
发明公开

以上问题通过本发明的硅氧烷防沫剂解决。更具体地，本发明的硅氧烷防沫剂包括聚氧化烯改性的硅氧烷，该聚氧化烯改性的硅氧烷每分子包含10-200个二有机基硅氧烷单元和含有由如下通式表示的聚氧化烯改性基团：



其中Q是氢原子、或选自如下的单价有机基团：含有1-18个碳原子的烷基、酰基、可以取代的氨基、或-N=C=O基团，r是2-6的数，和s是5-50的数，

和由如下通式表示的聚氧化烯基团:



其中 Q' 是氢原子、或选自如下的单价有机基团: 含有 1-18 个碳原子的烷基、酰基、可以取代的氨基、或 $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 基团, r' 是 2-6 的数, 和 s' 是 1-30 的数,

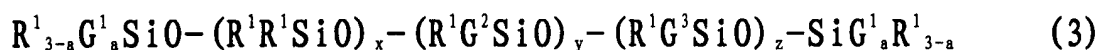
该聚氧化烯改性的硅氧烷满足如下条件:

$$3 \leq E \leq 90 \text{ 和 } 0.01 \leq E/(E+P) \leq 0.45,$$

其中 P 是每分子氧丙烯单元 ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}-$) 的总数目和 E 是每分子氧乙烯单元 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}-$) 的总数目。

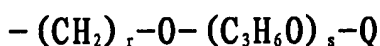
聚氧化烯改性的硅氧烷是已知化合物, 它正常由下述方法合成。它可以通过如下方式获得: 通过亚烷基将由使 1-10 个, 或更多由氧化烯基团组成的重复单元互连而形成的结构结合到主链上的一些硅原子或结合到二有机基聚硅氧烷的末端硅原子上。

本发明由聚氧化烯改性的硅氧烷组成的优选防沫剂可以由如下通式 (3) 表示:



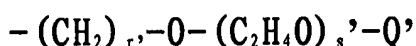
其中 G^1 是选自 R^1 、 G^2 、或 G^3 的基团, 它们可以不同, 和 R^1 独立地是含有 1-18 个碳原子的烷基或含有 6-9 个碳原子的芳族基团;

G^2 是由如下通式表示的基团:



(其中 Q 是氢原子或选自如下的单价有机基团: 含有 1-18 个碳原子的烷基、酰基、也可以取代的氨基、或 $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 基团, r 是 2-6 的数, 和 s 是 5-50 的数); 和

G^3 是由如下通式表示的基团:



(其中 Q' 与 Q 相同, r' 是 2-6 的数, 和 s' 是 1-30 的数);

x 是 10-200 的数, y 是 0-60 的数, z 是 0-30 的数, 和 a 是 0 或 1,

该聚氧化烯改性的硅氧烷满足如下条件:

$$3 \leq E \leq 90 \text{ 和 } 0.01 \leq E/(E+P) \leq 0.45,$$

其中P是每分子氧丙烯单元(C_3H_6O-)的总数目和E是每分子氧乙烯单元(C_2H_4O-)的总数目。

进行本发明的最好方式

构成本发明硅氧烷防沫剂的聚氧化烯改性的硅氧烷可以由两种不同类型的聚氧化烯基团改性。第一种类型涉及由上述通式(1)表示的聚氧丙烯基团, 和第二种类型涉及由上述通式(2)表示的聚氧乙烯基团。

聚氧化烯改性的硅氧烷正常地由如下单元组成: 没有聚氧化烯改性基团的二有机基聚硅氧烷单元, 含有聚氧化烯改性基团的有机基聚硅氧烷单元, 和末端基团(正常地, 含有聚氧化烯改性基团的三有机基甲硅烷氧基或甲硅烷氧基)。

本发明的聚氧化烯改性的硅氧烷可含有仅在主链硅氧烷单元上的聚氧化烯改性基团, 或代替在主链硅氧烷单元上的聚氧化烯改性基团, 各自的聚氧化烯改性基团可以键合到上述聚氧化烯改性的硅氧烷两个末端上的两个甲硅烷氧基上, 或聚氧化烯改性基团可以键合到主链和末端两者上。

基团Q, 它是通式(1)聚氧丙烯改性基团的端基, 可包括单价有机基团和可以选自含有1-18个碳原子的烷基、酰基、也可以取代的氨基、或 $-N=C=O$ 基团(异氰酸根合基团)。在此, 烷基可以例举为甲基、乙基、丙基、丁基、己基、庚基、和辛基。烷基可具有线性或支化结构, 但如果碳原子的数目超过18, 包含这样烷基的防沫聚氧化烯改性的硅油的粘度会增加到一定的水平, 在该水平下防沫剂不适用于含水发泡体系。

酰基可以例举为乙酰基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、或相似基团。除 $-NH_2$ 以外, 也可以取代的其它氨基, 是烷基氨基、二烷基氨基或相似基团。Q的合适例子是含有1-6个碳原子的烷基。在此情况下, 在通式(1)中, r应当为2-6, 和s应当为5-50, 和优选10-30。

另一方面, 表示通式(2)聚氧乙烯改性基团的端基的Q'可以与以上定义的Q相同。在此, r'应当为2-6, 和s'应当为1-30, 和优选5-15。

如果二有机基硅氧烷单元的数目小于上述范围(10-200个单元)

的下限，由于试剂在含水发泡体系中溶解度的增加，防沫剂的防沫效果减少。另一方面，如果二有机基硅氧烷单元的数量超过上述范围的上限，这会损害硅氧烷防沫剂与含水发泡体系的相容性，和当这样的试剂与油墨结合时，涂敷到基材上的油墨会展示陷穴。因此，二有机基硅氧烷单元的优选数目为 50-150。

如果一个分子中氧乙烯单元的总数目 E 低于上述范围 (它是 3-90) 的下限，这会损害硅氧烷发泡剂与含水发泡体系的相容性。例如，如果在此情况下硅氧烷防沫剂用于油墨，涂敷到基材上的油墨会展示陷穴。另一方面，如果二有机基硅氧烷单元的数目超过上述范围的上限，由于防沫剂在含水体系中的增加溶解度，防沫效果降低。

考虑到以上情况，优选一个分子中氧乙烯单元的总数目为 10-70。

如果 $E/(E+P)$ ，即包含在一个分子中氧乙烯单元对氧乙烯和氧丙烯单元两者总数目的比例，小于上述范围 (它是 0.01-0.45) 的下限，这会损害在硅氧烷防沫剂和含水发泡体系之间的亲合力。结果是，当此试剂与油墨结合使用时，涂敷到基材上的油墨会展示陷穴。另一方面，如果 $E/(E+P)$ 比例超过上述范围的上限，硅氧烷防沫剂容易溶于含水发泡体系，因此降低试剂的防沫效果。优选 $E/(E+P)$ 比例为 0.1-0.35。

本发明包括聚氧化烯改性的硅氧烷的硅氧烷防沫剂满足上述条件，和优选的一种可以由上述通式 (3) 表示。通式 (3) 中的 G^1 是选自 R^1 、 G^2 、或 G^3 的基团。 R^1 可以独立地是含有 1-18 个碳原子的烷基或含有 6-9 个碳原子的芳族烃基团。上述烷基可具有线性或支化结构。它可以由如甲基、乙基、丙基、丁基、己基、庚基、辛基、或相似基团表示，优选含有 1-6 个碳原子。上述芳族烃基的例子包括苯基等。

G^2 由如下通式表示： $-(CH_2)_r-O-(C_3H_6O)_s-Q$ ，其中 Q，r，和 s 如以上所定义。

在通式 (3) 中，x 是 10-200，优选 50-150，y 是 0-60，优选 1-20，z 是 0-30，优选 1-10，和 a 是 0 或 1。

如先前所述，要求在上述通式 (3) 中满足以下条件： $3 \leq E \leq 90$ 和

$0.01 \leq E/(E+P) \leq 0.45$, 其中 P 是包含在一个分子中氧丙烯单元 (C_3H_6O-) 的总数目和 E 是包含在一个分子中氧乙烯单元 (C_2H_4O-) 的总数目。

如上所述, 聚氧丙烯改性基团和聚氧乙烯改性基团可以键合到主链上或键合到聚氧化烯改性的硅氧烷末端上。例如, 在本发明范围内的结构可含有键合到一个末端上甲硅烷氧基的硅原子的聚氧丙烯改性基团, 和键合到另一个末端上甲硅烷氧基的硅原子的聚氧乙烯改性基团, 同时主链的硅氧烷单元可以一点也没有任何聚氧化烯改性基团。此情况具有通式 (3), 其中 $y=0$ 和 $z=0$ 。

换言之, 当 $y=0$ 或 $z=0$ 时, 至少一个末端甲硅烷氧基具有 $a=1$, 和当 $y=z=0$ 时, 两个末端甲硅烷氧基具有 $a=1$ 。

推荐通过亚烷基键合到硅氧烷单元的硅原子上的聚氧丙烯基团的氧丙烯单元 (C_3H_6O-) 的数目为 5-50。如果此数目小于推荐范围的下限, 将会减少防沫剂的效果, 和如果此数目超过上限, 聚氧化烯改性的硅氧烷会具有增加的粘度, 使得会损害试剂在发泡体系中的分散性。更优选该氧丙烯单元的数目为 10-30。

推荐通过亚烷基键合到硅氧烷单元的硅原子上的聚氧乙烯基团的氧乙烯单元 (C_2H_4O-) 的数目为 1-30。如果此数目超过推荐的上限, 由于聚氧化烯改性的硅氧烷会显示强烈的固化倾向, 这是不实际的。上述氧乙烯单元的最优选数目是 5-15。

此外, 从合成的观点来看, 必须选择含有通过亚烷基键合的聚氧丙烯基团的硅氧烷单元数目为 0-60, 优选 1-20。当硅氧烷单元的以上数目是 0 时, 自然要求在包含聚氧乙烯改性基团的聚氧化烯改性的硅氧烷的主链末端上存在的至少一个甲硅烷氧基含有聚氧丙烯改性基团。

推荐含有通过亚烷基键合的氧乙烯基团的硅氧烷单元的数目为 0-30。如果此数目超过推荐范围的上限, 由于试剂在含水发泡体系中溶解度的增加, 损害防沫能力。优选上述数目为 1-10。当上述硅氧烷单元的数目是 0 时, 自然要求在包含聚氧丙烯改性基团的聚氧化烯改性的硅氧烷的主链末端上存在的至少一个甲硅烷氧基含有聚氧乙烯改

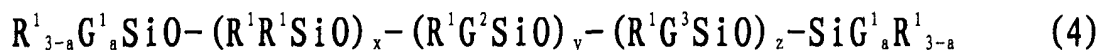
性基团。

为用于含水发泡体系，优选包含在本发明防沫硅氧烷中的聚氧化烯改性的硅氧烷的粘度为 10-100,000cSt。

进一步参考优选的实际实施方案描述本发明。

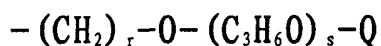
实际实施方案 1

硅氧烷防沫剂由通式 (4) 的聚氧化烯改性的硅氧烷组成：



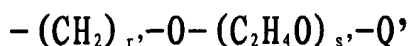
[其中 G^1 是选自 R^1 、 G^2 、或 G^3 的基团，其中 R^1 独立地是含有 1-6 个碳原子的烷基或含有 6-9 个碳原子的芳族基团；

G^2 是由如下通式表示的基团：



(其中 Q 是氢原子或选自如下的单价有机基团：含有 1-6 个碳原子的烷基、酰基、也可以取代的氨基、或异氰酸根合基团，r 是 2-6 的数，和 s 是 5-50 的数)；和

G^3 是由如下通式表示的基团：



(其中 Q' 与 Q 相同， r' 是 2-6 的数，和 s' 是 1-30 的数)；x 是 10-200 的数，y 是 1-60 的数，z 是 1-30 的数，和 a 是 0。

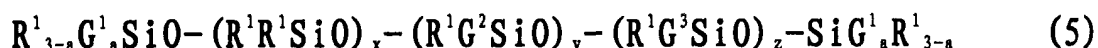
然而，存在的限制在于应当观察到如下条件：

$$3 \leq E \leq 90 \text{ 和 } 0.01 \leq E/(E+P) \leq 0.45,$$

其中 P 是包含在一个分子中氧丙烯单元 (C_3H_6O -) 的总数目和 E 是包含在一个分子中氧乙烯单元 (C_2H_4O -) 的总数目。]

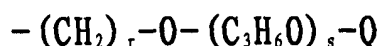
实际实施方案 2

硅氧烷防沫剂由通式 (5) 的聚氧化烯改性的硅氧烷组成：



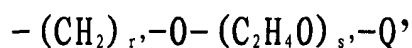
[其中 G^1 是选自 R^1 、 G^2 、或 G^3 的基团，其中 R^1 独立地是含有 1-6 个碳原子的烷基或含有 6-9 个碳原子的芳族基团；

G^2 是由如下通式表示的基团：



(其中 Q 是氢原子或选自如下的单价有机基团: 含有 1-6 个碳原子的烷基、酰基、也可以取代的氨基、或异氰酸根合基团, r 是 2-6 的数, 和 s 是 5-50 的数); 和

G^3 是由如下通式表示的基团:



(其中 Q' 与 Q 相同, r' 是 2-6 的数, 和 s' 是 1-30 的数); x 是 10-200 的数, y 是 0-60 的数, z 是 0-30 的数, 和 a 是 1。

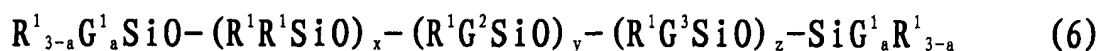
然而, 存在的限制在于应当观察到如下条件:

$$3 \leq E \leq 90 \text{ 和 } 0.01 \leq E/(E+P) \leq 0.45,$$

其中 P 是包含在一个分子中氧丙烯单元 (C_3H_6O-) 的总数目和 E 是包含在一个分子中氧乙烯单元 (C_2H_4O-) 的总数目。]

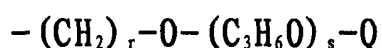
实际实施方案 3

硅氧烷防沫剂由通式 (6) 的聚氧化烯改性的硅氧烷组成:



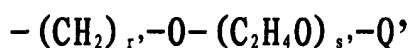
[其中一个 G^1 是 G^2 和另一个 G^1 是 G^3 , R^1 独立地是含有 1-6 个碳原子的烷基或含有 6-9 个碳原子的芳族基团;

G^2 是由如下通式表示的基团:



(其中 Q 是氢原子或选自如下的单价有机基团: 含有 1-6 个碳原子的烷基、酰基、也可以取代的氨基、或异氰酸根合基团, r 是 2-6 的数目, 和 s 是 5-50 的数目); 和

G^3 是由如下通式表示的基团:



(其中 Q' 与 Q 相同, r' 是 2-6 的数, 和 s' 是 1-30 的数); x 是 10-200 的数, y 是 0, z 是 0, 和 a 是 1。

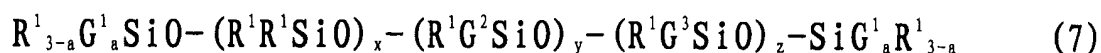
然而, 存在的限制在于应当观察到如下条件:

$$3 \leq E \leq 90 \text{ 和 } 0.01 \leq E/(E+P) \leq 0.45,$$

其中 P 是包含在一个分子中氧丙烯单元 (C_3H_6O-) 的总数目和 E 是包含在一个分子中氧乙烯单元 (C_2H_4O-) 的总数目。]

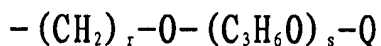
实际实施方案 4

硅氧烷防沫剂由通式 (7) 的聚氧化烯改性的硅氧烷组成:



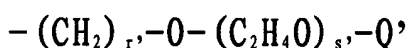
[其中一个 G^1 是 G^2 和另一个 G^1 是 G^3 , R^1 独立地是含有 1-6 个碳原子的烷基或含有 6-9 个碳原子的芳族基团;

G^2 是由如下通式表示的基团:



(其中 Q 是氢原子或选自如下的单价有机基团: 含有 1-6 个碳原子的烷基、酰基、也可以取代的氨基、或异氰酸根合基团, r 是 2-6 的数, 和 s 是 5-50 的数); 和

G^3 是由如下通式表示的基团:



(其中 Q' 与 Q 相同, r' 是 2-6 的数, 和 s' 是 1-30 的数); x 是 10-200 的数, y 是 1-60 的数, z 是 1-30 的数, 和 a 是 1。

然而, 存在的限制在于应当观察到如下条件:

$$3 \leq E \leq 90 \text{ 和 } 0.01 \leq E/(E+P) \leq 0.45,$$

其中 P 是包含在一个分子中氧丙烯单元 (C_3H_6O-) 的总数目和 E 是包含在一个分子中氧乙烯单元 (C_2H_4O-) 的总数目。]

实际实施方案 5

这是与实际实施方案 1 中相同的硅氧烷防沫剂, 区别在于在通式 (4) 中, Q 是含有 1-6 个碳原子的烷基, 和 Q' 也是含有 1-6 个碳原子的烷基。

实际实施方案 6

这是与实际实施方案 2 中相同的硅氧烷防沫剂, 区别在于通式 (5) 中的 Q 是含有 1-6 个碳原子的烷基, 和 Q' 也是含有 1-6 个碳原子的烷基。

实际实施方案 7

这是与实际实施方案 3 中相同的硅氧烷防沫剂, 区别在于通式 (6) 中的 Q 是含有 1-6 个碳原子的烷基, 和 Q' [也] 是含有 1-6 个碳原子的

烷基。

实际实施方案 8

这是与实际实施方案 4 中相同的硅氧烷防沫剂, 区别在于通式 (7) 中的 Q 是含有 1-6 个碳原子的烷基, 和 Q' [也] 是含有 1-6 个碳原子的烷基。

实际实施方案 9

这是与实际实施方案 2 中相同的硅氧烷防沫剂, 区别在于通式 (6) 中的 Q 是含有 1-6 个碳原子的烷基, 和 Q' [也] 是含有 1-6 个碳原子的烷基, 在一个末端取代甲硅烷氧基的硅原子的 G^1 是 G^2 , 和键合到末端甲硅烷氧基的硅原子上的另一个 G^1 也是 G^2 , 和 z 是 1-30 的数。

实际实施方案 10

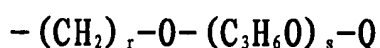
这是与实际实施方案 2 中相同的硅氧烷防沫剂, 区别在于通式 (6) 中的 Q 是含有 1-6 个碳原子的烷基, 和 Q' [也] 是含有 1-6 个碳原子的烷基, 在一个末端取代甲硅烷氧基的硅原子的 G^1 是 G^3 , 和键合到末端甲硅烷氧基的硅原子上的另一个 G^1 也是 G^3 , 和 y 是 1-60 的数。

实际实施方案 11

包括聚氧化烯改性的硅氧烷的硅氧烷防沫剂的特征在于聚氧化烯改性的硅氧烷由如下单元组成: $R^1SiO_{3/2}$ 或 $SiO_{4/2}$ 单元, 和 $R^1_2SiO_{2/2}$, $R^1_{3-a}G^1_2SiO_{1/2}$, $R^1G^2SiO_{2/2}$ 和 $R^1G^3SiO_{2/2}$ 单元, 每个分子总计具有 10-200 个二有机基硅氧烷单元,

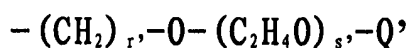
其中 G^1 是选自 R^1 、 G^2 、或 G^3 的基团, 它们可以不同, 和 R^1 独立地是含有 1-18 个碳原子的烷基或含有 6-9 个碳原子的芳族基团;

G^2 是由如下通式表示的基团:



其中 Q 是氢原子或选自如下的单价有机基团: 含有 1-18 个碳原子的烷基、酰基、也可以取代的氨基、或 $-N=C=O$ 基团, r 是 2-6 的数, 和 s 是 5-50 的数;

G^3 是由如下通式表示的基团:



其中 Q' 与 Q 相同, r' 是 2-6 的数, 和 s' 是 1-30 的数); 和 a 是 0 或 1,

该聚氧化烯改性的硅氧烷满足如下条件:

$$3 \leq E \leq 90 \text{ 和 } 0.01 \leq E/(E+P) \leq 0.45,$$

其中 P 是每分子氧丙烯单元 (C_3H_6O-) 的总数目和 E 是每分子氧乙烯单元 (C_2H_4O-) 的总数目。

本发明的硅氧烷防沫剂可以由称为硅氢化反应的方法合成。例如, 它可以由如下方式获得: 在铂催化剂存在下, 在主分子链末端含有乙烯基(或烯丙基)的聚氧化烯化合物和有机基氢聚硅氧烷之间(即在聚氧化烯化合物的不饱和键和有机基氢聚硅氧烷的 SiH 键之间)引起加成反应。

本发明的聚氧化烯改性的硅氧烷可以由如下方式制备: 使含有乙烯基或烯丙基的第一聚氧化烯化合物, 如都含有乙烯基或烯丙基的聚氧乙烯化合物和聚氧丙烯化合物, 与有机基氢聚硅氧烷进行加成反应, 随后由含有乙烯基或烯丙基的第二聚氧化烯化合物, 它不同于第一聚氧化烯化合物, 与该有机基氢聚硅氧烷的未反应的、剩余 SiH 键进行加成反应。当第一聚氧化烯化合物是聚氧乙烯化合物时, 第二聚氧化烯化合物选自聚氧丙烯化合物。相反的情况也是真实的。在那些情况下, 第一聚氧化烯化合物应当与有机基氢聚硅氧烷反应, 聚氧化烯化合物的摩尔比小于有机基氢聚硅氧烷中的 SiH 键摩尔数以保持未反应的 SiH 键。

或者有机基氢聚硅氧烷可以与该聚氧乙烯化合物和该聚氧丙烯化合物同时反应。

可以根据所需的聚氧化烯改性的硅氧烷的结构和如何构造, 而确定聚氧化烯化合物对有机基聚硅氧烷的摩尔比。反应条件也由简单的预备试验确定。

硅氢化反应的铂催化剂是本领域公知的。引用日本专利 Kokai No. 2001-114895 (等同于 USP6, 211, 323) 用于此参考。

关于本发明硅氧烷防沫剂的应用方法, 它的用途并不仅限于含水

发泡体系和, 如需要, 它可以例如以水包油体系的乳液的形式使用。在此情况下, 推荐使用非离子类型的乳化剂。本发明的防沫剂可以与其它类型的防沫剂混合。这样防沫剂的例子是由硅油和二氧化硅组成的硅氧烷化合物。如需要, 本发明的试剂可以与其它硅氧烷类型和有机类型防沫剂结合使用。

关于本发明的防沫剂应当加入到含水发泡体系中的数量没有特别的限制, 和在每种情况下根据防沫效果的要求水平确定加入的数量。然而一般情况下, 它应当以 0.001-5% 的数量加入, 基于含水发泡体系的重量。

(实际实施例)

参考实际实施例进一步更详细描述本发明, 然而, 实际实施例不应当解释为限制本发明的范围。在用于实际实施例的化学通式中, Me 表示甲基。

参考实施例 1

(用于实际实施例 1 的聚氧化烯改性的硅氧烷的合成)

从 29.57g 在侧分子链中含有 SiH 的有机基氢聚硅氧烷 $[\text{Me}_3\text{SiO}-(\text{MeMeSiO})_{35}-(\text{HMeSiO})_7-\text{SiMe}_3]$ 和 3.49g 聚氧乙烯化合物 $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{11}-\text{CH}_3]$ 制备混合物。将混合物加热到 70℃ 和与 0.06g 铂催化剂(氯铂酸的 2wt% 异丙醇溶液)结合。将混合物保持在 70℃, 和 10min. 之后以 66.94g 的数量加入聚氧丙烯化合物 $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{24}-\text{CH}_3]$ 。将混合物再次与 0.06g 铂催化剂结合, 在 70℃ 下保持 30min 和滤出, 因此生产聚氧化烯改性的硅氧烷。

参考实施例 2

(用于实际实施例 8 的聚氧化烯改性的硅氧烷的合成)

从 76.58g 仅在两个分子链末端上含有 SiH 的有机基氢聚硅氧烷 $[\text{HMe}_2\text{SiO}-(\text{MeMeSiO})_{100}-(\text{SiMe}_3\text{H})]$ 和 5.58g 用于参考实施例 1 的聚氧乙烯化合物制备混合物。将混合物加热到 70℃ 和与 0.06g 用于参考实施例 1 的铂催化剂结合。将混合物保持在 70℃, 和 10min. 之后加入 17.84g 用于参考实施例 1 的聚氧丙烯化合物。将混合物再次与 0.06g

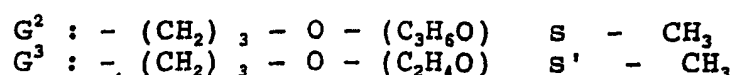
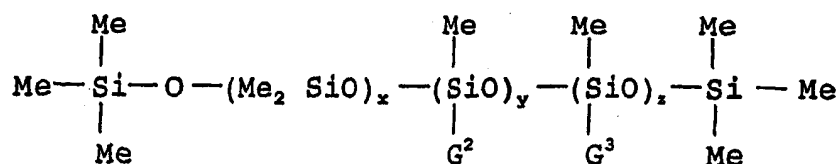
上述铂催化剂结合，在 70℃ 下保持 30min 和滤出，因此生产聚氧化烯改性的硅氧烷。

实际实施例 1-10 和对比例 1-15

采用硅氧烷防沫剂和，为了对比，采用其它改性硅氧烷，硅氧烷防沫剂和改性硅氧烷分别示于表 1 和 2，进行下述试验。上述硅氧烷防沫剂和改性硅氧烷由如下所示的基础通式表示。

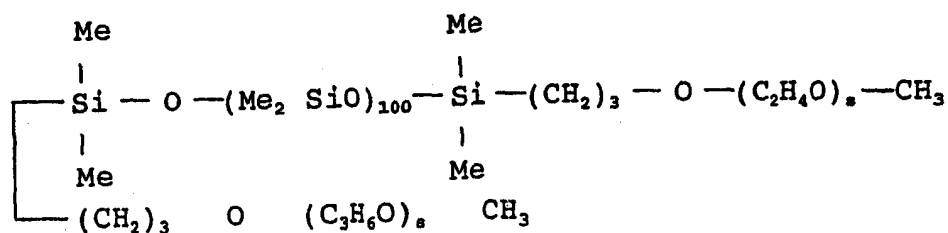
实际实施例 1-7, 9, 10 和对比例 1-5, 8, 9, 14

其中使用的聚氧化烯改性的硅氧烷具有如下的基础结构通式：



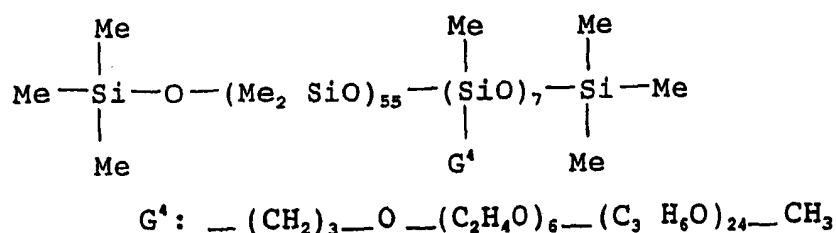
实际实施例 8

其中使用的聚氧化烯改性的硅氧烷具有如下的结构通式：



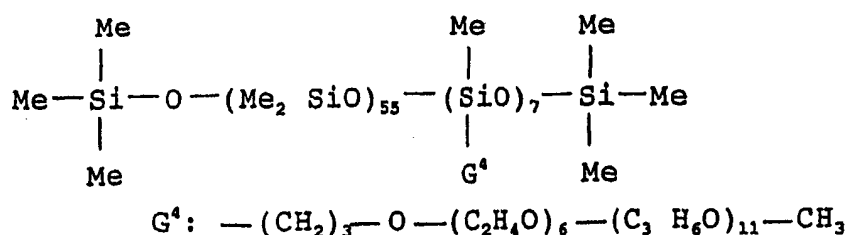
对比例 6

其中使用的聚氧化烯改性的硅氧烷具有如下的结构通式：



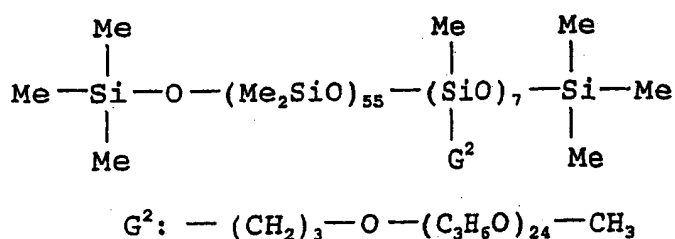
对比例 7

其中使用的聚氧化烯改性的硅氧烷具有如下的结构通式:



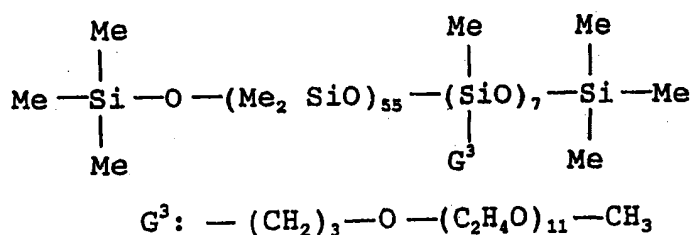
对比例 8

其中使用的聚氧化烯改性的硅氧烷具有如下的基础结构通式:



对比例 9

其中使用的聚氧化烯改性的硅氧烷具有如下的基础结构通式:



试验的内容

通过如下方式制备样品: 将 40g 具有以下所示组成的含水油墨加载入蛋黄酱瓶中, 然后加入 0.5wt% 硅氧烷防沫剂或另一种硅油作为有效组分。通过旋转速度为 4000rpm 的搅拌叶片将组分混合 10min。就在停止搅拌之后, 使用比重杯在 25℃ 下测量油墨的密度 (g/cm³)。将相同的样品在 40℃ 下保持 2 天和然后以相同的方式测量它的密度。在 40℃ 下贮存 2 天之后密度大于 0.95g/cm³ 的那些油墨可以称为“通过试

验”，但密度小于 0.95g/cm^3 的那些油墨可以称为“失败”。

含水油墨组合物：包含以下给出的组分(1)-(6) (所有的份数按重量计)

(1) 颜料：酞蓝 GN0-3*	15 份
(2) 含水油墨清漆：Joncryl 61J**	5 份
(3) 含水油墨清漆：Joncryl 7001**	40 份
(4) 聚乙烯蜡：	5 份
(5) 异丙醇：	5 份
(6) 水：	30 份

*Sumika Color Co., Ltd. 的产品

**Johnson Polymer Co., Ltd. 的产品

2. 相容性试验(垂伸试验)

制备与用于防沫试验相同的样品，在相同的防沫测试仪中搅拌，和然后直接在搅拌之后和在搅拌之后在 40°C 下保持 2 天后通过棒涂敷器(No. 8)以 $18.3\mu\text{m}$ 厚湿膜的形式涂敷到铜版纸上。将涂层在室温下干燥 10min，然后目测观察以发现是否存在任何焰口/陷穴以确定防沫剂对油墨的相容性。关于在 40°C 下保持 2 天的样品也进行通过/不通过决定。

○：焰口/陷穴不存在(通过)

X：焰口/陷穴存在(不通过)

3. 贮存试验

与用于上述防沫试验和上述含水油墨(没有防沫剂)制备的相同的样品加载入单独的蛋黄酱瓶和在烘箱中在 40°C 下保持 2 天。将蛋黄酱瓶放置在桌子上和然后当瓶内容物处于稳态时倾斜 30° 。通过目测观察瓶中的样品是否具有特别的粘度增加而判断试验的结果。

○：没观察到特别的粘度增加(无凝胶化)

X：由于凝胶化等观察到特别的粘度增加

上述试验的结果见表 3 和 4。

表 1

	1 个分子中 -(Me ₂ SiO)单 元的数目 (x)	1 个分子中 -(MeG ² SiO)单 元的数目 (y)	1 个分子中 -(MeG ³ SiO)单元 的数目 (z)		z/(y+z)	1 个分子中氧 丙烯单元的 总数目 (P)	1 个分子中氧 乙烯单元的总 数目 (E)	E/(P+E)	分子量
			s'=11	s'=6					
预备 试验									
1	55.0	6.0	1.0	-	0.14	144	11	0.07	12,592
2	55.0	5.2	1.8	-	0.26	125	20	0.14	11,942
3	55.0	4.0	3.0	-	0.43	96	33	0.26	10,968
4	55.0	3.5	3.5	-	0.50	84	39	0.32	10,562
5	33.0	2.0	1.0	-	0.33	48	11	0.19	5,736
6	14.4	2.0	1.0	-	0.33	48	11	0.19	4,322
7	70.0	2.0	1.0	-	0.33	48	11	0.19	8,548
8	100.0	0	0	-	0.50	24	11	0.31	9,532
9	140.0	13.0	6.0	-	0.32	312	66	0.17	30,544
10	33.0	1.0	-	2.0	0.67	24	12	0.33	4,418

表 2

	1 个分子中 -(Me ₃ SiO)单 元的数目 (x)	1 个分子中 -(Me ² SiO)单 元的数目 (y)	1 个分子中 -(MeG ³ SiO)单 元的数目 (z)	z/(y+z)	1 个分子中氧丙 烯单元的总数 目 (P)	1 个分子中 氧乙烯单元 的总数目 (E)	E/(P+E)	分子量
对比例			s ¹ =11 s ² =6					
1	6.0	1.0	-	1.0	24	6	0.20	2,135
2	247.0	18.0	9.0	-	432	99	0.19	46,608
3	110.0	20.0	10.0	-	480	110	0.19	39,272
4	144.0	9.5	9.5	-	228	105	0.31	28,006
5	3.0	3.3	1.7	-	79	19	0.19	5,480
6	参见如下							
7								
8	55.0	7.0	-	-	168	-	-	13,404
9	55.0	-	7.0	-	-	77	1.00	7,720
10	混合物 (对比例 8 和 9) (90/10)			-				-
11	混合物 (对比例 8 和 9) (50/50)			-				-
12	混合物 (对比例 8 和 9) (30/70)			-				-
13	混合物 (对比例 8 和 9) (10/90)			-				-
14	55.0	2.2	4.8	-	53	53	0.53	9,506
15	-	-	-	-	-	-	-	-

对比例			
6	55.0		
7	55.0		

	168	42	0.20
	77	42	0.35

表 3

	防沫试验		相容性试验		贮存试验	
	密度(初始)	密度(在 40℃/2 天之后)	初始	在 40℃/2 天之后	在 40℃/2 天之后的粘度增加	总体性能
	g/cm ³	g/cm ³				
实际实施例						
1	1.08	1.07	○	○	○	通过
2	1.03	1.06	○	○	○	通过
3	1.00	1.01	○	○	○	通过
4	0.99	0.96	○	○	○	通过
5	1.06	1.04	○	○	○	通过
6	1.02	1.01	○	○	○	通过
7	1.02	1.02	○	○	○	通过
8	1.00	0.98	x	○	○	通过
9	0.95	0.96	○	○	○	通过
10	1.06	1.03	x	○	○	通过

表 4

	防沫试验		相容性试验		贮存试验	总体性能判断
	密度(初始)	密度(在 40℃/2 天之后)	初始	在 40℃/2 天之后		
对比例						
1	1.06	0.91	x	○	○	失败
2	0.92	0.92	x	x	○	失败
3	0.89	0.85	x	x	○	失败
4	0.89	0.82	○	○	○	失败
5	0.93	0.85	○	○	○	失败
6	1.10	0.82	x	○	x	失败
7	1.03	0.84	○	○	x	失败
8	1.09	1.07	x	x	○	失败
9	0.80	0.80	○	○	○	失败
10	1.09	1.05	x	x	○	失败
11	1.07	1.03	x	x	○	失败
12	1.04	0.99	x	x	○	失败
13	0.94	0.88	○	○	○	失败
14	0.83	0.82	○	○	○	失败
15	0.82	0.82	○	○	○	失败

对比例 15 是用于空白试验，其中不将防沫剂加入到上述含水油墨组合物中。

工业实用性

本发明的硅氧烷防沫剂在含水发泡体系中展示优异的防沫效果。当将此试剂加入到油墨中时,它显著抑制在油墨使用期间陷穴的发展。