



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101454061 B

(45) 授权公告日 2012. 01. 25

(21) 申请号 200780019929. 7

(22) 申请日 2007. 05. 17

(30) 优先权数据

0610622. 3 2006. 05. 31 GB

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2008. 11. 28

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/EP2007/054799 2007. 05. 17

(87) PCT 申请的公布数据

W02007/137948 EN 2007. 12. 06

(73) 专利权人 陶氏康宁公司

地址 美国密执安

(72) 发明人 A · 希尔贝雷尔 E · 纳韦

L · 韦尔默里

(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 张钦

(51) Int. Cl.

B01D 19/04 (2006. 01)

D21H 21/12 (2006. 01)

(56) 对比文件

GB 2257709 A, 1993. 01. 20, 全文.

EP 0499364 A1, 1992. 08. 19, 全文.

US 4477626 A, 1984. 10. 16, 第 1-6 栏.

DE 4444175 A1, 1996. 06. 13, 说明书 2 - 7 页.

EP 1424117 A, 2004. 06. 02, 全文.

审查员 王东升

权利要求书 2 页 说明书 13 页

(54) 发明名称

泡沫控制组合物的制备和使用方法

(57) 摘要

制备泡沫控制组合物的方法, 所述泡沫控制组合物包含具有疏水表面的微细填料在其内分散的交联的聚有机基硅氧烷材料, 所述方法包括下述步骤: (A) 混合 (i) 微细填料, (ii) 具有至少两个反应性取代基, 优选平均具有两个反应性取代基的聚有机基硅氧烷, 和 (iii) 具有至少三个能借助氢化硅烷化发生加成反应的反应性取代基的聚有机基硅氧烷; (B) 引起组分 (ii) 和 (iii) 的氢化硅烷化反应, 直到混合物至少部分胶凝, 接着施加剪切力到这一至少部分胶凝的混合物上。任选地, 步骤 (A) 包括稀释剂或溶剂, 和在步骤 (B) 之后进行乳化步骤, 将泡沫控制组合物制成 O/W 乳液。还公开了通过使用本发明的泡沫控制组合物控制含水环境内泡沫的方法, 所述含水环境选自油墨、涂料、油漆、洗涤剂、来自在纸浆和纸张制造过程中遇到的那些黑液、废水处理、纺织品染色工艺或天然气的涤气。

1. 一种制备泡沫控制组合物的方法,所述泡沫控制组合物包含表面疏水的微细填料在其内分散的支化或交联的聚有机基硅氧烷材料,所述方法包括下述步骤:

A) 在步骤 (B) 之前,混合 (i) 微细填料, (ii) 具有至少两个能借助氢化硅烷化与组分 (iii) 发生加成反应的反应性取代基的聚有机基硅氧烷,和 (iii) 具有至少三个能借助氢化硅烷化与组分 (ii) 发生加成反应的反应性取代基的聚有机基硅氧烷;其特征在于组分 (ii) 和组分 (iii) 具有选自与硅键合的氢原子和与硅键合的脂族不饱和烃基的反应性取代基,其中不饱和键位于所述基团的末端碳原子之间;组分 (iii) 选自环状、直链、支化或树脂聚有机基硅氧烷或含两种或更多种这些聚有机基硅氧烷的混合物,其粘度显著低于组分 (ii) 的粘度;和组分 (ii) 和 (iii) 内的反应性基团之比使得对于每一与硅键合的脂族不饱和烃基使用平均 $3/1-1/3$ 的 SiH 基,

B) 接着在过渡金属催化剂存在下,引起组分 (ii) 和 (iii) 的氢化硅烷化反应,

其中进行氢化硅烷化反应,直到反应混合物至少部分胶凝,和施加剪切力到这一至少部分胶凝的混合物上。

2. 权利要求 1 的方法,其特征在于微细填料 (i) 是通过 BET 测量的表面积为至少 $50\text{m}^2/\text{g}$ 的二氧化硅,其选自粒度为 $0.5-2$ 微米的沉淀二氧化硅和凝胶形成二氧化硅。

3. 权利要求 1 的方法,其特征在于基于组分 (i)、(ii) 和 (iii) 的总重量,组分 (i) 的量为 $2-15\text{wt}\%$,组分 (ii) 的量为 $80-92\text{wt}\%$,和组分 (iii) 的量为 $0.1-5\text{wt}\%$,和基于组分 (ii) 与 (iii) 的结合重量,过渡金属催化剂的用量范围提供按重量计 $0.1-1000\text{ppm}$ 的金属。

4. 权利要求 1 的方法,其特征在于组分 (ii) 是反应性基团位于其末端硅原子上的直链聚有机基硅氧烷材料。

5. 权利要求 1-4 任何一项的方法,其特征在于脂族不饱和烃是乙烯基或烯丙基。

6. 权利要求 1-4 任何一项的方法,其特征在于用作组分 (iii) 的树脂聚有机基硅氧烷材料的分子量不大于 $15,000$,每一分子具有 $3-10$ 个与硅键合的反应性基团,且每一基团在不同的硅原子上取代。

7. 权利要求 1-4 任何一项的方法,其特征在于最终的泡沫控制组合物在 25°C 下测量的粘度为 $20,000-100,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

8. 权利要求 1-4 任何一项的方法,还在步骤 (A) 中包括基于泡沫控制组合物的总重量为 $50-80\text{wt}\%$ 的在 25°C 下粘度为 $500-12,500\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的聚二有机基硅氧烷作为溶剂或稀释剂。

9. 权利要求 1-4 任何一项的方法,其特征在于泡沫控制组合物在 25°C 下的粘度范围为 $40,000-75,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

10. 权利要求 1-4 任何一项的方法,其特征在于在步骤 (B) 之后,乳化泡沫控制组合物成水包油乳液形式。

11. 权利要求 10 的方法,其特征在于基于泡沫控制组合物的总重量,添加用量为最多 $5\text{wt}\%$ 的具有单官能和四官能单元的有机硅树脂。

12. 通过使用权利要求 1-11 任何一项中的泡沫控制组合物控制含水环境内泡沫的方法,所述含水环境选自油墨,涂料,油漆,洗涤剂,来自在纸浆和纸张制造、废水处理、纺织品染色工艺或天然气的涤气过程中遇到的那些黑液。

13. 权利要求 12 的方法,其特征在于含水环境的 pH 为小于 3 或大于 12。

14. 权利要求 1-4 任何一项的方法,其特征在于通过选自充分搅拌至少部分胶凝的反应混合物,使该混物流过均化器和使该混物流过混合器的步骤,施加剪切力到含该混合物的泡沫控制组合物上,以改进其流动性。

15. 权利要求 14 的方法,其特征在于通过施加剪切力分散、再分散或液化来自步骤 (B) 的至少部分胶凝的反应混合物,来改进该混合物的流动性。

16. 权利要求 1、14 或 15 的方法,其特征在于在以纯材料形式使用泡沫控制组合物之前,或者在进一步处理来自步骤 (B) 的混合物以提供其乳液形式之前,施加剪切力。

泡沫控制组合物的制备和使用方法

[0001] 本发明涉及泡沫控制组合物,特别是在含水介质例如造纸和制浆工业、纺织品染色工艺、油墨、涂料、油漆、洗涤剂、废水处理、天然气的涤气和金属加工工艺中使用的组合物的制备方法。特别地,本发明涉及泡沫控制组合物的制备方法,所述泡沫控制组合物包含硅氧烷材料,尤其是支化或交联的硅氧烷材料。本发明还涉及如此制备的泡沫控制组合物和使用这种泡沫控制组合物的不同体系和方法,例如油墨、涂料、油漆、洗涤剂、黑液、和纸浆与纸张制造、废水处理、纺织品染色工艺、金属加工工艺和天然气的涤气。

[0002] 用于制浆工艺的泡沫控制组合物一段时间以来是已知的且被使用并公开于许多出版物中。这类制浆泡沫控制组合物的非常重要的类型是基于硅氧烷材料。例如,1972 年出版的 GB1296308 公开了用于含水体系的消泡组合物,它包括水不溶性有机液体例如矿物油,硅氧烷聚合物,填料和使该填料与硅氧烷聚合物相容的成分。要求保护可在纸浆和造纸工业中使用的组合物。在 US6656975 中,公开了一种硅氧烷组合物,它包括极性有机液体的连续相,所述连续相在其内分散了包封在一定特征的有机材料内的硅氧烷消泡材料的颗粒。该硅氧烷消泡剂表示为包括聚有机基硅氧烷流体和疏水填料,其中聚有机基硅氧烷流体是硅烷醇含量为 0.01-0.05wt% 的直链、支化或交联的聚二有机基硅氧烷。该硅氧烷组合物用于在含水介质例如在纸浆和造纸工业中控制泡沫。硅氧烷基泡沫控制剂是已知的,和使用支化的聚有机基硅氧烷流体的那些被描述为尤其可用于洗涤剂组合物。例如,EP0434060 公开了硅氧烷消泡剂组合物,它包括聚二有机基硅氧烷,二氧化硅,和每 100 重量份结合的聚二有机基硅氧烷和二氧化硅 1-200 重量份显示出流度的交联的有机基甲硅氧烷聚合物。在 GB2257709 中,公开了制备硅氧烷泡沫控制剂的方法,该方法包括下述步骤:形成乙烯基封端的聚二有机基硅氧烷、具有至少 3 个与硅键合的氢原子的挥发性低粘度有机基氢硅氧烷和溶剂的混合物,在贵金属催化剂存在下,使所述混合物反应,制备支化的有机基聚硅氧烷,和添加通过与处理剂接触使得表面疏水的微细粒状材料到该混合物中。

[0003] 因此,可通过混合至少 2 种液体材料,然后使之在液相中经历化学反应,例如缩合或加成类反应,例如氢化硅烷化或硅烷醇-甲硅烷基反应,制备硅氧烷基或含硅氧烷的泡沫控制组合物。常常添加粒状材料,例如填料,这可在反应之前或之后进行。例如,在 EP0217501 中,公开了一种泡沫控制组合物,它包括 (A) 液体硅氧烷组分和 (B) 具有疏水表面的微细填料,其特征在于液体硅氧烷组分 (A) 在 25°C 下的粘度为至少 $7 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$,且通过混合 (1) 100 重量份具有三有机基甲硅烷氧基端基的聚二有机基硅氧烷、(2) 10-125 重量份具有至少一个硅烷醇端基和至少 40 个硅原子的聚二有机基硅氧烷和 (3) 0.5-10 重量份含比例为 0.5:1 到 1.2:1 的 $\text{R}''_3\text{SiO}_{1/2}$ 单元和 SiO_2 单元的有机基聚硅氧烷树脂,(其中 R'' 表示含 1-6 个碳原子的单价烃基,所述树脂每一分子平均具有至少一个与硅键合的羟基)和之后加热该混合物而获得。

[0004] EP0270273 公开了使含下述组分的混合物反应:具有至少一个羟基和/或羟氧基的聚有机基硅氧烷流体、产生树脂硅氧烷或有机硅树脂的硅化合物、微细填料材料和促进各组分反应的催化剂。EP0047630A 公开了通过混合有机基聚硅氧烷油和/或烃油、有机基

氢聚硅氧烷、微细二氧化硅、以及任选地用于与硅键合的氢原子和与硅键合的羟基反应的催化剂并使之反应形成的复合消泡剂。EP0254499B 公开了由不同的聚有机基硅氧烷组分首先混合和然后在加热下反应获得的硅氧烷消泡剂组合物。在缩合反应之前或之后添加填料。US4741861 公开了硅氧烷基消泡组合物,它包括:三种二有机基聚硅氧烷,其中包括在两个分子链端处用乙烯基二有机基甲硅烷基封端的一种二有机基聚硅氧烷,和在两个分子链端处用具有与硅键合的氢原子的二有机基甲硅烷基封端的一种二有机基聚硅氧烷;微细二氧化硅粉末和铂化合物作为催化剂。建议在通过加成反应来乳化之后,发生二有机基聚硅氧烷分子量的增加,其中选择具有相对低粘度的所述二有机基聚硅氧烷且在含水介质内乳化。EP0516109B1 公开了通过加热包括下述组分的混合物制备的硅氧烷消泡剂组合物:三甲基甲硅烷氧基封端的二甲基聚硅氧烷,乙烯基二甲基甲硅烷氧基封端的二甲基聚硅氧烷,二甲基硅氧烷-甲基氢硅氧烷共聚物,三甲基甲硅烷氧基硅酸酯、微粒状二氧化硅和铂催化剂。

[0005] 继续需要提供用于含水介质,例如造纸和纸浆工业、纺织品染色应用和金属加工应用,但尤其用于制浆工艺,例如 Kraft 制浆工艺的进一步改进的泡沫控制剂。制备含微细填料(所述微细填料的表面疏水)在其内分散的支化或交联的聚有机基硅氧烷材料的合适的泡沫控制组合物的优选方法包括下述步骤:

[0006] a) 混合 (i) 微细填料, (ii) 平均具有至少两个能借助氢化硅烷化与组分 (iii) 发生加成反应的反应性取代基的聚有机基硅氧烷和 (iii) 具有至少三个能借助氢化硅烷化与组分 (ii) 发生加成反应的反应性取代基的聚有机基硅氧烷;

[0007] b) 接着在过渡金属催化剂存在下,引起组分 (ii) 和 (iii) 的氢化硅烷化反应。

[0008] 现已令人惊奇地发现,若制备包含支化,轻度、部分或完全交联的硅氧烷,优选聚有机基硅氧烷的泡沫控制剂的方法包括在形成支化或交联的聚有机基硅氧烷之前添加微细填料,和形成支化或交联的聚有机基硅氧烷的至少部分胶凝的结构或混合物,在其上施加剪切力,可获得改进的泡沫控制组合物。

[0009] 因此,在本发明的一个方面中,本发明提供制备泡沫控制组合物的方法,所述泡沫控制组合物包含表面疏水的微细填料在其内分散的支化或交联的聚有机基硅氧烷材料,所述方法包括下述步骤:

[0010] A) 在步骤 (B) 之前,混合 (i) 微细填料, (ii) 具有至少两个能借助氢化硅烷化与组分 (iii) 发生加成反应的反应性取代基,优选平均具有两个所述反应性取代基的聚有机基硅氧烷,和 (iii) 具有至少三个能借助氢化硅烷化与组分 (ii) 发生加成反应的反应性取代基的聚有机基硅氧烷;

[0011] B) 接着在过渡金属催化剂存在下,引起组分 (ii) 和 (iii) 的氢化硅烷化反应,

[0012] 其中进行氢化硅烷化反应,直到反应混合物至少部分胶凝,和施加剪切力到这一至少部分胶凝的混合物上。

[0013] 在本发明的方法的步骤 (A) 中使用的微细填料 (i) 是微细的粒状材料。它可以是适合于配制泡沫控制组合物的任何已知的无机填料。在许多专利申请中公开了这种填料且可商购。它们包括热解法 TiO_2 、 Al_2O_3 、铝硅酸盐、氧化锌、氧化镁、脂族羧酸的盐、聚乙烯蜡、异氰酸酯与一些材料(例如环己胺、烷基酰胺例如亚乙基或亚甲基双硬脂酰胺)的反应产物、和通过 BET 法测量的表面积为至少 $50\text{m}^2/\text{g}$ 的 SiO_2 。优选的填料是可根据任何标准制备

技术例如热分解卤化硅,分解并沉淀硅酸的金属盐例如硅酸钠和凝胶形成方法制备的二氧化硅填料。优选在本发明的方法中使用的二氧化硅是沉淀二氧化硅或凝胶形成二氧化硅,最优选沉淀二氧化硅。这些填料的平均粒度范围可以是 0.1-20 微米,但优选 0.5-2.0 微米。

[0014] 微细填料颗粒的表面是疏水的,以便使该泡沫控制组合物在含水体系内足够有效。在它们不是天然疏水的情况下,必须使填料颗粒疏水,这可在本发明方法的步骤 (A) 中分散填料颗粒之前或之后进行。这可通过用处理剂例如脂肪酸、反应性硅烷或硅氧烷,例如硬脂酸、二甲基二氯硅烷、三甲基氯代硅烷、六甲基二硅氮烷、羟基封端和甲基封端的聚二甲基硅氧烷和硅氧烷树脂,处理填料颗粒来进行。已经用这种化合物处理过的填料可商购于许多公司,例如获自 Degussa 的 **Sipernat®** D10。或者,可原地,即在已将填料分散在液体硅氧烷组分内之后使得填料表面疏水。这可通过在例如本发明方法的步骤 (A) 的过程中,在分散填料之前、之中或之后添加合适量的处理剂例如以上所述种类的处理剂到液体硅氧烷组分中,并引起发生一些反应,例如通过加热该混合物到 40℃ 以上的温度下来进行。要使用的处理剂的用量取决于例如该试剂和填料的性质,且对于本领域的技术人员来说是显而易见或明确的。应当使用充足的处理剂使得该填料具有至少可察觉的疏水度。优选地,在于试剂混合物内分散之前使得填料表面疏水。

[0015] 对于本发明来说,重要的是在步骤 (B) 的氢化硅烷化反应之前添加微细填料 (i)。后期添加不提供泡沫控制组合物质量的全部优势。将用量为约 1-15wt%, 优选 2-5wt% 的填料 (i) 加入到泡沫控制剂中。

[0016] 当通过流体或液体反应物的化学反应制备产品例如本发明的泡沫控制组合物时,人们通常想要获得低到中等粘度的产品或材料。若反应混合物的粘度太高(例如在 60000 厘沩以上),则该材料比较难以处理和/或乳化。若该材料胶凝,则它可粘附到制造设备上,从而导致反应物的浪费,生产时间和生产量的损失以及需要额外的时间和努力来清洁设备。这得到例如 EP0516109B 的支持,其中在第 3 和 4 页上教导了限制交联密度和使用低粘度的反应物,否则“胶凝成为明显的危险”。申请人令人惊奇地发现,可允许反应混合物至少部分胶凝且可通过施加剪切力来恢复(例如液化或再分散)。此外,所得组合物倾向于具有比没有允许胶凝的组合物更好的消泡性能,而与其最终粘度无关。

[0017] 组分 (ii) 和 (iii) 的反应性取代基是与硅键合的氢原子和与硅键合的脂族不饱和和烷基,其中不饱和键在所述基团的末端碳原子之间。与硅键合的氢基或不饱和基团是否在组分 (ii) 或在组分 (iii) 上是不重要的,条件是一个与硅键合的氢原子或不饱和基团主要、优选唯一发现在组分 (ii) 上,和另一个与硅键合的氢原子或不饱和基团主要、优选唯一发现在组分 (iii) 上。

[0018] 尽管组分 (ii) 可包括在主要为直链的主链上的一定的支化或一定的侧挂硅氧烷单元,但最优选组分 (ii) 是直链的聚有机基硅氧烷材料。尤其优选反应性取代基位于聚有机基硅氧烷的末端硅原子上。尽管注意到在聚合物链(所述链可以是环状或直链,且预期也起作用)内的不同硅原子上具有这种基团,但已知这种材料更加难以获得且通常生产更加昂贵。

[0019] 关于组分 (iii),它是直链、支化、树脂或环状聚有机基硅氧烷材料不是关键的。优选反应性基团间隔在聚合物内的方式使得它们取代在不同的硅原子上,优选相隔足够远,以便能与组分 (ii) 的许多聚有机基硅氧烷材料容易反应。

[0020] 优选与硅键合的脂族不饱和烃基是链烯基, 优选乙烯基或烯丙基, 最优选乙烯基。随后的描述将利用具有脂族不饱和烃基作为取代基的组分 (ii) 和具有与硅键合的氢原子的组分 (iii) 的选项, 但要理解反向的位置同样是可行且有效的, 和该说明应当理解为包括可采用的细节的可供替代的选择。

[0021] 可用于本发明方法的步骤 (A) 的尤其优选的组分 (ii) 是通式为 $\text{Vi}-[\text{Si}(\text{R}_2)\text{O}]_n-\text{Si}(\text{R}_2)\text{Vi}$ 的乙烯基封端的聚二有机基硅氧烷, 其中 R 表示单价有机基团, 和 Vi 表示乙烯基。有机基团 R 优选最多 8 个碳原子的烃基, 更优选烷基或芳基, 例如甲基、乙基、丙基、己基或苯基。尤其优选至少 80% 的全部 R 是甲基, 最优选 100% 是甲基。n 表示整数, 其数值使得乙烯基封端的聚二有机基硅氧烷在 25°C 的温度下的粘度范围为 200–100,000 mPa·s, 更优选 2000–55,000 mPa·s。

[0022] 在本发明方法的步骤 (A) 中, 组分 (iii) 是具有与硅键合的氢原子的聚有机基硅氧烷, 有时也称为聚有机基氢硅氧烷, 它可以是环状、直链、支化或树脂的, 或者可以是含两种或更多种这种聚有机基氢硅氧烷的混合物。组分 (iii) 的粘度使得它显著低于组分 (ii) 的粘度, 优选在 25°C 下不大于 1000 mPa·s。合适的环状聚有机基氢硅氧烷包括化学式为 $(\text{RR}'\text{SiO})_x$ 的那些, 其中 R 如上所定义, 和 R' 是 R 基或氢原子, 条件是存在至少三个在其上被氢原子取代的硅原子, 和 x 是数值为 3–10 的整数。优选地, R 是 1–6 个碳原子的烷基或芳基, 优选甲基, 每一 R' 是氢和 x 是整数 3–5。用作组分 (iii) 的合适的直链聚有机基氢硅氧烷包括通式为 $\text{R}'_3\text{SiO}(\text{RR}'\text{SiO})_y\text{SiR}'_3$ 的那些, 其中 R 和 R' 与以上定义的相同, 和 y 是 2–300, 优选 2–40, 更优选 3–25, 条件是每一分子存在至少三个与硅键合的氢原子。用作组分 (iii) 的树脂或支化聚有机基氢硅氧烷材料具有三维结构, 且可包括单价的 $(\text{R}'_3\text{SiO}_{1/2})$ 单元、二价的 $(\text{R}'_2\text{SiO}_{2/2})$ 单元、三价的 $(\text{R}'\text{SiO}_{3/2})$ 单元和 / 或四价的 $(\text{SiO}_{4/2})$ 单元, 其中 R' 具有与以上所述相同的含义, 条件是每一分子存在至少三个与硅键合的氢基。用作组分 (iii) 的优选的树脂聚有机基氢硅氧烷材料的分子量不大于 15,000。尤其优选组分 (iii) 每一分子具有 3–10, 最优选 3–5 个与硅键合的氢原子, 且每一氢原子在不同的硅原子上被取代。

[0023] 如上所述, 组分 (ii) 和 (iii) 分别可以是具有 Si–H 和优选的 Si–链烯基官能团, 而不是以上具体地所述的那些。在这一情况下, 组分 (ii) 可以是聚有机基氢硅氧烷, 优选具有 Si–H 端基的聚二烷基硅氧烷, 例如具有末端二甲基氢硅氧烷单元且在 25°C 下粘度为 200–100,000, 优选 2000–55,000 mPa·s 的聚二甲基硅氧烷。另外, 组分 (iii) 可以是例如具有单官能单元 $(\text{R}''_3\text{SiO}_{1/2})$ 、双官能单元 $(\text{R}''_2\text{SiO}_{2/2})$ 、三官能单元 $(\text{R}''\text{SiO}_{3/2})$ 和四官能单元 $(\text{SiO}_{4/2})$ 的树脂材料, 其中 R'' 表示 R 基或单价不饱和脂族烃基。一些 OH 基也可在一些硅原子上被取代。尤其优选的树脂材料是主要具有单官能和四官能单元、分子量为约 5000 且平均具有在不同硅原子上取代的 3–5 个乙烯基单元的乙烯基取代的硅氧烷树脂。

[0024] 重要的是仔细地选择组分 (ii) 和 (iii) 之比, 以便很好地进行并控制氢化硅烷化反应。通过选择每一类型的反应性基团的恰当含量, 可控制并预定交联或支化密度。另外, 使用过量的一种官能团, 优选脂族不饱和烃基, 可控制在最终的支化或交联的聚有机基硅氧烷内未反应基团的数量。在其中例如为了安全原因最小化未反应的 SiH 基的存在的情况下, 这是尤其重要的。优选地, SiH 基与脂族不饱和 Si–键合的烃基之比在 1/10–10/1 范围内, 更优选该比值为 1/3–3/1, 最优选 1/2–1/1。

[0025] 在步骤 (B) 过程中,在过渡金属催化剂存在下,引起组分 (ii) 和 (iii) 通过氢化硅烷化反应。在本发明方法的步骤 (B) 中使用的过渡金属催化剂催化氢化硅烷化反应,并可选自己知用于促进乙烯基官能团和与硅键合的氢原子之间反应的各种氢化硅烷化催化剂。合适的过渡金属催化剂包括含铂和铑的化合物和络合物。铂催化剂,例如乙酰丙酮酸铂或氯铂酸是这些化合物的代表且适合于使用。优选的过渡金属催化剂是在二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷内稀释的二乙烯基四甲基二硅氧烷的氯铂酸络合物,它可根据 Willing 的美国专利 No. 3419593 中所述的方法制备。最优选这一混合物含有约 0.6wt% 铂。

[0026] 可同时包括过渡金属催化剂与组分 (i)-(iii),但若这样,则优选使用终止催化剂活性的方法,直到准备进行该工艺。这种选项包括使用如下所述的抑制剂,并使用物理分离例如包封,这可在本发明方法的步骤 (B) 就要启动之前解除。或者,和更优选的是,在本发明方法的步骤 (B) 就要启动之前添加过渡金属催化剂,这可通过任何已知的方式进行,且要求催化剂在该混合物内有效的分散。尤其优选制备步骤 (A) 的混合物并使之达到恰当的温度,使得能发生氢化硅烷化反应,在这一阶段,引入纯的或者稀释形式(例如如下所述在小部分的 (ii) 或 (iii) 内,优选具有脂族不饱和烃取代基的组分内或者在小部分稀释剂或溶剂内)的催化剂并混合,以引起在混合物内良好的分散。然后立即进行反应。

[0027] 可在本发明方法的步骤 (B) 中用作过渡金属催化剂的氢化硅烷化催化剂是本领域众所周知的且感兴趣的读者参考下述专利利用以获得其制备和用途的详细说明: Speier, 美国专利 No. 2,823,218; Willing, 美国专利 No. 3,419,359; Kookootsedes, 美国专利 No. 3,445,420; Polmanteer 等人, 美国专利 No. 3,697,473; Nitzsche, 美国专利 No. 3,814,731; Chandra, 美国专利 No. 3,890,359 和 Sandford, 美国专利 No. 4,123,604。本领域已知的许多催化剂要求加热反应物,以便发生反应。当使用这种催化剂时,必须考虑这一要求。

[0028] 在本发明方法的步骤 (B) 中,使用优选的组分 (ii) 和 (iii) 形成支化或交联的聚有机基硅氧烷(它是三维的聚合物网络)的氢化硅烷化反应可简单表征为:



[0030] 可按照任何方便的方式进行该反应,但我们宁愿共混乙烯基封端的聚二有机基硅氧烷、聚有机基氢硅氧烷、任选地溶剂或稀释剂,并使该共混的混合物达到所要求的反应温度,此刻添加过渡金属催化剂,以实施该反应。可在环境温度下发生氢化硅烷化反应,但优选在 30-100°C 下,更优选约 70°C 下进行。

[0031] 优选地,在组分 (ii) 是含脂族不饱和烃基的聚有机基硅氧烷例如乙烯基封端的聚二有机基硅氧烷的情况下,在反应物溶液内包括基于步骤 (A) 中结合的组分 (i)、(ii) 和 (iii) 的重量用量为最多 98%,优选 80-92% 重量的组分 (ii)。基于相同的基础,微细填料 (i) 的用量的添加范围为 2-15wt%,和基于组分 (i)、(ii) 和 (iii) 的总重量,组分 (iii) 的用量范围为 0.1-5wt%。在一定程度上,通过选择其他成分,所需的交联量,和泡沫控制组合物的目的最终粘度,来确定最佳量,且可需要一些常规实验达到最佳的组合。因此,尤其有用的是仔细地选择这些组分的用量。任选的成分的存在当然可影响所使用的这些成分中每一种的绝对量和相对量。

[0032] 可通过常规实验,确定本发明中使用的过渡金属催化剂和任选的抑制剂的浓度。

典型地,催化剂的有效量范围应当提供基于在本发明方法的步骤(B)中所使用的混合物内结合的组分(ii)和(iii)的重量为0.1-1000份/百万重量份(ppm)实际的金属(例如,铂)。作为实例,当使用优选的催化剂混合物(即,含约0.6wt%铂的二乙烯基四甲基二硅氧烷的氯铂酸络合物)和抑制剂(即,双(2-甲氧基-1-甲基乙基)马来酸酯)时,范围为0-约0.6的抑制剂与催化剂混合物的重量比将提供合适的宽范围的抑制作用,这在最实际的制备条件下是充分的。

[0033] 本发明方法的步骤(B)中制备的支化或交联的聚有机基硅氧烷具有三维网络,和优选使得最终的泡沫控制组合物在25℃下测量的粘度为20,000-100,000mPa.s,更优选40,000-75,000mPa.s。对于本发明的泡沫控制组合物的目的来说,支化或交联的聚有机基硅氧烷本身在25℃下的粘度可以是20,000到数百万mPa.s。优选所得聚有机基硅氧烷的交联密度尽可能高,以便在泡沫控制应用中提供更好的性能。为了处理这些材料,选择溶剂或稀释剂的用量,以便泡沫控制组合物的最终粘度与所需的一样。

[0034] 在本发明方法的步骤(A)中,任选地包括扩链剂。存在与组分(ii)类似的材料,和特别地,组分(ii)的优选类型是其中在硅氧烷的末端硅原子处存在活性基团的基本上直链的聚有机基硅氧烷材料。这些材料起到参与氢化硅烷化反应的作用,且具有隔开其中最终的聚有机基硅氧烷被支化的地方。因此建议扩链剂的反应性基团与组分(iii)的反应性基团相同。合适的扩链剂的实例是 α , ω -二乙烯基聚二甲基硅氧烷,若组分(iii)使用脂族不饱和烃反应性基团的话。

[0035] 在本发明方法的步骤(A)中,任选地但优选地,使用溶剂或稀释剂,所述溶剂或稀释剂优选是聚二有机基硅氧烷。合适的聚二有机基硅氧烷溶剂或稀释剂是基本上直链或环状的聚合物,但也可使用其混合物,其中与硅键合的取代基是如上定义的R基。最优选,至少80%的所有与硅键合的取代基是烷基,优选甲基。最优选的溶剂或稀释剂包括在25℃下测量的粘度为500-12,500mPa.s,更优选500-5000mPa.s的三甲基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷。存在溶剂或稀释剂主要增溶在本发明方法的步骤(B)中制备的支化或交联的聚有机基硅氧烷,这对于较高粘度的支化或交联的聚二有机基硅氧烷来说是尤其有用的。

[0036] 可使用的溶剂或稀释剂的用量可非常宽泛地变化,和在支化或交联的聚有机基硅氧烷本身具有较高的粘度的情况下,优选使用大量的溶剂或稀释剂。所使用的溶剂或稀释剂的用量基于泡沫控制组合物的总配方可以高达90wt%,但优选使用50-80%。最合适的是基于最终泡沫控制组合物的所需粘度,反复试验测定所使用的溶剂或稀释剂的用量和类型,其中包括粘度。后者可以宽泛地变化,且常常通过它将在其内使用的应用决定,但优选在25℃下范围为20,000-100,000mPa.s,更优选40,000-75,000mPa.s。

[0037] 当在本发明方法的步骤(B)中使用过渡金属催化剂例如铂催化剂时,抑制剂可能是所需的,以便改进起始材料的货架期或控制最终泡沫控制组合物的粘度-时间分布。这些抑制剂也是本领域已知的且包括烯键式不饱和异氰脲酸酯,例如异氰脲酸三烷酯、二烷基亚乙炔基二羧酸酯、马来酸烷酯、马来酸二烯丙酯、膦、亚磷酸酯、氨烷基硅烷、亚砷、丙烯腈衍生物和炔醇,例如2-甲基-3-丁炔-2-醇和其他。优选使用的具体抑制剂是富马酸二乙酯、双(2-甲氧基-1-亚甲基)马来酸酯、双(2-甲氧基-1-甲基乙基)马来酸酯和1-乙炔基-1-环己醇。所有这些材料是本领域众所周知的,且是可商购的产品。基于泡沫控制组合物的总重量,可在泡沫控制组合物中使用的抑制剂的用量可从0.001wt%变化到2wt%,

但更优选范围为 0.005–0.5wt%。合适的抑制剂的选择还取决于泡沫控制剂的最终用途,因为一些所述的抑制剂对于食品接触目的来说是不可接受的。

[0038] 当完成本发明方法的步骤 (B) 时,可使用任何合适形式的泡沫控制剂,其中包括从步骤 (B) 中获得的纯组分,稀释形式,分散体形式,乳液形式或颗粒形式。纯的泡沫控制组合物常常是相对粘稠的液体。在步骤 (B) 过程中发生反应混合物的至少部分胶凝。胶凝的材料是介于固态和液态之间的中间物理状态的冻胶状,通常在压力下可流动,但在大气压下不能自由流动。在该材料是不可充分地流动例如在至少部分胶凝之后获得的那些的情况下,例如通过充分搅拌或者通过使该材料穿过均化器或其他混合器,施加剪切力,以改进其流动性。可通过施加剪切力分散、再分散或液化材料来实现流动性的改进。这可在使用纯材料之前或者在进一步监控之前进行,以提供另一合适形式的材料,例如乳液。本发明的泡沫控制组合物的一定量的流动性对于泡沫控制组合物来说是重要的,以便在液体或含液体的环境内有效地操作。

[0039] 对于大多数应用来说,优选乳化泡沫控制组合物,因为这有助于在其最终应用中计量和分散泡沫控制组合物。可在本发明方法随后的步骤中,通过标准(机械)乳化工艺,获得乳液。或者,可通过在步骤 (A) 的过程中,形成乳液,接着在乳液颗粒内进行步骤 (B) 的交联反应,从而获得乳化。这一方法常常称为乳液聚合工艺。乳化泡沫控制剂用的合适的表面活性剂是众所周知的,且公开于许多出版物中。在典型的乳液中,连续相优选是水,但可使用与水相容的一些可供替代或额外的材料,例如醇或聚氧亚烷基。优选地,连续相主要是水且基于乳化的泡沫控制组合物的总重量存在量为 30–95wt%。组分 (i)、(ii) 和 (iii) 通常提供 5–50wt% 的这种乳液,和表面活性剂占 1–20wt%。

[0040] 合适的表面活性剂可包括非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、两性表面活性剂或这些表面活性剂的混合物。优选使用非离子表面活性剂。它们可以是含硅原子的非离子乳化剂,但为了乳化,主要使用不含硅的非离子乳化剂。合适的非离子表面活性剂包括脱水山梨醇脂肪酯,乙氧化脱水山梨醇脂肪酯,甘油酯,脂肪酸乙氧化物,醇乙氧化物 $R^3-(OCH_2CH_2)_aOH$, 尤其脂肪醇乙氧化物和有机基硅氧烷聚氧亚乙基共聚物。脂肪醇乙氧化物典型地含有与含约 8–约 20 个碳原子的单价脂肪烃残基 R^3 例如月桂基 (C12)、鲸蜡基 (C16) 和硬脂基 (C18) 相连的特征基团 $-(OCH_2CH_2)_aOH$ 。尽管 a 的数值范围可以是 1–约 100,但其数值范围典型地为约 2–约 40,优选 2–24。有时使用表面活性剂的组合对辅助乳化是有帮助的。

[0041] 合适的非离子表面活性剂的一些实例是聚氧亚乙基 (4) 月桂基醚、聚氧亚乙基 (5) 月桂基醚、聚氧亚乙基 (23) 月桂基醚、聚氧亚乙基 (2) 鲸蜡基醚、聚氧亚乙基 (10) 鲸蜡基醚、聚氧亚乙基 (20) 鲸蜡基醚、聚氧亚乙基 (2) 硬脂基醚、聚氧亚乙基 (10) 硬脂基醚、聚氧亚乙基 (20) 硬脂基醚、聚氧亚乙基 (21) 硬脂基醚、聚氧亚乙基 (100) 硬脂基醚、聚氧亚乙基 (2) 油基醚和聚氧亚乙基 (10) 油基醚。这些和其他脂肪醇乙氧化物以商标和商品名例如 ALFONICO、BRIJ、GENAPOL (S)、NEODOL、SURFONIC、TERGITOL 和 TRYCOL 形式商购。也可使用乙氧化烷基酚,例如以商品名 TRITONS 销售的乙氧化辛基苯酚。

[0042] 可用于本发明的阳离子表面活性剂包括在分子内含荷正电的季铵亲水部分的化合物,例如用 $R^4_4N^+X^-$ 表示的季铵盐,其中每一 R^4 独立地为含 1–30 个碳原子的烷基,或衍生于牛油、椰油或大豆的烷基;和 X 是卤素,即氯或溴。最优选用 $R^5_2N^+(CH_3)_2X^-$ 表示的二烷基

二甲基铵盐,其中每一 R^5 是含 12-30 个碳原子的烷基,或衍生于牛油、椰油或大豆的烷基;和 X 如上所定义。也可使用单烷基三甲基铵盐,并用 $R^5N^+(CH_3)_3X^-$ 表示,其中 R^5 和 X 如上所定义。

[0043] 一些代表性季铵盐是十二烷基三甲基溴化铵 (DTAB)、双十二烷基二甲基溴化铵、双十六烷基二甲基氯化铵、双十六烷基二甲基溴化铵、双十八烷基二甲基氯化铵、双二十烷基二甲基氯化铵、双二十二烷基二甲基氯化铵、双椰油基二甲基氯化铵、双牛油基二甲基氯化铵和二牛油基二甲基溴化铵。这些和其他季铵盐以商品名例如 ADOGEN、ARQUAD、TOMAH 和 VARIQUAT 商购。

[0044] 在各类阴离子表面活性剂中,可使用磺酸及其盐衍生物;碱金属磺基琥珀酸盐;脂肪酸的磺酸甘油酯,例如椰油酸的磺酸单甘油酯;磺酸单价醇酯的盐,例如油基异硫代硫酸钠;氨基磺酸的酰胺,例如油基甲基氨基乙磺酸的钠盐;脂肪酸腈的磺酸盐产物,例如棕榈腈磺酸盐;芳烃磺酸盐,例如 α 萘单磺酸钠;萘磺酸与甲醛的缩合产物;八氢萘磺酸钠;烷基硫酸碱金属盐,例如月桂基(十二烷基)硫酸钠(SDS);具有大于或等于 8 个碳原子的烷基的醚硫酸盐;和具有大于或等于 8 个碳原子的一个或多个烷基的烷基芳基磺酸盐。

[0045] 本发明可用的可商购的阴离子表面活性剂的一些实例包括由 Stepan Company, Northfield, Illinois 以商品名 BIO-SOFT N-300 销售的三乙醇胺直链烷基磺酸盐;由 Stepan Company 以商品名 POLYSTEP 销售的硫酸盐;和由 Dow Chemical Company, Midland, Michigan 以商品名 DOWFAX 8390 销售的正十六烷基二苯基氧化物二磺酸钠。

[0046] 也可使用两性表面活性剂,它通常包括诸如烷基甜菜碱、烷基酰胺基甜菜碱和胺氧化物的表面活性剂组分,其具体实例是本领域已知的。

[0047] 也可在本发明的泡沫控制组合物的乳液中包括任选的成分。这些是本领域众所周知的且包括例如增稠剂、防腐剂、pH 稳定剂等。增稠剂的合适实例包括藻酸钠、阿拉伯胶、聚氧亚乙基、瓜耳胶、羟丙基瓜耳胶、乙氧化醇例如月桂基聚氧乙烯醚-4 或聚乙二醇 400、纤维素衍生物(其中例举甲基纤维素、甲基羟丙基纤维素、羟丙基纤维素、聚丙基羟乙基纤维素)、淀粉、和淀粉衍生物例如羟乙基直链淀粉和直链淀粉、刺槐豆胶、电解质例如氯化钠和氯化铵、和糖类例如果糖和葡萄糖、和糖类的衍生物例如 PEG-120 甲基葡萄糖二油酸酯或这些中的两种或更多种与丙烯酸聚合物增稠剂的混合物(例如,以商品名 PEMULEN 和 CARBOPOL 销售的那些)。合适的防腐剂包括对羟基苯甲酸酯、BHT、BHA 和其他公知的成分,例如异噻唑啉,或有机酸例如苯甲酸和抗坏血酸的混合物。

[0048] 在打算乳化的情况下,优选引入另一任选的成分。它可与本发明方法的步骤(A)中的成分一起包括,或者可就在乳化工艺之前添加。这一任选的成分是具有单官能(M)和四官能(Q)单元和任选地双官能(D)和/或三官能(T)单元的有机硅树脂,有机硅树脂可以是例如平均单元通式为 $R^6_dSiX_{4-d}$ 的有机基硅化合物,其中 R^6 是具有 1-5 个碳原子的单价烃基,X 是可水解基团,和 d 的平均值为小于或等于 1。或者,它可以是前面所述的有机基硅化合物的部分水解的缩合物。实例是聚硅酸烷基酯,其中烷基具有 1-5 个碳原子,例如聚硅酸甲酯、聚硅酸乙酯和聚硅酸丙酯。

[0049] 优选地,它是仅仅具有 M 和 Q 单元的树脂和还称为 MQ 树脂。优选的 MQ 树脂是基本上由 $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ 单元和 $SiO_{4/2}$ 单元组成的那些,其中 $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ 单元与 $SiO_{4/2}$ 单元之比为 0.4:1 到 1.2:1,或所述 MQ 树脂与以上所述的有机基硅化合物的缩合物。这些有机硅

树脂是已知的且公开于许多出版物中并且可商购。合适的 MQ 树脂的优选实例是基本上由摩尔比为约 0.75:1 的 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 单元和 SiO_2 单元组成的硅氧烷树脂共聚物。

[0050] 使用有机硅树脂的主要优势是,令人惊奇地发现,使用少量的这种树脂显著促进本发明的泡沫控制组合物的乳化。确实,基于泡沫控制组合物的重量,添加最多 0.5% 的少量有机硅树脂使得具有高粘度或高分子量的支化或交联聚有机基硅氧烷的泡沫控制剂能通过机械方式容易乳化,这在其他情况下是极端困难的。此外,发现对于相同的乳化工艺来说,添加这样少量的有机硅树脂提供具有更小粒度的乳液。这当然导致更大的乳液稳定性。也可添加大于 0.5% 的量,但没有给本发明方法的乳化步骤提供任何进一步的益处。

[0051] 提供本发明的泡沫控制组合物的可供替代的方式包括其分散。例如,US6656975 公开了一种硅氧烷组合物,它包含具有在其内分散的硅氧烷活性材料(例如硅氧烷消泡剂)颗粒的极性有机液体的连续相,所述活性材料包封在于 25°C 下为固体的有机包封材料内,在 25°C 下在极性有机液体中几乎不溶,但在范围为 40–100°C 的升高的温度下基本上溶解于极性有机液体中,其中在有机包封材料、硅氧烷消泡剂和极性有机液体之间的三相接触角低于 130° 其中该角度通过硅氧烷来测量。其公开内容包括泡沫控制组合物,其包含具有在其内分散的与 HLB 低于 8 的表面活性剂和疏水含硅材料组合的聚有机基硅氧烷流体的极性有机液体的连续相。合适的极性有机液体的具体实例包括丙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇和聚醚的共聚物,例如以商品名 **Pluriol®** 和 **Pluronic®** 销售的材料。也可添加聚有机基硅氧烷氧基聚亚烷基共聚物,以辅助分散体在含水介质内可自乳化。

[0052] 递送本发明的泡沫控制组合物的再一合适的方法是提供粒状或颗粒形式的材料。粒状形式的泡沫控制组合物常常含有用于泡沫控制剂的载体材料,以将泡沫控制组合物制成更加实体的固体粒状材料并有助于其处理。例如通过后共混粉末形式的粒状泡沫控制组合物与其余粉末洗涤剂组合物,使用该粒状泡沫控制组合物。被建议作为粒状硅氧烷基泡沫控制组合物的载体材料包括水溶性、水不溶性和水可分散的材料。被建议的载体材料的实例是硫酸盐、碳酸盐例如苏打粉、磷酸盐、多磷酸盐、二氧化硅类、硅酸盐类、粘土、淀粉、纤维素材料和铝硅酸盐。包封或保护性材料常常与载体材料结合使用。

[0053] 含包封或保护性材料的泡沫控制组合物可从 EP636684 已知,它包括 1–30 重量份硅氧烷消泡剂,70–99 重量份用于消泡剂的沸石载体材料,为硅氧烷消泡剂重量的 1–60wt% 的不晚于硅氧烷消泡剂沉积在沸石载体上的表面活性剂,和 1–40 重量份聚羧酸盐类粘合剂或包封剂。在美国专利 6165968 中,公开了当在水中溶解时,这种聚羧酸盐类粘合剂的 pH 优选小于或等于 3。根据这些和其他文献可已知制备粒状形式的泡沫控制组合物的方法,其中包括喷雾干燥、聚集造粒工艺和类似方法,和可将其应用于本发明的泡沫控制组合物,以提供在许多应用例如粉末洗涤剂配制剂中使用的粒状或颗粒材料。

[0054] 已发现,当发泡体系包括高度酸性或高度碱性的含水环境,例如 pH 小于约 3 或大于约 12 的那些时,本发明的泡沫控制组合物提供特别的优势。对于在升高的温度下的高度酸性或碱性体系来说尤其如此。因此,例如,在其中含水发泡介质(**Kraft®** 工艺“黑液”)的 pH 为 12–14 和温度为 50–100°C 的纸浆制备中遇到的极端苛刻的条件下,已发现本发明的泡沫控制组合物在比现有技术的消泡剂在显著更长的时间段内提供消泡活性。它们还倾向于提供良好的消泡效果在于它们有效地分解存在的泡沫。

[0055] 本发明的泡沫控制组合物可用作任何种类的泡沫控制组合物,即作为消泡剂和 /

或抗起泡剂。消泡剂通常被视为泡沫减少剂,而抗起泡剂通常被视为泡沫防止剂。本发明的泡沫控制组合物可用于各种介质,例如油墨、涂料、油漆、洗涤剂(其中包括纺织品洗涤、衣物和自动器皿洗涤)、黑液、和纸浆与纸张制造、废水处理、纺织品染色工艺、天然气的涤气。

[0056] 在下述实施例中,制备泡沫控制剂,以例举本发明。它们被视为代表而不是限制本发明。所有份和百分数以重量计,除非另有说明,和所有粘度是在 25℃ 下测量的动态粘度,除非另有说明。

[0057] 对比例 1

[0058] 在烧杯内混合 20 份 52% 分子量为约 13,000 并具有三甲基甲硅烷氧基和乙烯基二甲基甲硅烷氧基端基的混合物的乙烯基官能的树脂聚有机基硅氧烷和 48% 平均聚合度 (DP) 为 14 份的乙烯基二甲基封端的聚二甲基硅氧烷的混合物,580 份粘度为 13,000mPa. s 的二甲基氢封端的聚二甲基硅氧烷与 125 份获自 Degussa 的 Sipernat D10,和作为稀释剂添加 2366 份粘度为 1000mPa. s 的三甲基封端的聚二甲基硅氧烷和 31 份分子量为约 13,000 且具有三甲基甲硅烷氧基端基的树脂聚有机基硅氧烷。Si- 乙烯基与 Si- 氢原子之比为 0.65。在 Hauschild® Dental 混合器内混合各组分 100 秒。在发现混合物于环境温度下充分分散之后,此刻在其内添加并混合 3 重量份催化剂(在 70wt% 的二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷内稀释的二乙烯基四甲基二硅氧烷的氯铂酸络合物,它可由 Willing 在美国专利 No. 3419593 中所述的方法来制备)。允许该混合物在室温下反应 24 小时的时间段,此刻通过混合和均化添加 10 份马来酸二烯丙酯。在反应之后,获得原样使用的均匀的粘稠液体。在 25℃ 下,泡沫控制组合物的最终粘度为 44,600mPa. s。

[0059] 实施例 2

[0060] 按照实施例 1 的线路制备泡沫控制组合物,所不同的是使用仅仅 434 份而不是 580 份粘度为 13,000mPa. s 的二甲基氢封端的聚二甲基硅氧烷,使用仅仅 0.16 份而不是 20 份 52% 分子量为约 13,000 并具有三甲基甲硅烷氧基和乙烯基二甲基甲硅烷氧基端基的混合物的乙烯基官能的树脂聚有机基硅氧烷和 48% 平均 DP 为 14 的乙烯基二甲基封端的聚二甲基硅氧烷的混合物,和使用 2516 份而不是 2366 份粘度为 1000mPa. s 的三甲基封端的聚二甲基硅氧烷。在反应之后,获得粘附到制造设备上且不可能原样处理或乳化的胶凝的混合物。然后在剪切下将其混合,和凝胶变为粘稠液体。与硅键合的乙烯基和与硅键合的氢原子之比为 0.7,且最终粘度为 35000mPa. s。

[0061] 实施例 3

[0062] 然后使用下述方法,乳化对比例 1 和实施例 2 的泡沫控制组合物。

[0063] 将 105 份对比例 1 和实施例 2 的泡沫控制组合物各自放入加热到 70℃ 的单独的容器内。预热 9.3 份 Volpo S2 和 9.3 份 Brij 78 表面活性剂的混合物到 60℃,并与该组合物混合。添加 45 份下述物质的混合物:0.76 份 Keltrol RD、2.32 份 Natrosol 250LR、0.16 份抗坏血酸、0.32 份苯甲酸、0.77 份 10% 硫酸溶液和 95.66 份水,之后彻底混合,添加并在其内混合另外 112 份该混合物。然后还添加 219.5 份水,从而导致对比例 1 和实施例 2 的泡沫控制组合物的乳液。

[0064] 实施例 4

[0065] 使用软木液,在泡沫池内测试实施例 3 的乳化的泡沫控制组合物。为了这一效

果,在 90℃下预热 600ml 软木并引入到内径为 5cm 的带刻度且恒温控制的玻璃圆筒内。在调节到 89℃的温度下,将这一可发泡的液体循环通过循环管道。使用频率设定在 50Hz 下的 MDRJohnson 泵,控制循环流速。当达到 30cm 的泡沫高度时,将 150 微升测试泡沫控制组合物的乳液注射到该液体喷管内。监控泡沫高度的变化并记录。在足够的时间段内以 cm 为单位测量泡沫高度,允许泡沫控制组合物耗尽其能力,当在泡沫池内泡沫高度再次达到 29cm 时,测量其出现的时间,因为它表示泡沫控制组合物的寿命。以下提及了首次溢流(overflow),表中给出了出现首次溢流的时间(单位:秒)。

[0066] 表 1 中示出了结果。

[0067] 表 1

[0068]

时间(秒)	泡沫高度对比例 1(cm)	泡沫高度实施例 2(cm)
0	30	30
20	17	17
40	18	17.5
60	19.5	18
80	22.5	20
100	25.5	22
120	27	24
140	28	24
160	27.5	26
180	28	26.5
200	29	27.5
220	溢流 -210	27.5
240	溢流	27
260	溢流	28
280	溢流	28.5
300	溢流	溢流 -300

[0069] 根据上表可看出,与对比例 1 的组合物相比,实施例 2 的组合物显示出改进的持久性,从而表明更加高度交联的聚有机基硅氧烷材料(来自于更大的 Si-乙烯基/Si-H 比)确实改进泡沫控制能力。

[0070] 对比例 5

[0071] 通过混合 1820 份粘度为 1000mPa.s 的三甲基硅氧烷封端的聚二甲基硅氧烷,834 份粘度为 9000mPa.s 的二甲基乙烯基硅氧烷封端的聚二甲基硅氧烷,140 份 31% 分子量为约 13,000 并具有三甲基甲硅烷氧基端基的树脂聚有机基硅氧烷和 69% 粘度为 1000mPa.s 的三甲基封端的聚二甲基硅氧烷的混合物,7.5 份粘度为约 7mPa.s 并具有 0.3% SiH 基的二甲基硅氧烷单元和甲基氢硅氧烷单元的三甲基硅氧烷封端的共聚物,制备泡沫控制组合物(对比例 5a),并在其内混合 3.5 份实施例 1 使用的催化剂,和在 40℃的温度下,使该混合物在搅拌下反应 2.5 小时。在剪切力下均化所得胶凝的混合物,之后将 1.1 份马来酸二烯丙酯和 12 份 Sipernat D10 二氧化硅分散在该混合物内。所得对比例 5 的粘度为 80,600mPa.s。

[0072] 使用不同的二氧化硅填料(Sipernat D17,它具有较大的平均粒度,较大的比表面积,且通过不同的处理使得疏水),实施类似的泡沫控制组合物(对比例 5b)。最终材料的粘度为 50,800mPa.s。

[0073] 实施例 6

[0074] 通过混合 193.9 份粘度为 1000mPa. s 的三甲基硅氧烷封端的聚二甲基硅氧烷, 88.8 份粘度为 9000mPa. s 的二甲基乙基硅氧烷封端的聚二甲基硅氧烷, 15.2 份 31% 分子量为约 13,000 并具有三甲基甲硅烷氧基端基的树脂聚有机基硅氧烷和 69% 粘度为 1000mPa. s 的三甲基封端的聚二甲基硅氧烷的混合物, 0.8 份粘度为约 7mPa. s 并具有 0.3% SiH 基的二甲基硅氧烷单元和甲基氢硅氧烷单元的三甲基硅氧烷封端的共聚物和 0.34 份实施例 1 使用的催化剂, 制备泡沫控制组合物 (6a), 并在其内混合 1.24 份 Sipernat D10, 和在 40℃ 的温度下, 使该混合物在搅拌下反应 2.5 小时。在剪切力下均化所得胶凝的混合物, 之后将 0.11 份马来酸二烯丙酯分散在该混合物内。所得实施例 6a 的粘度为 59,600mPa. s。

[0075] 使用不同的二氧化硅填料 (Sipernat D17, 它具有较大的平均粒度, 较大的比表面积, 且通过不同的处理使得疏水), 实施类似的泡沫控制组合物 (实施例 6b)。最终材料的粘度为 49,200mPa. s。

[0076] 实施例 7

[0077] 在泡沫池内的软木黑液中测试实施例 5 和 6 的泡沫控制组合物, 如以上实施例 4 所详述。下表 2 中提供了结果。在下表中首次提及溢流之后, 再次以秒为单位给出所出现的首次溢流。

[0078] 表 2: 泡沫高度作为时间的函数

[0079]

时间 (秒)	对比例 5a	对比例 5b	实施例 6a	实施例 6b
0	30	30	30	30
20	15.5	17	16	17
40	16	16.5	17.5	18
60	17.5	19.5	17.5	18
80	19.5	21.5	19.5	19.5
100	22.5	20	21	20.5
120	24	22	22.5	21
150	26.5	22.5	23	21.5
180	27	24	25	21.5
200	27.5	24.5	25	22
250	溢流 -250	26.5	25	24.5
300	溢流	28.5	26	25
400	溢流	溢流 -320	27	27
500	溢流	溢流	溢流 -500	28.5

[0080] 观察到本发明的泡沫控制组合物具有优良的持久性, 而所有其他的泡沫控制组合物显示出仅仅适中的持久性 (达到最大值的泡沫量的时间)。在反应之后添加二氧化硅得到较低持久性的组合物。

[0081] 实施例 8

[0082] 使用实施例 6 的成分制备泡沫控制组合物, 所不同的是省去 31% 树脂聚有机基硅氧烷和 69% 三甲基封端的聚二甲基硅氧烷的混合物, 并在实施例 8a 中用 DP 为 100 并具有 6% 带有氢取代基的硅原子的二甲基硅氧烷单元和甲基氢硅氧烷单元的三甲基硅氧烷封端的共聚物替代粘度为约 7mPa. s 的二甲基硅氧烷单元和甲基氢硅氧烷单元的三甲基硅氧烷封端的共聚物, 在实施例 8b 中, 用具有与硅键合的氢原子的树脂材料替代, 在实施例 8c 中, 用其中 6 个硅原子具有氢取代基的 DP 为 33 的二甲基硅氧烷单元和甲基氢硅氧烷单元的三

甲基硅氧烷封端的共聚物替代,和在实施例 8d 中用另一含 SiH 的硅树脂替代,和在实施例 8a、8c 和 8d 的情况下,在 60℃下进行氢化硅烷化反应 3 小时,和 Si- 乙烯基与 SiH 之比为 2.1/1。在实施例 8b 中,在 37℃下进行反应 2.5 小时和 SiVi/SiH 之比为 1.3/1。在施加剪切之后,所得泡沫控制组合物的粘度分别为 52400、41600、48600 和 56000mPa. s。在所有情况下,泡沫控制组合物确实提供优良的控制实施例 4 所述的黑液实验内的泡沫的能力。

[0083] 实施例 9

[0084] 根据实施例 6,使用 12.5 份 Sipernat D10、150 份粘度为 9000mPa. s 的二甲基乙烯基硅氧烷封端的聚二甲基硅氧烷,和 0.8 份粘度为约 7mPa. s 的二甲基硅氧烷单元和甲基氢硅氧烷单元的三甲基硅氧烷封端的共聚物,和 148.9 份的分子量为约 13,000 且具有三甲基甲硅烷氧基端基的树脂聚有机基硅氧烷和粘度为 1000mPa. s 的三甲基封端的聚二甲基硅氧烷的组合物,但基于泡沫控制组合物的总重量,树脂用量变化,对于实施例 9a 来说为 2%,对于实施例 9b 来说超过 1%,对于实施例 9c 来说 0.5%,对于实施例 9d 来说为 0.1% 和对于对比例 9e 来说为 0%,和使用 60℃的反应温度 3 小时,从而制备泡沫控制组合物。然后根据实施例 3 所示的详细工艺,乳化所有组合物,之后立即进行氢化硅烷化反应。

[0085] 下表中概述了结果。

[0086]

实施例	反应之后乳化
9a	OK/ 很好的乳液
9b	OK/ 很好的乳液
9c	OK/ 很好的乳液
9d	边界线 / 不均匀
9e(对比)	困难 / 非常不均匀

[0087] 表明不具有树脂的化合物非常难以乳化且得到非常不均匀的乳液。还可看出,添加 0.1%树脂改进乳化,但仍产生一定的不均匀度,而存在 0.5%树脂产生完美的乳液。当乳化时,较高含量的树脂没有得到可视的进一步的改进。另外,发现存在树脂将改进乳液颗粒的粒度的一致性,和甚至控制降低粒度并因此改进乳液的稳定性和均匀性。

[0088] 下表中提供了细节。

[0089]

实施例	反应之后乳化
9a	范围为 0.5 到小于 10 μ
9b	平均略低于 10 μ
9c	平均 10 μ
9d	范围为约 10 到小于 50 μ
9e(对比)	范围为约 10 到大于 200 μ

[0090] 这些结果证实,添加树脂大大地提高或恢复本发明的泡沫控制组合物的乳化。需要仅仅非常少的添加量。