



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103170166 A

(43) 申请公布日 2013. 06. 26

(21) 申请号 201310097964. 8

(22) 申请日 2003. 08. 01

(30) 优先权数据

0219089. 0 2002. 08. 16 GB

(62) 分案原申请数据

03818798. 1 2003. 08. 01

(71) 申请人 陶氏康宁公司

地址 美国密执安

(72) 发明人 S · 克里特兹 G · 纳赫恩

M · 拜特兰德 H · 赛格赫

V · 卡普拉瑟 L · 巴特舍勒

(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)

权利要求书2页 说明书13页

(54) 发明名称

硅氧烷泡沫控制组合物

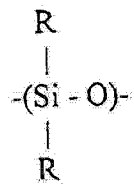
(57) 摘要

一种泡沫控制组合物,包括:含分子式(I)单元的聚二有机硅氧烷流体;其中各基团R可以相同或不同,其选自具有1—36个碳原子的烷基或芳基或具有最多36个碳原子的芳烷基,在基团R内的碳原子平均数至少为1.3,和熔点为至少35℃的添加剂组合物,所述添加剂组合物包括5—50重量份非极性组分(A)和50—95重量份与组分(A)混溶且极性大于组分(A)的组分(B),其中(A)和(B)中的至少一种与聚硅氧烷流体混溶。

1. 一种粒状泡沫控制组合物,它包括:

(i) 泡沫控制剂,其包含下述物质:

含下式单元的聚二有机硅氧烷流体:



其中各基团 R 可以相同或不同,选自具有 1—36 个碳原子的烷基或具有最多 36 个碳原子的芳基或芳烷基,在基团 R 内的碳原子平均数至少为 1.3,

分散在所述聚二有机硅氧烷流体中的疏水填料,和

任选的有机硅树脂;和

(ii) 熔点为至少 35°C 的添加剂组合物,其包含:

5-50 重量份非极性的甘油三酯(A),所述非极性的甘油三酯(A)是被各自具有 7-36 个碳原子的羧酸酯基酯化的,其中甘油三酯中至少 90% 的羟基被酯化,和

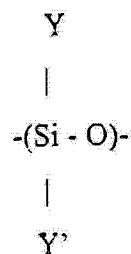
50-95 重量份可与组分(A) 混溶且极性大于组分(A) 的甘油单酯和甘油二酯的混合物(B),其中(A) 和(B) 中的至少一种可与所述聚二有机硅氧烷流体混溶;

其中所述泡沫控制剂(i) 和添加剂组合物(ii) 承载在粒状载体上,条件是以非水液体形式将(i) 和(ii) 的混合物沉积到粒状载体上。

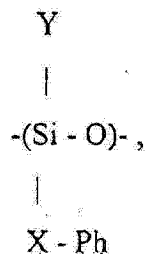
2. 一种粒状泡沫控制组合物,它包括:

(i) 泡沫控制剂,其包含下述物质:

聚二有机硅氧烷流体,其包含至少 10% 下式的二有机硅氧烷单元



和最多 90% 下式的二有机硅氧烷单元,



其中 X 表示经碳原子键合到硅上的二价脂族有机基团,Ph 表示芳基,Y 表示具有 1—4 个碳原子的烷基,和 Y' 表示具有 1—24 个碳原子的脂族烃基,

分散在所述聚二有机硅氧烷流体中的疏水填料,和

任选的有机硅树脂;和

(ii) 熔点为至少 35°C 的添加剂组合物,其包含:

5-50 重量份非极性的甘油三酯(A), 所述非极性的甘油三酯(A)是被各自具有 7-36 个碳原子的羧酸酯基酯化的, 其中甘油三酯中至少 90% 的羟基被酯化, 和

50-95 重量份可与组分(A) 混溶且极性大于组分(A) 的甘油单酯和甘油二酯的混合物(B), 其中(A) 和(B) 中的至少一种可与所述聚硅氧烷流体混溶;

其中所述泡沫控制剂(i) 和添加剂组合物(ii) 承载在粒状载体上, 条件是以非水液体形式将(i) 和(ii) 的混合物沉积到粒状载体上。

3. 权利要求 1 或 2 的泡沫控制组合物, 其特征在于有机硅树脂是由分子式 $R''_3\text{SiO}_{1/2}$ 的单价三烷基甲硅烷氧基 (M) 和四官能团 (Q) $\text{SiO}_{4/2}$ 组成的硅氧烷树脂, 其中 $R' \quad ' \quad '$ 表示烷基, 和 M 基与 Q 基的数量比在 0.4:1 到 1.1:1 范围内。

硅氧烷泡沫控制组合物

[0001] 本申请是申请号为 03818798.1 申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及在容易起泡的含水组合物中使用的硅氧烷基泡沫控制组合物。可将本发明的泡沫控制组合物添加到洗涤剂组合物,尤其是洗涤剂粉末中,以便当在洗涤中使用洗涤剂时,抑制过度起泡。

[0003] 在例如食品加工、纺织品染色、纸张生产、污水处理和清洗场合中使用的许多含水体系内,需要控制或防止泡沫的产生。重要的是,当在自动洗衣机,特别地滚筒洗衣机中进行洗涤时,保持泡沫的形成在可接受的水平下。过多泡沫将引起洗涤液在地板上溢流以及降低洗涤操作本身的效率。在洗涤剂工业中,倾向于使用与迄今为止的相比,更高效率地运行的洗涤剂组合物。需要控制因在洗涤剂组合物中增加的表面活性剂含量、使用比常规表面活性剂具有更高泡沫分布的表面活性剂和变化洗涤条件导致的泡沫。理想的是,保持泡沫控制组合物的添加量在最小值。因此需要开发更有效的泡沫控制组合物供掺入到洗涤剂组合物中。

背景技术

[0004] EP-A-1075683 公开了一种泡沫控制剂,它包括 (A) 具有分子式 X-Ph 的至少一个硅键合的取代基的有机聚硅氧烷材料,其中 X 表示二价脂族烃基和 Ph 表示芳基, (B) 水不溶性有机液体, (C) 有机硅树脂和 (D) 疏水填料。水不溶性有机液体 (B) 可以是例如矿物油、液体聚异丁二烯、异链烷烃油或植物油。EP-A-1075684 公开了一种类似组成的泡沫控制剂,所不同的是它不含有水不溶性有机液体 (B)。

[0005] EP-A-578424 公开了一种泡沫控制剂,它含有带烷基侧链的聚二有机硅氧烷,在所述烷基侧链中,各烷基侧链含有 9 — 35 个碳原子。聚二有机硅氧烷与微细疏水粒状材料,例如疏水二氧化硅,和任选的 MQ 有机硅树脂一起使用。EP-A-1070526 公开了另外包括稳定助剂的这样一种泡沫控制组合物,所述稳定助剂是熔点为约 40 — 80℃ 的有机化合物,优选脂肪酸、脂肪醇或烷基磷酸酯。

[0006] EP-A-210731 公开了一种粒状泡沫控制剂,它包括硅氧烷消泡剂和熔点范围为 50 — 85℃ 的有机材料,所述有机材料包括甘油和 12 — 20C 的脂肪酸的单酯,例如甘油单硬脂酸酯,其任选地为自乳化形式。甘油单硬脂酸酯据说不影响硅氧烷消泡剂的有效性,当它释放到洗涤液内时。US-A-5238596 公开了一种粒状泡沫控制剂,它包括硅氧烷消泡剂和熔点范围为 45 — 85℃ 的有机材料,所述有机材料是脂肪酸、脂肪醇或甘油与 12 — 20C 的脂肪酸的单酯,和淀粉载体。

[0007] GB-A-1523957 公开了一种泡沫控制物质,它包括在其表面上具有有机聚硅氧烷消泡剂的粉末或粒状三聚磷酸钠、硫酸钠或过硼酸钠,所述有机聚硅氧烷消泡剂至少部分包封在熔点为 55 — 100℃ 的水不溶性蜡和水不溶性乳化剂的混合物内。

[0008] US-A-4609490 公开了一种用于豆腐制造的消泡剂,它包括不小于 90% 的甘油脂肪

酸单酯和添加剂,所述添加剂包括具有消泡活性的硅氧烷,和具有微弱消泡活性且可充当载体的无机物质如碳酸钙。

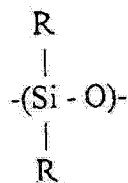
[0009] EP-A-516109 公开了一种硅氧烷消泡剂,它包括聚二甲基硅氧烷流体、微粒二氧化硅与具有乙烯基和 Si-H 基的聚硅氧烷,所述聚硅氧烷能反应形成交联结构。该消泡剂组合可含有聚乙二醇化合物和脂肪酸酯化合物以充当表面活性剂。

[0010] 仍需要提供更有效的泡沫控制剂。我们现已令人惊奇地发现,若基于有机聚硅氧烷材料的有效泡沫控制剂与某些组合的添加剂结合,则可获得甚至更有效的泡沫控制组合物。

[0011] 发明概述

[0012] 本发明的泡沫控制组合物包括:含下式单元的聚二有机硅氧烷流体:

[0013]



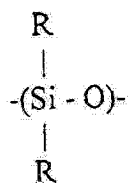
[0014] 其中各基团 R 可以相同或不同,其选自具有 1—36 个碳原子的烷基或具有最多 36 个碳原子的芳基或芳烷基,在基团 R 内的碳原子平均数至少为 1.3;和熔点为至少 35℃ 的添加剂组合物,所述添加剂组合物包含 5—50 重量份非极性组分 (A),和 50—95 重量份可组分 (A) 混溶且极性大于组分 (A) 的组分 (B),其中 (A) 和 (B) 中的至少一种可与聚硅氧烷流体混溶。

[0015] “混溶”是指以它们在泡沫控制组合物内存在的比例下混合的(即视需要熔融)液相内材料不显示出相分离。这可在不存在任何填料或树脂的情况下,通过液体混合物的澄清度来判断。若液体混溶,则混合物透明且保持为一相。若液体互不混溶,则混合物不透明,且一旦静置分离成两相。

[0016] 具体地,本发明的泡沫控制组合物包括:

[0017] 含下式单元的聚二有机硅氧烷流体:

[0018]

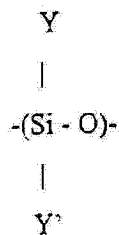


[0019] 其中各基团 R 可以相同或不同,选自具有 1—36 个碳原子的烷基或具有最多 36 个碳原子的芳基或芳烷基,在基团 R 内的碳原子平均数至少为 1.3,和

[0020] 熔点为至少 35℃ 的添加剂组合物,所述添加剂组合物包含 5—50 重量份非极性多元醇酯 (A) 和 50—95 重量份可与组分 (A) 混溶且极性大于组分 (A) 的组分 (B),所述多元醇酯 (A) 是基本上完全被各自具有 7—36 个碳原子的羧酸酯基酯化的多元醇,其中 (A) 和 (B) 中的至少一种可与聚硅氧烷流体混溶。

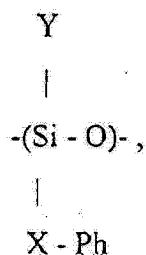
[0021] 在一个实施方案中,所述聚二有机硅氧烷流体是包含至少 10% 下式的二有机硅氧烷单元

[0022]



[0023] 和最多 90% 下式的二有机硅氧烷单元的聚硅氧烷,

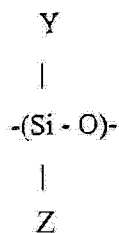
[0024]



[0025] 其中 X 表示经碳原子键合到硅上的二价脂族有机基团;Ph 表示芳基;Y 表示具有 1—4 个碳原子的烷基,和 Y' 表示具有 1—24 个碳原子的脂族烃基。

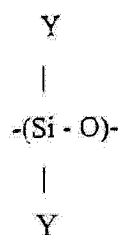
[0026] 在一个实施方案中,所述聚二有机硅氧烷流体是包含 50—100% 下式的二有机硅氧烷单元

[0027]



[0028] 和任选地最多 50% 下式的二有机硅氧烷单元的聚硅氧烷

[0029]



[0030] 其中 Y 表示具有 1—4 个碳原子的烷基,和 Z 表示具有 6—18 个碳原子的烷基。

[0031] 在一个实施方案中,所述多元醇酯(A)是甘油三酯。

[0032] 在一个实施方案中,所述多元醇酯(A)基本上完全被各自具有 14—22 个碳原子的羧酸酯基酯化。

[0033] 在一个实施方案中,所述组分(B)含有未酯化的-OH基,其极性大于多元醇酯(A)中的羧酸酯基。

[0034] 在一个实施方案中,所述组分(B)是具有 8—30 个碳原子的羧酸的甘油单酯或二酯。

[0035] 在一个实施方案中,所述添加剂组合物包含 10 — 50 重量份甘油三硬脂酸酯和 50 — 90 重量份甘油单硬脂酸酯和 / 或甘油二硬脂酸酯。

[0036] 在一个实施方案中,所述组分 (B) 是其中烷基取代基具有总计 6 — 12 个碳原子的烷基酚。

[0037] 在一个实施方案中,所述组分 (B) 是含有 1 — 10 个氧化亚乙基单元的乙氧化脂肪醇,和其中脂肪醇的烷基含有 14 — 24 个碳原子。

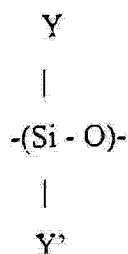
[0038] 在一个实施方案中,所述组分 (B) 含有极性大于多元醇酯 (A) 中的羧酸酯基的基团,所述基团是羧酸基团。

[0039] 在一个实施方案中,所述组分 (B) 含有极性大于多元醇酯 (A) 中的羧酸酯基的基团,所述基团是酰胺基或氨基。

[0040] 在另一方面,本发明的泡沫控制组合物包括:

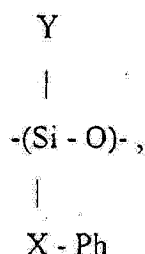
[0041] 聚二有机硅氧烷流体,其含有至少 10% 下式的二有机硅氧烷单元

[0042]



[0043] 和最多 90% 下式的二有机硅氧烷单元;

[0044]



[0045] 其中 X 表示经碳原子键合到硅上的二价脂族有机基团;Ph 表示芳基;Y 表示具有 1 — 4 个碳原子的烷基,和 Y' 表示具有 1 — 24 个碳原子的脂族烃基,和

[0046] 熔点为至少 35°C 的添加剂组合物,所述添加剂组合物包含 5 — 50 重量份非极性组分 (A) 和 50 — 95 重量份可与组分 (A) 混溶且极性大于组分 (A) 的组分 (B),其中 (A) 和 (B) 中的至少一种可与聚硅氧烷流体混溶。

[0047] 在一个实施方案中,所述非极性组分 (A) 包括任选地与微晶蜡共混的至少一种石蜡。

[0048] 在一个实施方案中,所述组合物进一步含有有机硅树脂。

[0049] 在一个实施方案中,所述有机硅树脂是由分子式 $R''_3SiO_{1/2}$ 的单价三烷基甲硅烷氧基 (M) 和四官能团 $(Q)SiO_{4/2}$ 组成的硅氧烷树脂,其中 R'' 表示烷基,和 M 基与 Q 基的数量比在 0.4:1 到 1.1:1 范围内。

[0050] 在一个实施方案中,所述组合物进一步含有平均粒度为 0.5 — 30 微米的疏水填料。

[0051] 在一个实施方案中,基于聚硅氧烷流体,所述添加剂组合物以 20 — 200wt% 的用量存在。

[0052] 本发明还涉及一种粒状泡沫控制剂,它包括承载在粒状载体上的上述的泡沫控制组合物。

[0053] 在一个实施方案中,水溶性或水分散性粘合剂也沉积在载体颗粒上。

[0054] 本发明还涉及一种生产上述粒状泡沫控制剂的方法,其特征在于,将任选地含有疏水填料和 / 或有机硅树脂的聚硅氧烷流体与添加剂组合物混合,和将该混合物以非水液体形式沉积在载体颗粒上。

[0055] 在一个实施方案中,所述方法包括在 40 — 100℃ 的温度范围内,将所述混合物沉积在载体颗粒上。

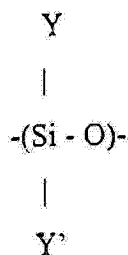
[0056] 在一个实施方案中,所述水溶性或水分散性粘合剂独立地沉积在载体颗粒上。

[0057] 发明详述

[0058] 聚二有机硅氧烷流体优选具有不大于 5mol% 的支化单元如 $\text{RSiO}_{3/2}$ 单元或交联位点,最优选小于 2mol% 的支化单元。若基团 R 包括芳基或芳烷基,则在基团 R 内的碳原子平均数优选至少为 1.7,和最优选至少 2.0,和若基团 R 不包括芳基或芳烷基,则在基团 R 内的碳原子平均数至少为 2.5。聚二有机硅氧烷流体优选不含非硅氧烷聚合物链如聚醚链。

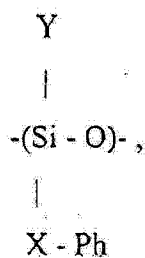
[0059] 优选的聚二有机硅氧烷流体可以是例如包含至少 10% 下式的二有机硅氧烷单元:

[0060]



[0061] 和最多 90% 下式的二有机硅氧烷单元的聚硅氧烷,

[0062]



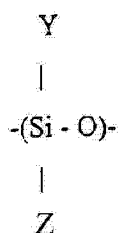
[0063] 其中 X 表示经碳原子键合到硅上的二价脂族有机基团;Ph 表示芳基;Y 表示具有 1 — 4 个碳原子的烷基,和 Y' 表示具有 1 — 24 个碳原子的脂族烃基,如在 EP1075684 中所述。在流体内含有 -X-Ph 基团的二有机硅氧烷单元优选包含 5 — 40% 的二有机硅氧烷单元。基团 X 优选是具有 2 — 10 个碳原子,最优选 2 — 4 个碳原子的二价亚烷基,但可以或者含有在两个亚烷基之间或在亚烷基与 -Ph 之间的醚键,或者可含有酯键。Ph 最优选是苯基,但可例如被一个或多个甲基、甲氧基、羟基或氯基取代,或者两个取代基 R 可一起形成二价亚烷基,或者可一起形成芳环,从而导致在例如萘基内与 Ph 基的连接。特别优选的 X-Ph 基

团是 2- 苯基丙基 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_5$ 。基团 Y' 优选具有 1 — 18, 最优选 2 — 16 个碳原子, 例如乙基、甲基、丙基、异丁基或己基。可存在不同基团 Y' 的混合物, 例如十二烷基和十四烷基的混合物。可使用烷基 Y' 的混合物。可以存在直接键合到 Si 上的其它基团, 例如卤代烷基如氯代丙基、酰氧基烷基或烷氧基烷基或芳基如苯基。

[0064] 含有 $-\text{X}-\text{Ph}$ 基团的聚硅氧烷流体可以是基本上线型的硅氧烷聚合物或可具有一定的支化, 例如在硅氧烷链中因存在一些三官能团硅氧烷单元导致的支化, 或者通过多价例如二价或三价, 有机或硅-有机部分连接聚合物链导致的支化, 正如在 EP-A-1075684 中所述。

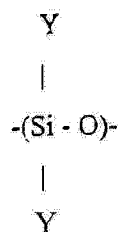
[0065] 优选聚硅氧烷流体的可供替代的实例是包含 50 — 100% 下式的二有机硅氧烷单元的聚硅氧烷:

[0066]



[0067] 其中 Y 表示具有 1 — 4 个碳原子的烷基, 优选甲基或乙基, 和 Z 表示具有 6 — 18, 优选 6 — 12 个碳原子的烷基, 例如辛基、己基、庚基或癸基。这种聚硅氧烷流体可任选地含有最多 50% 下式的二有机硅氧烷单元:

[0068]



[0069] 优选在任何一种上述类型的聚硅氧烷流体的平均分子内的硅氧烷单元数 (DP 或聚合度) 为至少 5, 更优选 10 — 5000。特别优选 DP 为 20 — 1000, 更优选 20 — 200 的聚硅氧烷。聚硅氧烷的端基可以是常规存在于硅氧烷内的那些中的任何一种端基, 例如三甲基硅烷基端基。

[0070] 含有 $-\text{X}-\text{Ph}$ 基团的聚硅氧烷流体或者含有 $-\text{Z}$ 基团的聚硅氧烷流体优选以泡沫控制组合物中至少 80wt% 的聚硅氧烷流体含量的形式存在, 最优选以 100% 或大于 95% 的聚硅氧烷流体形式存在。含有 $-\text{X}-\text{Ph}$ 基团的聚硅氧烷流体或者含有 $-\text{Z}$ 基团的聚硅氧烷流体可含有优选小于全部聚硅氧烷流体 20%, 最优选小于 5% 的聚二甲基硅氧烷或另一已知的硅氧烷消泡流体。

[0071] 聚硅氧烷流体或者可以是其中有机基团基本上全部是具有 2 — 4 个碳原子的烷基的聚二有机聚硅氧烷, 例如聚二乙基硅氧烷。然而, 并不优选这种聚二有机硅氧烷流体, 因为基于它们的泡沫控制剂在控制来自现代洗涤剂粉末中的泡沫方面不如 EP-A-1075684 中所述的那些有效。聚二有机硅氧烷流体不应当全部或主要由聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 组成。基于它们的泡沫控制剂在控制泡沫方面不如 EP-A-1075684 中所述的那些有效, 和 PDMS 与

大多数有机材料,尤其是熔点高于 35℃的那些互不混溶。

[0072] 添加剂组合物中的非极性组分 (A) 优选与聚硅氧烷流体混溶,且优选多元醇酯,最优选基本上完全被各自具有 7 — 36 个碳原子的羧酸酯基酯化的多元醇。多元醇酯优选甘油三酯或高级多元醇如季戊四醇或山梨醇的酯,但可以是二元醇如乙二醇或丙二醇与优选具有至少 16 个碳原子的脂肪酸的二酯,例如乙二醇二硬脂酸酯。优选的甘油三酯的实例是甘油三硬脂酸酯、甘油三棕榈酸酯和具有 20 或 22 个碳原子的饱和羧酸的甘油三酯,如以商品名 ‘Synchrowax HRC’ 销售的熔点为 54℃的材料。可供替代的合适的多元醇酯是季戊四醇的酯如季戊四醇四(二十二烷酸酯)和季戊四醇四硬脂酸酯。多元醇酯可有利地含有不同链长的脂肪酸,这些脂肪酸通常存在于天然产物内。最优选多元醇酯 (A) 基本上完全被各自具有 14 — 22 个碳原子的羧酸酯基酯化。“基本上完全酯化”是指对于二元醇如乙二醇或三元醇如甘油来说,至少 90% 和优选至少 95% 的多元醇羟基被酯化。高级多元醇,特别地显示出位阻的那些如季戊四醇可以“基本上完全酯化”,当至少 70% 或 75% 的多元醇羟基被酯化时;例如季戊四醇三硬脂酸酯具有完全酯化的多元醇酯 (A) 的效果。

[0073] 非极性的组分 (A) 可以是醚,或者可以是烃蜡,例如它可包括任选地与微晶蜡共混的至少一种石蜡,例如以商品名 ‘Cerozo’ 销售的石蜡。非极性的组分 (A) 的熔点优选至少 25℃,更优选至少 35℃,和最优选熔点在 45 — 100℃ 范围内。组分 (A) 可包括两种或多种材料,例如甘油三硬脂酸酯和甘油三棕榈酸酯,或甘油三硬脂酸酯和 Synchrowax HRC,或乙二醇二硬脂酸酯和 Synchrowax HRC,可与组分 (B) 在添加剂组合物中一起使用。在添加剂组合物内含有两种组分 (A) 与组分 (B) 的泡沫控制组合物可得到甚至更大的泡沫控制效率。

[0074] 添加剂组合物中的极性更大的组分 (B) 通常含有比非极性组分 (A) 中存在的基团极性更大的基团,例如比多元醇酯 (A) 内的羧酸酯基的极性更大的基团。极性更大的基团优选含有活性氢原子,所述活性氢原子是易于经历氢键合的原子。极性更大的基团的实例是未酯化的 -OH 基(醇或酚基)、未酯化的 -COOH 基、酰胺基或氨基。极性更大的组分 (B) 优选具有至少 25℃ 的熔点,更优选至少 35℃,和最优选熔点在 45 — 100℃ 范围内。(A) 和 (B) 中的任何一种可具有低于 25℃ 的熔点,条件是 (A) 和 (B) 的混合物具有至少 35℃ 的熔点。

[0075] 含有醇基的组分 (B) 的实例包括长链伯、仲或叔醇,其中包括脂肪醇(优选饱和醇)、乙氧化脂肪醇、乙氧化脂肪酸、乙氧化烷基酚和多元醇的部分酯。醇优选含有 8 — 32 个碳原子,如月桂醇、以商品名 Isofol 32 销售的支持 C32 醇(认为它包括 2-十四烷基十八烷醇)、以商品名 Isofol112 销售的支持 C12 醇(认为它包括 2-丁基辛醇)、以商品名 Isofol20 销售的支持 C20 醇(认为它包括 2-辛基十二烷醇)、或硬脂醇或二十二烷醇。乙氧化脂肪醇优选含有 1 — 10 个氧化亚乙基单元和脂肪醇中的烷基优选含有 16 — 24 个碳原子,例如“Volpo S2”(商品名)(它是每一分子含有平均 2 个氧化亚乙基单元的乙氧化硬脂醇),或“Volpo CS5”(商品名)(它是每一分子具有平均 5 个氧化亚乙基单元的十六烷醇和硬脂醇的乙氧化混合物),或者氢化牛油醇的乙氧化物。乙氧化脂肪酸优选含有 1 — 10 个氧化亚乙基单元和脂肪酸中的烷基优选含有 14 — 24 个碳原子。乙氧化的烷基酚优选含有 1-10 个氧化亚乙基单元和连接到酚核上的烷基优选含有 6-12 个碳原子,例如乙氧化辛基酚或乙氧化壬基酚。

[0076] 用作组分 (B) 的多元醇的部分酯包括甘油和具有 8-30 个碳原子的羧酸的单酯或二酯,例如甘油单硬脂酸酯、甘油单月桂酸酯或甘油二硬脂酸酯。可使用甘油的单酯和二酯的混合物。其它多元醇的部分酯也是有用的,例如丙二醇单棕榈酸酯、失水山梨醇单硬脂酸酯、失水山梨醇单油酸酯或乙二醇单硬脂酸酯。

[0077] 含有酚基的组分 (B) 的实例是具有一个或多个烷基取代基和优选在烷基取代基或连接到酚核上的取代基中含有总计 6 — 12 个碳原子的烷基酚,例如辛基苯酚或壬基苯酚或二(叔丁基)苯酚。

[0078] 含有未酯化 -COOH 基的组分 (B) 的实例是脂肪酸,优选具有 8-36 个碳原子的脂肪酸,例如硬脂酸、棕榈酸、二十二烷酸、油酸或 12-羟基硬脂酸。可使用脂肪酸的混合物。含有酰胺基的组分 (B) 的实例是具有 12 — 36 个碳原子的饱和或不饱和脂肪酸的单酰胺,例如硬脂酸酰胺或以商品名 'Crodamide SR'、'Crodamide ER' (认为是芥酸酰胺)、'Crodamide OR' (认为是油酸酰胺) 和 'Crodamide BR' (认为是二十二烷酸酰胺) 销售的酰胺。含有氨基的组分 (B) 的实例是具有 8 — 30 个碳原子的烷基胺,如 1-辛基胺和 1-十二烷基胺或硬脂基胺。

[0079] 可使用大于一种组分 (B),例如甘油单羧酸酯和甘油二羧酸酯的混合物,或者这些中的任何一种与任选地乙氧化的脂肪醇的混合物。极性更大的组分 (B) 可与非极性的组分 (A) 混溶,和与聚硅氧烷流体可以混溶或者可以不混溶。以上列举的含有酰胺基的组分 (B) 通常不溶于聚硅氧烷流体中。烷基酚通常可与聚硅氧烷流体混溶。线型或支化长链烷醇如十二烷醇、2-丁基辛醇和 2-辛基十二烷醇通常可与聚硅氧烷流体混溶,但乙氧化醇通常与之不混溶。组分 (B) 应当与聚硅氧烷流体和非极性组分 (A) 的混合物混溶或在其中稳定分散。

[0080] 非极性组分 (A) 和极性更大的组分 (B) 的比例可在 5 — 50 重量份组分 (A) 和 50 — 95 重量份组分 (B) 的宽范围内变化。对于大多数 (A) 和 (B) 的组合,存在对于最大泡沫控制效率来说最佳的比例。例如,当组分 (A) 是完全酯化的多元醇如甘油三酯和组分 (B) 含有未酯化的醇基时,特别地当 (B) 是部分酯化的多元醇时,(A) 与 (B) 之比优选在 10:90 到 50:50 重量范围内,最优选 15:85 到 30:70。添加剂组合物可例如包括 10 — 50 重量份甘油三硬脂酸酯和 50 — 90 重量份甘油单硬脂酸酯。

[0081] 含 (A) 和 (B) 的添加剂组合物的熔点优选在 35 — 100°C 范围内。基于聚硅氧烷流体,添加剂组合物优选以 10 — 200wt% 存在于泡沫控制组合物内,最优选 20 — 100% 或 120%。

[0082] 泡沫控制组合物优选含有分散在聚二有机硅氧烷流体内的疏水填料。对于在低于添加剂组合物熔点的温度下的洗涤来说,疏水填料不是必要的,但对于在较高温度下洗涤时的良好泡沫控制来说是优选的。泡沫控制剂用疏水填料是公知的,且是在 100°C 下为固体的粒状材料,如二氧化硅,优选通过 BET 测量法测量的表面积为至少 50m²/g 的二氧化硅,氧化钛、粉碎的石英、氧化铝、硅铝酸盐、有机蜡,例如聚乙烯蜡或微晶蜡、氧化锌、氧化镁、脂族羧酸的盐;异氰酸酯与胺例如环己胺的反应产物,或高熔点(高于 100°C)烷基酰胺如亚乙基双硬脂酸酰胺或亚甲基双硬脂酸酰胺。可使用两种或多种这些的混合物。

[0083] 以上提及的一些填料本质上不是疏水的,但若使之变得疏水则可使用。这可通过就地(即当分散在聚硅氧烷流体内时)进行,或在与聚硅氧烷流体混合之前预处理填料来

进行。优选的填料是使之变得疏水的二氧化硅。优选的二氧化硅材料是通过加热制备的那些,例如热解法二氧化硅或沉淀二氧化硅。二氧化硅填料的平均粒度例如可以为 0.5—50 微米,优选 2—30,和最优选 5—25 微米。可通过用脂肪酸处理使之疏水,但优选通过使用甲基取代的有机硅材料,如用硅烷醇或硅键合的烷氧基封端的二甲基硅氧烷聚合物,六甲基二硅氮烷,六甲基二硅氧烷或含有 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 基团的有机硅树脂来进行。通常在至少 100℃ 的温度下进行疏水化。可使用填料的混合物,例如高度疏水的二氧化硅填料如以商品名 ‘Sipernat D10’ 销售的二氧化硅填料可与部分疏水的二氧化硅如以商品名 ‘Aerosil R972’ 销售的二氧化硅一起使用。

[0084] 基于聚二有机硅氧烷流体,在本发明的泡沫控制组合物中疏水填料的用量优选 0.5—50wt%,更优选 1—10 或 15%,和最优选 2—8%。

[0085] 泡沫控制组合物优选含有与聚二有机硅氧烷流体缔合的有机硅树脂。这种有机硅树脂可提高聚硅氧烷流体的泡沫控制效率。对于含有 -X-Ph 基团的聚硅氧烷流体来说,尤其如此,正如在 EP-A-1075684 中所述,和对于含有 -Z 基团的聚硅氧烷流体来说,也是如此。在这种聚硅氧烷流体中,树脂改良了流体的表面性能。含 (A) 和 (B) 的添加剂组合物当在含有机硅树脂泡沫控制组合物中使用时,特别有效,和可显著改进甚至来自如 EP-A-1075684 中所述的高度有效的泡沫控制剂的泡沫控制效率。

[0086] 有机硅树脂通常是非直链硅氧烷树脂,和优选由分子式 $\text{R}'_a\text{SiO}_{4-a/2}$ 的硅氧烷单元组成,其中 R' 表示羟基、烷基或烷氧基,和其中 a 具有 0.5—2.4 的平均值。它优选由分子式 $\text{R}''_3\text{SiO}_{1/2}$ 的单价三烷基甲硅烷氧基 (M) 和四官能团 (Q) $\text{SiO}_{4/2}$ 组成,其中 R'' 表示单价烷基。M 基与 Q 基的数量比优选在 0.4:1 到 2.5:1 范围内 (相当于在分子式 $\text{R}'_a\text{SiO}_{4-a/2}$ 内 a 的数值为 0.86—2.15),更优选 0.4:1 到 1.1:1,和最优选 0.5:1 到 0.8:1 (相当于 $a=1.0$ — $a=1.33$)。有机硅树脂 (C) 优选在室温下为固体。可通过缩合,例如通过在碱存在下加热,来增加树脂的分子量。碱可以是例如氢氧化钾或氢氧化钠的含水或醇溶液,例如在甲醇或丙醇内的溶液。或者可使用含 M 基、三价 $\text{R}''_3\text{SiO}_{3/2}$ (T) 单元和 Q 单元的树脂,或者在有机硅树脂内最多 20% 的单元可以是二价单元 $\text{R}''_2\text{SiO}_{2/2}$ 。基团 R'' 优选具有 1—6 个碳原子的烷基,例如甲基或乙基,或者可以是苯基。特别优选至少 80%,最优选基本上所有存在的 R'' 基是甲基。树脂可以是三甲基封端的树脂。也可存在其它烷基,例如如以二甲基乙烯基甲硅烷基单元形式存在的链烯基,其含量最优选不超过 5% 的所有 R'' 基。也可存在硅键合的羟基和 / 或烷氧基,例如甲氧基。

[0087] 基于聚二有机硅氧烷流体,有机硅树脂优选以 1—50wt% 存在于消泡剂内,特别地 2—30% 和最优选 4—15%。有机硅树脂可以溶于或者不溶于聚硅氧烷流体内。若树脂不可溶于聚硅氧烷流体内,则树脂的平均粒度可以例如是 0.5—400 微米,优选 2—50 微米。树脂 (C) 可或者以固体颗粒形式,例如喷雾干燥的颗粒形式添加到泡沫控制剂内。

[0088] 本发明的泡沫控制组合物可另外含有疏水有机液体作为辅助的泡沫控制剂,例如矿物油,特别地氢化矿物油或白油、液体聚异丁烯、异链烷烃油或矿脂。有机聚硅氧烷流体与疏水有机液体的重量比可以是例如 100/0—10/90,优选 70/30—20/80。

[0089] 可通过以任何方便的方式,结合聚二有机硅氧烷流体和添加剂组合物中的非极性组分 (A) 与极性更大的组分 (B)、和疏水填料和 / 或如果使用的有机硅树脂,来制备本发明的泡沫控制组合物。优选在剪切下一起混合聚硅氧烷流体、疏水填料和如果使用的有机硅

树脂。在需要使填料就地疏水的情况下,制备工艺包括加热阶段,优选在减压下的加热,其中视需要,在合适的催化剂存在下,在部分或所有聚硅氧烷流体内一起混合填料和处理剂。在与填料和树脂混合之前,组分(A)和/或(B)可与流体预混合,或者随后可一起或独立地将(A)和(B)与含流体、填料和树脂的泡沫控制剂混合。

[0090] 本发明的泡沫控制组合物优选承载在粒状载体上,特别地当组合物将在粉末产品如洗涤剂粉末中使用时。载体的实例是沸石,例如沸石A或沸石X,其它硅铝酸盐或硅酸盐,例如硅酸镁,磷酸盐,例如粉末或粒状三聚磷酸钠,硫酸钠,碳酸钠,例如无水碳酸钠或一水合碳酸钠,过硼酸钠,纤维素衍生物如羧甲基纤维素钠,粒状淀粉,粘土,柠檬酸钠,乙酸钠,碳酸氢钠,倍半碳酸钠,和天然淀粉。我们已发现,含甘油三酯和其它多元醇酯的添加剂除了改进泡沫控制效率以外,还改进泡沫控制颗粒的稳定性,特别地基于碳酸钠载体的颗粒的稳定性。

[0091] 组分(A)和(B)中的每一种可与含流体和任选地填料和/或树脂的泡沫控制剂混合,在泡沫控制剂沉积在载体上之前。最优选,含疏水填料和任选地有机硅树脂的聚硅氧烷流体与添加剂组合物混合,和将该混合物以非水液体形式沉积在载体颗粒上。优选在添加剂组合物为液体的温度下,例如在40—100℃的温度范围内,将混合物沉积在载体颗粒上。当混合物在载体颗粒上冷却时,它固化到具有部分分离相的结构上,这有助于泡沫控制组合物的效率增加。在可供替代的方法中,在水中乳化聚硅氧烷流体、疏水填料、如果存在的有机硅树脂和添加剂组合物,和将所得含水乳液沉积在载体颗粒上。优选通过其中将泡沫控制组合物喷洒在载体颗粒上,同时搅拌颗粒的附聚方法制备承载的泡沫控制组合物。优选在颗粒连续穿过其中的高剪切混合机中搅拌颗粒。在一个优选的方法中,在垂直、连续的高剪切混合机中搅拌颗粒,在所述混合机内泡沫控制组合物喷洒在颗粒上。这种混合机的一个实例是由Hosokawa Schugi提供的Flexomix混合机。

[0092] 承载的泡沫控制组合物可另外包括水溶性或水分散性粘合剂,以改进颗粒的稳定性。本发明添加剂组合物中的许多组分(A)和(B)在一定程度上可充当粘合剂,但可视需要添加进一步的粘合剂,以提供额外的处理稳定性。粘合剂的实例是聚羧酸酯,例如聚丙烯酸或其部分钠盐或丙烯酸共聚物,例如与马来酸酐的共聚物,可以熔融施加或者作为水溶液施加并喷雾干燥的聚氧亚烷基聚合物如聚乙二醇,牛油醇和环氧乙烷的反应产物,或纤维素醚,特别地水溶性或水可溶胀的纤维素醚如羧甲基纤维素钠,或糖浆粘合剂,如Polysorb70/12/12或LYCASIN80/55HDS麦芽糖醇糖浆或Roclys C1967S麦芽糖糊精溶液。在泡沫控制组合物沉积在载体上之前,水溶性或者水分散性粘合剂可与泡沫控制组合物混合,但优选独立地沉积在载体颗粒上。在一个优选的方法中,在40-100℃的温度范围内,泡沫控制组合物作为非水液体沉积在载体颗粒上,和与此同时,或者随后,或者在这两个时刻下,水溶性或者水分散性粘合剂从独立的供料中作为水溶液或者分散液沉积在载体上。

[0093] 承载的泡沫控制组合物可任选地含有表面活性剂,以辅助泡沫控制组合物在粘合剂内的分散和/或辅助控制“泡沫分布”,也就是说确保一些泡沫在整个洗涤过程中可见,且没有过度起泡。表面活性剂的实例包括硅氧烷二元醇,或脂肪醇醚硫酸盐或线型烷基苯磺酸盐,优选与聚丙烯酸粘合剂一起。可在硅氧烷沉积在载体上之前,将表面活性剂加入到未稀释的泡沫控制组合物中,或者可将表面活性剂加入到粘合剂中并作为含水乳液沉积在载体上。

[0094] 可或者使用如 EP-A-1075684 中所述的任何表面活性剂,以水包油型乳液提供泡沫控制组合物。或者,可以将泡沫控制剂以水可分散的组合物形式在水可分散的载体如硅氧烷二元醇中或在另一与水混溶的液体如乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、乙二醇与丙二醇的共聚物、醇的烷氧化物、烷氧基烷醇或羟烷基醚或烷基酚烷氧化物中提供。

[0095] 本发明的泡沫控制组合物可含有额外的成分如密度调节剂、色彩保护剂如马来酸酯或富马酸酯,例如双(2-甲氧基-1-乙基)马来酸酯或二烯丙基马来酸酯、炔醇如甲基丁炔醇、环辛二烯;或与存在的任何残留 Pt 催化剂反应的环状甲基乙烯基硅氧烷;增稠剂如羧甲基纤维素、聚乙烯醇或亲水或部分疏水的热解法二氧化硅或着色剂如颜料或染料。

[0096] 本发明的泡沫控制剂用于降低或防止含水体系内的泡沫形成,尤其在洗涤过程中因洗涤剂组合物生成的泡沫,和尤其用于具有高的起泡特征的洗涤剂组合物中,例如基于高含量阴离子表面活性剂例如十二烷基苯磺酸钠的那些,以确保洗涤剂组合物在较低洗涤温度,例如 40°C 下的有效性。

[0097] 下述实施例阐述本发明。所有份数和百分数以重量为单位表达,除非另有说明。也可在诸如造纸和制浆工艺、纺织品染色工艺、切削油、涂料和其中表面活性剂可产生泡沫的其它含水体系中使用所述泡沫控制剂。

[0098] 实施例 1

[0099] 将 6wt% 处理过的沉淀二氧化硅 (**Sipernat®** D10) 和 1% R972 部分疏水的二氧化硅 (二者均由 Degussa 供应) 分散在 86.3% 聚合度为 60 的聚二有机硅氧烷流体中,所述聚二有机硅氧烷流体包含 80mol% 甲基乙基硅氧烷基、20mol% 甲基 2-苯基丙基 (衍生于 α -甲基苯乙烯) 硅氧烷基和 1mol% 二乙烯基交联基。在聚二有机硅氧烷内的基团 R 中的碳原子平均数为 2.2。添加 6.7wt% 在硬脂酸辛酯内的 60wt% 具有 M/Q 之比为 0.65/1 的三甲基硅氧烷单元和 SiO₂ 单元的有机硅氧烷树脂的溶液。通过高剪切混合机均化该混合物,形成泡沫控制配合料 FC1。

[0100] 在 80°C 下,将 15 重量份 FC1 与含 11.9 份甘油单硬脂酸酯 (GMS, 90% 纯度) 和 4.0 份甘油三硬脂酸酯 (GTS) 的添加剂组合物混合。在造粒混合机内喷洒所得液体混合物在 69 重量份碳酸钠粉末上,生产承载的泡沫控制组合物。

[0101] 实施例 2-5

[0102] 如表 1 所示,使用各种比例的 GMS 和 GTS,如实施例 1 中所述生产承载的泡沫控制组合物。

[0103] 实施例 6

[0104] 使用 15 份 16wt%GTS 与 36%GMS 和 48% 甘油二硬脂酸酯 (GDS) 的混合物作为添加剂组合物,如实施例 1 中所述生产承载的泡沫控制组合物。

[0105] 实施例 7

[0106] 使用 12.9 份以商品名 'Crodamide OR' 销售的脂肪酸酰胺和 2.25 份 GTS 作为添加剂,重复实施例 1。

[0107] 实施例 8-10

[0108] 如表 1 所示,使用较低含量的 GTS/GMS/GDS 混合物,同时保持硅氧烷消泡剂含量恒定,重复实施例 6。

[0109] 实施例 11

[0110] 使用沸石载体替代碳酸钠载体,重复实施例 6。结果如表 1 所示。

[0111] 对比例 C1 — C3

[0112] 通过实施例 1 的方法生产对比例 C1,但使用 PEG4000 聚乙二醇粘合剂替代实施例 1 中使用的 GMS90 和 GTS 的添加剂混合物。通过实施例 1 的方法生产对比例 C2 和 C3,但单独使用 GMS90 (C2) 或单独使用 GTS (C3) 替代实施例 1 中使用的 GMS 和 GTS 的添加剂混合物。

[0113] 比较试验

[0114] 在基于阴离子和非离子表面活性剂的商业粉末洗涤剂配方中测试实施例和对比例的泡沫控制剂。以 0.5wt% 洗涤剂粉末的浓度 (基于洗涤剂粉末 0.07wt% 的 FC1) 使用各承载的泡沫控制组合物。在 40℃ 下,在 Miele934 滚筒洗衣机内,使用 42 分钟的洗涤循环和 4 次漂洗 R1 — R4 进行评价,所述洗衣机装有 16 块棉质毛巾、100g 洗涤剂配方、17 升德国硬度为 9 度水。在洗涤循环过程中,每 5 分钟测量泡沫高度并记录,其中所示数值是在洗衣机内的泡沫高度,其中 100% 是指洗衣机的窗口充满泡沫,50% 是指一半充满泡沫。结果如下表 1 所述。

[0115] 表 1

[0116]

实施例	载体	粘合剂	添加剂	泡沫控制 配合料	在 ...分钟的洗涤时间之后的泡沫高度								
					5	10	15	20	25	30	35	40	42
C1	70%碳酸钠	15 % PEG4000	无	15%FC1	20	40	50	60	80	90	100	100	100
C2	70.2%碳酸钠	无	14.4%GMS	15.4%FC1	0	0	20	40	50	60	80	100	100
C3	70.7%碳酸钠	无	14.9%GTS	14.4%FC1	60	60	50	70	70	80	90	90	100
1	69.2%碳酸钠	无	11.9%GMS+ 4%GTS	14.9%FC1	40	10	20	20	30	40	60	60	70
2	70.5%碳酸钠	无	12.9%GMS+ 2.3%GTS	14.3%FC1	0	0	0	10	10	20	30	40	40
3	70.5%碳酸钠	无	13.3%GMS+ 1.9%GTS	14.3%FC1	10	10	0	0	10	20	30	40	50
4	70.6%碳酸钠	无	13.7%GMS+ 1.5%GTS	14.2%FC1	10	30	20	10	20	40	50	50	60
5	71.05%碳酸钠	无	14.1%GMS+ 0.75%GTS	14.1%FC1	0	20	10	20	30	50	60	60	70
6	70.7%碳酸钠	无	5.4%GMS+ 7.2%GDS 2.4%GTS	14.3%FC1	20	13	7	13	20	33	37	47	50
7	70.45%碳酸钠	无	2.25%GTS+ 12.9%	14.4%FC1	0	10	20	30	40	60	60	70	70

[0117]

			Crodamide OR										
8	74.4%碳酸钠	无	4.1%GMS+ 5.5%GDS 1.9%GTS	14.1%FC1	10	20	0	0	10	40	40	40	50
9	78.5%碳酸钠	无	2.7%GMS+ 3.6%GDS 1.2%GTS	14%FC1	0	0	10	10	10	20	30	40	50
10	80.6%碳酸钠	无	1.8%GMS+ 2.4%GDS 0.8%GTS	14.3%FC1	0	0	0	0	10	30	40	50	50
11	69.4%沸石	无	5.6%GMS+ 7.6%GDS 2.5%GTS	14.9%FC1	60	60	20	0	0	20	50	60	60

[0118] 通过比较本发明每一实施例的最大泡沫高度与每一对比实验中 100% 的最大泡沫高度,可看出通过本发明添加剂组合物得到的改进。对比的泡沫控制组合物 C1、C2 和 C3 本身是高度有效的泡沫控制剂,但基于洗涤剂粉末 0.07wt% 的 FC1 含量对于具有这种高表面活性剂含量的洗涤剂来说极低。

[0119] 实施例 12

[0120] 在 120℃ 下,将 13.88 重量份 FC1 与 6.46 份 Crodamide SR 脂肪酸酰胺和 1.13 份甘油三硬脂酸酯混合,并沉积在 78.53 份淀粉颗粒上。当在实施例 1 — 11 所述的洗涤剂组合物中以 0.115%FC1 的含量使用这种承载的泡沫控制组合物进行洗涤试验时,在 40℃ 下的洗涤试验或在 95℃ 下的洗涤试验中根本没有看到泡沫。通过比较,当以 0.115% 的含量使用 C1 时,在 40℃ 下的洗涤试验中看到最大泡沫高度为 70,和在 95℃ 下的洗涤试验中看到最大泡沫高度为 60。

[0121] 实施例 13

[0122] 使用实施例 1 的方法,在 80℃ 下,将 8.0 重量份 FC1 与 1.55 份 GMS、2.07 份 GDS 和 0.69 份 GTS 混合,并沉积在 87.7 份碳酸氢钠粉末上,生产粒状泡沫控制剂。当在以上所述的洗涤剂组合物中以 0.075% 的浓度使用该粒状泡沫控制剂进行洗涤试验时,在 40℃ 下的洗涤试验中的最大泡沫高度为 60。