

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
8. September 2017 (08.09.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/148723 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B01D 19/04 (2006.01) **C11D 3/16** (2006.01)
C11D 3/00 (2006.01) **C11D 3/12** (2006.01)
C11D 3/37 (2006.01) **C08L 83/04** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/053747

(22) Internationales Anmeldedatum:
20. Februar 2017 (20.02.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2016 203 346.8 1. März 2016 (01.03.2016) DE

(71) Anmelder: **WACKER CHEMIE AG** [DE/DE]; Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

(72) Erfinder: **BREHM, Christof**; Josef-von-Eichendorff-Str. 4 a, 84489 Burghausen (DE). **BECKER, Richard**; 396 Sedgewood Lane, Ann Arbor, Michigan 48103 (US). **RAUTSCHEK, Holger**; Mühlenblick 1, 01612 Nünchritz (DE).

(74) Anwälte: **DEFFNER-LEHNER, Maria** et al.; Wacker Chemie AG, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

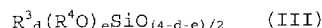
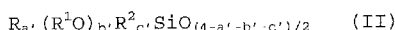
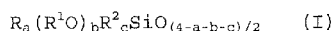
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: DEFOAMING COMPOSITIONS FOR DETERGENTS

(54) Bezeichnung : ENTSCÄUMERZUSAMMENSETZUNGEN FÜR WASCHMITTEL



(57) Abstract: The invention relates to novel defoaming compositions containing (A1) organosilicon compounds containing units of formula (I), wherein R and R¹ have the meaning given therefor in claim 1, R² to represent a monovalent aromatic hydrocarbon radical which is bound to the Si atom by means of a ring carbon atom, a and b are each 0, 1, 2, or 3 and c is 0 or 1, with the proviso that the sum of a+b+c is ≤ 3, that in at most 80% of all units of formula (I) the sum of a+c is equal to 2, that in at least 20% of all units of formula (I) the sum of a+c is equal to 1, and that in more than 10% of all units c is equal to 1; containing (A2) organosilicon compounds containing units of formula (II), wherein R, R¹, and R² have the meaning as given above, a', b', and c' are each 0, 1, 2, or 3, with the proviso that the sum of a'+b'+c' is ≤ 3, that in more than 80% of all units of formula (II) the sum of a'+c' is equal to 2, that in at most 10% of all units of formula (I) the sum of a'+c' is equal to 1 and that in 1-100% of all units of formula (II) c is different from 0; and containing (B) additives selected from (B1) filler particles and/or (B2) organopolysiloxane resins consisting of units of formula (III), wherein R³, R⁴, d and e have the meaning given therefor in claim 1; and optionally comprising (B3) organosilicon compounds, which are different from (A1) and (A2), optionally (C) polyether-modified siloxanes, optionally (D) organic compounds, optionally (E) water, and optionally (F) further additives.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2017/148723 A1



Beschrieben werden neue Entschäumerzusammensetzungen enthaltend (A1) Organosiliziumverbindungen enthaltend Einheiten der Formel (I), worin R und R¹ die im Anspruch 1 dafür angegebene Bedeutung haben, R² einen einwertigen aromatischen Kohlenwasserstoff rest, der über ein Ringkohlenstoffatom an das Si-Atom angebunden ist, bedeutet, a und b jeweils 0, 1, 2 oder 3 und c 0 oder 1 sind, mit der Maßgabe, dass die Summe $a+b+c \leq 3$ ist, in höchstens 80 aller Einheiten der Formel (I) die Summe $a+c$ gleich 2 ist, in mindestens 20% aller Einheiten der Formel (I) die Summe $a+c$ gleich 1 ist und in mehr als 10 % aller Einheiten c gleich 1 ist, (A2) Organosiliziumverbindungen enthaltend Einheiten der Formel (II), worin R, R¹ und R² die Bedeutung wie oben haben, a', b' und c' jeweils 0, 1, 2 oder 3 sind, mit der Maßgabe, dass die Summe $a'+b'+c' \leq 3$ ist, in mehr als 80 % aller Einheiten der Formel (II) die Summe $a'+c'$ gleich 2 ist, in höchstens 10 % aller Einheiten der Formel (I) die Summe $a'+c'$ gleich 1 ist und in 1-100 % aller Einheiten der Formel (II) c verschieden 0 ist, (B) Zusatzstoffe ausgewählt aus (B1) Füllstoffpartikeln und/oder (B2) Organopolysiloxanharzen bestehend aus Einheiten der Formel (III), worin R³, R⁴, d und e die im Anspruch 1 dafür angegebene Bedeutung haben, und ggf. (B3) Organosiliziumverbindungen, welche verschieden von (A1) und (A2) sind, ggf. (C) polyethermodifizierte Siloxane, ggf. (D) organische Verbindungen, ggf. (E) Wasser und ggf. (F) weitere Additive.

Entschäumerzusammensetzungen für Waschmittel

Die Erfindung betrifft Entschäumerzusammensetzungen, enthaltend Organosiliziumverbindungen mit SiC-gebundenen aromatischen Kohlenwasserstoffresten, sowie deren Verwendung zum Entschäumen von Medien, vorzugsweise wässrigen Medien, insbesondere wässrigen Tensidformulierungen.

In vielen flüssigen, insbesondere wässrigen Systemen, die als erwünschte oder auch unerwünschte Bestandteile oberflächenaktive Verbindungen enthalten, können durch Schaumbildung Probleme auftreten, wenn diese Systeme in mehr oder weniger intensivem Kontakt mit gasförmigen Stoffen gebracht werden, beispielsweise beim Begasen von Abwässern, beim intensiven Rühren von Flüssigkeiten, bei Destillations-, Wasch- oder Färbeprozessen oder bei Abfüllvorgängen.

Die Bekämpfung dieses Schaumes kann auf mechanischem Wege oder durch den Zusatz von Entschäumern erfolgen. Dabei haben sich Entschäumer auf Siloxanbasis besonders bewährt. Entschäumer auf Basis von Siloxanen werden beispielsweise nach DE-AS 15 19 987 durch Erhitzen von hydrophiler Kieselsäure in Polydimethylsiloxanen hergestellt.

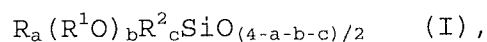
In stark schäumenden, tensidreichen Systemen weisen Polydimethylsiloxan-basierte Entschäumerformulierungen jedoch nicht immer eine ausreichend lang anhaltende Wirksamkeit auf. Wegen ihrer hohen Viskositäten, die aufgrund von Verzweigungen oder Vernetzungen vorliegen, sind sie häufig schwer handhabbar. Diesem Umstand wurde durch die Einführung funktionalisierter Polysiloxane als Basis von Entschäumerformulierungen entgegengewirkt. Funktionalisierungen können entweder Arylalkyl-Funktionalitäten (wie in EP 1 075 864 A2 oder EP 1 075 863 A2 beschrieben) sowie n-Alkyl- oder Aryl-

Funktionalitäten (wie in WO 2006/018145 A1 beschrieben)
umfassen.

In WO 2006/018145 A1 sind Entschäumerzusammensetzungen
5 beschrieben, die nur einen Typus an Phenylsiloxanen aufweisen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass Entschäumer-
zusammensetzungen, die auf zwei unterschiedlichen Arten von
Phenylsiloxanen basieren, eine deutlich bessere Entschäumer-
10 aktivität aufweisen, als dies bei Entschäumerzusammensetzungen
der Fall ist, die nur aus einer Art von Phenylsiloxanen
bestehen.

Gegenstand der Erfindung sind somit Entschäumerzusammen-
15 setzungen enthaltend
(A1) Organosiliziumverbindungen enthaltend Einheiten der Formel



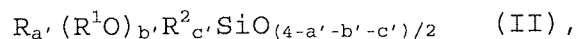
worin

20 R gleich oder verschieden sein kann und ein
Wasserstoffatom oder einen einwertigen, SiC-gebundenen,
gegebenenfalls substituierten, aliphatischen oder über
aliphatische Gruppen an das Siliziumatom gebundenen
aromatischen Kohlenwasserstoffrest bedeutet,
25 R^1 gleich oder verschieden sein kann und ein Wasserstoff-
atom oder einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten
Kohlenwasserstoffrest bedeutet,
 R^2 gleich oder verschieden sein kann und einen einwertigen,
gegebenenfalls substituierten, aromatischen
30 Kohlenwasserstoffrest, der über ein Ringkohlenstoffatom an
das Siliziumatom angebunden ist, bedeutet,
a 0, 1, 2 oder 3, vorzugsweise a 0, 1 oder 2, ist,
b 0, 1, 2 oder 3 ist und
c 0 oder 1 ist,
35 mit der Maßgabe, dass

- die Summe a+b+c kleiner oder gleich 3 ist,
- in höchstens 80 %, vorzugsweise höchstens 70 %, bevorzugt höchstens 50 %, aller Einheiten der Formel (I) die Summe a+c gleich 2 ist
- 5 - in mindestens 20%, vorzugsweise mindestens 30%, bevorzugt mindestens 40%, aller Einheiten der Formel (I) die Summe a+c gleich 1 ist und
- in mehr als 10 %, vorzugsweise mehr als 20%, bevorzugt mehr als 40%, aller Einheiten der Formel (I) c gleich 1
- 10 ist, sowie vorzugsweise in höchstens 100 %, bevorzugt in höchstens 90%, besonders bevorzugt in höchstens 75%, aller Einheiten der Formel (I) c gleich 1 ist,

(A2) Organosiliziumverbindungen enthaltend Einheiten der Formel

15



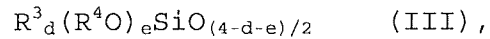
worin

- R, R¹ und R² die oben dafür angegebene Bedeutung haben,
- a' 0, 1, 2 oder 3 ist,
- 20 b' 0, 1, 2 oder 3 ist und
- c' 0, 1, 2 oder 3 ist,
- mit der Maßgabe, dass
- die Summe a'+b'+c' kleiner oder gleich 3 ist,
 - in mehr als 80 %, bevorzugt mehr als 90%, aller
 - 25 Einheiten der Formel (II) die Summe a'+c' gleich 2 ist,
 - in höchstens 10 %, bevorzugt höchstens 5%, aller
 - Einheiten der Formel (II) die Summe a'+c' gleich 1 ist und,
 - in 1-100 %, vorzugsweise in 10-85 %, bevorzugt in
 - 30 20-70 %, aller Einheiten der Formel (II) c' verschieden 0 ist,

(B) Zusatzstoffe
ausgewählt aus

(B1) Füllstoffpartikeln und/oder

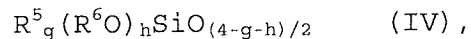
35 (B2) Organopolysiloxanharzen bestehend aus Einheiten der Formel



worin

- 5 R^3 gleich oder verschieden sein kann und ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten, SiC-gebundenen Kohlenwasserstoffrest bedeutet,
- R^4 gleich oder verschieden sein kann und ein
- 10 Wasserstoffatom oder einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet,
- d 0, 1, 2 oder 3 ist und
- e 0, 1, 2 oder 3 ist,
- mit der Maßgabe, dass die Summe $d+e$ kleiner oder gleich 3
- 15 ist und in weniger als 50 % aller Einheiten der Formel (III) im Organopolysiloxanharz die Summe $d+e$ gleich 2 ist, und gegebenenfalls
- (B3) Organosiliziumverbindungen, welche verschieden von (A1) und (A2) sind und Einheiten der Formel

20



enthalten, worin

- R^5 gleich oder verschieden sein kann und eine für R
- 25 angegebene Bedeutung hat,
- R^6 gleich oder verschieden sein kann und eine für R^1 angegebene Bedeutung hat,
- g 0, 1, 2 oder 3 ist und
- h 0, 1, 2 oder 3 ist,
- 30 mit der Maßgabe, dass die Summe $g+h$ kleiner oder gleich 3 ist und in mindestens 50 % aller Einheiten der Formel (IV) in der Organosiliziumverbindung die Summe $g+h$ gleich 2 ist,
- gegebenenfalls
- 35 (C) polyethermodifizierte Siloxane,

gegebenenfalls
(D) organische Verbindungen,
gegebenenfalls
(E) Wasser und
5 gegebenenfalls
(F) weitere Additive.

Für die vorliegende Erfindung ist es wesentlich, dass die
Komponenten (A1) sowie (A2) aromatische Reste enthalten, die
10 direkt an das Siliziumatom gebunden sind. Das heißt, dass es
eine kovalente Bindung zwischen einem Siliziumatom in der
Einheit der Formel (I) bzw. (II) und einem Kohlenstoffatom,
welches zum aromatischen Ring gehört, gibt. Komponente (A2) ist
beispielsweise in WO 2006/018145 A1 beschrieben.

15 Bevorzugt enthält die Organosiliziumverbindung (A1) Einheiten
der Formel (I), worin in 0 bis 50%, bevorzugt in 0 bis 40%,
besonders bevorzugt in 0%, aller Einheiten der Formel (I) a
gleich 3 ist.

20 In einer bevorzugten Variante enthält die Organosilizium-
verbindung (A2) Einheiten der Formel (II), worin in 1-15 %,
bevorzugt in 1-10 % aller Einheiten der Formel (II) a' gleich 3
ist.

25 Die erfindungsgemäßen Entschäumerzusammensetzungen enthalten
vorzugsweise 10-90 Gew.-%, bevorzugt 20-80 Gew.-%, besonders
bevorzugt 25-75 Gew.-%, Organosiliziumverbindungen (A1),
jeweils bezogen auf die Summe der Organosiliziumverbindungen
30 (A1) und (A2).

Beispiele für Reste R sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-,
n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-
Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest, Hexyl-
35 reste, wie der n-Hexylrest, Heptylreste, wie der n-Heptylrest,

- Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest, Nonylreste, wie der n-Nonylrest, Decylreste, wie der n-Decylrest, Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest; Alkenylreste, wie der Vinyl- und der Allylrest;
- 5 Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptylreste und Methylcyclohexylreste, über aliphatische Gruppen an das Siliziumatom gebundene aromatische Gruppen, wie der Benzylrest, Phenylethylrest oder der 2-Phenylpropylrest.
- 10 Beispiele für substituierte Reste R sind 3,3,3-Trifluor-n-propylrest, Cyanoethyl-, Glycidoxy-n-propyl-, Polyalkylenglycol-n-propyl-, Amino-n-propyl-, Aminoethylamino-n-propyl- und Methacryloxy-n-propylreste.
- 15 Vorzugsweise handelt es sich beim Rest R um ein Wasserstoffatom oder um einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten, aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, bevorzugt um einen einwertigen, aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4
- 20 Kohlenstoffatomen, insbesondere um den Methylrest oder den n-Propylrest.
- Vorzugsweise haben weniger als 1 Mol-%, insbesondere weniger als 0,5 Mol-%, der Reste R in den Komponenten (A1) und (A2) die
- 25 Bedeutung von Wasserstoffatom.
- Beispiele für Rest R^1 sind das Wasserstoffatom und die für Rest R und R^2 angegebenen Reste.
- 30 Vorzugsweise handelt es sich beim Rest R^1 um ein Wasserstoffatom oder um einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, bevorzugt um ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere um
- 35 Methyl-, Ethyl- oder Butylreste, wie z.B. den n-Butylrest.

Beispiele für R^2 sind Arylreste, wie Phenyl-, Toloyl-, Xylyl-, Cumyl-, Naphtyl-, Anthracylreste.

- 5 Bevorzugt handelt es sich bei Rest R^2 um den Phenylrest.

Vorzugsweise sind 10 bis 100 Mol-%, bevorzugt 15 bis 100 Mol-%, besonders bevorzugt 20 bis 100 Mol-% der SiC-gebundenen Reste in den Komponenten (A1) und (A2) Reste R^2 .

- 10 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sollen von dem Begriff Organopolysiloxane sowohl polymere, oligomere wie auch dimere Siloxane mitumfasst werden.

- 15 Die als Komponente (A1) eingesetzten Organosiliziumverbindungen enthaltend Einheiten der Formel (I) sind bevorzugt Siliconharze, die besonders bevorzugt aus Einheiten der Formel (I) bestehen.

- 20 Vorzugsweise werden als Komponente (A1) Siliconharze, die Einheiten der Formeln $R^2SiO_{3/2}$ und/oder $R^2(R^1O)SiO_{2/2}$ und/oder $R^2(R^1O)_2SiO_{1/2}$, insbesondere Einheiten der Formeln $PhSiO_{3/2}$ und/oder $Ph(MeO)SiO_{2/2}$ und/oder $Ph(MeO)_2SiO_{1/2}$, enthalten, wobei R^1 und R^2 die oben dafür angegebenen Bedeutung haben und Me
25 gleich Methylrest und Ph gleich Phenylrest bedeutet, eingesetzt.

Beispiele für Siliconharze (A1) sind solche der Formeln

- 30 $(R^2SiO_{3/2})_k(R_2SiO)_1$,
 $(R^2SiO_{3/2})_k(R_2SiO)_1(R^2(R^1O)SiO_{2/2})_m$,
 $(R^2SiO_{3/2})_k(R_2SiO)_1(R^2(R^1O)SiO_{2/2})_m(R^2(R^1O)_2SiO_{1/2})_n$ und
 $(R^2SiO_{3/2})_k(R^2(R^1O)SiO_{2/2})_m$,

- wobei sie zusätzlich Einheiten ausgewählt aus der Gruppe der
 35 Formeln $R_3SiO_{1/2}$ und $R_2(R^1O)SiO_{1/2}$, und deren Mischungen,

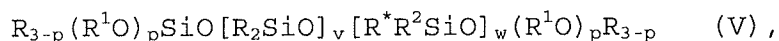
vorzugsweise in Mengen von 0 bis 20 Mol-%, enthalten können, wobei R, R¹ und R² die oben dafür angegebene Bedeutung haben, R bevorzugt ein Methylrest oder ein n-Propylrest, R¹ bevorzugt ein Wasserstoffatom oder ein Methylrest und R² bevorzugt ein Phenylrest sind, und

die Koeffizienten k, l, m und n unabhängig voneinander Werte größer gleich 1 annehmen. Die Summe aus k+l+m+n bestimmt den Polymerisationsgrad und damit die Viskosität.

Die Organosiliziumverbindungen (A1) haben eine Viskosität von vorzugsweise mindestens 10 mPas, bevorzugt mindestens 20 mPas, besonders bevorzugt mindestens 30 mPas (jeweils gemessen bei 25°C und einem Schergefälle von 10/s) und von vorzugsweise höchstens 500 000 mPas (gemessen bei 25°C und einem Schergefälle von 1/s), bevorzugt höchstens 10 000 mPas, insbesondere höchstens 1 000 mPas (jeweils gemessen bei 25°C und einem Schergefälle von 10/s).

Die als Komponente (A2) eingesetzten Organosiliziumverbindungen enthaltend Einheiten der Formel (II) sind vorzugsweise Organopolysiloxane, die bevorzugt aus Einheiten der Formel (II) bestehen.

Bevorzugt sind die Organopolysiloxane (A2) weitgehend linear und es werden insbesondere Organopolysiloxane der Formel



wobei die Organopolysiloxane der Formel (V) T-Einheiten ausgewählt aus Einheiten der Formeln R²SiO_{3/2}, RSiO_{3/2}, R²(R¹O)SiO_{2/2}, R(R¹O)SiO_{2/2}, R²(R¹O)₂SiO_{1/2}, R(R¹O)₂SiO_{1/2} und deren Mischungen in Mengen von 0 bis 5 Mol-% enthalten können, wobei R, R¹ und R² die oben dafür angegebene Bedeutung haben, R* R oder R², vorzugsweise R, bedeutet, p 0 oder 1 ist,

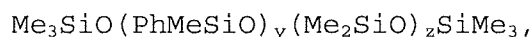
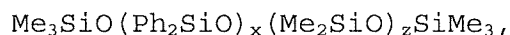
v 0 oder eine ganze Zahl ist, vorzugsweise 0 oder 1 bis 1000, ist und

w eine ganze Zahl ist, vorzugsweise 1 bis 500, ist, eingesetzt.

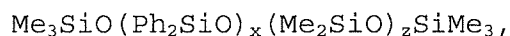
- 5 Die Summe aus v+w bestimmt den Polymerisationsgrad und damit die Viskosität.

Beispiele für die Komponente (A2) sind solche, die eine oder mehrere Einheiten der Formeln $\text{Ph}_3\text{SiO}_{1/2}$, $\text{Ph}_2\text{MeSiO}_{1/2}$, $\text{PhMe}_2\text{SiO}_{1/2}$,
10 $\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2}$, $\text{PhMeSiO}_{2/2}$ und $\text{PhSiO}_{3/2}$ enthalten, wobei Me gleich Methylrest und Ph gleich Phenylrest bedeutet, wie z.B.

Organopolysiloxane der Formeln



- 15 $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Ph}_2\text{SiO})_x(\text{PhMeSiO})_y(\text{Me}_2\text{SiO})_z\text{SiMe}_3$ und



wobei die Organopolysiloxane Einheiten der Formel $\text{PhSiO}_{3/2}$ in geringen Mengen, vorzugsweise in Mengen von 0 bis 5 Mol-%, enthalten können,

- 20 wobei die Koeffizienten x und y unabhängig voneinander Werte größer gleich 1 annehmen und z 0 oder größer gleich 1 ist. Die Summe aus x+y+z bestimmt den Polymerisationsgrad und damit die Viskosität.

- 25 Die Organosiliziumverbindungen (A2) haben eine Viskosität von vorzugsweise mindestens 10 mPas, bevorzugt von mindestens 100 mPas, besonders bevorzugt von mindestens 500 mPas (jeweils gemessen bei 25°C und einem Schergefälle von 10/s) und vorzugsweise von höchstens 1 000 000 mPas, bevorzugt
30 von höchstens 50 000 mPas, insbesondere von höchstens 5 000 mPas (jeweils gemessen bei 25°C und einem Schergefälle von 10/s).

- Die Organosiliziumverbindungen (A1) und (A2) sind handelsübliche Produkte bzw. können nach beliebigen, in der
35 siliziumorganischen Chemie bisher bekannten Methoden

hergestellt werden, wie z.B. durch Cohydrolyse der entsprechenden Silane.

Die erfindungsgemäßen Entschäumerzusammensetzungen enthalten
5 vorzugsweise 30-95 Gew.-%, bevorzugt 30-90 Gew.-%, Organosiliziumverbindungen (A1) und (A2).

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten Zusatzstoffe (B) in Mengen von bevorzugt 0,1 bis 30 Gewichtsteilen,
10 besonders bevorzugt 1 bis 15 Gewichtsteilen, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile der Summe der Komponenten (A1) und (A2).

Als erfindungsgemäß eingesetzten Zusatzstoff (B) kann es sich - neben der gegebenenfalls enthaltenen Komponente (B3) -
15 ausschließlich um Komponente (B1), ausschließlich um Komponente (B2) oder eine Mischung aus Komponenten (B1) und (B2) handeln, wobei letzteres bevorzugt ist.

Bei der Komponente (B1) handelt es sich bevorzugt um
20 pulverförmige, insbesondere hydrophobe, Füllstoffe.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten Zusatzstoff (B1) in Mengen von bevorzugt 0,1 bis 30 Gewichtsteilen, besonders bevorzugt 1 bis 15 Gewichtsteilen, insbesondere
25 bevorzugt 2 bis 10 Gewichtsteilen, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile der Summe der Komponenten (A1) und (A2).

Vorzugsweise weist Komponente (B1) eine BET-Oberfläche von 20 bis 1000 m²/g, eine Partikelgröße von weniger als 10 µm und
30 eine Agglomeratgröße von weniger als 100 µm auf.

Beispiele für die Komponente (B1) sind Siliciumdioxid (Kieselsäuren), Titandioxid, Aluminiumoxid, Metallseifen, Quarzmehl, PTFE-Pulver, Fettsäureamide z. B.
35 Ethylenbisstearamid, fein verteilte hydrophobe Polyurethane.

Vorzugsweise werden als Komponente (B1) Siliciumdioxid (Kieselsäuren), Titandioxid oder Aluminiumoxid, bevorzugt mit einer BET-Oberfläche von 20 bis 1000 m²/g, insbesondere mit
5 einer Partikelgröße von weniger als 10 µm und einer Agglomeratgröße von weniger als 100 µm, eingesetzt.

Besonders bevorzugt als Komponente (B1) sind Kieselsäuren, besonders bevorzugt solche mit einer BET-Oberfläche von 50 bis
10 800 m²/g, insbesondere solche mit einer BET-Oberfläche von 80 bis 500 m²/g. Diese Kieselsäuren können pyrogene oder gefällte Kieselsäuren sein. Es sind als Komponente (B1) sowohl vorbehandelte Kieselsäuren einsetzbar, also handelsübliche hydrophobe Kieselsäuren, als auch hydrophile Kieselsäuren.
15 Der Grad der Hydrophobierung wird durch die Methanolzahl charakterisiert. Diese wird entsprechend DE 2107082 A1 ermittelt, indem 0,2 g der Kieselsäure in 50 ml Wasser gegeben werden. Unter Rühren wird solange Methanol zugegeben, bis die Kieselsäure komplett benetzt und in der Flüssigkeit suspendiert
20 ist. Die Methanolzahl ist der Prozentsatz an Methanol in dem Flüssigkeitsgemisch, das die Kieselsäure gerade benetzt. Als vorbehandelte hydrophobe Kieselsäuren werden vorzugsweise Kieselsäuren mit einer Methanolzahl von mehr als 30 insbesondere von mehr 50 eingesetzt.

25 Beispiele für handelsübliche hydrophobe Kieselsäuren, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, sind HDK® H2000, eine pyrogene, mit Hexamethyldisilazanen behandelte Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 140 m²/g (käuflich erhältlich bei der
30 Wacker-Chemie AG, München, Deutschland) und eine gefällte, mit Polydimethylsiloxan behandelte Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 90 m²/g (käuflich erhältlich unter der Bezeichnung „Sipernat D10“ bei der Evonik Resource Efficiency GmbH, Hanau, Deutschland).

Falls als Komponente (B1) hydrophobe Kieselsäuren eingesetzt werden sollen, können hydrophile Kieselsäuren auch in situ hydrophobiert werden, wenn das für die gewünschte Wirksamkeit der Entschäumerformulierung vorteilhaft ist. Verfahren zur

5 Hydrophobierung von Kieselsäuren sind vielfach bekannt. Die in situ Hydrophobierung der hydrophilen Kieselsäure kann dabei z. B. durch mehrstündiges Erhitzen der in der Komponente (A1) und/oder (A2) oder in einer Mischung aus (A1) und/oder (A2) mit (B2) und/oder (C) dispergierten Kieselsäure auf Temperaturen

10 von 100 bis 200°C erfolgen. Dabei kann die Reaktion durch den Zusatz von Katalysatoren, wie KOH, und von Hydrophobiermitteln, wie kurzkettigen OH-terminierten Polydimethylsiloxanen, Silanen oder Silazanen unterstützt werden. Diese Behandlung ist auch beim Einsatz von handelsüblichen hydrophoben Kieselsäuren

15 möglich und kann zur Wirksamkeitsverbesserung beitragen.

Eine weitere Möglichkeit ist die Verwendung einer Kombination von in situ hydrophobierten Kieselsäuren mit handelsüblichen hydrophoben Kieselsäuren. Dabei werden vorzugsweise je 1 Teil

20 in situ hydrophobierte Kieselsäure 0,2 bis 5 Teile vorbehandelte hydrophobierte Kieselsäure eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten Zusatzstoff (B2) in Mengen von bevorzugt 0,1 bis 30 Gewichtsteilen,

25 besonders bevorzugt 1 bis 15 Gewichtsteilen, insbesondere bevorzugt 2 bis 10 Gewichtsteilen, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile der Summe der Komponenten (A1) und (A2).

Bei der erfindungsgemäß gegebenenfalls eingesetzten Komponente

30 (B2) handelt es sich bevorzugt um Siliconharze aus Einheiten der Formel (III), bei denen in weniger als 30%, bevorzugt in weniger als 5%, der Einheiten im Harz die Summe d+e gleich 2 ist.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei Komponente (B2) um Organopolysiloxanharze, die im Wesentlichen aus $R^3_3SiO_{1/2}$ (M)- und $SiO_{4/2}$ (Q)-Einheiten bestehen mit R^3 gleich der obengenannten Bedeutung, wobei diese Harze auch als MQ-Harze bezeichnet
5 werden. Das molare Verhältnis von M- zu Q-Einheiten liegt vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 2,0, besonders bevorzugt im Bereich von 0,6 bis 1,0. Diese Siliconharze können außerdem bis zu 10 Gew.-% freie Hydroxy- oder Alkoxygruppen (OR^4) enthalten. Beispiele für Rest R^3 sind das Wasserstoffatom und die für Rest
10 R und R^2 angegebenen Reste.

Vorzugsweise handelt es sich beim Rest R^3 um einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, bevorzugt um einen einwertigen
15 Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere um den Methylrest.

Beispiele für Rest R^4 sind die für den Rest R^1 angegebenen Reste.
20

Bevorzugt handelt es sich beim Rest R^4 um ein Wasserstoffatom oder um einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere um ein Wasserstoffatom oder um den Methyl- oder Ethylrest.
25

Bevorzugt ist der Wert für d gleich 3 oder 0.

Vorzugsweise haben die Organopolysiloxanharze (B2) eine Viskosität von größer als 1000 mPas (gemessen bei 25°C und
30 einem Schergefälle von 10/s) oder sind Feststoffe. Das mit Gelpermeationschromatografie bestimmte gewichtsmittlere Molekulargewicht (bezogen auf einen Polystyrolstandard) dieser Harze beträgt vorzugsweise 200 bis 200 000 g/mol, insbesondere 1000 bis 20 000 g/mol.

35

Bevorzugt sind die erfindungsgemäß eingesetzten Organopolysiloxanharze (B2) in Benzol bei einer Temperatur von 25°C und einem Druck von 101,325 kPa zu mindestens 100g/l löslich.

5

Komponente (B2) sind handelsübliche Produkte bzw. können nach in der Siliziumchemie gängigen Verfahren z.B. gemäß EP-A 927 733 hergestellt werden.

10 Falls es sich bei dem erfindungsgemäß eingesetzten Zusatzstoff (B) um eine Mischung aus Komponenten (B1) und (B2) handelt, ist das Gewichtsverhältnis von (B1) zu (B2) in der Mischung bevorzugt 0,01 bis 50, besonders bevorzugt aus 0,1 bis 7.

15 Beim dem gegebenenfalls erfindungsgemäß eingesetzten Zusatzstoff (B3) handelt es sich um eine Organosiliziumverbindung, die in Mengen von bevorzugt 1 bis 900 Gewichtsteilen, besonders bevorzugt 2 bis 100 Gewichtsteilen, insbesondere 2 bis 10 Gewichtsteilen, jeweils bezogen auf 100
20 Gewichtsteile der Summe der Komponenten (A1) und (A2) eingesetzt wird.

Beispiele für Reste R^5 sind die für Rest R angegebenen Beispiele.

25

Vorzugsweise handelt es sich beim Rest R^5 um ein Wasserstoffatom oder um einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten, aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, bevorzugt um einen einwertigen,
30 aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere um den Methylrest.

Beispiele für Rest R^6 sind das Wasserstoffatom und die für Rest R und R^2 angegebenen Reste.

35

Vorzugsweise handelt es sich beim Rest R^6 um ein Wasserstoffatom oder um einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, bevorzugt um ein Wasserstoffatom oder um
5 einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere um den Methyl- oder Ethylrest.

Der Wert von g ist bevorzugt 1, 2 oder 3.

10 Der Wert von h ist bevorzugt 0 oder 1.

Vorzugsweise sind die gegebenenfalls eingesetzten Organosiliciumverbindungen (B3) Organopolysiloxane bestehend aus Einheiten der Formel (IV).

15

Die gegebenenfalls eingesetzten Organosiliciumverbindungen (B3) haben eine Viskosität von bevorzugt mindestens 10 mPas (gemessen bei 25°C und einem Schergefälle von 10/s) und von bevorzugt höchstens 1 000 000 mm²/s (gemessen bei 25°C und
20 einem Schergefälle von 0,1/s).

Beispiele für erfindungsgemäß gegebenenfalls eingesetzte Organopolysiloxane (B3) sind solche, die verschieden von den Organopolysiloxanen (A1) und (A2) sind und keine direkt an
25 Silizium gebundenen aromatischen Reste enthalten, wie etwa Polydimethylsiloxane mit Viskositäten von 100 bis 1 000 000 mPa·s bei 25°C. Diese Polydimethylsiloxane können z.B. durch den Einbau von $R^5SiO_{3/2}$ - oder $SiO_{4/2}$ -Einheiten bis maximal 5% aller Einheiten verzweigt sein, wobei R^5 die oben dafür
30 angegebene Bedeutung hat. Diese verzweigten oder anvernetzten Siloxane weisen dann viskoelastische Eigenschaften auf.

Bevorzugt handelt es sich bei der gegebenenfalls eingesetzten Komponente (B3) um im Wesentlichen lineare Organopolysiloxane
35 enthaltend Einheiten der Formel (IV), besonders bevorzugt um

Polydimethylsiloxane, die mit Silanolgruppen und/oder mit Alkoxygruppen und/oder mit Trimethylsiloxygruppen terminiert sein können.

- 5 Als Komponente (B3) können auch Organosiliziumverbindungen enthaltend Bausteine der allgemeinen Formel (IV), worin R^5 einen Methylrest und R^6 einen linearen und/oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen bedeuten, h einen durchschnittlichen Wert von 0,005 bis 0,5
10 annimmt und die Summe (g+h) einen durchschnittlichen Wert von 1,9 bis 2,1 hat, eingesetzt werden. Derartige Produkte sind beispielsweise durch alkalisch katalysierte Kondensation von silanolterminierten Polydimethylsiloxanen mit einer Viskosität von 50 bis 50 000 mPa·s (jeweils gemessen bei 25°C und einem
15 Schergefälle von 10/s) und aliphatischen Alkoholen mit mehr als 6 Kohlenstoffatomen, wie Isotridecylalkohol, n-Octanol, Stearylalkohol, 4-Ethyl-hexadecanol oder Eicosanol, zugänglich.

- Komponente (B3) sind handelsübliche Produkte bzw. können nach
20 in der Siliziumchemie gängigen Verfahren hergestellt werden.

- Als gegebenenfalls mitverwendete polyethermodifizierte Siloxane (C) werden vorzugsweise Polyether-Polysiloxan-Copolymere eingesetzt, wobei es lineare oder verzweigte Polymere sein
25 können.

Derartige Polyether-Polysiloxan-Copolymere sind Stand der Technik und dem Fachmann bekannt.

- 30 Beispiele für lineare Polyether-Polysiloxan-Copolymere sind solche, bei denen die Polyetherreste seitenständig an lineare Siloxanketten über Kohlenwasserstoffreste, vorzugsweise zweiwertige Kohlenwasserstoffreste, SiC-gebunden sind. Solche lineare Polyether-Polysiloxan-Copolymere sind z. B. in
35 GB 2 350 117 A beschrieben.

Beispiele für verzweigte Polyether-Polysiloxan-Copolymere sind solche, bei denen die Polyetherreste seitenständig an lineare Siloxanketten über Kohlenwasserstoffreste, vorzugsweise
5 zweiwertige Kohlenwasserstoffreste, SiC-gebunden sind und wobei diese linearen Siloxanketten über seitenständige organische Brücken miteinander verbunden.

Beispiele für diese organischen Brücken sind SiC-gebundene lineare oder verzweigte organische Reste, vorzugsweise
10 zweiwertige Kohlenwasserstoffreste, die ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe der Sauerstoff- und Stickstoffatome enthalten können, wie Alkylenreste, SiC-gebundene Polyetherreste, die über Alkylenreste, an die Siloxanketten gebunden sind, und SiC-gebundene zweiwertige
15 Kohlenwasserstoffreste, wie Alkylenreste, die Polyether- und Urethangruppen enthalten.

Besonders gut geeignet sind verzweigte Polyether-Polysiloxan-Copolymere, wie sie z. B. in EP 1 076 073 A1, EP 1 424 117 A2
20 oder WO 2006/128624 A1 (incorporated by reference) als Komponente von Entschäumern beschrieben sind.

Bevorzugt werden als verzweigte Polyether-Polysiloxan-Copolymere solche eingesetzt, bei denen die Siloxanketten über
25 seitenständige zweiwertige SiC-gebundene Kohlenwasserstoffreste, die Polyetherreste und Urethangruppen enthalten, miteinander verbunden sind.

Diese Polyether-Polysiloxan-Copolymere und deren Herstellung
30 sind in WO 2006/128624 A1, insbesondere auf Seite 3, Zeile 8 bis Seite 13, Zeile 38, beschrieben (incorporated by reference).

Die Polyether-Polysiloxan-Copolymere (C) können in den
35 erfindungsgemäßen Entschäumerzusammensetzungen vorzugsweise in

Mengen von 0 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 40 Gew.-%, insbesondere 0 bis 10 Gew.%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Entschäumerzusammensetzung, eingesetzt werden.

5

Außer den Komponenten (A), (B) und gegebenenfalls (C) können die erfindungsgemäßen Entschäumerformulierungen alle weiteren Stoffe enthalten, wie sie auch bisher in Entschäumerformulierungen verwendet worden sind, wie z.B. organische Verbindungen (D), insbesondere wasserunlösliche organische Verbindungen (D).

10

Unter dem Begriff „wasserunlöslich“ soll im Sinne der vorliegenden Erfindung eine Löslichkeit in Wasser bei 25°C und einem Druck von 1013,25 hPa von maximal 2 Gewichtsprozenten verstanden werden.

15

Bei der gegebenenfalls eingesetzten Komponente (D) handelt es sich besonders bevorzugt um organische Verbindungen mit einem Siedepunkt größer als 100°C, bei dem Druck der umgebenden Atmosphäre, also bei 900 bis 1100 hPa, insbesondere um Verbindungen, die nicht unzersetzt destilliert werden können, insbesondere um solche, ausgewählt aus Mineralölen, nativen Ölen, Isoparaffinen, Polyisobutylenen, Rückständen aus der Oxoalkoholsynthese, Estern niedermolekularer synthetischer Carbonsäuren, wie 2,2,4-Trimethyl-3,3-Pentandiol-diisobutyrate, Fettsäureestern, wie z.B. Octylstearat und Dodecylpalmitat, Fettalkoholen, Ethern niedermolekularer Alkohole, Phthalaten, Glycole, wie 1,2-Propandiol, Glycolether, Polyethylenglycole, Polyethylenglycol und/oder Polypropylenglycolether von linearen oder verzweigten Alkoholen mit 3-30 Kohlenstoffatomen, Polyethylenglycol und/oder Polypropylenglycolester von Carbonsäuren mit 3-30 Kohlenstoffatomen, Estern der Phosphorsäure und Wachsen.

30

35

Die organischen Verbindungen (D) können in den erfindungsgemäßen Entschäumerzusammensetzungen vorzugsweise in Mengen von 0 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der
5 Entschäumerzusammensetzungen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können Wasser (E) enthalten. Beispiele für Wasser (E) sind natürliche Wässer, wie z.B. Regenwasser, Grundwasser, Quellwasser, Flusswasser und
10 Meerwasser, chemische Wässer, wie z.B. vollentsalztes Wasser, destilliertes oder (mehrfach) redestilliertes Wasser, Wässer für medizinische oder pharmazeutische Zwecke, wie z.B. gereinigtes Wasser (Aqua purificata; Pharm. Eur. 3), Aqua deionisata, Aqua destillata, Aqua bidestillata, Aqua ad
15 injectionam oder Aqua conservata, Trinkwasser nach deutscher Trinkwasserverordnung und Mineralwässer.

Wasser (E) kann in den erfindungsgemäßen Entschäumerzusammensetzungen vorzugsweise in Mengen von 0 bis 90 Gew.-%, bevorzugt
20 0 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0 bis 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Entschäumerzusammensetzungen, eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Entschäumerzusammensetzungen enthalten
25 bevorzugt kein Wasser (E), d.h. bevorzugt ist die Mitverwendung von Wasser ausgeschlossen.

Als Additive (F) könne alle bekannten Additive ausgewählt aus organischen verdickend wirkenden Polymeren,
30 Konservierungsmitteln, Farbstoffen und Duftstoffen verwendet werden. Weiterhin können alkalische oder saure Katalysatoren mitverwendet werden.
Beispiele für alkalische Katalysatoren sind Alkali- und

Erdalkalihydroxide, wie NaOH, KOH, CsOH, LiOH und $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Beispiele für saure Katalysatoren sind Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphornitridchloride.

Die Dosierung der Katalysatoren kann in typischen organischen

- 5 Lösemitteln wie Alkoholen (wie z.B. Methanol, Ethanol, Isopropanol), in Estern (wie z.B. Essigsäureethylester), in Wasser oder auch in Organopolysiloxanen (B3) erfolgen.

Die erfindungsgemäßen Entschäumerzusammensetzungen bestehen

- 10 bevorzugt aus

10 bis 60 Gew.-% Organosiliziumverbindungen (A1),

20 bis 70 Gew.-% Organosiliziumverbindungen (A2),

2 bis 15 Gew.-% Zusatzstoffe (B1),

2 bis 15 Gew.-% Zusatzstoffe (B2),

- 15 0 bis 15 Gew.-% Zusatzstoffe (B3),

0 bis 10 Gew.-% polyethermodifizierte Siloxane (C)

0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 20 Gew.-%, organische Verbindungen (D)

0 bis 1 Gew.-% Wasser (E), und

- 20 0 bis 10 Gew.-% weitere Additive (F),

jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Entschäumerzusammensetzungen.

Die erfindungsgemäßen Entschäumerzusammensetzungen sind

- 25 bevorzugt viskose klare bis opake, sowie farblose bis bräunliche Flüssigkeiten.

Die erfindungsgemäßen Entschäumerzusammensetzungen haben eine Viskosität von vorzugsweise 1 bis 20000 mPas, besonders

- 30 bevorzugt von 5 bis 5000 mPas, jeweils bei 25°C und einem Schergefälle von 50/s.

Bei den erfindungsgemäßen Entschäumerzusammensetzungen kann es sich um Lösungen oder Dispersionen oder Pulver handeln.

Das Herstellen der erfindungsgemäßen Entschäumer-
zusammensetzungen kann nach bekannten Verfahren, wie z.B. durch
Mischen aller Komponenten erfolgen, wie z.B. durch einfaches
5 Rühren mit statischen Mischern oder auch unter Anwendung von
hohen Scherkräften in Kolloidmühlen, Dissolvern und Rotor-
Stator-Homogenisatoren. Dabei kann der Mischvorgang bei
reduziertem Druck erfolgen, um das Einmischen von Luft, welche
z.B. in hochdispersen Füllstoffen enthalten ist, zu verhindern.
10 Im Anschluss kann bei Bedarf die in situ Hydrophobierung der
Füllstoffe erfolgen.

Die erfindungsgemäßen Entschäumerzusammensetzungen können auch
als Emulsionen enthaltend
15 erfindungsgemäße Entschäumerzusammensetzungen,
Emulgatoren und
Wasser
eingesetzt werden,
wobei wässrige Emulsionen nicht bevorzugt sind.

20 Falls die erfindungsgemäßen Entschäumerzusammensetzungen in
Emulsionen enthalten sind, können alle Emulgatoren eingesetzt
werden, die dem Fachmann zur Herstellung von Siliconemulsionen
bekannt sind, wie z. B. anionische, kationische oder
25 nichtionogene Emulgatoren. Bevorzugt werden Emulgatormischungen
eingesetzt, wobei mindestens ein nichtionogener Emulgator, wie
z. B. Sorbitanfettsäureester, ethoxylierter Sorbitanfettsäure-
ester, ethoxylierte Fettsäure, ethoxylierter linearer oder
verzweigter Alkohol mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen und/oder
30 Glycerinester, enthalten sein sollte. Als anionische
Emulgatoren können typische anionische Emulgatoren wie
Carboxylate, Sulfate oder Sulfonate, vorzugsweise Sulfate oder
Sulfonate wie Salze der α -Sulfofettsäurealkylester,
Fettalkoholsulfate, wie beispielsweise Natriumlaurylsulfat,

- Alkansulfonate, insbesondere sekundäre Alkansulfonate, Alkylbenzolsulfonate, wie beispielsweise Natriumdodecylbenzolsulfonat oder Mischungen daraus, verwendet werden. Weiterhin können als Verdicker bekannte Verbindungen, wie Polyacrylsäure, 5 Polyacrylate, Celluloseether wie Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, Polyurethane, natürliche Verdicker, wie z. B. Xanthan Gum, sowie Konservierungsmittel und andere übliche und dem Fachmann bekannte Zusätze zugesetzt werden.
- 10 Falls die erfindungsgemäßen Entschäumerzusammensetzungen als Emulsionen eingesetzt werden, ist die kontinuierliche Phase bevorzugt Wasser. Es können jedoch auch erfindungsgemäße Entschäumerzusammensetzungen in Form von Emulsionen hergestellt werden, bei denen die kontinuierliche Phase durch die 15 Komponenten (A1) und (A2) und (B1) und (B2) und ggf. (B3) und ggf. (C) und ggf. (F) gebildet werden oder durch Komponente (D) gebildet wird. Es kann sich dabei auch um multiple Emulsionen handeln.
- 20 Verfahren zur Herstellung von Siliconemulsionen sind bekannt. Üblicherweise erfolgt die Herstellung durch einfaches Verrühren aller Bestandteile und ggf. anschließendes Homogenisieren mit Strahldispergatoren, Rotor-Stator-Homogenisatoren, Kolloidmühlen oder Hochdruckhomogenisatoren.
- 25 Falls es sich bei der erfindungsgemäßen Zusammensetzung um Emulsionen handelt, sind Öl-in-Wasser Emulsionen bevorzugt enthaltend 5 bis 50 Gew.-% erfindungsgemäße Entschäumerzusammensetzungen 30 enthaltend Komponenten (A1), (A2), (B1), (B2), ggf. (B3) und ggf. (C) und ggf. (D) und ggf. (E) und ggf. (F), 1 bis 20 Gew.-% Emulgatoren und ggf. Verdicker und 30 bis 90 Gew.-% Wasser.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch als frei fließende Pulver formuliert werden. Diese sind z. B. bei der Anwendung in pulverförmigen Waschmitteln bevorzugt. Die Herstellung dieser Pulver ausgehend von den erfindungsgemäßen
5 Entschäumerzusammensetzungen enthaltend Komponenten (A1), (A2), (B1), (B2) und ggf. (B3) und ggf. (C) und ggf. (D) und ggf. (E) und ggf. (F) erfolgt nach dem Fachmann bekannten Verfahren, wie Sprühtrocknung oder Aufbaugranulation und mit dem Fachmann bekannten Zusätzen.

10

Gegenstand der Erfindung sind daher Pulver enthaltend erfindungsgemäße Entschäumerzusammensetzungen und Trägermaterialien.

15 Die erfindungsgemäßen Pulver enthalten bevorzugt 2 bis 20 Gewichts-% der erfindungsgemäßen Entschäumerzusammensetzungen enthaltend die Komponenten (A1), (A2), (B1), (B2) und ggf. (B3) und ggf. (C) und ggf. (D) und ggf. (E) und ggf. (F).

20 Als Trägermaterialien kommen z. B. Zeolithe, Natriumsulfat, Natriumbicarbonat, Natriumcarbonat, Cellulosederivate, Harnstoff und deren Derivate, und Zucker zum Einsatz. Die erfindungsgemäßen Pulver enthalten 80 bis 98 Gew.-% Trägermaterialien. Weitere Bestandteile der erfindungsgemäßen
25 Pulver können z. B. Wachse sein oder organische Polymere, wie sie z. B. in EP-A 887097 und EP-A 1060778 beschrieben sind.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Tensidformulierungen, vorzugsweise Wasch- und Reinigungsmittel,
30 bevorzugt Flüssigwaschmittel, enthaltend die erfindungsgemäßen Entschäumerzusammensetzungen oder die erfindungsgemäßen Entschäumerzusammensetzungen in Form von Emulsionen oder in Form von Pulvern.

Die erfindungsgemäßen Entschäumerzusammensetzungen können überall eingesetzt werden, wo Entschäumerzusammensetzungen auf der Basis von Organosiliciumverbindungen auch bisher eingesetzt wurden.

5

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Entschäumen und/oder zur Verhinderung des Schäumens von Medien, indem die erfindungsgemäßen Entschäumerzusammensetzungen oder deren Emulsionen oder Pulver
10 mit den Medien vermischt werden.

Der Zusatz der erfindungsgemäßen Entschäumerzusammensetzungen zu den schäumenden Medien kann direkt erfolgen, in geeigneten Lösungsmitteln, wie Toluol, Xylol, Methylethylketon oder t-
15 Butanol, gelöst, als Pulver oder als Emulsion. Die zur Erzielung der gewünschten Entschäumerwirkung notwendige Menge richtet sich z.B. nach der Art des Mediums, der Temperatur und der auftretenden Turbulenz.

20 Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Entschäumerzusammensetzungen in Mengen von 0,1 Gew.-ppm bis 1 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 1 bis 100 Gew.-ppm, zum anwendungsfertigen schäumenden Medium zugegeben. In konzentrierten Tensidformulierungen wie Flüssigwaschmitteln
25 können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zu 0,1 bis 20 Gew.-% insbesondere zu 0,5 bis 5 Gew.-% enthalten sein.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bei Temperaturen von bevorzugt -10 bis +150°C, besonders bevorzugt 5 bis 100°C, und
30 dem Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa 900 bis 1100 hPa, durchgeführt. Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch bei höheren oder niedrigeren Drücken durchgeführt werden, wie etwa bei 3000 bis 4000 hPa oder 1 bis 10 hPa.

Die erfindungsgemäßen Entschäumerzusammensetzungen können überall dort eingesetzt bzw. das erfindungsgemäße Verfahren dort durchgeführt werden, wo störender Schaum verhindert oder zerstört werden soll. Das ist z.B. in nichtwässrigen Medien, wie bei der Teerdestillation oder der Erdölverarbeitung der Fall sowie in wässrigen Medien. Insbesondere geeignet sind die erfindungsgemäßen Entschäumerzusammensetzungen bzw. das erfindungsgemäße Verfahren zur Bekämpfung von Schaum in wässrigen Medien, wie z.B. in wässrigen Tensidformulierungen, wie die Anwendung in Wasch- und Reinigungsmitteln, die Bekämpfung von Schaum in Abwasseranlagen, bei Textilfärbeverfahren, bei der Erdgaswäsche, in Polymerdispersionen, oder zum Entschäumen von bei der Zellstoffherstellung anfallenden wässrigen Medien.

Insbesondere eignen sich die erfindungsgemäßen Entschäumerzusammensetzungen als Bestandteil von Flüssigwaschmitteln, wo sie sich durch eine hervorragende Verträglichkeit und Wirksamkeit auszeichnen.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen haben den Vorteil, dass sie als Entschäumer leicht handhabbar sind, mit konzentrierten Tensidformulierungen mischbar sind, und dass sie sich durch eine hohe, lang anhaltende Wirksamkeit in unterschiedlichsten Medien bei geringen Zusatzmengen auszeichnen. Das ist sowohl ökonomisch als auch ökologisch außerordentlich vorteilhaft.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass es einfach in der Durchführung und sehr wirtschaftlich ist.

Die Bestimmung der Viskosität der einzelnen Komponenten, insbesondere Komponenten (A1) und (A2) erfolgt gemäß DIN 53019-1 (2008-09) (Grundlagen und Messgeometrie), DIN 53019-2 (2001-2) (Viskosimeterkalibrierung und die Ermittlung der Messunsicherheit) und DIN 53019-3 (2008-09) (Messabweichungen

und Korrekturen) bzw. gemäß DIN EN ISO 3219 (1994) (Kunststoffe - Polymere/Harze in flüssigem, emulgiertem oder dispergiertem Zustand - Bestimmung der Viskosität mit einem Rotationsviskosimeter bei definiertem Geschwindigkeitsgefälle) mit einem Kegel-Platte-Viskosimeter MCR 300 (Paar-Physika) bei 25°C und einem Schergefälle wie entsprechend angegeben. Die Bestimmung der Viskosität der Entschäumerzusammensetzungen erfolgt gemäß DIN EN ISO 3219 mit einem Kegel-Platte-Viskosimeter MCR 300 (Paar-Physika) bei 25°C und einem Schergefälle von 50/s.

10

In den nachfolgenden Beispielen beziehen sich alle Angaben von Teilen und Prozentsätzen, soweit nicht anders angegeben, auf das Gewicht. Sofern nicht anders angegeben, werden die folgenden Beispiele bei einem Druck der umgebenden Atmosphäre, also bei etwa 1000 hPa, und bei Raumtemperatur, also etwa 20°C bzw. einer Temperatur, die sich beim Zusammengeben der Reaktanten bei Raumtemperatur ohne zusätzliche Heizung oder Kühlung einstellt, durchgeführt.

20 Im Folgenden werden die Strukturen der eingesetzten Phenylsiloxane mit ^{29}Si -NMR Angaben in Mol-% ermittelt.

Im Folgenden werden die Abkürzungen Me gleich Methylrest und Ph gleich Phenylrest verwendet.

25

(Vergleichs-)Entschäumerformulierung F1

88 Teile eines Siliconöls (Komponente (A2)) mit einer Viskosität von 1000 mPas (gemessen bei 25°C und einem Schergefälle von 10/s), das laut ^{29}Si -NMR aus folgenden Bausteinen besteht:

30

$\text{Me}_3\text{SiO}_{(1/2)}$	2,9%
$\text{Me}_2\text{SiO}_{(2/2)}$	34,7%
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{OH})\text{O}_{(1/2)}$	0,4%
$\text{PhSi}(\text{Me})\text{O}_{(2/2)}$	61,0%
$\text{PhSiO}_{(3/2)}$	1,0%

35

(erhältlich unter dem Namen Siliconöl AP 1000 bei der Wacker Chemie AG München), 5 Teile einer pyrogenen Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 300 m²/g (erhältlich unter dem Namen HDK® T30 bei der Wacker Chemie AG München), 5 Teile eines
 5 Kohlenwasserstoffgemisch mit einem Siedebereich von 235-270°C (käuflich erhältlich unter der Bezeichnung Exxsol D 100 S bei Staub & Co Nürnberg, Deutschland), 5 Teile eines bei Raumtemperatur festen Siliconharzes bestehend aus folgenden Einheiten (nach ²⁹Si-NMR und IR-Analyse): 40 mol-% CH₃SiO_{1/2}-, 50
 10 mol-% SiO_{4/2}-, 8 mol-% C₂H₅OSiO_{3/2}- und 2 mol-% HOSiO_{3/2}-, wobei dieses Harz hatte eine gewichtsmittlere Molmasse von 7900g/mol (bezogen auf Polystyrolstandard) hat, und 0,7 Teile einer 20 Gew.-%igen methanolischen KOH wurden mit einem Dissolver vermischt und 4 Stunden auf 150°C erhitzt. Es wurde eine
 15 Entschäumerformulierung mit einer Viskosität von 3000 mPas erhalten.

(Vergleichs-)Entschäumerformulierung F2

88 Teile eines flüssigen Siliconharzes (Komponente (A1)) mit
 20 einer Viskosität von 140 mPas (gemessen bei 25°C und einem Schergefälle von 10/s), das laut ²⁹Si-NMR aus folgenden Bausteinen besteht:

	Me ₂ SiO _(2/2)	33,0%
	Me ₂ Si(OR)O _(1/2)	4,5%
25	Ph(OR)SiO _(2/2)	28,8%
	Ph(OR) ₂ SiO _(1/2)	11,5%
	PhSiO _(3/2)	22,2%
	wobei R eine Mischung aus Methyl- und n-Butylrest ist,	

30 (erhältlich unter dem Namen SILRES® SY 231 bei der Wacker Chemie AG München), 5 Teile einer pyrogenen Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 300 m²/g (erhältlich unter dem Namen HDK® T30 bei der Wacker Chemie AG München), 5 Teile eines Kohlenwasserstoffgemisch mit einem Siedebereich von 235-270°C

(käuflich erhältlich unter der Bezeichnung Exxsol D 100 S bei Staub & Co Nürnberg, Deutschland), 5 Teile eines bei Raumtemperatur festen Siliconharzes bestehend aus folgenden Einheiten (nach ^{29}Si -NMR und IR-Analyse): 40 mol-% $\text{CH}_3\text{SiO}_{1/2}$ -, 50
5 mol-% $\text{SiO}_{4/2}$ -, 8 mol-% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSiO}_{3/2}$ - und 2 mol-% $\text{HOSiO}_{3/2}$ -, wobei dieses Harz hatte eine gewichtsmittlere Molmasse von 7900g/mol (bezogen auf Polystyrolstandard) hat, und 0,7 Teile einer 20 Gew.-%igen methanolischen KOH wurden mit einem Dissolver vermischt und 4 Stunden auf 150 C erhitzt.

10

(erfindungsgemäße) Entschäumerformulierung F3

42,5 Teile eines Siliconöls AP 1000 (Komponente (A2)) vom Beispiel F1, 42,5 Teile eines flüssigen Siliconharzes (Komponente (A1)) von Beispiel F2, 5 Teile einer pyrogenen
15 Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 300 m /g (erhältlich unter dem Namen HDK  T30 bei der Wacker Chemie AG München), 5 Teile eines Kohlenwasserstoffgemisch mit einem Siedebereich von 235-270 C (käuflich erhältlich unter der Bezeichnung Exxsol D 100 S bei Staub & Co Nürnberg, Deutschland), 5 Teile eines bei
20 Raumtemperatur festen Siliconharzes bestehend aus folgenden Einheiten (nach ^{29}Si -NMR und IR-Analyse): 40 mol-% $\text{CH}_3\text{SiO}_{1/2}$ -, 50 mol-% $\text{SiO}_{4/2}$ -, 8 mol-% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSiO}_{3/2}$ - und 2 mol-% $\text{HOSiO}_{3/2}$ -, wobei dieses Harz hatte eine gewichtsmittlere Molmasse von 7900g/mol (bezogen auf Polystyrolstandard) hat, und 0,7 Teile einer 20
25 Gew.-%igen methanolischen KOH wurden mit einem Dissolver vermischt und 4 Stunden auf 150 C erhitzt. Es wurde eine Entschäumerformulierung mit einer Viskosität von 1980 mPas erhalten.

30

Messaufbau zur Prüfung der Entschäumerwirksamkeit

500 ml vollentsalztes Wasser werden mit 1,00 g der entsprechenden Waschmittelformulierung W1 oder W2 versetzt und in einem 1-Liter-Messzylinder gegeben. Mithilfe eines
5 Thermostats wird die Mischung auf 25°C temperiert. Nach Zugabe von 0,1 ml einer 10 Gew.-%igen Formulierung der jeweiligen Entschäumerformulierung (F1) bis (F3) in Ethylmethylether wird die Waschmittellösung mitsamt der Entschäumerformulierung mit einer Pumpleistung von 150 Liter/Stunde umgepumpt. Es wird die
10 Zeit t zwischen dem Beginn des Testes und dem Zeitpunkt, wenn der Schaum auf 90 mm gestiegen war, gemessen. Angegeben wird jeweils der Mittelwert dreier Messungen.

Herstellung der Waschmittelformulierung W1:

15 65,09 g vollentsalztes Wasser werden vorgelegt und mit 10,90 g eines alkoxylierten Fettalkohols (erhältlich unter dem Namen Lutensol® TO 8 bei der BASF SE) unter kräftigem Rühren versetzt. 8,70 g Natriumdodecylbenzolsulfonat (erhältlich als technische Ware bei Fa. Aldrich) und 7,70 g Natriumdodecyl-
20 sulfat (erhältlich als 90% Ware bei Fa. Aldrich) wurden hinzugefügt und kurz verrührt. 5,61 g 1,2-Propandiol (erhältlich bei Fa. Merck) werden eingemischt. Zum Schluss werden 1,00 g Natriumcitrat tribasisch Dihydrat (erhältlich bei Fa. Aldrich) eingerührt bis alles gelöst ist.

25

Herstellung der Waschmittelformulierung W2:

65,09 g vollentsalztes Wasser werden vorgelegt und mit 6,50 g eines alkoxylierten Fettalkohols (erhältlich unter dem Namen Lutensol® TO 8 bei der BASF SE) unter kräftigem Rühren
30 versetzt. 10,90 g Natriumdodecylbenzolsulfonat (erhältlich als technische Ware bei Fa. Aldrich) und 10,90 g Natriumdodecylsulfat (erhältlich als 90% Ware bei Fa. Aldrich) wurden hinzugefügt und kurz verrührt. 5,61 g 1,2-Propandiol (erhältlich bei Fa. Merck) werden eingemischt. Zum Schluss

werden 1,00 g Natriumcitrat tribasisch Dihydrat (erhältlich bei Fa. Aldrich) eingerührt bis alles gelöst ist.

Entschäumerwirksamkeit

5

Tabelle 1: Verwendung der Waschmittelformulierung W1:

Vergleichsversuche und Beispiel	Zeitraum t in Sekunden
(Vergleichs-) <u>Entschäumerformulierung F1</u>	330
(Vergleichs-) <u>Entschäumerformulierung F2</u>	260
(erfindungsgemäße) <u>Entschäumerformulierung F3</u>	435

Tabelle 2: Verwendung der Waschmittelformulierung W2 (höherer Anteil an anionischem Tensid):

Vergleichsversuche und Beispiel	Zeitraum t in Sekunden
(Vergleichs-) <u>Entschäumerformulierung F1</u>	247
(Vergleichs-) <u>Entschäumerformulierung F2</u>	230
(erfindungsgemäße) <u>Entschäumerformulierung F2</u>	296

10

In beiden Waschmittelformulierungen kann durch die Entschäumerformulierung, in der Phenylöl (Komponente (A2)) und Phenylharz (Komponente (A1)) gemeinsam verwendet werden, gegenüber den Entschäumerformulierungen, in denen das Phenylöl oder das Phenylharz allein verwendet werden, eine Steigerung der Entschäumerwirkung insbesondere der Wirkungsdauer erreicht werden.

15

(erfindungsgemäße) pulverförmige Entschäumerformulierung F4

In einem Becherglas werden 30,0 g Soda leicht, 172,5 g Natriumsulfat, 22,5 g einer nativen Cellulose wie z.B. Arbocel UFC M8 (käuflich erhältlich bei der Fa. Rettenmaier & Söhne) sowie 30,0 g Natriumcitrat vorgelegt und unter intensivem Mischen mit einem Flügelrührer miteinander gemischt. 45,2 g der Entschäumerformulierung F3 werden unter intensivem Rühren langsam zugegeben. Es wurde ein weißes, rieselfähiges Pulver erhalten.

Prüfungen der Entschäumerwirksamkeit in der Waschmaschine

Zu 130 g eines Waschpulvers ECE-2 der Firma WFK wurde eine bestimmte Menge (siehe Tabelle 3) an Entschäumerformulierung gegeben. Das Waschpulver wurde dann gemeinsam mit 3500 g sauberer Baumwollwäsche in eine Trommelwaschmaschine (Typ Miele Novotronic W918 ohne Fuzzy Logic) gegeben. Anschließend wird das Waschprogramm gestartet; das Programm läuft bei einer Temperatur von 40°C und einer Wasserhärte von 3°GHab. Die Schaumhöhe wird über einen Zeitraum von 55 Minuten aufgezeichnet. Aus den über den Gesamtzeitraum ermittelten Schaumnoten (0% kein Schaum messbar bis 100% Übersäumen) wird die durchschnittliche Schaumnote bestimmt. Je niedriger diese ist, desto wirksamer ist die Entschäumerformulierung über den gesamten Zeitraum.

Entschäumerwirksamkeit

Tabelle 3: Entschäumerwirkung von 0,05 g Entschäumerformulierung pro 100 g Waschpulver in einer Waschmaschine:

Entschäumerformulierung	durchschnittliche Schaumnote
F4	13%

Die Entschäumerformulierung F4 weist über den gesamten Waschzeitraum eine exzellente Antischaumwirkung auf.

(erfindungsgemäße) Entschäumerformulierung F5

5 Entschäumerformulierung F5 wurde wie analog F3 hergestellt, nur dass ein Verhältnis von 60 Teilen Siliconöl AP 1000 (Komponente (A2)) von Beispiel F1 und 25 Teilen Siliconharz SILRES® SY 231 (Komponente (A1)) von Beispiel F2 eingesetzt wurden.

10 (erfindungsgemäße) Entschäumerformulierung F6

42,0 Teile eines Siliconöls AP 1000 (Komponente (A2)) vom Beispiel F1, 42,0 Teile eines flüssigen Siliconharzes (Komponente (A1)) von Beispiel F2, 2,0 Teile einer pyrogenen Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 300 m²/g (erhältlich unter dem Namen HDK® T30 bei der Wacker Chemie AG München), 4,0
15 Teile einer pyrogenen mit Hexamethyldisilazanen behandelten Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 140 m²/g (käufllich erhältlich bei der Wacker-Chemie AG, München, Deutschland unter der Bezeichnung HDK® H2000), 5,0 Teile eines
20 Kohlenwasserstoffgemisch mit einem Siedebereich von 235-270°C (käufllich erhältlich unter der Bezeichnung Exxsol D 100 S bei Staub & Co Nürnberg, Deutschland), 5 Teile eines bei Raumtemperatur festen Siliconharzes bestehend aus folgenden Einheiten (nach ²⁹Si-NMR und IR-Analyse): 40 mol-% CH₃SiO_{1/2}-,
25 50 mol-% SiO_{4/2}-, 8 mol-% C₂H₅OSiO_{3/2}- und 2 mol-% HOSiO_{3/2}-, wobei dieses Harz hatte eine gewichtsmittlere Molmasse von 7900g/mol (bezogen auf Polystyrolstandard) hat, und 0,7 Teile einer 20 Gew.-%igen methanolischen KOH wurden mit einem Dissolver vermischt und 4 Stunden auf 150°C erhitzt.

30

Herstellung der Waschmittelformulierung W3:

168,40g eines alkoxylierten Fettalkohols (erhältlich unter dem Namen Lutensol® AO 8 bei der BASF SE) wurden bei 50°C geschmolzen. 30,88g Laurinsäure und 7,02g Kaliumhydroxid wurden
35 hinzugefügt und kurz verrührt, anschließend wurden 462,52g

vollentsalztes Wasser mit einer Temperatur von 50°C zugegeben und vermischt. Nachdem alles homogen gelöst war, wurden 190,85g eines Na-C14-17 Alkylsulphonates (erhältlich unter dem Namen Hostapur SAS 60 bei der Clariant International Ltd.), 28,07g
5 Natriumtetraborat und 56,13g Natriumcitrat eingerührt bis alles gelöst ist. Zum Schluss wurden noch 56,13g 1,2-Propandiol eingemischt.

Prüfungen der Entschäumerwirksamkeit in der Waschmaschine

10

100 g der die Entschäumerformulierung enthaltenden Waschmittelformulierung W3 wurde in obige Trommelwaschmaschine gegeben, ein Waschprogramm wurde wie beschrieben gestartet und die Schaumentwicklung wie beschrieben aufgezeichnet. Die
15 Entschäumerformulierungen F5 und F6 werden jeweils als 10%-ige Formulierungen in Ethylhexylstearat (erhältlich unter dem Namen Tegosoft OS bei der Fa. Evonik) dazugegeben.

Entschäumerwirksamkeit

20

Tabelle 4: Entschäumerwirkung von 0,025 g Entschäumerformulierung pro 100 g Waschmittelformulierung W3 in einer Waschmaschine:

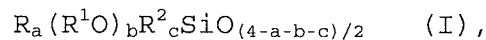
Entschäumerformulierung	durchschnittliche Schaumnote
<u>F5</u>	3%
<u>F6</u>	9%

25 Die erfindungsgemäßen Entschäumerformulierungen F5 und F6 zeigen auch in einer sehr niedrigen Dosierung ausgezeichnete Entschäumerwirkung in flüssigen Tensidsystemen.

Patentansprüche

1. Entschäumerzusammensetzungen enthaltend

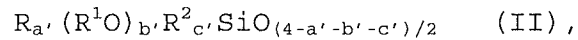
- 5 (A1) Organosiliziumverbindungen enthaltend Einheiten der Formel



worin

- 10 R gleich oder verschieden sein kann und ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen, SiC-gebundenen, gegebenenfalls substituierten, aliphatischen oder über aliphatische Gruppen an das Siliziumatom gebundenen aromatischen Kohlenwasserstoffrest bedeutet,
- 15 R^1 gleich oder verschieden sein kann und ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet,
- R^2 gleich oder verschieden sein kann und einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten, aromatischen Kohlenwasserstoffrest, der über ein
- 20 Ringkohlenstoffatom an das Siliziumatom angebunden ist, bedeutet,
- a 0, 1, 2 oder 3 ist,
- b 0, 1, 2 oder 3 ist und
- c 0 oder 1 ist,
- 25 mit der Maßgabe, dass
- die Summe $a+b+c$ kleiner oder gleich 3 ist,
 - in höchstens 80 %, vorzugsweise höchstens 70 %, aller Einheiten der Formel (I) die Summe $a+c$ gleich 2 ist
 - 30 - in mindestens 20%, vorzugsweise mindestens 30%, aller Einheiten der Formel (I) die Summe $a+c$ gleich 1 ist und
 - in mehr als 10 %, vorzugsweise mehr als 20%, bevorzugt mehr als 40%, aller Einheiten c gleich 1
 - 35 ist,

(A2) Organosiliziumverbindungen enthaltend Einheiten der Formel



5

worin

R, R¹ und R² die oben dafür angegebene Bedeutung haben,

a' 0, 1, 2 oder 3 ist,

b' 0, 1, 2 oder 3 ist und

c' 0, 1, 2 oder 3 ist,

10

mit der Maßgabe, dass

– die Summe a'+b'+c' kleiner oder gleich 3 ist,

– in mehr als 80 %, bevorzugt in mehr als 90% aller Einheiten der Formel (II) die Summe a'+c' gleich 2 ist,

15

– in höchstens 10 %, bevorzugt höchstens 5%, aller Einheiten der Formel (I) die Summe a'+c' gleich 1 ist und,

– in 1-100 %, vorzugsweise in 10-85 %, aller Einheiten der Formel (II) c' verschieden 0 ist,

20

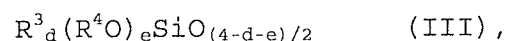
(B) Zusatzstoffe

ausgewählt aus

(B1) Füllstoffpartikeln und/oder

(B2) Organopolysiloxanharzen bestehend aus Einheiten der Formel

25



worin

R³ gleich oder verschieden sein kann und ein

30

Wasserstoffatom oder einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten, SiC-gebundenen Kohlenwasserstoffrest bedeutet,

R⁴ gleich oder verschieden sein kann und ein

Wasserstoffatom oder einen einwertigen, gegebenenfalls

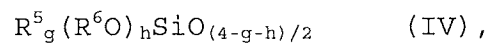
35

substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet,

d 0, 1, 2 oder 3 ist und
e 0, 1, 2 oder 3 ist,
mit der Maßgabe, dass die Summe d+e kleiner oder
gleich 3 ist und in weniger als 50 % aller Einheiten
5 der Formel (III) im Organopolysiloxanharz die Summe
d+e gleich 2 ist,
und gegebenenfalls

(B3) Organosiliziumverbindungen, welche verschieden von
(A1) und (A2) sind und Einheiten der Formel

10



enthalten, worin
R⁵ gleich oder verschieden sein kann und eine für R
15 angegebene Bedeutung hat,
R⁶ gleich oder verschieden sein kann und eine für R¹
angegebene Bedeutung hat,
g 0, 1, 2 oder 3 ist und
h 0, 1, 2 oder 3 ist,
20 mit der Maßgabe, dass die Summe g+h kleiner oder
gleich 3 ist und in mindestens 50 % aller Einheiten
der Formel (IV) in der Organosiliziumverbindung die
Summe g+h gleich 2 ist,

gegebenenfalls

25 (C) polyethermodifizierte Siloxane,
gegebenenfalls

(D) organische Verbindungen,
gegebenenfalls

(E) Wasser und
30 gegebenenfalls

(F) weitere Additive.

2. Entschäumerzusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch
35 gekennzeichnet, dass R ein einwertiger aliphatischer

Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,
 bevorzugt ein Methylrest oder ein n-Propylrest, ist und
 R^1 ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen
 Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,
 5 bevorzugt ein Wasserstoffatom oder ein Methylrest, ist.

3. Entschäumerzusammensetzungen nach Anspruch 1 oder 2,
 dadurch gekennzeichnet, dass R^2 ein Arylrest, bevorzugt ein
 10 Phenylrest, ist.

4. Entschäumerzusammensetzungen nach Anspruch 1, 2 oder 3,
 dadurch gekennzeichnet, dass 10 bis 100 Mol-% der SiC-
 15 gebundenen Reste in den Komponenten (A1) und (A2) Reste R^2
 sind.

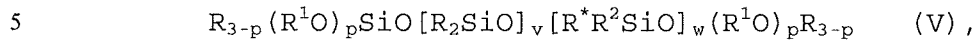
5. Entschäumerzusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis
 20 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Organosilicium-
 verbindungen (A1) Siliconharze der Formeln

$(R^2SiO_{3/2})_k(R_2SiO)_1$,
 $(R^2SiO_{3/2})_k(R_2SiO)_1(R^2(R^1O)SiO_{2/2})_m$,
 25 $(R^2SiO_{3/2})_k(R_2SiO)_1(R^2(R^1O)SiO_{2/2})_m(R^2(R^1O)_2SiO_{1/2})_n$ oder
 $(R^2SiO_{3/2})_k(R^2(R^1O)SiO_{2/2})_m$,

wobei sie zusätzlich Einheiten ausgewählt aus der Gruppe
 der Formeln $R_3SiO_{1/2}$ und $R_2(R^1O)SiO_{1/2}$ und deren Mischungen
 30 enthalten können,

wobei R , R^1 und R^2 die im Anspruch 1, 2 oder 3 dafür
 angegebenen Bedeutung haben, und
 die Koeffizienten k , l , m und n unabhängig voneinander
 Werte größer gleich 1 annehmen,
 35 eingesetzt werden.

6. Entschäumerzusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Organosiliziumverbindungen (A2) Organopolysiloxane der Formel



- wobei sie zusätzlich T-Einheiten ausgewählt aus Einheiten der Formeln $R^2SiO_{3/2}$, $RSiO_{3/2}$, $R^2(R^1O)SiO_{2/2}$, $R(R^1O)SiO_{2/2}$, $R^2(R^1O)_2SiO_{1/2}$, $R(R^1O)_2SiO_{1/2}$ und deren Mischungen in Mengen von 0 bis 5 Mol-% enthalten können,
- wobei R, R^1 und R^2 die in Anspruch 1, 2 oder 3 dafür angegebene Bedeutung haben,
- R^* R oder R^2 , vorzugsweise R, bedeutet,
- p 0 oder 1 ist,
- v 0 oder eine ganze Zahl ist und
- w eine ganze Zahl ist,
- eingesetzt werden.

7. Entschäumerzusammensetzungen nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass 10 bis 100 Mol-% der SiC-gebundenen Reste in den Komponenten (A1) und (A2) Reste R^2 sind.

8. Entschäumerzusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (B1) Kieselsäuren mit einer BET-Oberfläche von 50 bis 800 m²/g eingesetzt werden.

9. Entschäumerzusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (B2) Organopolysiloxanharze, die im Wesentlichen aus $R^3SiO_{1/2}$ (M)- und $SiO_{4/2}$ (Q)-Einheiten bestehen, wobei R^3 die im Anspruch 1 dafür angegebene Bedeutung hat, das molare Verhältnis von M- zu Q-Einheiten im Bereich von 0,5 bis 2,0

liegt und bis zu 10 Gew.-% Si-gebundene Hydroxy- oder Alkoxygruppen enthalten sein können, eingesetzt werden.

- 5 10. Entschäumerzusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es Entschäumerzusammensetzungen bestehend aus 10 bis 60 Gew.-% Organosiliziumverbindungen (A1), 20 bis 70 Gew.-% Organosiliziumverbindungen (A2),
10 2 bis 15 Gew.-% Zusatzstoffe (B1), 2 bis 15 Gew.-% Zusatzstoffe (B2), 0 bis 15 Gew.-% Zusatzstoffe (B3), 0 bis 10 Gew.-% polyethermodifizierte Siloxane (C) 0 bis 20 Gew.-% organische Verbindungen (D)
15 0 bis 1 % Wasser (E), und 0 bis 10% weitere Additive (F), jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Entschäumerzusammensetzungen, sind.
- 20
11. Pulver enthaltend Entschäumerzusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 10 und
25 Trägermaterialien.
12. Tensidformulierungen, vorzugsweise Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend Entschäumerzusammensetzungen
30 nach einem der Ansprüche 1 bis 10 oder deren Pulver nach Anspruch 11.
13. Verfahren zum Entschäumen und/oder zur Schaumverhinderung
35 von Medien, dadurch gekennzeichnet, dass die Entschäumerzusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 10 oder

deren Pulver nach Anspruch 11 mit den Medien vermischt werden.

- 5 14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Entschäumerzusammensetzung in Mengen von 0,1 Gew.-ppm bis 1 Gew.-% zum schäumenden Medium zugegeben wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/053747

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B01D19/04 C11D3/00 C11D3/37 C11D3/16 C11D3/12
C08L83/04

ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01D C11D C08L C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2006/018145 A1 (WACKER CHEMIE GMBH [DE]) 23 February 2006 (2006-02-23) Seite 3, Zeile 1- 27; Seite 3, Zeile 29-Seite 4, Zeile 26; Seite 24, Beispiel 3; Seite 3, Zeile 30- Seite 4, Zeile 11 -----	1-14
A	WO 2014/066308 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]) 1 May 2014 (2014-05-01) the whole document -----	1-14
A	WO 2014/066309 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]) 1 May 2014 (2014-05-01) the whole document -----	1-14
A	US 2011/209291 A1 (SADLOWSKI EUGENE STEVEN [US] ET AL) 1 September 2011 (2011-09-01) the whole document ----- -/--	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 May 2017

Date of mailing of the international search report

29/05/2017

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hilgenga, Klaas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2017/053747

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/022165 A1 (DOW CORNING [US]; COLSON ANICK [BE]; GALLEZ LAURENCE [BE]; SIMON CHRIS) 19 February 2015 (2015-02-19) page 7, lines 16-20 -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/053747

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2006018145	A1	23-02-2006	CN 1950136 A 18-04-2007
		DE 102004040263 A1 23-02-2006	
		EP 1781393 A1 09-05-2007	
		JP 2008509811 A 03-04-2008	
		US 2008021152 A1 24-01-2008	
		WO 2006018145 A1 23-02-2006	
WO 2014066308	A1	01-05-2014	CA 2888341 A1 01-05-2014
		EP 2911760 A1 02-09-2015	
		US 2014113851 A1 24-04-2014	
		WO 2014066308 A1 01-05-2014	
WO 2014066309	A1	01-05-2014	CA 2888342 A1 01-05-2014
		EP 2911761 A1 02-09-2015	
		US 2014121149 A1 01-05-2014	
		WO 2014066309 A1 01-05-2014	
US 2011209291	A1	01-09-2011	AR 080438 A1 11-04-2012
		BR 112012022149 A2 25-10-2016	
		CA 2791298 A1 09-09-2011	
		EP 2542657 A1 09-01-2013	
		JP 5774611 B2 09-09-2015	
		JP 2013521377 A 10-06-2013	
		US 2011209291 A1 01-09-2011	
		US 2013276243 A1 24-10-2013	
		US 2014289969 A1 02-10-2014	
		WO 2011109319 A1 09-09-2011	
WO 2015022165	A1	19-02-2015	CN 105531005 A 27-04-2016
		EP 3033160 A1 22-06-2016	
		JP 2016528353 A 15-09-2016	
		KR 20160041924 A 18-04-2016	
		US 2016177225 A1 23-06-2016	
		WO 2015022165 A1 19-02-2015	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	B01D19/04 C11D3/00 C11D3/37 C11D3/16 C11D3/12	
ADD.	C08L83/04	
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
B01D C11D C08L C08G		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2006/018145 A1 (WACKER CHEMIE GMBH [DE]) 23. Februar 2006 (2006-02-23) Seite 3, Zeile 1- 27; Seite 3, Zeile 29-Seite 4, Zeile 26; Seite 24, Beispiel 3; Seite 3, Zeile 30- Seite 4, Zeile 11 -----	1-14
A	WO 2014/066308 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]) 1. Mai 2014 (2014-05-01) das ganze Dokument -----	1-14
A	WO 2014/066309 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]) 1. Mai 2014 (2014-05-01) das ganze Dokument -----	1-14
A	US 2011/209291 A1 (SADLOWSKI EUGENE STEVEN [US] ET AL) 1. September 2011 (2011-09-01) das ganze Dokument ----- -/-	1-14
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
19. Mai 2017		29/05/2017
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Hilgenga, Klaas

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2015/022165 A1 (DOW CORNING [US]; COLSON ANICK [BE]; GALLEZ LAURENCE [BE]; SIMON CHRIS) 19. Februar 2015 (2015-02-19) Seite 7, Zeilen 16-20 -----	1-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/053747

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2006018145 A1	23-02-2006	CN 1950136 A	18-04-2007
		DE 102004040263 A1	23-02-2006
		EP 1781393 A1	09-05-2007
		JP 2008509811 A	03-04-2008
		US 2008021152 A1	24-01-2008
		WO 2006018145 A1	23-02-2006
WO 2014066308 A1	01-05-2014	CA 2888341 A1	01-05-2014
		EP 2911760 A1	02-09-2015
		US 2014113851 A1	24-04-2014
		WO 2014066308 A1	01-05-2014
WO 2014066309 A1	01-05-2014	CA 2888342 A1	01-05-2014
		EP 2911761 A1	02-09-2015
		US 2014121149 A1	01-05-2014
		WO 2014066309 A1	01-05-2014
US 2011209291 A1	01-09-2011	AR 080438 A1	11-04-2012
		BR 112012022149 A2	25-10-2016
		CA 2791298 A1	09-09-2011
		EP 2542657 A1	09-01-2013
		JP 5774611 B2	09-09-2015
		JP 2013521377 A	10-06-2013
		US 2011209291 A1	01-09-2011
		US 2013276243 A1	24-10-2013
		US 2014289969 A1	02-10-2014
		WO 2011109319 A1	09-09-2011
WO 2015022165 A1	19-02-2015	CN 105531005 A	27-04-2016
		EP 3033160 A1	22-06-2016
		JP 2016528353 A	15-09-2016
		KR 20160041924 A	18-04-2016
		US 2016177225 A1	23-06-2016
		WO 2015022165 A1	19-02-2015