



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105132205 A

(43) 申请公布日 2015. 12. 09

(21) 申请号 201510477854. 3

C11D 3/60(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 12. 09

B01D 19/04(2006. 01)

(66) 本国优先权数据

PCT/CN2010/002013 2010. 12. 10 CN

(62) 分案原申请数据

201180058939. 8 2011. 12. 09

(71) 申请人 道康宁公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 J·罗斯提斯 奥利维亚·德帕普

S·克鲁兹 宋海燕 唐明

拉詹·凯沙夫·帕南迪克

(74) 专利代理机构 北京安信方达知识产权代理

有限公司 11262

代理人 高瑜 郑霞

(51) Int. Cl.

C11D 3/37(2006. 01)

权利要求书4页 说明书16页

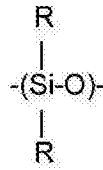
(54) 发明名称

颗粒化泡沫控制组合物

(57) 摘要

本发明涉及颗粒化泡沫控制组合物。具体地,本发明涉及一种颗粒化泡沫控制组合物,其包含基于聚二有机硅氧烷流体的泡沫控制剂、熔点45°C-100°C的包含多元醇酯的有机添加剂、水溶性粒状无机载体和具有净阳离子电荷的聚合物。聚二有机硅氧烷流体的有机基团中的碳原子的平均数目为至少1.3。所述泡沫控制剂包括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。所述多元醇酯与所述聚二有机硅氧烷流体可混溶。

1. 一种颗粒化泡沫控制组合物,所述组合物包含
 - (A) 泡沫控制剂,其包含
 - (i) 包含下式的单元的聚二有机硅氧烷流体



其中每个基团R可相同或者不同,选自具有1-36个碳原子的烷基基团或者具有最多36个碳原子的芳基基团或者芳烷基基团,所述基团R中的碳原子的平均数目为至少1.3;

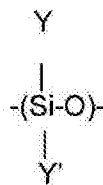
- (ii) 分散在所述聚二有机硅氧烷流体中的疏水填料;以及
- (iii) 任选的有机硅树脂;

(B) 熔点 45°C -100°C 包含多元醇酯的有机添加剂,所述多元醇酯是被各自具有7-36个碳原子的羧化物基团完全或者部分酯化的多元醇,且与所述聚二有机硅氧烷流体(A)(i)可混溶;

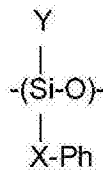
(C) 水溶性粒状无机载体;以及

(D) 净电荷密度为0.05meq/g至12meq/g、分子量为80,000至4,000,000的具有净阳离子电荷的聚合物,其中所述具有净阳离子电荷的聚合物具有大于50道尔顿meq/g的阳离子度参数,所述阳离子度参数定义为重均分子量和电荷密度的乘积除以1000,其中所述电荷密度通过将每重复单元的净电荷数目除以所述重复单元的分子量来计算。

2. 根据权利要求1所述的颗粒化泡沫控制组合物,其中所述聚二有机硅氧烷流体(A)(i)是这样的聚硅氧烷,其包含至少10%的下式的二有机硅氧烷单元

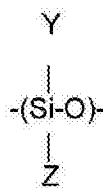


和最多90%的下式的二有机硅氧烷单元

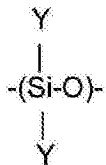


其中X表示通过碳原子与硅键合的二价脂族有机基团;Ph表示芳族基团;Y表示具有1-4个碳原子的烷基基团;并且Y'表示具有1-24个碳原子的脂族烃基团。

3. 根据权利要求1所述的颗粒化泡沫控制组合物,其中所述聚二有机硅氧烷流体(A)(i)是这样的聚硅氧烷,其包含50-100%的下式的二有机硅氧烷单元



和任选最多 50% 的下式的二有机硅氧烷单元



其中 Y 表示具有 1-4 个碳原子的烷基基团, 并且 Z 表示具有 6-18 个碳原子的烷基基团。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的颗粒化泡沫控制组合物, 其中所述有机添加剂 (B) 和所述聚二有机硅氧烷流体 (A) (i) 的混合物的熔点为 45°C -100°C。

5. 根据权利要求 1 所述的颗粒化泡沫控制组合物, 其中所述多元醇酯是被各自具有 14-22 个碳原子的羧化物基团实质上完全酯化的甘油三酯。

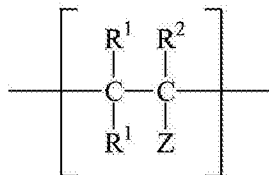
6. 根据权利要求 1 所述的颗粒化泡沫控制组合物, 其中所述多元醇酯是其中所述羧化物基团各自具有 18-22 个碳原子的单羧酸酯或者聚羧酸酯。

7. 根据权利要求 1 所述的颗粒化泡沫控制组合物, 其中所述水溶性粒状无机载体选自硫酸钠、碳酸钠和碳酸氢钠。

8. 根据权利要求 1 所述的颗粒化泡沫控制组合物, 其中所述具有净阳离子电荷的聚合物的重均分子量在 200, 000-4, 000, 000 的范围内。

9. 根据权利要求 1 所述的颗粒化泡沫控制组合物, 其中所述具有净阳离子电荷的聚合物是阳离子多糖。

10. 根据权利要求 1 所述的颗粒化泡沫控制组合物, 其中所述具有净阳离子电荷的聚合物是以下通式结构的合成加成聚合物



其中每个 R¹ 独立地为氢、C₁-C₁₂ 烷基、取代的或者未取代的苯基、取代的或者未取代的苄基、-OR_a、或者 -C(O)OR_a, 其中 R_a 选自氢和 C₁-C₂₄ 烷基以及它们的混合; R² 独立地为氢、羟基、卤素、C₁-C₁₂ 烷基、-OR_a、取代的或者未取代的苯基、取代的或者未取代的苄基、碳环基或者杂环基, 其中 R_a 选自氢和 C₁-C₂₄ 烷基以及它们的混合; 并且 Z 独立地为氢、卤素、直链或者支链 C₁-C₃₀ 烷基、次氨基、N(R³)₂-C(O)N(R³)₂、-NHCHO(甲酰胺)、-OR³、-O(CH₂)_nN(R³)₂、-O(CH₂)_nN⁺(R³)₃X⁻、-C(O)OR⁴、-C(O)N-(R³)₂、-C(O)O(CH₂)_nN(R³)₂、-C(O)O(CH₂)_nN⁺(R³)₃X⁻、-OCO(CH₂)_nN(R³)₂、-OCO(CH₂)_nN⁺(R³)₃X⁻、-C(O)NH-(CH₂)_nN(R³)₂、-C(O)NH(CH₂)_nN⁺(R³)₃X⁻、-(CH₂)_nN(R³)₂、-(CH₂)_nN⁺(R³)₃X⁻, 或者包含季铵离子的非芳族氮杂环、包含 N- 氧化物部分的杂环、其中一个或者多个氮原子被季铵化的芳族含氮杂环、其中至少一个氮为 N- 氧化物的芳族含氮杂环; 每个 R³ 独立地为氢、C₁-C₂₄ 烷基、C₂-C₈ 羟烷基、苄基或者取代的苄基; 每个 R⁴ 独立地为氢或者 C₁-C₂₄ 烷基或者 -(CH₂-CHR₅-O)_n-R³, 其中 R₅ 独立地为氢或者 C₁-C₆ 烷基; X 为水溶性阴离子; 并且 n 为 1-6; 前提条件是每分子中至少一个 Z 基团选自 -O(CH₂)_nN⁺(R³)₃X⁻、-C(O)OR⁴、-C(O)N-(R³)₂、-C(O)O(CH₂)_nN(R³)₂、-C(O)O(CH₂)_nN⁺(R³)₃X⁻、-OCO(CH₂)_nN(R³)₂、-OCO(CH₂)_nN⁺(R³)₃X⁻、-C(O)NH-(CH₂)_nN(R³)₂、-C(O)NH(CH₂)_nN⁺(R³)₃X⁻、-(CH₂)_nN(R³)₂、-(CH₂)_nN⁺(R³)₃X⁻, 或者包含季铵离子的非芳族氮杂环、包含 N- 氧

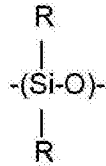
化物部分的杂环、其中一个或者多个氮原子被季铵化的芳族含氮杂环、其中至少一个氮为 N-氧化物的芳族含氮杂环。

11. 根据权利要求 1 所述的颗粒化泡沫控制组合物,其中所述泡沫控制剂包含有机硅树脂 (A) (iii),所述有机硅树脂是由式 $R''_3SiO_{1/2}$ 的单价三烷基甲硅烷氧基 (M) 基团和四官能 (Q) 基团 $SiO_{4/2}$ 组成的硅氧烷树脂,其中 R'' 表示烷基基团,并且 M 基团与 Q 基团的数目比在 0.4:1-1.1:1 的范围内。

12. 颗粒化泡沫控制组合物的用途,所述颗粒化泡沫控制组合物包含:

(A) 泡沫控制剂,其包含

(i) 包含下式的单元的聚二有机硅氧烷流体



其中每个基团 R 可相同或者不同,选自具有 1-36 个碳原子的烷基基团或者具有最多 36 个碳原子的芳基基团或者

芳烷基基团,所述基团 R 中的碳原子的平均数目为至少 1.3;

(ii) 分散在所述聚二有机硅氧烷流体中的疏水填料;以及

(iii) 任选的有机硅树脂;

(B) 熔点 $45^{\circ}C-100^{\circ}C$ 包含多元醇酯的有机添加剂,所述多元醇酯是被各自具有 7-36 个碳原子的羧化物基团完全或者部分酯化的多元醇;

(C) 水溶性粒状无机载体;以及

(D) 净电荷密度为 0.05meq/g 至 12meq/g、分子量为 80,000 至 4,000,000 的具有净阳离子电荷的聚合物,其中所述具有净阳离子电荷的聚合物具有 50 至 1500 的阳离子度参数,所述阳离子度参数定义为重均分子量和电荷密度的乘积除以 1000,其中所述电荷密度通过将每重复单元的净电荷数目除以所述重复单元的分子量来计算;

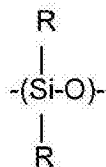
用于在所述颗粒化泡沫控制组合物并入衣物洗涤剂粉末中时减少漂洗步骤过程中的泡沫。

13. 一种制备颗粒化泡沫控制组合物的方法,所述方法包括:

混合以下 (A) 和 (B):

(A) 泡沫控制剂,其包含

(i) 包含下式的单元的聚二有机硅氧烷流体



其中每个基团 R 可相同或者不同,选自具有 1-36 个碳原子的烷基基团或者具有最多 36 个碳原子的芳基基团或者芳烷基基团,所述基团 R 中的碳原子的平均数目为至少 1.3;

(ii) 分散在所述聚二有机硅氧烷流体中的疏水填料;以及

(iii) 任选的有机硅树脂;和

(B) 熔点 45°C - 100°C 包含多元醇酯的有机添加剂, 所述多元醇酯是被各自具有 7-36 个碳原子的羧化物基团完全或者部分酯化的多元醇; 并且

将 (A) 和 (B) 的混合物沉积在水溶性粒状无机载体上, 所述 (A) 和 (B) 的混合物在沉积在所述水溶性粒状无机载体上之前为非含水液体形式; 并且

将 (D) 净电荷密度为 0.05meq/g 至 12meq/g 、分子量为 80,000 至 4,000,000 的具有净阳离子电荷的聚合物与所述 (A) 和 (B) 的混合物一起或者随后沉积在所述水溶性粒状无机载体上, 其中所述具有净阳离子电荷的聚合物具有 50 至 1500 的阳离子度参数, 所述阳离子度参数定义为重均分子量和电荷密度的乘积除以 1000, 其中所述电荷密度通过将每重复单元的净电荷数目除以所述重复单元的分子量来计算。

14. 根据权利要求 13 所述的方法, 其中所述具有净阳离子电荷的聚合物 (D) 与所述 (A) 和 (B) 的混合物一起沉积在所述水溶性粒状无机载体上, 其中所述具有净阳离子电荷的聚合物 (D) 在沉积在所述水溶性粒状无机载体上之前与所述泡沫控制剂 (A) 和所述有机添加剂 (B) 混合。

15. 根据权利要求 13 所述的方法, 其中所述具有净阳离子电荷的聚合物 (D) 与所述 (A) 和 (B) 的混合物一起沉积在所述水溶性粒状无机载体上, 其中所述具有净阳离子电荷的聚合物 (D) 在沉积所述 (A) 和 (B) 的混合物的同时沉积在所述水溶性粒状无机载体上。

颗粒化泡沫控制组合物

[0001] 本申请是申请日为 2011 年 12 月 9 日,申请号为 201180058939.8,发明名称为“颗粒化泡沫控制组合物”的申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及供用于易起泡的含水组合物的有机硅基泡沫控制组合物。本发明的泡沫控制组合物可添加到洗涤剂组合物特别是洗涤剂粉末,以在洗涤剂用于洗涤时抑制过度发泡。

背景技术

[0003] 在一些国家中,用手洗衣服是一个习惯做法。这个过程需要大量的水,而水可能稀缺或者难以获得。因此,开发出可添加在衣物洗涤剂粉末中以减少漂洗过程中的泡沫的合适颗粒化消泡剂,将通过减少漂洗次数从而减少耗水量而有益于消费者。但是,为了不改变消费者的习惯,这种颗粒化消泡剂不应极大地减少洗涤步骤过程中产生的泡沫。当用手洗涤时,或者在不完全自动化从而使用者看到单独的洗涤和漂洗步骤的洗衣机中洗涤时,消费者期望在洗涤步骤过程中看到泡沫。消泡剂应在漂洗步骤过程中比在洗涤步骤过程中实质上更有力地减少泡沫。

[0004] EP-A-1075683 描述了一种泡沫控制剂,所述泡沫控制剂包含 (A) 具有至少一个式 X-Ph 的与硅键合的取代基的有机聚硅氧烷材料,其中 X 表示二价脂族烃基团,Ph 表示芳族基团,(B) 水不溶性有机液体,(C) 有机硅树脂和 (D) 疏水填料。

[0005] EP-A-1070526 描述了一种泡沫控制剂,所述泡沫控制剂含有具有烷基侧链的聚二有机硅氧烷,其中每个烷基侧链含有 9-35 个碳原子;微细的疏水粒状材料;任选的 MQ 有机硅树脂;以及稳定化助剂,其为熔点约 40°C -80°C 的有机化合物,优选脂肪酸、脂肪醇或者烷基磷酸酯。

[0006] US-B-7632890 描述了一种泡沫控制组合物,所述泡沫控制组合物包含聚二有机硅氧烷流体和熔点 35-100°C、包含非极性多元醇酯的添加剂组合物,所述非极性多元醇酯是被各自具有 7-36 个碳原子的羧化物基团实质上完全酯化的多元醇。聚二有机硅氧烷流体可为 EP-A-1075683 中所描述的类型或者为 EP-A-1070526 中所描述的类型,与聚硅氧烷连接的有机基团中的碳原子的平均数目为至少 1.3。

[0007] EP-A-210731 描述了一种粒状泡沫控制剂,所述粒状泡沫控制剂包含有机硅消泡剂和熔点在 50°C -85°C 范围内的有机材料,所述有机材料包含甘油与 12-20C 脂肪酸的单酯例如甘油单硬脂酸酯,任选为自乳化形式。甘油单硬脂酸酯据说在释放到洗涤液体中时不会影响有机硅消泡剂的有效性。美国专利 5,238,596 描述了一种粒状泡沫控制剂,所述粒状泡沫控制剂包含有机硅消泡剂和熔点在 45-85°C 范围内的有机材料及淀粉载体,所述有机材料为脂肪酸、脂肪醇或者甘油与 12-20C 脂肪酸的单酯。

[0008] WO 2007/08773 描述了一种固体的释放有机硅的组合物,所述组合物含有在 pH 7 下为阳离子的阳离子聚合物和活性有机硅成分,所述阳离子聚合物和活性有机硅成分在所

述固体组合物形成之前或者形成过程中互相混合。所述固体的释放有机硅的组合物通常还包含增稠剂和载体。可通过将所述固体的释放有机硅的组合物作为组分用于衣物洗涤剂粉、片或者棒中来制备颗粒状包囊组合物。这对于在洗衣操作的漂洗循环中递送有机硅成分是有意义的。

[0009] GB-A-1523957 描述了一种泡沫控制物质,所述泡沫控制物质包含粉末化或者颗粒状三聚磷酸钠、硫酸钠或者过硼酸钠,在其表面上存在有机聚硅氧烷消泡剂,所述消泡剂至少部分地包封在熔点 55°C -100°C 的水不溶性蜡与水不溶性乳化剂的混合物内。

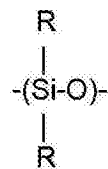
发明内容

[0010] 根据本发明的一种颗粒化泡沫控制组合物包含:

[0011] (A) 泡沫控制剂,其包含

[0012] (i) 包含下式的单元的聚二有机硅氧烷流体

[0013]



[0014] 其中每个基团 R 可相同或者不同,选自具有 1-36 个碳原子的烷基基团或者具有最多 36 个碳原子的芳基基团或者芳烷基基团,所述基团 R 中的碳原子的平均数目为至少 1.3;

[0015] (ii) 分散在所述聚二有机硅氧烷流体中的疏水填料;以及

[0016] (iii) 任选的有机硅树脂;

[0017] (B) 熔点 45°C -100°C 包含多元醇酯的有机添加剂,所述多元醇酯是被各自具有 7-36 个碳原子的羧化物基团完全或者部分酯化的多元醇,且与所述聚二有机硅氧烷流体 (A) (i) 可混溶;

[0018] (C) 水溶性粒状无机载体;以及

[0019] (D) 具有净阳离子电荷的聚合物。

[0020] 本发明还包括这种颗粒化泡沫控制组合物在其掺入在衣物洗涤剂粉末中时减少漂洗步骤过程中的泡沫的用途。

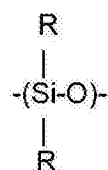
[0021] 根据本发明的一种制造颗粒化泡沫控制组合物的方法包括:

[0022] 混合以下 (A) 和 (B):

[0023] (A) 泡沫控制剂,其包含

[0024] (i) 包含下式的单元的聚二有机硅氧烷流体

[0025]



[0026] 其中每个基团 R 可相同或者不同,选自具有 1-36 个碳原子的烷基基团或者具有

最多 36 个碳原子的芳基基团或者芳烷基基团,所述基团 R 中的碳原子的平均数目为至少 1.3;

[0027] (ii) 分散在所述聚二有机硅氧烷流体中的疏水填料;以及

[0028] (iii) 任选的有机硅树脂;和

[0029] (B) 熔点 45°C -100°C 包含多元醇酯的有机添加剂,所述多元醇酯是被各自具有 7-36 个碳原子的羧化物基团完全或者部分酯化的多元醇,且与所述聚二有机硅氧烷流体 (A) (i) 可混溶;并且

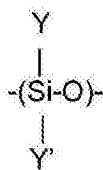
[0030] 将 (A) 和 (B) 的混合物沉积在水溶性粒状无机载体上,所述 (A) 和 (B) 的混合物在沉积在所述水溶性粒状无机载体上之前为非含水液体形式;并且

[0031] 将 (D) 具有净阳离子电荷的聚合物与所述 (A) 和 (B) 的混合物一起或者随后沉积在所述水溶性粒状无机载体上。

[0032] 聚二有机硅氧烷流体 (i) 优选具有不超过 5 摩尔%的分支单元如 $\text{RSiO}_{3/2}$ 单元或者交联位点,最优选小于 2 摩尔%的分支单元。所述基团 R 中的碳原子的平均数目优选至少 1.3,更优选至少 2.0,最优选至少 2.5,如果所述基团 R 不包括芳基或者芳烷基基团的话。聚二有机硅氧烷流体不含非有机硅聚合物链如聚醚链。

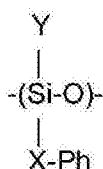
[0033] 聚二有机硅氧烷流体的一个优选的例子是这样的聚硅氧烷,其包含至少 10% 的下式的二有机硅氧烷单元

[0034]



[0035] 和最多 90% 的下式的二有机硅氧烷单元

[0036]



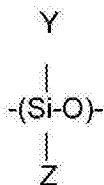
[0037] 其中 X 表示通过碳原子与硅键合的二价脂族有机基团;Ph 表示芳族基团;Y 表示具有 1-4 个碳原子的烷基基团;并且 Y' 表示具有 1-24 个碳原子的脂族烃基团,如 EP1075864 中所描述。含有 -X-Ph 基团的二有机硅氧烷单元优选占所述流体中的二有机硅氧烷单元的 5% -60%。基团 X 优选为具有 2-10 个碳原子、最优选 2-4 个碳原子的二价亚烷基基团,但作为另一种选择可在两个亚烷基基团之间或者亚烷基基团和 -Ph 之间含有醚键,或者可含有酯键。Ph 最优选为苯基基团,但可例如被一个或者多个甲基、甲氧基、羟基或者氯基团取代,或者 Ph 基团上的两个取代基可一起形成二价亚烷基基团,或者可一起形成芳环,从而导致与 Ph 基团联合成为例如萘基团。特别优选的 X-Ph 基团为 2- 苯基丙基 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_5$ 。基团 Y 优选为甲基,但可以为乙基、丙基或者丁基。基团 Y' 优选具有 1-18 个、最优选 2-16 个碳原子,例如乙基、甲基、丙基、异丁基或者己基。可以使用烷基基团 Y' 的混合物,例如乙基和甲基,或者十二烷基和十四烷基的混合物。可存在其他基团,

例如直接与 Si 键合的卤代烷基基团（如氯丙基）、酰氧基烷基或者烷氧基烷基基团或者芳族基团（如苯基）。

[0038] 含有 -X-Ph 基团的聚硅氧烷流体 (A) (i) 可以是实质上线性硅氧烷聚合物, 或者可具有一定的分支, 例如硅氧烷链中因存在一些三官能硅氧烷单元而具有分支, 或者因连接聚合物链的多价（例如二价或者三价）有机部分或者硅-有机部分而具有分支, 如 EP-A-1075684 中所述。

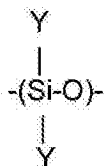
[0039] 优选的聚二有机硅氧烷流体的另一个例子是这样的聚硅氧烷, 其包含 50% -100% 的下式的二有机硅氧烷单元

[0040]



[0041] 和任选最多 50% 的下式的二有机硅氧烷单元

[0042]



[0043] 其中 Y 表示具有 1-4 个碳原子的烷基基团, 并且 Z 表示具有 6-18 个碳原子的烷基基团。这种聚二有机硅氧烷中的基团 Y 优选为甲基或者乙基。烷基基团 Z 可优选具有 6-12 个或者 14 个碳原子, 例如辛基、己基、庚基、癸基或者十二烷基, 或者十二烷基和十四烷基的混合物。

[0044] 优选的是, 以上任一类型的聚硅氧烷流体的平均分子中的硅氧烷单元的数目 (DP 或者聚合度) 为至少 5, 更优选 10-5000。特别优选的是 DP 为 20-1000、更优选 20-200 的聚硅氧烷。聚硅氧烷的末端基团可以是硅氧烷中常规存在的那些基团中的任何一者, 例如三甲基甲硅烷基末端基团。

[0045] 含有 -X-Ph 基团的聚二有机硅氧烷流体或者含有 -Z 基团的聚二有机硅氧烷流体优选作为所述泡沫控制组合物的聚硅氧烷流体含量的至少 80 重量% 存在, 最优选作为所述聚硅氧烷流体的 100% 或者超过 95% 存在。

[0046] 作为另一种选择, 聚二有机硅氧烷流体 (i) 可以是其中有机基团实质上全部是具有 2-4 个碳原子的烷基基团的聚二有机硅氧烷, 例如聚二乙基硅氧烷。但是, 这类聚二有机硅氧烷流体并非优选, 因为基于它们的泡沫控制剂不如 EP-A-1075684 中描述的那些泡沫控制剂那么有效地控制来自衣物洗涤剂粉末的发泡。

[0047] 所述泡沫控制组合物含有分散在所述聚二有机硅氧烷流体中的疏水填料 (ii)。用于泡沫控制剂的疏水填料是众所周知的, 是 100°C 下为固体的粒状材料, 如二氧化硅（其表面积按 BET 测量法测定优选为至少 50m²/g）、二氧化钛、石英粉、氧化铝、铝硅酸盐、氧化锌、氧化镁、脂族羧酸的盐、异氰酸酯与胺（例如环己胺）的反应产物或者烷基酰胺如亚乙基双硬脂酰胺或者亚甲基双硬脂酰胺。可使用这些填料中的两者或者更多者的混合物。

[0048] 上述填料中有一些本性并非疏水,但如果使其变成疏水的话则可以使用。这可原位进行(即,当分散于聚硅氧烷流体中时),或者通过将填料预处理后与聚硅氧烷流体混合来进行。优选的填料是被变成疏水的二氧化硅。优选的二氧化硅材料是那些通过加热制备(例如热解法二氧化硅)或者沉淀制备的二氧化硅材料。二氧化硅填料可例如具有 $0.5\ \mu\text{m}$ - $50\ \mu\text{m}$ 、优选 $2\ \mu\text{m}$ - $30\ \mu\text{m}$ 、最优选 $5\ \mu\text{m}$ - $25\ \mu\text{m}$ 的平均粒度。它可通过用脂肪酸处理而变成疏水,但优选通过使用甲基取代的有机硅材料而变成疏水,所述甲基取代的有机硅材料如二甲基硅氧烷聚合物(其以硅烷醇或者硅键合的烷氧基基团封端)、六甲基二硅氮烷、六甲基二硅氧烷或者含有 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 基团和硅烷醇基团的有机硅树脂。疏水化通常是在至少 100°C 的温度下进行。可使用填料的混合物,例如,高度疏水的二氧化硅填料(如以商标‘Sipemat D10’出售的二氧化硅填料)可与部分疏水的二氧化硅(如以商标‘Aerosil R972’出售的二氧化硅)一起使用。

[0049] 疏水填料(A)(ii)在本发明的泡沫控制组合物中的量,以聚硅氧烷流体(A)(i)计,优选为 0.5 - 50 重量%,更优选 1 重量%至 10 重量%或者 15 重量%,最优选 2 - 8 重量%。

[0050] 所述泡沫控制组合物优选含有与所述聚二有机硅氧烷流体结合的有机硅树脂(A)(iii)。这种有机硅树脂可提高所述硅氧烷流体的泡沫控制效率。这对于含有 $-\text{X}-\text{Ph}$ 基团的聚硅氧烷流体尤其确切(如EP-A-1075684中所述),对于含有 $-\text{Z}$ 基团的聚硅氧烷流体也确切。在这种聚硅氧烷流体中,所述树脂修饰所述流体的表面性质。

[0051] 有机硅树脂(A)(iii)通常是非线性硅氧烷树脂,优选由式 $\text{R}'_a\text{SiO}_{4/a/2}$ 的硅氧烷单元组成,其中 R' 表示羟基、烃或者烃氧基基团,且其中 a 的平均值为 0.5 - 2.4 。它优选由式 $\text{R}''3\text{SiO}_{1/2}$ 的单价三烷基甲硅烷氧基(M)基团和四官能(Q)基团 $\text{SiO}_{4/2}$ 组成,其中 R'' 表示单价烃基团。M基团与Q基团的数目比优选在 $0.4:1$ - $2.5:1$ 的范围内(相当于式 $\text{R}'_a\text{SiO}_{4/a/2}$ 中的 a 值为 0.86 - 2.15),更优选 $0.4:1$ - $1.1:1$,最优选 $0.5:1$ - $0.8:1$ (相当于 $a = 1.0$ 至 $a = 1.33$)。

[0052] 有机硅树脂(A)(iii)优选在室温下为固体。可通过例如在碱存在下加热进行缩合来提高树脂的分子量。碱可以例如是氢氧化钾或者氢氧化钠的含水溶液或者醇溶液,例如在甲醇或者丙醇中的溶液。作为另一种选择,可使用包含M基团、三价 $\text{R}''\text{SiO}_{3/2}$ (T)单元和Q单元的树脂,或者有机硅树脂中最多 20% 的单元可为二价单元 $\text{R}''2\text{SiO}_{2/2}$ 。基团 R'' 优选为具有 1 - 6 个碳原子的烷基基团,例如甲基或者乙基,或者可为苯基。特别优选的是,所存在的 R'' 基团中至少 80% 、最优选实质上全部为甲基基团。树脂可以是三甲基封端的树脂。

[0053] 以聚硅氧烷流体(A)(i)计,有机硅树脂(A)(iii)在消泡剂中的存在量优选为 1 - 50 重量%,特别是 2 - 30 重量%,最优选 4 - 15 重量%。有机硅树脂可以在聚硅氧烷流体中可溶或者不可溶。如果树脂在聚硅氧烷流体中不可溶,则树脂的平均粒度可例如为 $0.5\ \mu\text{m}$ - $400\ \mu\text{m}$,优选 $2\ \mu\text{m}$ - $50\ \mu\text{m}$ 。

[0054] 熔点为 45°C - 100°C 的有机添加剂(B)与聚二有机硅氧烷流体(A)(i)可混溶。所谓‘可混溶’是指液相(即,如果必要的话,熔化的)中的以其在泡沫控制组合物中存在的比例混合的各材料不表现出相分离。这可通过在不存在任何填料或者树脂的情况下液体混合物的澄清而来判断。如果各液体可混溶,则混合物澄清并保持一个相。如果各液体不可混溶,则混合物不透明并在静置时分成两相。

[0055] 有机添加剂 (B) 能提高被负载的组合物的泡沫控制效率。我们发现熔点至少 45°C 的添加剂能特别有效地在漂洗中提高泡沫控制效率。最优选地,有机添加剂 (B) 和聚二有机硅氧烷流体 (A) (i) 的混合物的熔点为 45°C -100°C。

[0056] 有机添加剂 (B) 包含多元醇酯,该多元醇酯是被各自具有 7-36 个碳原子的羧化物基团部分或者完全酯化的多元醇。多元醇酯优选为甘油酯或者高级多元醇(如季戊四醇或者山梨糖醇)的酯。多元醇酯优选为其中羧化物基团各自具有 18-22 个碳原子的单羧酸酯或者聚羧酸酯(例如二羧酸酯、三羧酸酯或者四羧酸酯)。这种多元醇羧酸酯往往具有至少 45°C 的熔点。多元醇酯可以是二元醇(如乙二醇或者丙二醇)的二酯,优选为与具有至少 14 个碳原子、更优选具有 18-22 个碳原子的羧酸所成的二酯,例如乙二醇二硬脂酸酯。优选的甘油酯的例子包括甘油三硬脂酸酯和具有 20 或者 22 个碳原子的饱和羧酸的甘油酯,如以商标 'Synchrowax HRC' 出售的熔点为 54°C 的材料,其据认为主要是 C₂₂脂肪酸的三甘油酯,有一些 C₂₀和 C₁₈链。另外的合适的多元醇酯是季戊四醇的酯,如季戊四醇四山嵛酸酯和季戊四醇四硬脂酸酯。在一个实施方案中,该多元醇酯可以是各自具有 14-22 个碳原子的羧化物基团实质上完全酯化的甘油三酯。

[0057] 多元醇酯可含有不同链长的脂肪酸,这在天然产物中是平常的。有机添加剂 (B) 可以是多元醇酯的混合物,例如含有不同羧化物基团的酯的混合物,如甘油三棕榈酸酯和甘油三硬脂酸酯的混合物或者甘油三硬脂酸酯和 Synchrowax HRC 的混合物或者乙二醇二硬脂酸酯和 Synchrowax HRC 的混合物。

[0058] 熔点为 45-100°C 的有机添加剂 (B) 还可包含极性更高的多元醇酯。优选的极性多元醇酯包括部分酯化的多元醇,包括甘油与具有 8-30 个碳原子的羧酸的单酯或者二酯在内,例如甘油单硬脂酸酯、甘油单月桂酸酯、甘油二硬脂酸酯或者甘油单山嵛酸酯。可以使用甘油的单酯和二酯的混合物。其他多元醇的偏酯也可使用,例如丙二醇单棕榈酸酯、脱水山梨醇单硬脂酸酯或者乙二醇单硬脂酸酯。

[0059] 有机添加剂 (B) 优选按聚二有机硅氧烷流体 (A) (i) 计以 1 重量% 0-200 重量%、最优选按该聚二有机硅氧烷流体计以 20 重量% 至 100 重量% 或者 120 重量% 存在于颗粒化泡沫控制组合物中。

[0060] 具有净阳离子电荷的聚合物是阳离子聚合物或者两性离子聚合物。本发明的两性离子聚合物将具有净阳离子电荷,即这些聚合物上的总阳离子电荷将超过总阴离子电荷。聚合物的阳离子电荷密度在约 0.05 毫当量 /g 至约 12 毫当量 /g 的范围内。电荷密度通过将每重复单元的净电荷数目除以重复单元的分子量来计算。正电荷可以在聚合物的主链或者聚合物的侧链上。对于具有胺单体的聚合物,电荷密度取决于载体的 pH。对于这些聚合物,电荷密度在 pH 7 下测量。优选地,聚合物的电荷密度在约 0.05 毫当量 /g 至约 7 毫当量 /g 的范围内。

[0061] 阳离子聚合物的重均分子量 M_w 通常在 80,000-4,000,000 之间,优选从 100,000 或者 200,000 直至 4,000,000,甚至更优选从 200,000 直至 1,500,000 或者 2,000,000,所述分子量通过尺寸排阻色谱法以折射指数 (RI) 检测相对于聚环氧乙烷标准品测定。所用的流动相为 20% 甲醇于 0.4M 含水 MEA、0.1M NaNO₃、3% 乙酸中的溶液,在 Waters Linear Ultrahydrogel 柱上,2 根串联。柱子和检测器保持在 40°C。流速设定为 0.5mL/min。

[0062] 最适合本发明的具有净阳离子电荷的聚合物具有成反比关系的分子量和电荷密

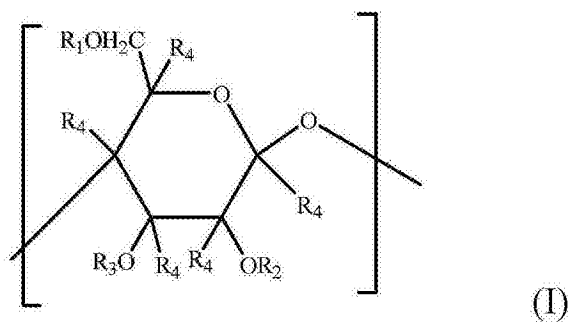
度。较低电荷密度的聚合物通常在较高的分子量下最适合，而较高电荷密度的聚合物通常在较低分子量下最适合。本发明的带电荷的聚合物具有最高达 50 道尔顿 meq/g 的阳离子度参数，而阳离子度参数定义为如上定义的分子量和如上定义的电荷密度的乘积除以 1000 ($M_w \times CD / 1000$)。

[0063] 相比于在洗涤过程中泡沫的抑制，具有净阳离子电荷的聚合物在漂洗中显著增强泡沫的抑制。

[0064] 沉积增强剂的非限制性离子有阳离子或者两性离子多糖、蛋白质和合成聚合物。阳离子多糖包括但不限于阳离子纤维素衍生物、阳离子瓜耳胶衍生物、壳聚糖及衍生物和阳离子淀粉。阳离子多糖的分子量在约 50,000 至约 4,000,000，优选从约 100,000 或者 200,000 直至 4,000,000。

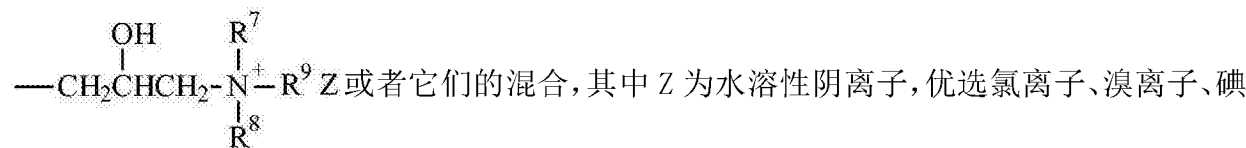
[0065] 一组优选的阳离子多糖在下式 I 中显示：

[0066]



[0067] 其中 R^1, R^2, R^3 各自独立为 H、 C_{1-24} 烷基（直链或者支链）、 $\left(\text{CH}_2 \overset{\text{R}^5}{\text{CH}} - \text{O} \right)_n$

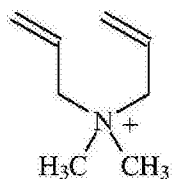
[0068] 其中 n 为约 0 至约 10； R_x 为 H、 C_{1-24} 烷基（直链或者支链）或者



离子、氢氧根、磷酸根、硫酸根、甲基硫酸根和乙酸根； R^5 选自 H 或者 C_1-C_6 烷基 或者 它们的混合； R^7, R^8 和 R^9 选自 H 或者 C_1-C_{28} 烷基、苄基或者取代的苄基 或者 它们的混合。

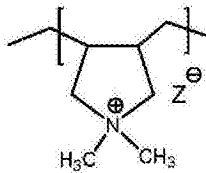
[0069] R^4 为 H 或者 $-(P)_m-H$ ，或者它们的混合；其中 P 为由阳离子单体形成的加成聚合物的重复单元。在一个实施例中，阳离子单体选自甲基丙烯酰胺基三甲基氯化铵、具有下式的二甲基二烯丙基铵：

[0070]



[0071] 其导致具有下式的单元的聚合物或者共聚物：

[0072]



[0073] 其中 Z' 为水溶性阴离子, 优选氯离子、溴离子、碘离子、氢氧根、磷酸根、硫酸根、甲基硫酸根和乙酸根或者它们的混合, m 为约 1 至约 100。聚合物的糖环上的烷基取代, 在该多糖中平均而言, 在每糖单位约 0.01% -5% 的范围内, 更优选在每糖单位约 0.05% -2% 的范围内。

[0074] 优选的阳离子多糖包括阳离子羟基烷基纤维素。阳离子羟基烷基纤维素的例子包括那些具有 INCI 名称聚季铵盐 10 的阳离子羟基烷基纤维素, 如那些以商品名 Ucare Polymer JR 30M、JR 400、JR 125、LR 400 和 LK 400 聚合物出售的阳离子羟基烷基纤维素; 以商品名 Softcat SK™ 出售的聚季铵盐 67, 它们都由爱美高公司 (Amerchol Corporation, 美国新泽西州埃济沃特市 (Edgewater)); 以及以商品名 Celquat H200 和 Celquat L-200 出售的聚季铵盐 4, 可获自国民淀粉化学公司 (National Starch and Chemical, 美国新泽西州埃济沃特市)。其他优选的多糖包括以缩水甘油基 C_{12} - C_{22} 烷基二甲基氯化铵进行季铵化的羟乙基纤维素或者羟丙基纤维素。这种多糖的例子包括具有 INCI 名称聚季铵盐 24、以商品名 Quaternium LM 200 出售的聚合物, 以商品名 Crodacel LM 出售的 PG- 羟乙基纤维素月桂基二甲基氯化铵, 以商品名 Crodacel QM 出售的 PG- 羟乙基纤维素椰油基二甲基氯化铵, 和以商品名 Crodacel QS 出售的 PG- 羟乙基纤维素硬脂基二甲基氯化铵, 以及烷基二甲基铵羟丙基氧基乙基纤维素。

[0075] 在本发明的一个实施例中, 阳离子聚合物包含阳离子淀粉。阳离子淀粉由 D. B. Solarek 在“Modified Starches, Properties and Uses” (“变性淀粉、性质及用途”) (CRC 出版社出版 (1986)) 描述, 并在美国专利第 7, 135, 451 号第 2 栏第 33 行至第 4 栏第 67 行中有描述。本发明所用的阳离子淀粉可例如包含占阳离子淀粉的约 0 重量% 至约 70 重量% 的直链淀粉。阳离子淀粉可例如包含阳离子玉米淀粉, 其包含占阳离子淀粉的约 25 重量% 至约 30 重量% 的直链淀粉。以上实施例中其余的聚合物包含支链淀粉。

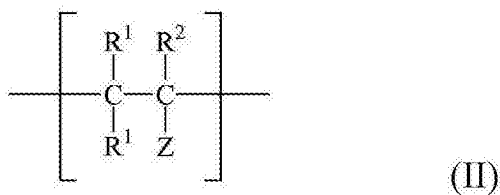
[0076] 另外优选的多糖包括阳离子半乳甘露聚糖, 如阳离子瓜尔胶或者阳离子刺槐豆胶。阳离子瓜尔胶的一个例子是羟丙基瓜尔胶的季铵衍生物, 以商品名 Jaguar C13 或者 Jaguar Excel 出售 (获自美国新泽西州克兰伯里市 (Cranbury) 的罗地亚公司 (Rhodia, Inc)), 或者以 N-Hance 出售 (Aqualon, 美国特拉华州威尔明顿市 (Wilmington))。

[0077] 有关合成的阳离子聚合物的详细说明可在 M. Fred Hoover 发表于 Journal of Macromolecular Science-Chemistry (《大分子科学杂志: 化学》), A4(6), 第 1327-1417 页, 1970 年 10 月的文章中找到。Hoover 的文章的整个公开内容以引用方式并入本文。合适的阳离子聚合物的例子有那些在纸张制造中用作助留剂的阳离子聚合物。它们在 James Casey (1981) 编辑的“Pulp and Paper, Chemistry and Chemical Technology Volume III” (纸浆和纸张, 化学与化工技术, 第 III 卷) 中有描述。这些聚合物的分子量在 2, 000-5, 000, 000 的范围内。当结合 Hoover 的文章和 Casey 的书籍阅读本发明, 将更好地理解本发明的合成的阳离子聚合物。

[0078] 可用于本发明的合成阳离子聚合物包括但不限于以下通式结构 (II) 的合成加成

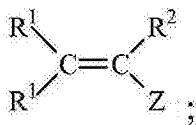
聚合物：

[0079]



[0080] 其中 R^1 、 R^2 和 Z 在下文定义。优选地，该线性聚合物单元从线性聚合单体形成。线性聚合单体在本文中定义为在标准的聚合条件下导致产生直链或者支链聚合物链的单体，或者作为另一种选择，使聚合线性扩展的单体。本发明的线性聚合单体具有下式：

[0081]



[0082] 但是，本领域技术人员认识到，许多有用的直链单体单元是间接引入的，当中包括乙烯胺单元、乙烯醇单元，而非通过线性聚合单体引入。例如，乙酸乙烯酯单体一旦被掺入到主链中就被水解形成乙烯醇单元。出于本发明的目的，线性聚合物单元可直接引入，即通过线性聚合单体引入，或者间接引入，即通过前体引入，如在上文引述的乙烯醇的情况中。

[0083] 在上式 (II) 中，每个 R^1 独立地为氢、 C_1 - C_{12} 烷基、取代的或者未取代的苄基、取代的或者未取代的苄基、 $-OR_a$ 、或者 $-C(O)OR_a$ 其中 R_a 选自氢和 C_1 - C_{24} 烷基以及它们的混合；每个 R^2 独立地为氢、羟基、卤素、 C_1 - C_{12} 烷基、 $-OR_a$ 、取代的或者未取代的苄基、取代的或者未取代的苄基、碳环基、杂环基、以及它们的混合；每个 Z 独立地为氢、卤素；直链或者支链 C_1 - C_{30} 烷基、次氨基、 $N(R_3)_2-C(O)N(R_3)_2$ ； $-NHCHO$ （甲酰胺）； $-OR^3$ 、 $-O(CH_2)_nN(R^3)_2$ 、 $-O(CH_2)_nN^+(R^3)_3X^-$ 、 $-C(O)OR^4$ ； $-C(O)N-(R^3)_2-C(O)O(CH_2)_nN(R^3)_2$ 、 $-C(O)O(CH_2)_nN^+(R^3)_3X$ 、 $-OCO(CH_2)_nN(R^3)_2$ 、 $-OCO(CH_2)_nN^+(R^3)_3X$ 、 $-C(O)NH-(CH_2)_nN(R^3)_2$ 、 $-C(O)NH(CH_2)_nN^+(R^3)_3X$ 、 $-(CH_2)_nN(R^3)_2$ 或者 $-(CH_2)_nN^+(R^3)_3X$ ，其中每个 R_3 独立地为氢、 C_1 - C_{24} 烷基、 C_2 - C_8 羟基烷基、苄基；取代的苄基以及它们的混合；每个 R_4 独立地为氢或者 C_1 - C_{24} 烷基和 $\left(\begin{array}{c} R_5 \\ | \\ -CH_2-CH-O- \\ | \\ R_6 \end{array} \right)_m$ ； X 为水溶性阴离子；

n 为 1-6； R_5 独立地为氢或者 C_1 - C_6 烷基，或者它们的混合。 Z 也可选自包含季铵离子的非芳族氮杂环、包含 N -氧化物部分的杂环、其中一个或者多个氮原子被季铵化的芳族含氮杂环；其中至少一个氮为 N -氧化物的芳族含氮杂环；或者它们的混合。优选地， R^1 为氢、 C_1 - C_4 烷基或者 $-OR_a$ 或者 $-C(O)OR_a$ 。优选的 R^2 为氢、 C_1 - C_4 烷基，以及它们的混合。包含杂环 Z 单元的以加成方式聚合的单体的非限制性例子包括 1- 乙烯基 -2- 吡咯烷酮、1- 乙烯基咪唑、季铵化乙烯基咪唑、2- 乙烯基 -1, 3- 二氧戊环、4- 乙烯基 -1- 环己烯 1, 2- 环氧化物以及 2- 乙烯基吡啶、2- 乙烯基吡啶 N -氧化物、4- 乙烯基吡啶 4- 乙烯基吡啶 N -氧化物。

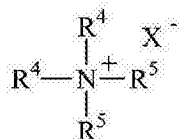
[0084] 可被造成原位形成阳离子电荷的 Z 单元的非限制性例子有 $-NHCHO$ 单元即甲酰胺。配方设计师可制备包含甲酰胺单元的聚合物或者共聚物，其中一些甲酰胺单元随后被水解形成乙烯胺对等物。

[0085] 本发明中使用的合成阳离子聚合物和共聚物包含具有阳离子电荷的 Z 单元，或者包含导致产生会原位形成阳离子电荷的单元的 Z 单元。例如，每分子的至少一个 Z 基

团可选自 $-O(CH_2)_nN^+(R^3)_3X^-$ 、 $-C(O)OR^4$ 、 $-C(O)N-(R^3)_2$ 、 $-C(O)O(CH_2)_nN(R^3)_2$ 、 $-C(O)O(CH_2)_nN^+(R^3)_3X^-$ 、 $-OCO(CH_2)_nN(R^3)_2$ 、 $-OCO(CH_2)_nN^+(R^3)_3X^-$ 、 $-C(O)NH-(CH_2)_nN(R^3)_2$ 、 $-C(O)NH(CH_2)_nN^+(R^3)_3X^-$ 、 $-(CH_2)_nN(R^3)_2$ 、 $-(CH_2)_nN^+(R^3)_3X^-$ ，或者包含季铵离子的非芳族氮杂环、包含 N-氧化物部分的杂环、其中一个或者多个氮原子被季铵化的芳族含氮杂环；其中至少一个氮为 N-氧化物的芳族含氮杂环。当本发明的共聚物包含超过一个 Z 单元时，构成所述共聚物的单体中的至少约 1% 将包含阳离子单元。

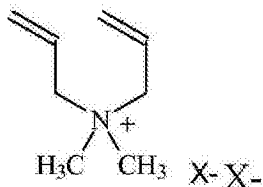
[0086] 本发明中使用的合成阳离子聚合物或者共聚物可包含一个或者多个衍生自环式聚合单体的环状聚合物单元。环式聚合单体在本文中定义为在标准的聚合条件下导致产生环状聚合物残基的单体，以及起到使聚合线性扩展的作用的单体。本发明的优选的环式聚合单体具有下式：

[0087]



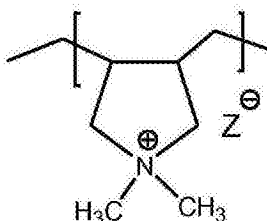
[0088] 其中每个 R^4 独立地为含烯烃单元，其除了与相邻的 R^4 单元形成环状残基外，还能够使聚合扩展； R^5 为 C_1-C_{12} 直链或者支链烷基、苄基、取代的苄基、或者它们的混合；X 为水溶性阴离子。 R^4 单元的非限制性例子包括烯丙基单元和烷基取代的烯丙基单元。优选地，所得的环状残基为包含季氮原子的六元环。 R^5 优选为 C_1-C_4 烷基，优选甲基。环式聚合单体的一个例子是具有下式的二甲基二烯丙基铵盐：

[0089]



[0090] 其导致产生具有下式的单元的聚合物或者共聚物：

[0091]



[0092] 其中表示聚合度的指数 z 为约 10 至约 50,000。

[0093] 供用于本发明的优选的合成阳离子聚合物的非限制性例子包括从一个或者多个选自以下的阳离子单体制备的共聚物：

[0094] a) 甲基丙烯酸 N,N-二烷基氨基烷基酯、丙烯酸 N,N-二烷基氨基烷基酯、N,N-二烷基氨基烷基丙烯酰胺、N,N-二烷基氨基烷基甲基丙烯酰胺、季铵化甲基丙烯酸 N,N-二烷基氨基烷基酯、季铵化丙烯酸 N,N-二烷基氨基烷基酯、季铵化 N,N-二烷基氨基烷基丙烯酰胺、季铵化 N,N-二烷基氨基烷基甲基丙烯酰胺

[0095] b) 乙烯胺及其衍生物、烯丙胺及其衍生物,

[0096] c) 乙烯基咪唑、季铵化乙烯基咪唑和二烯丙基二烷基氯化铵。

[0097] 任选地,该共聚物包含选自以下的第二单体:丙烯酰胺、N,N-二烷基丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N,N-二烷基甲基丙烯酰胺、丙烯酸 C_1-C_{12} 烷基酯、丙烯酸 C_1-C_{12} 羟基烷基酯、聚亚烷基二醇丙烯酸酯、甲基丙烯酸 C_1-C_{12} 烷基酯、甲基丙烯酸 C_1-C_{12} 羟基烷基酯、聚亚烷基二醇甲基丙烯酸酯、乙酸乙烯酯、乙烯醇、乙烯基甲酰胺、乙烯基乙酰胺、乙烯基烷基醚、乙烯基吡啶、乙烯基吡咯烷酮、乙烯基咪唑及衍生物、丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、乙烯基磺酸、苯乙烯磺酸、丙烯酰胺基丙基甲磺酸 (AMPS) 以及它们的盐。

[0098] 聚合物可任选交联。交联单体包括但不限于二甘醇双丙烯酸酯、二乙烯基苯、丁二烯。

[0099] 优选的阳离子单体包括丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯、甲基丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯 (DMAM)、[2-(甲基丙烯酰基氨基)乙基]三甲基氯化铵 (QDMAM)、N,N-二甲基氨基丙基丙烯酰胺 (DMPA)、N,N-二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺 (DMPMA)、丙烯酰胺基丙基三甲基氯化铵、甲基丙烯酰胺基丙基三甲基氯化铵 (MAPTAC)、季铵化乙烯基咪唑和二烯丙基二甲基氯化铵以及它们的衍生物。优选的非离子共聚单体包括丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、丙烯酸 C1-C4 烷基酯、丙烯酸 C1-C4 羟基烷基酯、乙烯基甲酰胺、乙酸乙烯酯和乙烯醇。最优选的非离子单体是丙烯酰胺、丙烯酸羟乙酯 (HEA)、丙烯酸羟丙酯以及它们的衍生物。

[0100] 最优选的合成聚合物是聚(丙烯酰胺-co-二烯丙基二甲基氯化铵)、聚(丙烯酰胺-甲基丙烯酰胺基丙基三甲基氯化铵)、聚(丙烯酰胺-co-甲基丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯)、聚(丙烯酰胺-co-甲基丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯)、聚(丙烯酸羟乙酯-co-甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯)、聚(丙烯酸羟丙酯-co-甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯)、聚(丙烯酸羟丙酯-co-甲基丙烯酰胺基丙基三甲基氯化铵)、聚(丙烯酰胺-co-二烯丙基二甲基氯化铵-co-丙烯酸)和聚(丙烯酰胺-甲基丙烯酰胺基丙基三甲基氯化铵-co-丙烯酸)。

[0101] 适合在本发明中使用的另外可供选择的合成阳离子聚合物有聚乙烯亚胺及其衍生物。这些可以商品名 Lupasol (德国路德维希港的巴斯夫股份公司 (BASF AG)) 市售获得。在一个实施例中,该聚乙烯衍生物是聚乙烯亚胺的酰胺衍生物,以商品名 Lupoasol SK 出售。还包括烷氧基化的聚乙烯亚胺;烷基聚乙烯亚胺和季铵化聚乙烯亚胺。

[0102] 适合在本发明中使用的另外可供选择的合成阳离子聚合物有聚酰胺型胺-表氯醇 (PAE) 树脂,其是聚亚烷基聚胺与聚羧酸并进一步与表氯醇反应的缩合产物。最普通的 PAE 树脂是二亚乙基三胺与己二酸随后与表氯醇反应的缩合产物。它们可以商品名 Kymene 获自赫克力士集团公司 (Hercules Inc.) (美国特拉华州威尔明顿市) 或者以商品名 Luresin 获自巴斯夫股份公司 (BASF AG)。这些聚合物在 L. L. Chan 编辑的 'Wet Strength resins and their applications' ("湿强度树脂及其应用"), TAPPI 出版社 (1994) 中有描述。

[0103] 泡沫控制剂负载在水溶性粒状无机载体上,形成可容易掺入在洗涤剂粉末中的颗粒化泡沫控制组合物。可溶性无机载体和/或负载物的例子有磷酸盐例如粉末化或者颗粒状三聚磷酸钠、硫酸钠、碳酸钠例如无水碳酸钠或者碳酸钠一水合物、硅酸钠、柠檬酸钠、乙酸钠、倍半碳酸钠和碳酸氢钠。水溶性无机载体的粒径优选在 $1\ \mu\text{m}$ - $40\ \mu\text{m}$ 的范围内,更优

1 μm 至 20 μm 或者 30 μm 。

[0104] 我们发现与水不溶性载体相比,使用水溶性粒状无机载体能明显改进本发明的颗粒化泡沫控制组合物的性能。具体而言,包含水溶性粒状载体的颗粒化泡沫控制组合物能更有效地减少漂洗阶段中的泡沫。不溶性载体如沸石例如沸石 A 或者沸石 X、其他铝硅酸盐或者硅酸盐如硅酸镁不适合本发明。

[0105] 优选将包含含有疏水填料 (ii) 的聚硅氧烷流体 (i) 及任选的有机硅树脂 (iii) 的泡沫控制剂 (A) 与有机添加剂 (B) 进行混合,并将混合物以非含水液体形式沉积在载体粒子上。阳离子聚合物 (D) 可与 (A) 和 (B) 的混合物一起或者随后沉积在载体粒子上。如果阳离子聚合物 (D) 与 (A) 和 (B) 的混合物一起沉积在载体粒子上,则可将它与 (A) 和 (B) 预混合或者与 (A) 和 (B) 的混合物同时沉积在载体粒子上。阳离子聚合物 (D) 通常以液体形式沉积,所述液体形式例如来自含水液体或者分散体。

[0106] 优选将 (A) 和 (B) 的混合物在有机添加剂 (B) 为液体的温度下沉积在载体粒子上,例如 45°C -100°C 范围内的温度。随着混合物在载体粒子上冷却,它固化成有助于提高泡沫控制组合物的效率的结构。负载的泡沫控制组合物优选通过附聚方法来制备,在附聚方法中,将包含泡沫控制剂 (A) 和有机添加剂 (B) 的泡沫控制组合物喷雾到载体粒子上,同时搅动粒子。粒子优选连续地穿过高剪切混合机而在该高剪切混合机中被搅动。

[0107] 一种类型的合适混合机是直立式连续高剪切混合机,在其中泡沫控制组合物被喷雾到粒子上。这种混合机的一个例子是由 Hosokawa Schugi 供应的 Flexomix 混合机。

[0108] 另外的可使用的合适混合机包括水平式高剪切混合机,其中在混合室中形成粉末-液体混合物的环状层,停留时间为几秒钟直至约 2 分钟。这个家族的机器的例子有叶式混合机 (pin mixer) (例如由 LB 供应的 TAG 系列、来自 Rubberg-Mischtechnik 的 RM 型机器或者由 Lodige 供应的叶式混合机) 和桨式混合机 (例如由 Lodige 供应的 CB 系列、来自 Drais-Manheim 的 Corimix (商标) 或者来自 Ruberg Mischtechnik 的 Conax (商标))。

[0109] 其他可在本发明的方法中使用的可能的混合机有 Glatt 成粒机、ploughshare 混合机 (例如由 Lodige GmbH 出售)、双筒对转桨式混合机 (称为 Forberg (商标) 型混合机)、在回转圆柱形容容器内包括高剪切混合臂的强力混合机 (如 Eirich 出售的“Typ R”机器、来自 Patterson-Kelley 的 Zig-Zag (商标) 混合机和由 Niro 出售的 HEC (商标) 机器。

[0110] 另一种可能的造粒方法是流化床。流化床造粒机器的例子有 Glatt 流化床和 Aeromatic/Niro 流化床装置。在流化床中,通过将液体分散体 (溶液、悬浮液或者乳液) 雾化到悬浮粒子床上而发生附聚,以制备颗粒。

[0111] 根据本发明产生的颗粒通常平均粒径为至少 0.1mm,优选超过 0.25mm 或者 0.5mm,最高达 1.2mm 或者 1.5mm 或者甚至 2mm 的平均直径。我们发现,本发明的这个粒度的颗粒 (尤其是 0.5mm-1mm) 具有良好的流动性质和耐压实性。

[0112] 本发明的颗粒化泡沫控制组合物可含有另外的成分,如密度调节剂、颜色保护剂如马来酸酯或者富马酸酯 (例如马来酸双 (2-甲氧基-1-乙基) 酯或者马来酸二烯丙酯)、炔属醇 (例如甲基丁炔醇或者环辛二烯)、增稠剂如羧甲基纤维素、聚乙烯醇、或者亲水或者部分疏水的热解法二氧化硅、或者着色剂如色素或者染料。

[0113] 本发明的颗粒化泡沫控制组合物通常以 0.1-10 重量%、优选 0.2-0.5 或者 1.0% 添加到洗涤剂粉末。洗涤剂组合物可例如是那些具有高含量的阴离子表面活性剂 (例如

十二烷基苯磺酸钠)的洗涤剂组合物。发现本发明的颗粒化泡沫控制组合物对洗涤过程中的泡沫具有微小的影响(例如泡沫减少小于20%),而大大影响第一漂洗中的泡沫(例如泡沫减少超过50%)。发现当用手洗衣服时这是真实的,而且当用半自动机器洗衣服时也是真实的。

具体实施方式

[0114] 以下实例对本发明进行说明,其中份和百分比是以重量计。

[0115] 实例 1

[0116] 将6重量%的Sipernat(商标)D10处理的沉淀二氧化硅和1%R972部分疏水二氧化硅(均由Evonik供应)分散于86.3%聚二有机硅氧烷流体中,所述聚二有机硅氧烷流体的聚合度为65,包含80摩尔%的甲基十二烷基硅氧烷基团、20摩尔%的甲基2-苯基丙基(源自[α]-甲基苯乙烯)硅氧烷基团和1摩尔%的二乙烯基交联基团。加入6.7重量%的如下溶液:具有三甲基硅氧烷单元和SiO₂单元的有机硅氧烷树脂(M/Q比为0.65/1)于硬脂酸辛酯(70%固体)中的60重量%溶液。所得混合物经高剪切混合机进行均质,以形成泡沫控制剂FC1。

[0117] 将14重量份的泡沫控制剂FC1与9份的由禾大公司(Croda)提供的甘油单山萆酸酯进行机械混合。将FC1和熔化的甘油单山萆酸酯在80°C下混合。甘油单山萆酸酯和聚二有机硅氧烷流体可混溶,混合物的熔点为69°C。将甘油单山萆酸酯和FC1的混合物以及3份的1%聚季铵盐-10/JR30M阳离子聚合物含水溶液缓慢倒入其中已经搅拌78份的硫酸钠粉末的混合器中。聚季铵盐-10/JR30M由陶氏公司(Dow)提供,是通过使羟乙基纤维素与三甲基铵取代的环氧化物反应形成的聚合季铵盐,分子量为800,000,电荷密度为1.25meq/g。将混合物连续搅拌,直到获得颗粒状材料(granular particulate material)。在流化床中用30°C空气除去这个颗粒化泡沫控制组合物中所含的水分。

[0118] 实例 2

[0119] 将14.5重量份的泡沫控制剂FC1与9份的由Oleon公司提供的甘油三硬脂酸酯进行机械混合。将FC1和熔化的甘油三硬脂酸酯在70°C下混合。甘油三硬脂酸酯和聚二有机硅氧烷流体可混溶,混合物的熔点为62°C。将甘油三硬脂酸酯和FC1的混合物以及3.5份的1%聚季铵盐-10/JR30M阳离子聚合物含水溶液缓慢倒入其中已经搅拌73份的硫酸钠粉末的混合器中。将混合物连续搅拌,直到获得颗粒状材料。在流化床中用30°C空气除去这个颗粒化泡沫控制组合物中所含的水分。

[0120] 实例 3

[0121] 将12.5重量份的泡沫控制剂FC1与9份的由Oleon公司提供的甘油三山萆酸酯进行机械混合。将FC1和熔化的甘油三山萆酸酯在70°C下混合。甘油三山萆酸酯和聚二有机硅氧烷流体可混溶,混合物的熔点为65°C。将甘油三山萆酸酯和FC1的混合物以及5份的6.2%阳离子聚合物CP1含水溶液缓慢倒入其中已经搅拌75份的硫酸钠粉末的混合器中。阳离子聚合物CP1是聚丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺基丙基三甲基氯化铵的共聚物。将混合物连续搅拌,直到获得颗粒状材料。在流化床中用30°C空气除去这个颗粒化泡沫控制组合物中所含的水分。

[0122] 实例 4

[0123] 将 8 重量份的泡沫控制剂 FC1 与 5 份的由 Oleon 公司提供的甘油三硬脂酸酯进行机械混合。将 FC1 和熔化的甘油三硬脂酸酯在 70°C 下混合。将甘油三硬脂酸酯和 FC1 的混合物以及 6.5 份的 6.2% 阳离子聚合物 CP1 含水溶液缓慢倒入其中已经搅拌 73 份的硫酸钠粉末的混合器中。将混合物连续搅拌,直到获得颗粒状材料。在流化床中用 30°C 空气除去这个颗粒化泡沫控制组合物中所含的水分。

[0124] 实例 5

[0125] 将 6 重量%的 Sipernat D10 二氧化硅和 1% R972 二氧化硅(均由 Evonik 供应)分散于 86.3% 聚二有机硅氧烷流体中,所述聚二有机硅氧烷流体的聚合度为 65,包含 80 摩尔%的甲基乙基硅氧烷基团、20 摩尔%的甲基 2- 苯基丙基(源自 [α]- 甲基苯乙烯)硅氧烷基团和 1 摩尔%的二乙烯基交联基团。加入 6.7 重量%的如下溶液:具有三甲基硅氧烷单元和 SiO₂ 单元的有机硅氧烷树脂(M/Q 比为 0.65/1)于硬脂酸辛酯(70% 固体)中的 60 重量%溶液。所得混合物经高剪切混合机进行均质,以形成泡沫控制剂 FC2。

[0126] 将 13.5 重量份的泡沫控制剂 FC2 与 9 份的由 Oleon 公司提供的甘油三山嵛酸酯进行机械混合。将 FC2 和熔化的甘油三硬脂酸酯在 70°C 下混合。甘油三山嵛酸酯和聚二有机硅氧烷流体可混溶,混合物的熔点为 65°C。将甘油三山嵛酸酯和 FC2 的混合物以及 4.5 份的 1% 聚季铵盐 -10/JR 30M 阳离子聚合物含水溶液缓慢倒入其中已经搅拌 73.5 份的硫酸钠粉末的混合器中。将混合物连续搅拌,直到获得颗粒状材料。在流化床中用 30°C 空气除去这个颗粒化泡沫控制组合物中所含的水分。

[0127] 比较例 C1

[0128] 使用 13 份的泡沫控制剂 FC1、8.5 份的甘油单山嵛酸酯和 9.5 份的 1% 聚季铵盐 -10 溶液重复实例 1。使用 69 份的由英力士公司(Ineos) 供应的沸石 A 取代硫酸钠。

[0129] 比较例 C2

[0130] 使用 12.5 份的泡沫控制剂 FC1、8 份的甘油单山嵛酸酯和 68 份的硫酸钠重复实例 1。使用 10.5 份的由巴斯夫公司(BASF) 以商品名 Sokalan[®] CP5 提供的阴离子丙烯酸/马来酸共聚物取代聚季铵盐 -10 阳离子聚合物。

[0131] 比较例 C3

[0132] 将 72 份的硫酸钠与大约 17 份的 FC2 和大约 11 份的 0.75% 聚季铵盐 -10/JR 30M 溶液(聚季铵盐 -10 由陶氏公司(Dow) 提供)混合。用 4 距(4-pitched) 桨式搅拌器将该消泡剂和该 0.75% 聚季铵盐 -10 含水溶液混合在一起。将获得的分散体缓慢倒入其中已经存在硫酸钠的混合器中。将混合物连续搅拌,直到获得粒状材料(particulate material)。在流化床中用 35°C 空气除去该颗粒状材料(granular material) 中所含的水分。

[0133] 使用以下试验方案测试实例 1-5 和比较例 C1-C3 的颗粒化泡沫控制组合物。

[0134] 向盆中加入 2 升水,然后向水中加入 7g 洗涤剂粉末。然后将洗涤剂粉末分散 2 分钟。轻轻加入 3 块针织棉(总重量 100g) 以免扰乱泡沫。等候 10 分钟。然后取 1 块棉并将它擦洗 5 次;扭一扭该块棉并从盆中移除。对其他 2 块重复相同的操作。用尺子测量盆中剩余的泡沫。

[0135] 漂洗该盆,用已添加 0.05g 的所述实例的颗粒化消泡剂的 7g 洗涤剂粉末重复上述程序。理想的颗粒化消泡剂所得到的泡沫水平应尽可能接近用单独洗涤剂所达到的泡沫高度。

[0136] 然后漂洗该盆,加入 2 升水。然后加入该织物。取 1 块棉并将它擦洗 5 次;扭一扭该块棉并从盆中移除。对其他 2 块棉重复操作。从水中移除最后一块织物后 5-10 秒钟拍照片,然后测量泡沫在漂洗水表面上的覆盖率。理想的颗粒化消泡剂应在这个第一次漂洗中尽可能多地抑制泡沫。

[0137] 试验方案的结果在表 1 中显示。

[0138] 表 1

[0139]

	盆中泡沫高度	漂洗表面覆盖率
单独洗涤剂	6.9cm	100%
实例 1	6.7cm	10%
实例 2	6.5cm	10%
实例 3	6.9cm	20%
实例 4	6.4cm	15%
实例 5	6.0cm	20%
比较例 C1	6.6cm	100%
比较例 C2	5.9cm	80%
比较例 C3	4.1cm	15%

[0140] 可以看出,实例 1-4 和比较例 C1 的颗粒化泡沫控制组合物都在洗涤过程中对泡沫具有极微的影响(泡沫减少小于 10%)。比较例 C2 的颗粒化泡沫控制组合物在洗涤过程中对泡沫具有小但显著的影响(泡沫减少 13%)。但是,将不溶性载体用于颗粒化消泡剂的比较例 C1 在漂洗中也对泡沫具有极少影响或者没有影响,而将水溶性载体用于颗粒化消泡剂的实例 1-5 都在漂洗中大大减少了泡沫。

[0141] 比较例 C2 的颗粒化泡沫控制组合物在洗涤过程中对泡沫具有小但显著的影响(泡沫减少 14.5%)。但是,将阴离子聚合物用于颗粒化消泡剂的比较例 C2 在漂洗中也对泡沫仅具有小的影响,而使用阳离子聚合物的实例 1-5 都在漂洗中大大减少了泡沫。

[0142] 比较例 C3 的颗粒化泡沫控制组合物在洗涤过程中对泡沫具有大的影响(泡沫减少 40%)。在不存在蜡的情况下,在洗涤中消泡剂的释放不被抑制。

[0143] 实例 6

[0144] 将 9.5 重量份的泡沫控制剂 FC1 与 6.5 份的由萨索尔公司(Sasol)提供的甘油三硬脂酸酯进行机械混合。将 FC1 和熔化的甘油三硬脂酸酯在 80°C 下混合。甘油三硬脂酸酯和聚二有机硅氧烷流体可混溶,混合物的熔点为 70°C。将甘油三硬脂酸酯和 FC1 的混合物以及 4 份的 6.2%阳离子聚合物 CP1 含水溶液缓慢倒入其中已经搅拌 80 份在 70°C 下加热的硫酸钠粉末的混合器中。将混合物连续搅拌,直到获得颗粒状材料。在流化床中用 30°C

空气除去这个颗粒化泡沫控制组合物中所含的水分。

[0145] 当根据实例 1-5 中描述的试验方案进行测试时,含有实例 6 的颗粒的洗涤剂在洗涤中显示出的泡沫高度为单独洗涤剂产生的泡沫高度的 95%,并且在漂洗中显示的泡沫覆盖率为 20%。

[0146] 实例 7-9

[0147] 将 13.5 重量份的泡沫控制剂 FC1 与 9 份的 70°C 下的熔化甘油三山嵛酸酯进行机械混合。将甘油三山嵛酸酯和 FC1 的混合物以及 4.5 份的 1% 阳离子聚合物含水溶液缓慢倒入其中已经搅拌 73.5 份的硫酸钠粉末的混合器中。将混合物连续搅拌,直到获得颗粒状材料。在流化床中用 30°C 空气除去这个颗粒化泡沫控制组合物中所含的水分。

[0148] 实例 7-9 中使用的阳离子聚合物为:

[0149] 实例 7- 上述的聚季铵盐 -10/JR 30M

[0150] 实例 8- 聚季铵盐 -10/LR 30M,为通过使羟乙基纤维素与三甲基铵取代的环氧化物反应形成的聚合季铵盐,分子量为约 350,000,电荷密度为 0.7meq/g。

[0151] 实例 9- 聚季铵盐 -10/JR 125,为通过使羟乙基纤维素与三甲基铵取代的环氧化物反应形成的聚合季铵盐,分子量为 80,000,电荷密度为 1.25meq/g。

[0152] 通过上述试验方案测试了实例 7-9 的颗粒化泡沫控制组合物在洗涤中和在漂洗中的泡沫。结果在下表 2 中显示。洗涤泡沫指标是洗涤中的泡沫高度,以占单独洗涤剂所产生的泡沫高度的百分比表示。漂洗泡沫指标与上述的“漂洗表面覆盖率”相同。

[0153] 表 2

[0154]

实例	7	8	9
洗涤泡沫指标	83%	79%	66%
漂洗泡沫指标	50%	50%	25%
阳离子聚合物的分子量	800.000	300.000-400.000	80.000
电荷密度 (meq/g)	1.25	0.7	1.25

[0155] 由表 2 可见,实例 7-9 的颗粒化泡沫控制组合物都在洗涤中让泡沫可以形成,而在漂洗中对泡沫有一定的抑制。