



(10) **DE 10 2016 203 344 A1** 2017.09.07

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2016 203 344.1**

(22) Anmeldetag: **01.03.2016**

(43) Offenlegungstag: **07.09.2017**

(51) Int Cl.: **C08L 83/04 (2006.01)**

C08K 3/36 (2006.01)

C08L 83/12 (2006.01)

C08L 83/07 (2006.01)

C08L 71/02 (2006.01)

(71) Anmelder:
Wacker Chemie AG, 81737 München, DE

(72) Erfinder:
Rautschek, Holger, Dr., 01612 Nünchritz, DE;
Becker, Richard, Dr., 84489 Burghausen, DE;
Brehm, Christof, Dr., 84489 Burghausen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Entschäumerzusammensetzungen für Waschmittel**

(57) Zusammenfassung: Beschrieben werden neue Entschäumerzusammensetzungen enthaltend

(A) ein Entschäumercompound enthaltend

(a1) mindestens eine Organosiliziumverbindung, welche Einheiten der Formel



aufweist, worin R und R¹ die in Anspruch 1 dafür angegebene Bedeutung haben, R² einen einwertigen, ggf. substituierten, aromatischen Kohlenwasserstoffrest, der über ein Ringkohlenstoffatom an das Si-Atom angebunden ist, bedeutet, a, b und c jeweils 0, 1, 2 oder 3 sind, mit der Maßgabe, dass die Summe a + b + c < 3 ist und in 1–100% aller Einheiten der Formel (I) c verschieden 0 ist und in mindestens 50% aller Einheiten der Formel (I) die Summe a + b + c gleich 2 ist,

(a2) mindestens einen Zusatzstoff ausgewählt aus

(a21) Füllstoffpartikeln und/oder

(a22) Organopolysiloxanharz bestehend aus Einheiten der Formel



worin R³, R⁴, d und e die in Anspruch 1 dafür angegebene Bedeutung haben, wobei die Summe d + e < 3 ist und in weniger als 50% aller Einheiten der Formel (II) die Summe d + e gleich 2 ist, und

ggf. (a3) eine Organosiliziumverbindung, welche Einheiten der Formel



aufweist, worin R⁵, R⁶, h und g die in Anspruch 1 dafür angegebene Bedeutung haben, wobei die Summe g + h < 3 ist und in mindestens 50% aller Einheiten der Formel (III) die Summe g + h gleich 2 ist,

(B) Polypropylenglycole und/oder Polypropylenglycol/Polyethylenglycolcopolymeren, die endständig verethert oder verestert sein können,

ggf. (C) polyethermodifizierte Siloxane,

ggf. (D) organische Verbindungen,

und ggf. (F) weitere Additive.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Entschäumerzusammensetzungen, enthaltend spezielle Polysiloxane und Polyether, sowie deren Anwendung zum Entschäumen von wässrigen Medien, insbesondere wässrigen Tensidformulierungen.

[0002] 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.

[0003] 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.

[0004] Entschäumer auf der Basis von Polydimethylsiloxanen haben den Nachteil, dass Polydimethylsiloxane mit den meisten Tensidsystemen z. B. Netzmitteln oder Flüssigwaschmitteln schlecht verträglich sind und zur Abscheidung neigen, was sehr unerwünscht ist. Deshalb hat es viele Bemühungen gegeben Entschäumer zu finden, die in Flüssigwaschmitteln gut verträglich und auch nach Lagerung gut wirksam sind. Die Verwendung selbstemulgierender Entschäumer (US 4,075,118 A) führt zu einer guten Verträglichkeit aber einer begrenzten Wirksamkeit. Deshalb hat man versucht, insbesondere dem Wirkungsverlust der Entschäumer bei der Lagerung im Flüssigwaschmittel auf der Basis von verzweigten hochviskosen Siloxanen entgegenzuwirken (EP 499364 B1, EP 635564 A1). Die Verwendung von Polyethersiloxanen (US 4,983,316 A), die Verwendung von nichtwässrigen Emulsionen (EP 638346 B1) und die Verwendung von Lösungsmitteln in Kombination mit Al- oder Mg-Seifen (US 6,004,918 A) ist ebenfalls versucht worden. Verwendung von Alkylarylölen in Kombination mit verzweigten Polyethersiloxanen und polyethermodifizierten MQ-Harzen (US 8,536,109 B2) wurde ebenfalls vorgeschlagen.

[0005] Diesen technischen Lösungen ist gemeinsam, dass die Balance zwischen Kosten, Verträglichkeit, Wirksamkeit und Langzeitstabilität nicht zufriedenstellend ist.

[0006] Es ist folglich die Aufgabe der vorliegenden Erfindung Entschäumerformulierungen bereitzustellen, die einfach und kostengünstig herstellbar sind, eine gute Verträglichkeit mit Flüssigwaschmitteln und eine gute Wirksamkeit auch nach Lagerung aufweisen.

[0007] Diese Aufgabe wird gelöst, indem Entschäumerzusammensetzungen formuliert werden, die ein Entschäumercompound enthaltend flüssige Polyorganosiloxane mit direkt an Silizium gebundenen aromatischen Resten, Siliconharze und/oder Füllstoffe, und definierte Polyether sowie ggf. Polyethersiloxane enthalten.

[0008] Gegenstand der Erfindung sind Entschäumerzusammensetzungen enthaltend

(A) ein Entschäumercompound enthaltend

(a1) mindestens eine Organosiliziumverbindung, welche Einheiten der Formel



aufweist, worin

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,

R¹ gleich oder verschieden sein kann und ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet,

R² gleich oder verschieden sein kann und einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten, aromatischen Kohlenwasserstoffrest, der über ein Ringkohlenstoffatom an das Siliziumatom angebunden ist, bedeutet,

a 0, 1, 2 oder 3 ist,

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 und in 1–100%, bevorzugt in 10–60%, besonders bevorzugt in 20–40%, aller Einheiten der Formel (I) c verschieden 0 ist und in mindestens 50% aller Einheiten der Formel (I) in der Organosiliziumverbindung die Summe $a + b + c$ gleich 2 ist,

(a2) mindestens einen Zusatzstoff ausgewählt aus

(a21) Füllstoffpartikeln, vorzugsweise Siliciumdioxid, Kieselsäuren, Titandioxid oder Aluminiumoxid, und/oder

(a22) Organopolysiloxanharz bestehend aus Einheiten der Formel



worin

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 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 ist und in weniger als 50% aller Einheiten der Formel

(II) im Organopolysiloxanharz die Summe $d + e$ gleich 2 ist, und gegebenenfalls

(a3) eine Organosiliziumverbindung, welche Einheiten der Formel



aufweist, worin

R^5 gleich oder verschieden sein kann und eine für R 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,

mit der Maßgabe, dass die Summe $g + h$ kleiner oder gleich 3 ist und in mindestens 50% aller Einheiten der Formel

(III) in der Organosiliziumverbindung die Summe $g + h$ gleich 2 ist,

(B) Polyoxyalkylene ausgewählt aus der Gruppe der Polypropylenglycole, endständig veretherte oder veresterte Polypropylenglycole, Polypropylenglycol/Polyethylenglycol-Copolymere, endständig veretherte oder veresterte Polypropylenglycol/Polyethylenglycol-Copolymere, und deren Mischungen,

gegebenenfalls

(C) polyethermodifizierte Siloxane,

gegebenenfalls

(D) organische Verbindungen,

und gegebenenfalls

(F) weitere Additive.

[0009] 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, Hexylreste, 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; Alkylreste, wie der Vinyl- und der Allylrest; Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptylreste und Methylcyclohexylreste, über aliphatische Gruppen an das Siliziumatom gebundene aromatische Gruppen, wie der Benzylrest, Phenylethylrest oder der 2-Phenylpropylrest.

[0010] 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.

[0011] 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 Kohlenstoffatomen, insbesondere um den Methylrest.

[0012] Beispiele für Rest R^1 sind das Wasserstoffatom und die für Rest R und R^2 angegebenen Reste.

[0013] Vorzugsweise handelt es sich beim Rest R¹ um ein Wasserstoffatom oder um einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, bevorzugt um ein Wasserstoffatom oder um einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere um den Methyl- oder Ethylrest.

[0014] Beispiele für R² sind Arylreste, wie Phenyl-, Toloyl-, Xylyl-, Cumyl-, Naphtyl- und Anthracylreste.

[0015] Bevorzugt handelt es sich bei Rest R² um den Phenylrest.

[0016] Bevorzugt handelt es sich bei 10 bis 100 Mol-%, besonders bevorzugt 15 bis 50 Mol-%, der SiC-gebundenen Reste in der Komponente (a1) um Reste R².

[0017] Beispiele für Rest R³ sind das Wasserstoffatom und die für Rest R und R² angegebenen Reste.

[0018] vorzugsweise handelt es sich beim Rest R³ um einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, bevorzugt um einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere um den Methylrest.

[0019] Beispiele für Rest R⁴ sind die für den Rest R¹ angegebenen Reste.

[0020] Vorzugsweise handelt es sich beim Rest R⁴ um ein Wasserstoffatom oder um einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere um ein Wasserstoffatom oder um den Methyl- oder Ethylrest.

[0021] Bevorzugt ist der Wert für d gleich 3 oder 0.

[0022] Beispiele für Reste R⁵ sind die für Rest R angegebenen Beispiele.

[0023] Vorzugsweise handelt es sich beim Rest R⁵ 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 Kohlenstoffatomen, insbesondere um den Methylrest.

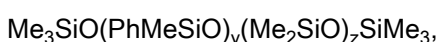
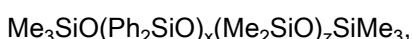
[0024] Beispiele für Rest R⁶ sind das Wasserstoffatom und die für Rest R und R² angegebenen Reste.

[0025] Vorzugsweise handelt es sich beim Rest R⁶ um ein Wasserstoffatom oder um einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, bevorzugt um ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere um den Methyl- oder Ethylrest.

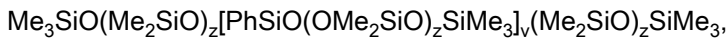
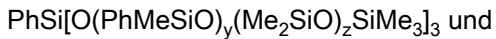
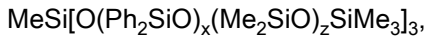
[0026] Für die vorliegende Erfindung ist es wesentlich, dass die Komponente (A) ein Polyorganosiloxan (a1) enthält, das aromatische Reste enthält, die direkt an das Siliziumatom gebunden sind. Das heißt, dass es eine kovalente Bindung zwischen einem Siliziumatom in der Einheit der Formel (I) und einem Kohlenstoffatom, welches zum aromatischen Ring gehört, gibt. Komponente (A) ist in DE 10 2004 040 263 A1 beschrieben.

[0027] Vorzugsweise sind die Organosiliziumverbindungen (a1) Organopolysiloxane bestehend aus Einheiten der Formel (I).

[0028] Beispiele für die Komponente (a1) sind solche, die eine oder mehrere Einheiten der Formeln Ph₃SiO_{1/2}⁻, Ph₂MeSiO_{1/2}⁻, PhMe₂SiO_{1/2}⁻, Ph₂SiO_{2/2}⁻, PhMeSiO_{2/2}⁻ und PhSiO_{3/2}⁻ enthalten, wobei Me gleich Methylrest und Ph gleich Phenylrest bedeutet, wie z. B. lineare Polysiloxane der Formeln



verzweigte Polysiloxane der Formeln



wobei die Koeffizienten v, x, y unabhängig voneinander Werte größer gleich 1 annehmen und z 0 oder größer gleich 1 ist. Die Summe aus v, x, y und z bestimmt den Polymerisationsgrad, v die Anzahl von Verzweigungen, und damit die Viskosität.

[0029] Die Organosiliziumverbindungen (a1) haben eine Viskosität von bevorzugt 10 bis 1000000 mPas, besonders bevorzugt von 100 bis 50000 mPas, insbesondere von 500 bis 5000 mPas, jeweils gemessen bei 25°C und einem Schergefälle von 1/s.

[0030] Die Organosiliziumverbindungen (a1) sind handelsübliche Produkte bzw. können nach beliebigen, in der silizium-organischen Chemie bisher bekannten Methoden hergestellt werden, wie z. B. durch Cohydrolyse der entsprechenden Silane.

[0031] Bei der Komponente (a21) handelt es sich bevorzugt um pulverförmige, vorzugsweise hydrophobe, Füllstoffe.

[0032] Vorzugsweise weist Komponente (a21) eine BET-Oberfläche von 20 bis 1000 m²/g, eine Partikelgröße von weniger als 10 µm und eine Agglomeratgröße von weniger als 100 µm auf.

[0033] Beispiele für die Komponente (a21) sind Siliciumdioxid (Kieselsäuren), Titandioxid, Aluminiumoxid, Metalleisen, Quarzmehl, PTFE-Pulver, Fettsäureamide z. B. Ethylenbisstearamid, und fein verteilte hydrophobe Polyurethane.

[0034] Vorzugsweise werden als Komponente (a21) Siliciumdioxid (Kieselsäuren), Titandioxid oder Aluminiumoxid, insbesondere mit einer BET-Oberfläche von 20 bis 1000 m²/g, einer Partikelgröße von weniger als 10 µm und einer Agglomeratgröße von weniger als 100 µm eingesetzt.

[0035] Besonders bevorzugt als Komponente (a21) sind Kieselsäuren, besonders bevorzugt solche mit einer BET-Oberfläche von 50 bis 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 (a21) sowohl vorbehandelte Kieselsäuren einsetzbar, also handelsübliche hydrophobe Kieselsäuren, als auch hydrophile Kieselsäuren. 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 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 als 50, eingesetzt. 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 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).

[0036] Falls als Komponente (a21) 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 Hydrophobierung von Kieselsäuren sind vielfach bekannt. Die in situ Hydrophobierung der hydropholen Kieselsäure kann dabei z. B. durch mehrstündiges Erhitzen der in der Komponente (a1) dispergierten Kieselsäure auf Temperaturen 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 möglich und kann zur Wirksamkeitsverbesserung beitragen.

[0037] Eine weitere Möglichkeit ist die Verwendung einer Kombination von in situ hydrophobierten Kieselsäuren mit handelsüblichen hydrophoben Kieselsäuren. Dabei werden vorzugsweise je 1 Teil in situ hydrophobierte Kieselsäure 0,2 bis 5 Teile vorbehandelte hydrophobierte Kieselsäure eingesetzt.

[0038] Füllstoffe (a22) werden in den erfindungsgemäßen Entschäumerformulierungen vorzugsweise in Mengen von mindestens 1 Gew.-% und höchstens 20 Gew.-%, bevorzugt höchstens 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Entschäumercompounds (A), eingesetzt.

[0039] Besonders bevorzugt handelt es sich bei Komponente (a22) um Organopolysiloxanharze, die im Wesentlichen aus $R^3_3SiO_{1/2}$ (M)- und $SiO_{4/2}$ (Q)-Einheiten bestehen, wobei R^3 die oben dafür angegebene Bedeutung hat. Diese Harze werden auch als MQ-Harze bezeichnet. 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 Siloxanharze können außerdem bis zu 10 Gew.-% Si-gebundene Hydroxy- oder Alkoxygruppen enthalten. R^3 ist dabei vorzugsweise ein Methylrest.

[0040] Vorzugsweise haben die Organopolysiloxanharze (a22) bei 25°C eine Viskosität größer 1000 mPas oder sind Feststoffe. Das mit Gelpermeationschromatografie bestimmte gewichtsmittlere Molekulargewicht (bezogen auf einen Polystyrolstandard) dieser Harze beträgt vorzugsweise 200 bis 200000 g/mol, insbesondere 1000 bis 20000 g/mol.

[0041] Bevorzugt sind die erfindungsgemäß eingesetzten Organopolysiloxanharze (a22) in Benzol bei einer Temperatur von 25°C und einem Druck von 101,325 kPa zu mindestens 100 g/l löslich.

[0042] Siloxanharze (a22) werden in den erfindungsgemäßen Entschäumerformulierungen vorzugsweise in Mengen von mindestens 1 Gew.-% und höchstens 20 Gew.-%, bevorzugt höchstens 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Entschäumercompounds (A), eingesetzt.

[0043] Vorzugsweise sind die gegebenenfalls eingesetzten Organosiliziumverbindungen (a3) Organopolysiloxane bestehend aus Einheiten der Formel (III).

[0044] Die gegebenenfalls eingesetzten Organopolysiloxane (a3) haben eine Viskosität von bevorzugt 10 bis 1000000 mm²/s bei 25°C.

[0045] Beispiele für erfindungsgemäß gegebenenfalls eingesetzte Organopolysiloxane (a3) sind solche, die verschieden von Organopolysiloxane (a1) sind und keine direkt an Silizium gebundenen aromatischen Reste enthalten, wie etwa Polydimethylsiloxane mit Viskositäten von 100 bis 1000000 mPa·s bei 25°C. Diese Polydimethylsiloxane können z. B. durch den Einbau von $R^5SiO_{3/2}$ - oder $SiO_{4/12}$ -Einheiten bis maximal 5% aller Einheiten verzweigt sein, wobei R^5 die oben dafür angegebene Bedeutung hat. Diese verzweigten oder anvernetzten Siloxane weisen dann viskoelastische Eigenschaften auf.

[0046] Bevorzugt handelt es sich bei der gegebenenfalls eingesetzten Komponente (a3) um im Wesentlichen lineare Organopolysiloxane enthaltend Einheiten der Formel (III), besonders bevorzugt um Polydimethylsiloxane, die mit Silanolgruppen und/oder mit Alkoxygruppen und/oder mit Trimethylsiloxygruppen terminiert sein können.

[0047] Als Komponente (a3) können auch Organosiliziumverbindungen enthaltend Bausteine der allgemeinen Formel (III), 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 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 einer Viskosität 50 bis 50000 mPa·s bei 25°C und aliphatischen Alkoholen mit mehr als 6 Kohlenstoffatomen, wie Isotridecylalkohol, n-Octanol, Stearylalkohol, 4-Ethyl-hexadecanol oder Eicosanol, zugänglich.

[0048] Falls die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen Komponente (a3) enthalten, handelt es sich um Mengen von bevorzugt 1 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 50 Gew.-%, insbesondere 2 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Entschäumercompounds (A).

[0049] Die erfindungsgemäßen Entschäumerformulierungen enthalten bevorzugt 10–90 Gew.-%, besonders bevorzugt 20–80 Gew.-% insbesondere 30–70 Gew.-%, an Komponenten (A).

[0050] Komponenten (B) sind vorzugsweise Polyoxyalkylene der Formel



worin R^7 gleich oder verschieden sein kann und ein Wasserstoffatom, einen C_1 - C_{30} -Alkylrest, einen C_1 - C_{30} -Alkenylrest oder ein Rest der

Formel $R^8-C(O)-$ (V)

bedeutet,

worin R^8 einen C_1 - C_{22} -Alkylrest bedeutet,

x einen Wert von 6 bis 300 und

y einen Wert von 0 bis 30 hat

und das Verhältnis y/x 0 bis 1 ist.

[0051] Beispiele für Reste R^7 sind das Wasserstoffatom und der Methyl-, Allyl- und Butylrest. Vorzugsweise ist der Rest R^7 ein Wasserstoffatom.

[0052] Beispiele für Reste der Formel R^8 sind der Methyl- und Butylrest.

[0053] In der Formel (IV) ist der Index x vorzugsweise 15 bis 150, bevorzugt 25 bis 100. Das Verhältnis y/x ist vorzugsweise 0 bis 0,75, bevorzugt 0 bis 0,25, insbesondere 0 bis 0,1. In einer besonders bevorzugten Variante ist $y = 0$.

[0054] Vorzugsweise haben die Polyoxyalkylene der Formel (IV) eine mittlere molare Masse (Zahlenmittel M_n) von 100 bis 20000, bevorzugt 200 bis 12000.

[0055] Bevorzugt werden als Polyoxyalkylene Polypropylenglycole mit einer mittleren molaren Masse (Zahlenmittel M_n) von 100 bis 8000 g/mol eingesetzt.

[0056] Es kann eine Art von Polyoxyalkylenen (B) oder mehrere Arten von Polyoxyalkylenen (B) eingesetzt werden.

[0057] Die Oxyalkylengruppen können in den Polyoxyalkylenen der Formel (I) statistisch verteilt sein oder als Blockcopolymer vorliegen.

[0058] Polyoxyalkylene der Formel (IV) sind bekannte handelsübliche Produkte. Je nach Werten für x und y sind die Polyoxyalkylene Flüssigkeiten oder wachsartige Produkte, wobei flüssige Produkte mit einer Viskosität (bei 25°C und 1013 hPa) von 100 bis 1500 mm²/s bevorzugt sind.

[0059] Die Löslichkeit der Polyoxyalkylene in Wasser wird durch das Verhältnis von y/x bestimmt. Bevorzugt werden Polyoxyalkylene eingesetzt, die bei 25°C und 1013 hPa zu weniger als 2 Gew.-% in Wasser löslich sind, bzw. einen Trübungspunkt (gemessen nach EN 1890 Variante A) von kleiner als 35°C, insbesondere kleiner als 25°C aufweisen.

[0060] Die erfindungsgemäßen Entschäumerformulierungen enthalten bevorzugt 10–90 Gew.-%, besonders bevorzugt 20–80 Gew.-%, insbesondere 30–70 Gew.-%, an Komponenten (B).

[0061] Als Komponente (B) verwendete Substanzen sind handelsübliche Produkte.

[0062] Als gegebenenfalls mitverwendete polyethermodifizierte Siloxane (C) werden vorzugsweise Polyether-Polysiloxan-Copolymere eingesetzt, wobei es lineare oder verzweigte Polymere sein können.

[0063] Derartige Polyether-Polysiloxan-Copolymere sind Stand der Technik und dem Fachmann bekannt.

[0064] 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 GB 2 350 117 A beschrieben.

[0065] Beispiele für verzweigte Polyether-Polysiloxan-Copolymere sind solche, bei denen die Polyetherreste seitenständig an lineare Siloxanketten über Kohlenwasserstoffreste, vorzugsweise 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 zweiwertige Kohlenwasserstoffreste, die ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe der Sauerstoff- und Stickstoffatome enthalten können, wie Alkylreste, SiC-gebundene Polyetherreste, die über Alkylreste, an die Siloxanketten gebunden sind, und SiC-gebundene zweiwertige Kohlenwasserstoffreste, wie Alkylreste, die Polyether- und Urethangruppen enthalten.

[0066] Besonders gut geeignet sind verzweigte Polyether-Polysiloxan-Copolymere, wie sie z. B. in EP 1 076 073 A1, EP 1 424 117 A2 oder WO 2006/128624 A1 als Komponente von Entschäumern beschrieben sind.

[0067] Bevorzugt werden als verzweigte Polyether-Polysiloxan-Copolymere solche eingesetzt, bei denen die Siloxanketten über seitenständige zweiwertige SiC-gebundene Kohlenwasserstoffreste, die Polyetherreste und Urethangruppen enthalten, miteinander verbunden sind.

[0068] Diese Polyether-Polysiloxan-Copolymere und deren Herstellung sind in WO 2006/128624 A1, insbesondere auf Seite 3, Zeile 8 bis Seite 13, Zeile 38, beschrieben (incorporated by reference).

[0069] Die Polyether-Polysiloxan-Copolymere (C) können in den erfindungsgemäßen Entschäumerzusammensetzungen vorzugsweise in Mengen von 0 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Entschäumerzusammensetzung, eingesetzt werden.

[0070] Außer den Komponenten (A), (B) und gegebenenfalls (C) können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen alle weiteren Stoffe enthalten, wie sie auch bisher in Entschäumerformulierungen verwendet worden sind, wie z. B. organische Verbindungen (D).

[0071] 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-Pentandioldiisobutyrate, Fettsäureestern, wie z. B. Octylstearat und Dodecylpalmitat, Fettalkoholen, Ethern niedermolekularer Alkohole, Phthalaten, Glycole, wie 1,2-Propandiol, Glycolether, Estern der Phosphorsäure und Wachsen.

[0072] Die organischen Verbindungen (D) können in den erfindungsgemäßen Entschäumerzusammensetzungen vorzugsweise in Mengen von 0 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Entschäumerzusammensetzung, eingesetzt werden. Die erfindungsgemäßen Entschäumerzusammensetzungen enthalten bevorzugt keine Komponente (D).

[0073] In den erfindungsgemäßen Entschäumerzusammensetzungen wird Wasser (E) vorzugsweise in Mengen von höchstens 5 Gew.-%, bevorzugt höchstens 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Entschäumerzusammensetzung, mitverwendet. Die erfindungsgemäßen Entschäumerzusammensetzungen enthalten bevorzugt keinen Zusatz von Wasser, d. h. bevorzugt ist die Mitverwendung von Wasser in den erfindungsgemäßen Entschäumerzusammensetzungen ausgeschlossen.

[0074] Als Additive (F) könne alle bekannten Additive, ausgewählt aus organischen verdickend wirkenden Polymeren, 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 Ca(OH)₂. Beispiele für saure Katalysatoren sind Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphornitridchloride. Die Dosierung der Katalysatoren kann in typischen organischen Lösemitteln wie Alkoholen (wie z. B. Methanol, Ethanol, Isopropanol) oder Estern (wie z. B. Essigsäureethylester) erfolgen.

[0075] Die erfindungsgemäßen Entschäumerzusammensetzungen bestehen bevorzugt aus

- (A) 10 bis 90 Gew.-% erfindungsgemäßem Entschäumercompound,
- (B) 10 bis 90 Gew.-% erfindungsgemäßen Polyoxyalkylenen
- (C) 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, polyethermodifizierte Siloxane
- (D) 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-%, organischen Verbindungen
- (E) 0 bis 1 Gew.-% Wasser, und
- (F) 0 bis 10 Gew.-% weiteren Additiven,

jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Entschäumerzusammensetzungen.

[0076] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind bevorzugt viskose klare bis opake, sowie farblose bis bräunliche Flüssigkeiten.

[0077] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen haben eine Viskosität von vorzugsweise 1 bis 2000 mPas, besonders bevorzugt von 5 bis 5000 mPas, insbesondere von 10 bis 2000 mPas, jeweils bei 25°C und einem Schergefälle von 1/s.

[0078] Bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen kann es sich um Lösungen oder Dispersionen handeln.

[0079] Das Herstellen der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen kann nach bekannten Verfahren, wie z. B. durch Mischen aller Komponenten erfolgen, wie z. B. durch einfaches Rühren mit statischen Mischern oder auch unter Anwendung von hohen Scherkräften in Kolloidmühlen, Dissolvern und Rotor-Stator-Homogenisatoren.

[0080] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Tensidformulierungen, vorzugsweise Netz-, Wasch- und Reinigungsmittel, bevorzugt bei 20°C flüssige Netz-, Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere Flüssigwaschmittel, enthaltend die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen.

[0081] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Entschäumen und/oder zur Schaumverhinderung von Medien, dadurch gekennzeichnet, dass die erfindungsgemäße Zusammensetzung mit dem Medium vermischt wird.

[0082] Der Zusatz der erfindungsgemäßen Zusammensetzung zu den schäumenden Medien kann direkt erfolgen, in geeigneten Lösungsmitteln, wie Toluol, Xylol, Methylethylketon oder tert.-Butanol, gelöst, oder als Pulver. Die zur Erzielung der gewünschten Entschäumerwirkung notwendige Menge richtet sich z. B. nach der Art des Mediums, der Temperatur und der auftretenden Turbulenz.

[0083] Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen direkt mit konzentrierten flüssigen Tensidformulierungen, z. B. flüssigen Waschmitteln, vermischt.

[0084] Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen 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, können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zu 0,1 bis 20 Gew.-% insbesondere zu 0,5 bis 5 Gew.-% enthalten sein.

[0085] Das erfindungsgemäße Verfahren wird bei Temperaturen von bevorzugt -10 bis +150°C, besonders bevorzugt 5 bis 100°C, und 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.

[0086] Die erfindungsgemäßen Entschäumerzusammensetzungen können überall dort eingesetzt werden, wo störender Schaum unterdrückt werden soll. Das ist z. B. in nichtwässrigen Medien, wie bei der Teerdestillation oder der Erdölverarbeitung der Fall. Die erfindungsgemäßen Entschäumerzusammensetzungen eignen sich besonders zur Bekämpfung von Schaum in wässrigen Medien, vorzugsweise in wässrigen Tensidformulierungen, wie die Anwendung in Wasch- und Reinigungsmitteln, die Bekämpfung von Schaum in Abwasseranlagen, bei Textilfärbereverfahren, bei der Erdgaswäsche, in Polymerdispersionen, und sind zum Entschäumen von bei der Zellstoffherstellung anfallenden wässrigen Medien einsetzbar.

[0087] Insbesondere eignen sich die erfindungsgemäßen Entschäumerzusammensetzungen als Bestandteil von Flüssigwaschmitteln, wo sie sich durch eine hervorragende Verträglichkeit und Wirksamkeit auszeichnen.

[0088] 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.

[0089] Die Bestimmung der Viskosität der einzelnen Komponenten sowie der Entschäumerzusammensetzungen erfolgt gemäß DIN 53019-1 (2008-09), DIN 53019-2 (2001-02) und DIN 53019 (2008-09) mit einem Kegel-Platte-Viskosimeter bei 25°C und einem Schergefälle von 1/s.

[0090] 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. Die Viskosität wurde mit einem Kegel-Platte-Viskosimeter MCR 300 (Paar-Physika) bei 25°C und einem Schergefälle von 1/s bestimmt.

Herstellung der Waschmittelformulierung zur Testung der Wirksamkeit und Verträglichkeit

[0091] 168,40 g eines alkoxylierten Fettalkohols (erhältlich unter dem Namen Lutensol® AO 8 bei der BASF SE) wurden bei 50°C geschmolzen. 30,88 g Laurinsäure und 7,02 g Kaliumhydroxid wurden hinzugefügt und kurz verrührt, anschließend wurden 462,52 g vollentsalztes Wasser mit einer Temperatur von 50°C zugegeben und vermischt. Nachdem alles homogen gelöst war, wurden 190,85 g eines Na-C₁₄₋₁₇-Alkylsulphonates (erhältlich unter dem Namen Hostapur SAS 60 bei der Clariant International Ltd.), 28,07 g Natriumtetraborat und 56,13 g Natriumcitrat eingerührt bis alles gelöst ist. Zum Schluss wurden noch 56,13 g 1,2-Propandiol eingemischt.

Prüfungen der Verträglichkeit

[0092] Zur Prüfung der Entschäumerwirksamkeit werden zu diesem Flüssigwaschmittel die in Tabelle 2 jeweils angegebenen Mengen der Entschäumerformulierungen gegeben. Die Verträglichkeit wurde nach 14 Tagen Lagerung bei 40°C visuell beurteilt.

Prüfungen der Entschäumerwirksamkeit

[0093] 100 g des Entschäumer enthaltenden Flüssigwaschmittels wurde dann gemeinsam mit 3500 g sauberer Baumwollwäsche in eine Trommelwaschmaschine (Typ Miele Novotronic W918 ohne Fuzzy Logic) gegeben. Anschließend wird das Waschprogramm (bei 30°C) gestartet und die Schaumhöhe in % bezogen auf das Trommelvolumen über einen Zeitraum von 55 Minuten aufgezeichnet. Die durchschnittliche Schaumhöhe wird als Schaumnote angegeben. Dabei bedeutet 0% absolut kein Schaum während der gesamten Testdauer und 100% bedeutet, dass die Trommel während der gesamten Testdauer völlig mit Schaum gefüllt ist.

Die für die Formulierungen verwendeten Entschäumercompounds (A)

Entschäumercompound A1 (nicht erfindungsgemäß)

[0094] Entschäumercompound A1 ist SILFOAM® SC 1132 kommerziell bei der Wacker Chemie AG München, dieses Compound basiert auf Polydimethylsiloxan.

Entschäumercompound A2 (nicht erfindungsgemäß, keine Komponente (a1) mit direkt am Si-Atom gebundenen aromatischen Resten)

[0095] Entschäumercompound A2 wurde wie folgt hergestellt:

90 Teile eines mit trimethylsilyloxygruppen terminierten Diorganopolysiloxans aus 20 mol-% 2-Phenylpropenylmethylsiloxan- und 80 mol-% Dodecylmethylsiloxaneinheiten, das eine Viskosität von 1000 mPas aufwies (erhältlich unter dem Namen Trennmittel TN 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 Kohlenwasserstoffgemisches (D1) 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 mol-% SiO_{4/2}⁻, 8 mol-% C₂H₅OSiO_{3/2}⁻ und 2 mol-% HOSiO_{3/2}⁻, wobei dieses Harz eine gewichtsmittlere Molmasse von 7900 g/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 ein Entschäumer mit einer Viskosität von 6000 mPas erhalten.

Entschäumercompound A3 (nicht erfindungsgemäß, keine Komponente (a1) mit direkt am Si-Atom gebundenen aromatischen Resten)

[0096] Entschäumercompound A3 wurde wie folgt hergestellt:

75 Teile eines mit Trimethylsiloxygruppen terminierten Diorganopolysiloxans aus 52 mol-% 2-Phenylpropenylmethylsiloxan- und 48 mol-% Dimethylsiloxaneinheiten, das eine Viskosität von 2160 mPas aufwies (Erhalten durch Umsetzung von 139 g eines Siloxans $(\text{CH}_3)_3\text{-Si-O-[SiH(CH}_3\text{)-O]}_{40}\text{-[Si(CH}_3\text{)}_2\text{-O]}_{37}\text{-Si(CH}_3\text{)}_3$ mit 126 g alpha-Methylstyrol (2-Phenylpropen) in Gegenwart eines Platinkatalysators), 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), 10 Teile eine Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 10 mPas, 5 Teile eine Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 100 mPas, 5 Teile eines bei Raumtemperatur festen Siliconharzes bestehend aus folgenden Einheiten (nach ²⁹Si-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 eine gewichtsmittlere Molmasse von 7900 g/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 ein cremeartiger Entschäumer erhalten.

Entschäumercompound A4 (nicht erfindungsgemäß, keine Komponente (a1) mit direkt am Si-Atom gebundenen aromatischen Resten)

[0097] Entschäumercompound A4 wurde wie folgt hergestellt:

85 Teile eines mit trimethylsiloxygruppen terminierten verzweigten Diorganopolysiloxans aus 25 mol-% Norbornylmethylsiloxan- und 75 mol-% Octylmethylsiloxaneinheiten, das eine Viskosität von 3260 mPas aufweist (erhalten durch Umsetzung von 130 g eines Siloxans der Formel $(\text{CH}_3)_3\text{-Si-O-[Si(CH}_3\text{)H-O]}_{54}\text{-Si(CH}_3\text{)}$ mit 50 g Norbornen, 270 g 1-Octen und 11 g eines mit Dimethylvinylsiloxygruppen terminierten Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 20 mPas in Gegenwart einer Platinkatalysators), 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 Kohlenwasserstoffgemisches (D1) 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-% $\text{CH}_3\text{SiO}_{1/2^-}$, 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 eine gewichtsmittlere Molmasse von 7900 g/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 ein Entschäumer mit einer Viskosität von 8710 mPas erhalten.

Entschäumercompound A5 (nicht erfindungsgemäß, keine Komponente (B))

[0098] Entschäumercompound A5 wurde wie folgt hergestellt:

88 Teile eines Siliconöls mit einer Viskosität von 1000 mm²/s, das laut ²⁹Si-NMR aus folgenden Bausteinen (in Mol-%) besteht:

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

(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 Kohlenwasserstoffgemisches (D1) 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-% $\text{CH}_3\text{SiO}_{1/2^-}$, 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 eine gewichtsmittlere Molmasse von 7900 g/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 ein Entschäumer mit einer Viskosität von 3000 mPas erhalten.

Entschäumercompound A6

[0099] Entschäumercompound A6 wurde wie folgt hergestellt:

42,5 Teile eines Siliconöls AP 1000 vom Beispiel A5, 42,5 Teile eines flüssigen Siliconharzes mit einer Viskosität von 140 mPas, das laut ^{29}Si -NMR aus folgenden Bausteinen (in Mol-%) besteht:

$\text{Me}_2\text{SiO}_{(2/2)}$	33,0%
$\text{Me}_2\text{Si(OR)O}_{(1/2)}$	4,5%
$\text{Ph(OR)SiO}_{(2/2)}$	28,8%
$\text{Ph(OR)}_2\text{SiO}_{(1/2)}$	11,5%
$\text{PhSiO}_{(3/2)}$	22,2%

wobei R eine Mischung aus Methyl- und Butylrest ist,

(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 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 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 eine gewichtsmittlere Molmasse von 7900 g/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 ein Entschäumer mit einer Viskosität von 1980 mPas erhalten.

Entschäumercompound A7

[0100] Entschäumercompound A7 wurde analog zu A6 hergestellt, mit der Abänderung, dass 60 Teile Siliconöl und 25 Teile Siliconharz eingesetzt wurden. Es wurde ein Entschäumer mit einer Viskosität von 2320 mPas erhalten.

Entschäumercompound A8

[0101] Entschäumercompound A8 wurde wie folgt hergestellt:

45 Teile eines Trimethylsiloxygruppen terminierten Diorganopolysiloxans aus 52 mol-% 2-Phenylpropenylmethylsiloxan- und 48 mol-% Dimethylsiloxaneinheiten vom Beispiel A3, 35 Teile Phenylsiliconöl AP 1000 vom Beispiel A5, 5 Teile eines Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 100 mPas, 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 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 eine gewichtsmittlere Molmasse von 7900 g/mol (bezogen auf Polystyrolstandard) hat, 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), und 0,7 Teile einer 20 Gew.-%igen methanolischen KOH wurden mit einem Dissolver vermischt und 4 Stunden auf 150°C erhitzt. Es wurde ein cremeartiger Entschäumer mit einer Viskosität von 57800 mPas erhalten.

[0102] Die für die Formulierungen verwendeten Polyether (B):

B1: Ein Polypropylenglycol mit einer Viskosität von ca. 300 mPas (erhältlich unter dem Namen Pluriol P 2000 bei der BASF SE in D-Ludwigshafen);

B2: Ein Polypropylenglycol-polyethylenglycol-copolymer mit 10% Polyethylenglycol und einer Viskosität von ca. 350 mPas (erhältlich unter dem Namen Pluronic PE 6100 bei der BASF SE in D-Ludwigshafen)

[0103] Das für die Formulierungen verwendete polyethermodifiziertes Sioxan (C1) ist ein verzweigtes Polyethersiloxan, das nach EP 1885770 B1, Absatz [0083–0084], Ausführungsbeispiel (B), Polymer 1, hergestellt wurde und eine Viskosität von 5490 mPas bei einem Schergefälle von 1/s hat.

Beispiele für nicht erfindungsgemäße und erfindungsgemäße Entschäumerformulierungen

[0104] Die Herstellung der einzelnen Entschäumerformulierungen erfolgte durch einfaches Vermischen aller der in Tabelle 1 angegebenen Komponenten (Angaben in Gew.-%) mit einer Dissolverscheibe.

Tabelle 1

Beispiele bzw. Vergleichsversuche	Komponente (A)	Komponente (B)	Komponente (C)	Aussehen / Viskosität
V1 (nicht erfindungsgemäß) Dimethylsiloxan	40 A1	24 B1 34 B2	2 C1	Weiß homogen
V2 (nicht erfindungsgemäß) Dodecylmethyl-alpha- methylstyrylmethylsiloxan	40 A2	24 B1 34 B2	2 C1	Inhomogen getrennt, keine weitere Prüfung möglich
V3 (nicht erfindungsgemäß) Dimethyl-alpha- methylstyrylmethylsiloxan	40 A3	58 B1	2 C1	Inhomogen getrennt, keine weitere Prüfung möglich
V4 (nicht erfindungsgemäß) Norbornyloctylmethylsiloxan	40 A4	58 B1	2 C1	Inhomogen getrennt, keine weitere Prüfung möglich
V5 (nicht erfindungsgemäß) ohne (B)	100 A5	-	-	homogen
1 (erfindungsgemäß) Phenylsiloxan	40 A5	24 B1 34 B2	2 C1	Grau homogen 666 mPas
2 (erfindungsgemäß) Phenylsiloxan	50 A5	24 B1 24 B2	2 C1	Grau homogen 830 mPas

Beispiele bzw. Vergleichsversuche	Komponente (A)	Komponente (B)	Komponente (C)	Aussehen / Viskosität
3 (erfindungsgemäß) Phenylsiloxan	40 A6	24 B1 34 B2	2 C1	Grau homogen 770 mPas
4 (erfindungsgemäß) Phenylsiloxan	40 A7	60 B1	-	Weiß homogen 790 mPas
5 (erfindungsgemäß) Phenylsiloxan	40 A7	58 B1	2C1	Grau homogen 730 mPas
6 (erfindungsgemäß) Phenylsiloxan und Dimethyl- alpha-methylstyrylmethyl- siloxan	40 A8	58 B1	2C1	Grau homogen 1730 mPas

[0105] Die nicht-erfindungsgemäßen Entschäumerzusammensetzungen gemäß den Vergleichsversuchen V2 bis V4 enthalten ein Organopolysiloxan, bei dem die aromatischen Kohlenwasserstoffreste nicht über ein Ringkohlenstoffatom direkt an das Si-Atom gebunden sind, sondern über einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest. Tabelle 1 zeigt, dass die nicht-erfindungsgemäßen Entschäumerzusammensetzungen V2 bis V4 inhomogen

gen sind und Phasentrennung aufweisen, sodass sie für die Verwendung als Entschäumer ungeeignet sind. Die erfindungsgemäßen Entschäumerzusammensetzungen gemäß den Beispielen 1 bis 6 sind dagegen homogene Zusammensetzungen, was eine Voraussetzung für deren Verwendung als Entschäumer in Flüssigwaschmitteln ist.

[0106] Die Entschäumerwirkung der so hergestellten Formulierungen wird im Flüssigwaschmittel, dessen Herstellung oben beschrieben ist, getestet und die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Prüfung der Entschäumerformulierungen im flüssigen Waschmittel

Beispiele bzw. Vergleichsversuche	Dosierung in Gew.-%	Schaumnote sofort in %	Schaumnote nach 8 Wochen Lagerung in %	Verträglichkeit
V1 (nicht erfindungsgemäß) Dimethylsiloxan	0,25	10	64	Abscheidungen, Schlieren
V5 (nicht erfindungsgemäß) ohne (B)	0,05	0	46	Abscheidungen, unverträglich
1 (erfindungsgemäß) Phenylsiloxan	0,0625	0	12	verträglich
2 (erfindungsgemäß) Phenylsiloxan	0,05	5	7	verträglich
3 (erfindungsgemäß) Phenylsiloxan	0,0625	20	18	verträglich
4 (erfindungsgemäß) Phenylsiloxan	0,0625	22	6	Verträglich
5 (erfindungsgemäß) Phenylsiloxan	0,0625	5	15	Verträglich
6 (erfindungsgemäß) Phenylsiloxan	0,0625	12	19	Verträglich

[0107] Wie aus Tabelle 2 zu entnehmen ist, zeigen die erfindungsgemäßen Entschäumerformulierungen gemäß den Beispielen 1 bis 6 eine gute Verträglichkeit mit dem Flüssigwaschmittel, wohingegen die nicht-erfindungsgemäße Entschäumerformulierung V5, die keine Komponente (B), also kein Polypropylenglycol bzw. Polypropylenglycol-polyethylenglycol-Copolymer enthält, Abscheidungen aufweist und mit dem Flüssigwaschmittel unverträglich ist. Auch die Verwendung der nicht-erfindungsgemäßen Entschäumerformulierung V1 auf

Basis von Dimethylpolysiloxan, die keine Komponente (a1), also kein Phenylsiloxan aufweist, führt zu Abscheidungen und Schlieren im Flüssigwaschmittel, was unerwünscht ist.

[0108] Weiterhin zeigt Tabelle 2, dass die erfindungsgemäßen Entschäumerformulierungen gemäß den Beispielen 1 bis 6 eine gute Entschäumerwirkung, insbesondere nach Lagerung der Entschäumerformulierung im Flüssigwaschmittel, aufweisen, im Gegensatz zu den nicht-erfindungsgemäßen Entschäumerformulierungen V1 und V5, die insbesondere nach Lagerung der Entschäumerformulierung im Flüssigwaschmittel, eine deutlich schlechtere Entschäumerwirkung aufweisen.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- DE 1519987 [0003]
- US 4075118 A [0004]
- EP 499364 B1 [0004]
- EP 635564 A1 [0004]
- US 4983316 A [0004]
- EP 638346 B1 [0004]
- US 6004918 A [0004]
- US 8536109 B2 [0004]
- DE 102004040263 A1 [0026]
- DE 2107082 A1 [0035]
- GB 2350117 A [0064]
- EP 1076073 A1 [0066]
- EP 1424117 A2 [0066]
- WO 2006/128624 A1 [0066, 0068]
- EP 1885770 B1 [0103]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- EN 1890 [0059]
- DIN 53019-1 (2008-09) [0089]
- DIN 53019-2 (2001-02) [0089]
- DIN 53019 (2008-09) [0089]

Patentansprüche

1. Entschäumerzusammensetzungen enthaltend
 (A) ein Entschäumercompound enthaltend
 (a1) mindestens eine Organosiliziumverbindung, welche Einheiten der Formel



aufweist, worin

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,

R¹ gleich oder verschieden sein kann und ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet,

R² gleich oder verschieden sein kann und einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten, aromatischen Kohlenwasserstoffrest, der über ein Ringkohlenstoffatom an das Siliziumatom angebonden ist, bedeutet,

a 0, 1, 2 oder 3 ist,

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 und in 1–100% aller Einheiten der Formel (I) c verschieden 0 ist und in mindestens 50% aller Einheiten der Formel (I) in der Organosiliziumverbindung die Summe a + b + c gleich 2 ist,

(a2) mindestens einen Zusatzstoff ausgewählt aus

(a21) Füllstoffpartikeln und/oder

(a22) Organopolysiloxanharz bestehend aus Einheiten der Formel



worin

R³ gleich oder verschieden sein kann und ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten, SiC-gebundenen Kohlenwasserstoffrest bedeutet,

R⁴ gleich oder verschieden sein kann und ein 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 ist und in weniger als 50 aller Einheiten der Formel (II) im Organopolysiloxanharz die Summe d + e gleich 2 ist, und gegebenenfalls

(a3) eine Organosiliziumverbindung, welche Einheiten der Formel



aufweist, worin

R⁵ gleich oder verschieden sein kann und eine für R 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,

mit der Maßgabe, dass die Summe g + h kleiner oder gleich 3 ist und in mindestens 50% aller Einheiten der Formel (III) in der Organosiliziumverbindung die Summe g + h gleich 2 ist,

(B) Polyoxyalkylene ausgewählt aus der Gruppe der Polypropylenglycole, endständig veretherte oder veresterte Polypropylenglycole, Polypropylenglycol/Polyethylenglycol-Copolymere, endständig veretherte oder veresterte Polypropylenglycol/Polyethylenglycol-Copolymere, und deren Mischungen, gegebenenfalls

(C) polyethermodifizierte Siloxane,

gegebenenfalls

(D) organische Verbindungen,

und gegebenenfalls

(F) weitere Additive.

2. Entschäumerzusammensetzungen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass R ein einwertiger aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, bevorzugt ein Methylrest, ist und R² ein Arylrest, bevorzugt ein Phenylrest, ist.

3. Entschäumerzusammensetzungen nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass 10 bis 100 Mol-% der SiC-gebundenen Reste in der Komponente (a1) Reste R² sind.

4. Entschäumerzusammensetzungen nach Anspruch 1, 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass Wasser in Mengen von höchstens 5 Gew.-%, bevorzugt höchstens 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Entschäumerzusammensetzung, mitverwendet wird.

5. Entschäumerzusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Mitverwendung von Wasser ausgeschlossen ist.

6. Entschäumerzusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Komponente (a22) Organopolysiloxanharze, die im Wesentlichen aus R³₃SiO_{1/2}(M)- und SiO_{4/2}(Q)-Einheiten bestehen, wobei R³ 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.

7. Entschäumerzusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Komponente (a21) Kieselsäuren mit einer BET-Oberfläche von 50 bis 800 m²/g eingesetzt werden.

8. Entschäumerzusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Komponente (B) Polyoxyalkylene der Formel



worin R⁷ gleich oder verschieden sein kann und ein Wasserstoffatom, einen C₁-C₃₀-Alkylrest, einen C₁-C₃₀-Alkenylrest oder einen Rest der Formel R⁸-C(O)- (V) bedeutet,

R⁸ einen C₁-C₂₂-Alkylrest bedeutet,

x einen Wert von 6 bis 300 und

y einen Wert von 0 bis 30 hat

und das Verhältnis y/x 0 bis 1 ist,

eingesetzt werden.

9. Entschäumerzusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass es Entschäumerzusammensetzungen bestehend aus

(A) 10 bis 90 Gew.-% Entschäumercompound gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7,

(B) 10 bis 90 Gew.-% Polyoxyalkylene gemäß Anspruch 1 oder 8

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

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

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

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

jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Entschäumerzusammensetzungen, sind.

10. Tensidformulierungen, vorzugsweise Netzmittel, Waschmittel oder Reinigungsmittel, enthaltend Entschäumerzusammensetzungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9.

11. Verfahren zum Entschäumen und/oder zur Schaumverhinderung von Medien, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Entschäumerzusammensetzung gemäß den Ansprüchen 1 bis 9 mit dem Medium vermischt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Entschäumerzusammensetzung in Mengen von 0,1 Gew.-ppm bis 1 Gew.-% zum schäumenden Medium zugegeben wird.

Es folgen keine Zeichnungen