



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108310813 A

(43)申请公布日 2018.07.24

(21)申请号 201810176507.0

(22)申请日 2018.03.03

(71)申请人 朱东洋

地址 213000 江苏省常州市新北区常信怀  
德名园48幢1709室

(72)发明人 朱东洋 庄文琴 刘红妹

(74)专利代理机构 北京风雅颂专利代理有限公司  
11403

代理人 朱亲林

(51) Int. Cl.

B01D 19/04(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种消泡剂的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种消泡剂的制备方法,属于消泡剂领域。本发明正硅酸乙酯为原料制备纳米型二氧化硅,但因为其具有丰富的亲水基团-OH,易在大量氢键的作用下团聚,从而降低消泡剂的稳定性,将聚二甲基硅氧烷负载于纳米二氧化硅上,可以解决纳米型二氧化硅易团聚的问题,增强了其在消泡剂中促使消泡剂主要成分分散、增黏,提高乳化效果;添加疏水白炭黑使其与有机相的相容性、分散性得到提高,有利于促进二甲基硅油快速分散在起泡体系中,从而促进整个消泡剂体系的稳定性增强和消泡抑泡性能。

1. 一种消泡剂的制备方法,其特征在于,该制备方法包括如下步骤:

按质量份数计,取40~45份十六醇、45~50份 $\alpha$ -甲基丙烯酸、1.5~1.8份对甲苯磺酸、0.9~1.2份对苯二酚,升温至120~130℃搅拌混合,得混合物,取混合物按质量比1:2加入二氯甲烷,调节pH至7~7.5,静置,取下层液,再加入下层液质量9~12倍的氯化钠溶液,旋转蒸发,得旋转蒸发物;

取含氢硅油按质量比50~60:30~40:0.1~0.3加入甲苯、对苯二酚,于45~50℃搅拌混合,再加入含氢硅油质量3~5%的氯铂酸,升温至85~90℃保温1~2h,得混合液,按质量份数计,取20~30份混合液、10~14份旋转蒸发物、10~12份烯丙醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚,搅拌混合,旋转蒸发,减压蒸馏,得减压蒸馏物,备用;

取氨水按质量比1:13~15加入无水乙醇,搅拌混合,再加入氨水质量60~70%的正硅酸乙酯,于25~30℃搅拌混合,离心,取沉淀用无水乙醇洗涤,干燥,得干燥物a,按质量份数计,取1~3份干燥物a,0.8~1.2份聚二甲基硅氧烷、30~40份甲醇、10~15份去离子水、1~2份氨水混合,升温至45~55℃保温1~2h,冷却至室温,离心,取沉淀物干燥,得干燥物;

取疏水白炭黑、二甲基硅油按质量比2:3混合,再加入疏水白炭黑质量0.1~0.2%的氢氧化钾,升温至130~150℃搅拌混合,冷却至室温,得冷却物,按质量份数计,取步骤(2)备用的40~60份减压蒸馏物、20~30份干燥物、8~10份司盘-60,高速剪切,再加入减压蒸馏物质量20~30%的70~80℃的蒸馏水,搅拌混合,调节pH至6.8~7.2,即得消泡剂。

## 一种消泡剂的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于消泡剂领域,具体涉及一种消泡剂的制备方法。

### 背景技术

[0002] 随着科学技术的高速发展,工业上涉及搅拌的行业均会伴随泡沫的产生,如造纸、油墨、涂料、发酵、印染等行业。泡沫是气体在液体中的粗分散相,一方面会使工业生产能力大大受到限制;另一方面会造成原料和产品的浪费,影响产品的质量和性能。工业上通常选择往反应体系中加入消泡剂来消除和抑制泡沫的产生。消泡剂的作用分为消泡和抑泡。泡沫产生后,当消泡剂接触到泡沫时立即与泡沫表面的憎水段分子作用,形成双膜层。消泡剂的表面张力很低,被周围表面张力大的起泡膜层牵引会造成气泡应力的不平衡,从而使气泡破裂。如果泡沫还未产生,消泡剂能够以微粒的形式渗入即将起泡的体系中,破坏气泡的弹性膜,从而抑制其形成。

[0003] 目前使用的消泡剂主要分为矿物油类、有机硅类和聚醚类,其中有机硅消泡剂的消泡性能和抑泡泡沫产生性能较好,但其不耐高温,不耐酸碱,使用受到了很大的限制,因此生产出一种耐高温耐酸碱的消泡剂有很大的市场需求。

### 发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题:针对目前有机硅消泡剂的消泡性能和抑泡泡沫产生性能较好,但其不耐高温,不耐酸碱的问题,提供一种消泡剂的制备方法。

[0005] 为解决上述技术问题,本发明采用如下所述的技术方案是:

一种消泡剂的制备方法,其特征在于,该制备方法包括如下步骤:

(1) 按质量份数计,取40~45份十六醇、45~50份 $\alpha$ -甲基丙烯酸、1.5~1.8份对甲苯磺酸、0.9~1.2份对苯二酚,升温至120~130℃搅拌混合,得混合物,取混合物按质量比1:2加入二氯甲烷,调节pH至7~7.5,静置,取下层液,再加入下层液质量9~12倍的氯化钠溶液,旋转蒸发,得旋转蒸发物;

(2) 取含氢硅油按质量比50~60:30~40:0.1~0.3加入甲苯、对苯二酚,于45~50℃搅拌混合,再加入含氢硅油质量3~5%的氯铂酸,升温至85~90℃保温1~2h,得混合液,按质量份数计,取20~30份混合液、10~14份旋转蒸发物、10~12份烯丙醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚,搅拌混合,旋转蒸发,减压蒸馏,得减压蒸馏物,备用;

(3) 取氨水按质量比1:13~15加入无水乙醇,搅拌混合,再加入氨水质量60~70%的正硅酸乙酯,于25~30℃搅拌混合,离心,取沉淀用无水乙醇洗涤,干燥,得干燥物a,按质量份数计,取1~3份干燥物a,0.8~1.2份聚二甲基硅氧烷、30~40份甲醇、10~15份去离子水、1~2份氨水混合,升温至45~55℃保温1~2h,冷却至室温,离心,取沉淀物干燥,得干燥物;

(4) 取疏水白炭黑、二甲基硅油按质量比2:3混合,再加入疏水白炭黑质量0.1~0.2%的氢氧化钾,升温至130~150℃搅拌混合,冷却至室温,得冷却物,按质量份数计,取步骤(2)备用的40~60份减压蒸馏物、20~30份干燥物、8~10份司盘-60,高速剪切,再加入减压蒸馏物质

量20~30%的70~80℃的蒸馏水,搅拌混合,调节pH至6.8~7.2,即得消泡剂。

[0006] 本发明与其他方法相比,有益技术效果是:

(1)本发明以甲基丙烯酸、正十六醇为原料,加入苯二酚、对甲苯磺酸,催化发生酯化反应,制备长链型的酯化物,将其与聚醚复配对含氢硅油共同进行改性,硅油中Si-H键与不饱和和双键之间进行硅氢化加成,以烯丙醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚、长链型的酯化物与含氢硅油为原料,甲苯为溶剂,制备了以含长链烷基酯和硅油为疏水性链段、聚醚为亲水性链段的共改性硅油,硅上同时引入长链烷基酯和羟基聚醚,使改性硅油兼具引入的聚醚来增加亲水性,有助于分散和乳化,引入的烷基酯来增加亲油性,提高表面性能,改性物疏水与亲水部分结合成一体,分子中具有很大的极性;

(2)本发明一方面将长链烷基酯基团引入到聚硅氧烷链上,长链烷基对硅油的改性增强了硅油的亲油性,其次使硅油的润滑性增加,另一方面通过烯丙醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚接枝,引入了它不仅具有聚硅氧烷类消泡剂消泡效力强、表面张力低、无毒等特点,而且还具有聚醚类消泡剂的耐高温、耐强碱性等特性;

(3)本发明正硅酸乙酯为原料制备纳米型二氧化硅,但因为其具有丰富的亲水基团-OH,易在大量氢键的作用下团聚,从而降低消泡剂的稳定性,将聚二甲基硅氧烷负载于纳米二氧化硅上,可以解决纳米型二氧化硅易团聚的问题,增强了其在消泡剂中促使消泡剂主要成分分散、增黏,提高乳化效果;

(4)本发明添加疏水白炭黑使其与有机相的相容性、分散性得到提高,有利于促进二甲基硅油快速分散在起泡体系中,从而促进整个消泡剂体系的稳定性增强和消泡抑泡性能。

## 具体实施方式

[0007] 烯丙醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚:购于江苏海安石油化工厂。

[0008] 疏水白炭黑:购于上海跃江钛化工制品有限公司,比表面积为95~100m<sup>2</sup>/g。

[0009] 一种消泡剂的制备方法,包括如下步骤:

(1)按质量份数计,取40~45份十六醇、45~50份 $\alpha$ -甲基丙烯酸、1.5~1.8份对甲苯磺酸、0.9~1.2份对苯二酚,升温至120~130℃搅拌混合5~6h,得混合物,取混合物按质量比1:2加入二氯甲烷,调节pH至7~7.5,静置,取下层液,再加入下层液质量9~12倍的质量分数为36%的氯化钠溶液,旋转蒸发,得旋转蒸发物;

(2)取含氢硅油按质量比50~60:30~40:0.1~0.3加入甲苯、对苯二酚,于45~50℃搅拌混合20~30min,再加入含氢硅油质量3~5%的氯铂酸,升温至85~90℃保温1~2h,得混合液,按质量份数计,取20~30份混合液、10~14份旋转蒸发物、10~12份烯丙醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚,搅拌混合4~5h,旋转蒸发,减压蒸馏,得减压蒸馏物,备用;

(3)取氨水按质量比1:13~15加入无水乙醇,搅拌混合30~40min,再加入氨水质量60~70%的正硅酸乙酯,于25~30℃搅拌混合18~24h,离心,取沉淀用无水乙醇洗涤,干燥,得干燥物a,按质量份数计,取1~3份干燥物a,0.8~1.2份聚二甲基硅氧烷、30~40份甲醇、10~15份去离子水、1~2份氨水混合,升温至45~55℃保温1~2h,冷却至室温,离心,取沉淀物干燥,得干燥物;

(4)取疏水白炭黑、二甲基硅油按质量比2:3混合,再加入疏水白炭黑质量0.1~0.2%的氢氧化钾,升温至130~150℃搅拌混合5~6h,冷却至室温,得冷却物,按质量份数计,取步骤

(2) 备用的40~60份减压蒸馏物、20~30份干燥物、8~10份司盘-60, 高速剪切5~8min, 再加入减压蒸馏物质量20~30%的70~80℃的蒸馏水, 搅拌混合3~5min, 调节pH至6.8~7.2, 即得消泡剂。

#### [0010] 实施例1

烯丙醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚: 购于江苏海安石油化工厂。

[0011] 疏水白炭黑: 购于上海跃江钛化工制品有限公司, 比表面积为95m<sup>2</sup>/g。

[0012] 一种消泡剂的制备方法, 包括如下步骤:

(1) 按质量份数计, 取40份十六醇、45份 $\alpha$ -甲基丙烯酸、1.5份对甲苯磺酸、0.9份对苯二酚, 升温至120℃搅拌混合5h, 得混合物, 取混合物按质量比1:2加入二氯甲烷, 调节pH至7, 静置, 取下层液, 再加入下层液质量9倍的质量分数为36%的氯化钠溶液, 旋转蒸发, 得旋转蒸发物;

(2) 取含氢硅油按质量比50:30:0.1加入甲苯、对苯二酚, 于45℃搅拌混合20min, 再加入含氢硅油质量3%的氯铂酸, 升温至85℃保温1h, 得混合液, 按质量份数计, 取20份混合液、10份旋转蒸发物、10份烯丙醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚, 搅拌混合4h, 旋转蒸发, 减压蒸馏, 得减压蒸馏物, 备用;

(3) 取氨水按质量比1:13加入无水乙醇, 搅拌混合30min, 再加入氨水质量60%的正硅酸乙酯, 于25℃搅拌混合18h, 离心, 取沉淀用无水乙醇洗涤, 干燥, 得干燥物a, 按质量份数计, 取1份干燥物a, 0.8份聚二甲基硅氧烷、30份甲醇、10份去离子水、1份氨水混合, 升温至45℃保温1h, 冷却至室温, 离心, 取沉淀物干燥, 得干燥物;

(4) 取疏水白炭黑、二甲基硅油按质量比2:3混合, 再加入疏水白炭黑质量0.1%的氢氧化钾, 升温至130℃搅拌混合5h, 冷却至室温, 得冷却物, 按质量份数计, 取步骤(2)备用的40份减压蒸馏物、20份干燥物、8份司盘-60, 高速剪切5min, 再加入减压蒸馏物质量20%的70℃的蒸馏水, 搅拌混合3min, 调节pH至6.8, 即得消泡剂。

#### [0013] 实施例2

烯丙醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚: 购于江苏海安石油化工厂。

[0014] 疏水白炭黑: 购于上海跃江钛化工制品有限公司, 比表面积为100m<sup>2</sup>/g。

[0015] 一种消泡剂的制备方法, 包括如下步骤:

(1) 按质量份数计, 取45份十六醇、50份 $\alpha$ -甲基丙烯酸、1.8份对甲苯磺酸、1.2份对苯二酚, 升温至130℃搅拌混合6h, 得混合物, 取混合物按质量比1:2加入二氯甲烷, 调节pH至7.5, 静置, 取下层液, 再加入下层液质量12倍的质量分数为36%的氯化钠溶液, 旋转蒸发, 得旋转蒸发物;

(2) 取含氢硅油按质量比60:40:0.3加入甲苯、对苯二酚, 于50℃搅拌混合30min, 再加入含氢硅油质量5%的氯铂酸, 升温至90℃保温2h, 得混合液, 按质量份数计, 取30份混合液、14份旋转蒸发物、12份烯丙醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚, 搅拌混合5h, 旋转蒸发, 减压蒸馏, 得减压蒸馏物, 备用;

(3) 取氨水按质量比1:15加入无水乙醇, 搅拌混合40min, 再加入氨水质量70%的正硅酸乙酯, 于30℃搅拌混合24h, 离心, 取沉淀用无水乙醇洗涤, 干燥, 得干燥物a, 按质量份数计, 取3份干燥物a, 1.2份聚二甲基硅氧烷、40份甲醇、15份去离子水、2份氨水混合, 升温至55℃保温2h, 冷却至室温, 离心, 取沉淀物干燥, 得干燥物;

(4)取疏水白炭黑、二甲基硅油按质量比2:3混合,再加入疏水白炭黑质量0.2%的氢氧化钾,升温至150℃搅拌混合6h,冷却至室温,得冷却物,按质量份数计,取步骤(2)备用的60份减压蒸馏物、30份干燥物、10份司盘-60,高速剪切8min,再加入减压蒸馏物质量30%的80℃的蒸馏水,搅拌混合5min,调节pH至7.2,即得消泡剂。

#### [0016] 实施例3

烯丙醇聚氧乙炔聚氧丙炔醚:购于江苏海安石油化工厂。

[0017] 疏水白炭黑:购于上海跃江钛化工制品有限公司,比表面积为97m<sup>2</sup>/g。

[0018] 一种消泡剂的制备方法,包括如下步骤:

(1)按质量份数计,取42.5份十六醇、47.5份 $\alpha$ -甲基丙烯酸、1.65份对甲苯磺酸、1.05份对苯二酚,升温至125℃搅拌混合5.5h,得混合物,取混合物按质量比1:2加入二氯甲烷,调节pH至7.25,静置,取下层液,再加入下层液质量10.5倍的质量分数为36%的氯化钠溶液,旋转蒸发,得旋转蒸发物;

(2)取含氢硅油按质量比55:35:0.2加入甲苯、对苯二酚,于47℃搅拌混合25min,再加入含氢硅油质量4%的氯铂酸,升温至87℃保温1.5h,得混合液,按质量份数计,取25份混合液、12份旋转蒸发物、11份烯丙醇聚氧乙炔聚氧丙炔醚,搅拌混合4.5h,旋转蒸发,减压蒸馏,得减压蒸馏物,备用;

(3)取氨水按质量比1:14加入无水乙醇,搅拌混合35min,再加入氨水质量65%的正硅酸乙酯,于27℃搅拌混合21h,离心,取沉淀用无水乙醇洗涤,干燥,得干燥物a,按质量份数计,取2份干燥物a,1份聚二甲基硅氧烷、35份甲醇、12.5份去离子水、1.5份氨水混合,升温至50℃保温1.5h,冷却至室温,离心,取沉淀物干燥,得干燥物;

(4)取疏水白炭黑、二甲基硅油按质量比2:3混合,再加入疏水白炭黑质量0.15%的氢氧化钾,升温至140℃搅拌混合5.5h,冷却至室温,得冷却物,按质量份数计,取步骤(2)备用的50份减压蒸馏物、25份干燥物、9份司盘-60,高速剪切6.5min,再加入减压蒸馏物质量25%的75℃的蒸馏水,搅拌混合4min,调节pH至7,即得消泡剂。

[0019] 对比例:常州市某公司生产的消泡剂。

[0020] 分别将实施例与对比例的消泡剂进行性能测试:

#### (1)消泡性能的测试

室温下,将25mL、2 wt%的十二烷基苯磺酸钠水溶液倒入100 mL的量筒中,上下震荡多次,使发泡液高度达到100 mL处。加入发泡液0.1wt%含量的消泡剂,并启动秒表到泡沫完全消失后停,时间越短,消泡剂的消泡性能越好。

#### [0021] (2)抑泡性能的测试

室温下,在1 L量筒中加入100 mL、2 wt%的十二烷基苯磺酸钠水溶液,并加入发泡液0.1wt%含量的消泡剂。往发泡液中通入氮气,记录泡沫到达300 mL刻度的时间,时间越长,抑泡性能越好。

#### [0022] (3)耐酸碱性能的测试

分别取0.5g消泡剂加入到100 mL、pH=3的盐酸溶液中和100 mL、pH=12的氢氧化钠溶液中,观察消泡剂的耐酸碱情况,若无漂油,则证明耐酸碱性良好。

#### [0023] (4)耐高温性能的测试

取0.5g消泡剂加入到100mL的水中,60℃下静置,观察消泡剂的耐高温情况,如无漂

油,则证明耐高温性良好。测试结果如表1。

[0024] 表1:

测试项目	实施例1	实施例2	实施例3	对比例
消泡时间/秒	9.7	9.4	9.1	21.3~24.5
抑泡时间/秒	43.6	45.7	46.7	21.3~24.1
耐酸性	未漂油	未漂油	未漂油	漂油
耐高温性	未漂油	未漂油	未漂油	漂油

综合上述,本发明的消泡剂消泡效果好,且耐高温耐酸碱,值得大力推广使用。