



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107106939 B

(45)授权公告日 2019.04.12

(21)申请号 201580071430.5

(22)申请日 2015.12.29

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107106939 A

(43)申请公布日 2017.08.29

(30)优先权数据
62/098,046 2014.12.30 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.06.28

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/FI2015/050953 2015.12.29

(87)PCT国际申请的公布数据
W02016/107987 EN 2016.07.07

(73)专利权人 凯米罗总公司
地址 芬兰赫尔辛基

(72)发明人 罗伯特·威尔森 L·巴瓦
C·柯万

(74)专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司
72003

代理人 张福根 吴小瑛

(51)Int.Cl.
B01D 19/04(2006.01)
D21C 3/28(2006.01)
D21H 21/12(2006.01)

(56)对比文件
CN 1692969 A,2005.11.09,
US 6713160 B2,2004.03.30,
EP 0887383 A2,1998.12.30,
CN 102728108 A,2012.10.17,

审查员 张倍铭

权利要求书2页 说明书11页 附图3页

(54)发明名称

包含羟基封端的硅氧烷的消泡组合物及其
制备和使用方法

(57)摘要

本文公开了使工业工艺料流消泡的方法,该方法包括向工业工艺料流添加一种乳液,该乳液包含连续水相中的乳化硅油液滴。本文还公开了包含这些乳化硅油的消泡剂组合物以及制备所述组合物的方法。

1. 一种制备消泡剂组合物的方法,所述消泡剂组合物包含在水相中乳化的有机硅液滴,所述方法包括:

a) 提供包含填充的有机硅的有机硅相,所述填充的有机硅通过以下步骤制备:

i) 提供75重量份至90重量份的在25℃下的净粘度为10cst至3000cst的羟基封端的直链硅氧烷;和

ii) 将10重量份至25重量份的二氧化硅分散在所述硅氧烷中以制备填充的有机硅;

b) 在水相中乳化所述有机硅之前,将所述填充的有机硅(“FS”)与在25℃下粘度为10,000cst至100,000cst的高粘度二甲基硅氧烷(“HVD”)以50:1至5:1的重量比(HVD:FS)混合,

c) 提供水相;

d) 在所述水相中乳化所述有机硅相以形成水包有机硅液滴的乳液。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中在步骤b)中将所述填充的有机硅(“FS”)与在25℃下粘度为10,000cst至100,000cst的高粘度二甲基硅氧烷(“HVD”)以30:1至10:1的重量比(HVD:FS)混合。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述分散步骤(ii)还包括将所述硅氧烷加热至90℃至160℃的温度,并使所述二氧化硅在所述硅氧烷中均质化。

4. 根据权利要求3所述的方法,其中所述温度足以促进所述二氧化硅在所述硅氧烷中的所述分散并足以处理所述二氧化硅上的任何暴露的亲水性基团。

5. 根据权利要求1所述的方法,其还包括将选自表面活性剂、盐和杀生物剂的一种或多种成分混合到所述水相或所述乳液中。

6. 一种使工业工艺料流消泡或防止起泡的方法,所述方法包括向所述工业工艺料流添加一种乳液,所述乳液包含水相中的有机硅液滴,其中:

a) 所述有机硅液滴包含填充的有机硅,所述填充的有机硅包含硅烷醇分散体中的二氧化硅;

b) 所述填充的有机硅包含重量比为10:90至25:75的二氧化硅与硅烷醇;

c) 所述硅烷醇是羟基封端的直链硅氧烷,其在25℃下的净粘度为10cst至3000cst;和

d) 所述有机硅液滴还包含在25℃下粘度为10,000至100,000cst的高粘度二甲基硅氧烷,其中所述填充的有机硅(“FS”)和所述高粘度二甲基硅氧烷(“HVD”)以50:1至5:1的重量比(HVD:FS)存在于所述乳液中。

7. 根据权利要求6所述的方法,其中所述填充的有机硅在25℃下的净粘度为750cP至5,000cP。

8. 根据权利要求6所述的方法,其中所述硅烷醇在25℃下的净粘度为75至3000cst。

9. 根据权利要求6所述的方法,其中所述乳液包含0.5-10重量%的所述填充的有机硅。

10. 根据权利要求6所述的方法,其中所述乳液还包含选自排水剂、表面活性剂、盐和杀生物剂的一种或多种成分。

11. 根据权利要求6所述的方法,其中所述填充的有机硅中的所述二氧化硅是中值粒径为30至1微米的疏水性二氧化硅。

12. 根据权利要求6所述的方法,其中所述工业工艺料流是用于制造纸浆、纸、水泥或纺织品的过程中的料流。

13. 一种消泡剂组合物,其包含在水相中乳化的有机硅液滴,其中:

- a) 所述有机硅液滴包含填充的有机硅；
- b) 所述填充的有机硅包含75重量份至90重量份的硅烷醇和分散在所述硅烷醇中的10重量份至25重量份的二氧化硅；
- c) 所述硅烷醇是羟基封端的直链硅氧烷，其在25℃下的净粘度为10cst至约3000cst；
和
- d) 所述有机硅液滴还包含在25℃下的粘度为10,000cst至100,000cst的高粘度二甲基硅氧烷（“HVD”），其与所述填充的有机硅（“FS”）的重量比（HVD:FS）为50:1至5:1。

14. 根据权利要求13所述的消泡剂组合物，其中所述填充的有机硅中的所述二氧化硅是中值粒径为30至1微米的疏水性二氧化硅。

15. 根据权利要求13所述的消泡剂组合物，其还包含选自表面活性剂、盐和杀生物剂的一种或多种成分。

包含羟基封端的硅氧烷的消泡组合物及其制备和使用方法

技术领域

[0001] 本发明涉及羟基封端的硅氧烷(siloxane)用于制备乳化硅油(silicone emulsion)消泡组合物的用途,以及制备和使用含有所述硅氧烷的消泡组合物的方法。

背景技术

[0002] 发泡是许多工业过程中的常见问题,特别是在造纸操作中,其中泡沫可以防止成品纸的正确形成并中断制造操作。可以向工艺料流(process stream)添加消泡剂(有时也称为抗泡剂)来对付这个问题。常用的试剂是不溶性油、聚二甲基硅氧烷和其它有机硅(silicone)、某些醇、硬脂酸酯和二醇。可以添加消泡剂以防止形成泡沫或破坏已经形成的泡沫。(Rainer Höfer et al., "Foams and Foam Control," Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2000, Wiley-VCH, Weinheim)。

[0003] 对基于有机硅的消泡剂的实验始于20世纪50年代。这些基于分散在水或轻质油中的聚二甲基硅氧烷(硅油)。硅油作用良好,但在诸如涂料和造纸等许多应用中引起表面扰动。1963年,在轻质油中用疏水性二氧化硅颗粒制成的第一种消泡剂获得专利,其包括固体颗粒在硅油中的分散体(所谓的“填充的有机硅”)。这些最终被水基消泡剂所取代,并且今天造纸工业中主要的消泡剂使用以水包有机硅乳液存在的填充的有机硅。硅本身通常是固体颗粒在一种或多种有机硅流体中的分散体。该分散体可以无需进一步改性而直接使用,或与其他硅油混合,或在水中乳化,以用于在液体介质中消泡或防止其起泡。

[0004] 这些现有技术的水包有机硅乳液通常通过在冷却之前将二氧化硅在甲基封端的低粘度硅氧烷中在140°C至160°C的温度范围内混合数小时来制备。该混合物可以稍后在高剪切下均质化,以将二氧化硅附聚物分裂成均匀分散的目标粒径。可以加入促进剂以促进均质化过程中暴露的二氧化硅上的任何亲水部位的疏水化。在二氧化硅分散和均质化之前或之后,可以添加另外的通常具有高得多的粘度的有机硅,以增强组合物的消泡性能和使用寿命。

[0005] 基于有机硅的消泡剂的制造是时间和热量密集的过程,主要是因为需要在形成乳液之前熔化和混合消泡剂成分,以及需要剪切力以使二氧化硅以期望的均匀粒径在有机硅中均质化。需要用于制造乳化硅油消泡剂组合物的改进的技术和组合物,其需要较少的时间并且使用更少的用于生产的能量。理想地,所得到的乳液应具有改善的抗起泡活性、改进的成品性能以及在其加入的工艺料流中的改善的活性。

[0006] 发明概述

[0007] 已惊奇地发现,当与具有相同尺寸和组成的二氧化硅颗粒混合以产生填充的有机硅时,具有与甲基封端的硅氧烷基本上相同的净粘度(neat viscosity)的羟基封端的硅氧烷在流变学上表现得非常不同。这些羟基封端的硅氧烷减少了制备填充的有机硅和最终乳液所需的时间和能量,并且在即使不添加复杂的有机硅浓缩物的情况下也最终改善了乳液的消泡性能。特别地,实验发现,现有技术的二氧化硅在甲基封端的硅氧烷中的20%的分散体在90°C下的粘度为4000cP,而二氧化硅在羟基封端的硅氧烷中的20%的分散体在90°C下

的粘度仅为300cP,尽管甲基封端的和羟基封端的硅氧烷的净粘度相同(100cst)。填充的硅的较低粘度使得二氧化硅的添加速率显著更快和更容易,这在处理时间和能量需求方面具有优势。

[0008] 因此,在第一主要实施方案中,本发明提供了一种制备水包有机硅乳液消泡剂组合物的方法,包括:(a)提供包含填充的有机硅的有机硅相,所述填充的有机硅通过以下步骤制备:(i)提供约75重量份至约90重量份的在25°C下的净粘度为约10cst至约3000cst,通常为约75cst至约3000cst的羟基封端的直链硅氧烷;和(ii)将约10重量份至约25重量份的二氧化硅分散在所述硅氧烷中以制备填充的有机硅;(b)提供水相;(c)在所述水相中乳化所述有机硅相以形成所述水包有机硅乳液消泡剂组合物。

[0009] 已进一步发现,本发明的使用羟基封端的硅氧烷的填充的有机硅的性能与市售的甲基封端的硅氧烷消泡剂,甚至是那些掺入昂贵且复杂的有机硅化学物质的消泡剂同样好或更好。因此,在第二主要实施方案中,本发明提供了一种使工业工艺料流消泡或防止起泡的方法,包括向所述工业工艺料流添加一种乳液,该乳液包含水相中的有机硅液滴,其中:(a)所述有机硅液滴包含填充的有机硅,所述填充的有机硅包含硅烷醇分散体中的二氧化硅;和(b)所述填充的有机硅包含重量比为约10:90至约25:75的二氧化硅与硅烷醇。

[0010] 第三主要实施方案涉及消泡剂组合物本身,并且在该实施方案中,本发明提供包含在水相中乳化的有机硅液滴的消泡剂组合物,其中(a)所述有机硅液滴包含填充的有机硅;(b)所述填充的有机硅包含约75重量份至约90重量份的硅烷醇和约10重量份至约25重量份的分散在所述硅烷醇中的二氧化硅;和(c)所述硅烷醇是羟基封端的直链硅氧烷,其在25°C下的净粘度为约10cst至约3000cst,通常为约75cst至约3000cst。

[0011] 本发明的其他优点部分地在以下说明书中阐述,部分地将从描述中显而易见,或者可以通过本发明的实践来了解。本发明的优点将通过所附权利要求中特别指出的要素和组合来实现和获得。应当理解,前面的一般性描述和以下详细描述均仅仅是示例性和解释性的,而不是限制请求保护的本发明。

[0012] 在附图中:

[0013] 图1是实施例1的制剂A的流变行为图示,其绘制了不同温度下该制剂的粘度(y轴)(帕斯卡秒[Pa*s])随剪切速率(x轴,1/s)的变化。

[0014] 图2是实施例1的制剂B的流变行为图示,其绘制了不同温度下该制剂的粘度(y轴)(帕斯卡秒[Pa*s])随剪切速率(x轴,1/s)的变化。

[0015] 图3是实施例1的制剂C的流变行为图示,其绘制了不同温度下该制剂的粘度(y轴)(帕斯卡秒[Pa*s])随剪切速率(x轴,1/s)的变化。

[0016] 图4是实施例1的制剂D的流变行为图示,其绘制了不同温度下该制剂的粘度(y轴)(帕斯卡秒[Pa*s])随剪切速率(x轴,1/s)的变化。

[0017] 图5是实施例1的参比制剂的流变行为图示,其绘制了不同温度下该制剂的粘度(y轴)(帕斯卡秒[Pa*s])随剪切速率(x轴,1/s)的变化。

[0018] 图6比较了实施例1的所有制剂A-D和参比制剂在90°C下的流变行为,其绘制了粘度(y轴)(cPs)随剪切速率(1/s)的变化。

[0019] 详细说明

[0020] 术语的定义和使用

[0021] 当在本文中使用时使用单数形式“a”、“an”和“the”或类似术语时,除非上下文另有明确说明,否则它们将被理解为包括复数指示物。因此,例如,提及“烃”包括两种或更多种这种烃的混合物。本文所用的术语“或”或类似术语是指特定列表的任何一个成员,并且还包括该列表的成员的任意组合。

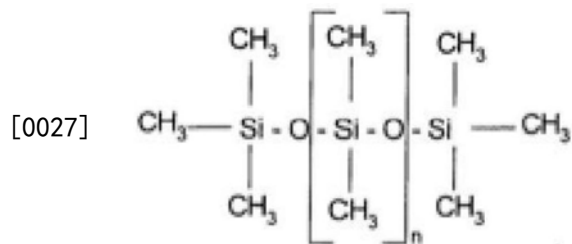
[0022] 除非另有说明,本文所述的比率、量和液体流速以体积表示,并且优选在室温(25℃)和大气压力下测量。

[0023] 在整个说明书和权利要求书中,每当给出特定值时,将理解该值包括与所述值近似的值。

[0024] 在本公开的整个说明书和权利要求书中,措辞“包括(comprise)”和该措辞的变体,例如“包括(comprising)”和“包括(comprises)”是指“包括但不限于”,并且不意图排除例如其他添加剂、组分、整数或步骤。

[0025] 当通过指定与范围的上限分开的该范围的下限来给出范围时,应当理解,可以通过选择性地任何一下限变量与在数学上可能的任何一个上限变量组合来定义该范围。

[0026] 术语“硅氧烷”是指具有Si-O-Si链接的有机硅化合物。母体硅氧烷包括具有式H(OSiH₂)_nOH和(OSiH₂)_n的低聚和聚合氢化物。硅氧烷包括直链、环状和支链化合物,其限定特征在于,每对有机硅中心被一个氧原子分开。硅氧烷官能团形成有机硅的主链,其主要实例是具有以下结构的聚二甲基硅氧烷:



[0028] 其中n通常为10至50,000。然而,由于特定混合物中的链长度分布,并且因为制造商倾向于报告和使用粘度来比较硅氧烷并控制其制造,所以通常不报告链的长度。

[0029] 本发明中使用的可替代硅氧烷被称为“硅烷醇”,本文也称之为“羟基封端的硅氧烷”。硅烷醇是由单个羟基部分而不是甲基封端的硅氧烷,并且优选是被羟基封端的聚二甲基硅氧烷。硅氧烷还可以包含化学式-[R₂SiO]_n-的骨架,其中R是有机基团,例如甲基、乙基或苯基。在某些情况下,可以使用有机侧基将这些-Si-O-骨架中的两个或更多个连接在一起。通过改变-Si-O-链长度、侧基和交联,可以合成具有各种各样的性质和组成的有机硅。

[0030] 本发明以主要实施方案来定义。当本文讨论除主要实施例之外的实施方案或子实施方案时,应当理解,该实施方案或子实施方案可被应用于以任何可行的特征组合来进一步限制任何主要实施方案或子实施方案或其他实施方案。

[0031] 讨论

[0032] 在第一主要实施方案中,本发明提供了一种制备水包有机硅乳液消泡剂组合物的方法,其包含(a)提供包含填充的有机硅的有机硅相,所述填充的有机硅通过以下步骤制备:(i)提供约75重量份至约90重量份的在25℃下的净粘度为约10cst至约3000cst,通常为约75cst至约3000cst的羟基封端的直链硅氧烷(其在一个实施方案中为二甲基硅氧烷硅烷醇);和(ii)将约10重量份至约25重量份的二氧化硅分散在所述硅氧烷中以制备填充的有

机硅；(b) 提供水相；(c) 在所述水相中乳化所述有机硅相以形成所述水包有机硅乳液消泡剂组合物。在一个实施方案中，在分散步骤期间进行过程中 (in-process) 的均质化，这通常是通过加热硅烷醇 (即羟基封端的硅氧烷) 并对硅烷醇/二氧化硅分散体施加足够的剪切以使二氧化硅均质化至均匀的粒径。在该实施方案中，该方法任选通过如下来进行：将硅烷醇加热到足以促进所述二氧化硅在所述硅烷醇中的所述分散并足以处理所述二氧化硅上的任何暴露的亲水性基团的温度 (通常为80°C至160°C) 并使二氧化硅在硅烷醇中均质化。

[0033] 在第二主要实施方案中，本发明提供了一种使工业工艺料流消泡或防止起泡的方法，包括向所述工业工艺料流添加一种乳液，该乳液包含水相中的有机硅液滴，其中：(a) 所述有机硅液滴包含填充的有机硅，所述填充的有机硅包含硅烷醇分散体中的二氧化硅；和 (b) 所述填充的有机硅包含重量比为约10:90至约25:75的二氧化硅与硅烷醇。可以加入消泡剂组合物的示例性工艺料流包括纸浆制造料流、造纸料流、纺织品制造料流和水泥制造料流。

[0034] 第三主要实施方案涉及消泡剂组合物本身，并且在该实施方案中，本发明提供了一种包含在水相中乳化的有机硅液滴的消泡剂组合物，其中 (a) 所述有机硅液滴包含填充的有机硅；(b) 所述填充的有机硅包含约75重量份至约90重量份的硅烷醇和约10重量份至约25重量份的分散在所述硅烷醇中的二氧化硅；和 (c) 所述硅烷醇是羟基封端的直链硅氧烷 (在一个实施方案中为二甲基硅氧烷)，其在25°C下的净粘度为约10cst至约3000cst，通常为约75cst至约3000cst。

[0035] 连续水相中的乳化硅油液滴

[0036] 本发明的乳液包含连续水相中的乳化硅油液滴。术语“乳液”是指至少两种液体的组合，其中一种液体以液滴的形式存在于另一种液体中。参见IUPAC, Compendium of Chemical Terminology: IUPAC Recommendations, 2d ed., compiled by A.D. McNaught and A. Wilkinson, Blackwell, Oxford (1997)。

[0037] 乳液可以通过其粘度来定义，并且在各种实施方案中，乳液在25°C下的粘度为约250、500、750或1,000cst至约14,000、12,000、10,000、8,000、6,000、4,000或2,000cst。在一些实施方案中，乳液在25°C下的粘度为约250cst至约14,000cst、约500至约3,000cst、约500至约2,000cst或约500至约6,000cst。

[0038] 该乳液可以以有助于消泡的任意重量比包含水和乳化硅油液滴。水和乳化硅油液滴通常以大于约1:10、1:8、1:7、1:6或1:5且小于约1:2、1:3或1:4的重量比 (有机硅:水) 提供。在各种实施方案中，硅氧烷:水的重量比为约1:10至1:1、约1:7至约1:2、或约1:6至约1:3。

[0039] 填充的有机硅包括处理过的二氧化硅 (疏水性) 在硅烷醇中的分散体，通常称为在乳液液滴中的“填充的有机硅”。在某些实施方案中，硅烷醇的净粘度为约10或75或100至约6,000、3,000、1,000、500或300cst，优选为约10或75或100cst至约1000或500cst (例如10-3000cst、75-3000cst、75-1000cst、75-500cst或100-500cst)。填充的有机硅通常包含约75重量份至约90重量份的硅烷醇和约10重量份至约25重量份的二氧化硅。或者，填充的有机硅可以包含约80重量份至约90重量份的硅烷醇和约10重量份至约20重量份的二氧化硅，或约75重量份至约85重量份的硅烷醇和约15重量份至约25重量份二氧化硅。

[0040] 填充的有机硅在25°C下的粘度通常为约500cP至约10,000cP，并且在25°C下的粘

度最经常为约750cP至约5,000cP。填充的有机硅中处理过的二氧化硅优选是疏水性的,并且在各种实施方案中的平均粒径为约1至约30微米、约5至约15微米或约10微米。乳液通常包含约0.5至约10重量%的所述填充的有机硅,并且在一个实施方案中包含约1至约3重量%的所述填充的有机硅。

[0041] 虽然对于本发明而言不是必需的,但是除了填充的有机硅之外,硅氧烷乳液还可以使用高粘度硅氧烷以产生乳液液滴。通常添加这些高粘度硅氧烷以改善乳液的稳定性,并且在加入到工业工艺料流中时延长消泡剂的活性。高粘度硅氧烷可以是由烷基封端的任何直链或支链的二烷基硅氧烷,但优选为粘度为约10,000cst至约100,000cst的甲基封端的直链二甲基硅氧烷。在各种实施方案中,高粘度硅氧烷在25℃下的粘度为大于约5,000、10,000、15,000、20,000或25,000cst。作为上限,高粘度硅氧烷在25℃下的粘度通常小于约100,000、75,000、500,000或40,000cst。在一些实施方案中,高粘度硅氧烷在25℃下的粘度为约20,000cst至约40,000cst(包括约20,000cst至约30,000cst,约25,000cst至约35,000cst,或约30,000cst至约40,000cst)。

[0042] 当存在高粘度有机硅时,乳液通常会包含重量比(高粘度有机硅:填充的有机硅)为约1:5、1:3、1:2或1:1至约10:1、5:1或2:1(例如1:5-10:1、1:2-10:1、1:2-2:1、1:1-10:1、1:2至5:1或1:1-5:1)的填充的有机硅和高粘度有机硅。高粘度硅氧烷和填充的有机硅的混合物在25℃下的粘度通常会超过4000、10,000或20,000cP,并且通常小于约80,000、60,000、50,000或40,000cP(例如10,000-60,000、10,000-50,000或20,000-40,000cP)。乳液中填充的有机硅氧烷和高粘度有机硅氧烷的总百分比通常如下:

[0043] 填充的有机硅:基于乳液的重量,大于约1%、2%、3%、4%、5%或6%和/或小于约10%、8%、7%、5%或5%。在一些实施方案中,基于乳液的重量,填充的有机硅以1%至10%,或约2%至8%的量存在。

[0044] 高粘度有机硅:基于乳液的重量,大于约10%、15%、20%、25%或30%、和/或小于约40%、35%、30%、25%或20%。在一些实施方案中,基于乳液的重量,高粘度有机硅以约10%至约40%、或15%至35%的量存在。

[0045] 当乳液包含高粘度有机硅时,乳液通常会包括重量比(有机硅:二氧化硅)为约4:1或更高(包括约6:1或更高、约8:1或更高、约10:1或更高或约15:1或更高)的有机硅和二氧化硅。作为上限,乳液中有机硅与总二氧化硅的重量比通常为约35:1或更低(包括约30:1或更低,约25:1或更低或约20:1或更低)。在一些实施方案中,乳液中有机硅与二氧化硅的重量比为4:1-30:1、10:1-30:1、4:1-25:1或10:1-25:1。

[0046] 添加剂

[0047] 乳液还可以包含各种添加剂以增强消泡剂的性能(包括乳液稳定性、消泡能力)。乳液可以进一步包含排水增强剂,例如,如Furman的美国专利No. 5,152,925中所公开的。在一些实施方案中,排水增强剂包含含有(甲基)丙烯酸羟烷基酯的聚合物,然后其被溶解在有机载体体系中。若乳液中存在排水增强剂,则其通常以乳液重量的约0%至约10%的量存在。

[0048] 乳液还可以包含腐蚀抑制剂。在一些实施方案中,腐蚀抑制剂是盐。示例性的腐蚀抑制剂包括但不限于亚硝酸钠和磷酸钠。在一些实施方案中,腐蚀抑制剂包含碱金属硝酸盐、碱金属亚硝酸盐、碱金属硅酸盐或氰酸盐或脲、或巯基苯并噻唑钠或苯并三唑钠,或其

组合。在一些实施方案中,碱金属是钠。在一些实施方案中,碱金属是钾。在一些实施方案中,碱金属硅酸盐包括具有式 $M_0(SiO)_n$ 的化合物,其中M表示碱金属,n为大于1(包括约3至约3.3)。在一些实施方案中,腐蚀抑制剂是亚硝酸钠。若乳液中存在腐蚀抑制剂,则其通常以乳液重量的约0%至约2%的量存在。

[0049] 乳液可以进一步包含杀生物剂。杀生物剂是一种抗微生物的化学物质,其可以对任何有害生物体产生阻止、使之无害化或控制作用。可用于本发明的特别是用于纸浆和造纸方法的组合物的非氧化性杀生物剂的实例包括例如2-溴-2-硝基丙烷-1,3-二醇、5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮、DBNPA、正辛基-异噻唑啉-3-酮、MBT、季铵化合物、THPS和戊二醛。在一个实施方案中,杀生物剂选自戊二醛、2,2-二溴-3-次氨基丙酰胺(DBNPA)、2-溴-2-硝基丙烷-1,3-二醇(Bronopol)、5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮(CMU)、正烷基二甲基苄基氯化铵、二癸基二甲基氯化铵(DDAC)、烯基二甲基乙基氯化铵、四羟甲基硫酸磷(THPS)。若乳液中存在杀生物剂,则其通常以乳液重量的约0%至约2%的量存在。

[0050] 乳液可以进一步包含表面活性剂(包括离子型表面活性剂或非离子型表面活性剂),尽管通常不以足以使乳液稳定的量。离子型表面活性剂的实例包括阳离子表面活性剂(例如十六烷基三甲基溴化铵(cetyltrimethyl-ammonium bromide,CTAB)、十六烷基三甲基溴化铵(hexadecyltrimethylammonium bromide,HTAB)、二甲基二(十八烷基)溴化铵(DDAB)和甲基苄索氯铵(Hyamine™)和阴离子表面活性剂(例如十二烷基硫酸钠、月桂基硫酸钠、月桂基二甲基氧化胺、胆汁盐(如脱氧胆酸钠、胆酸钠))。非离子型表面活性剂的实例包括聚山梨醇酯(Tween™)、聚乙氧基化醇、聚氧乙烯脱水山梨糖醇、辛基酚聚醚(Triton X100™)、N,N-二甲基十二烷基-胺-N-氧化物、聚乙二醇10月桂基醚、Brij 721™、壬基酚乙氧基化物(Tergitol™)、环糊精、卵磷脂等。优选的非离子型表面活性剂是Tween 20。示例性的离子型表面活性剂是阳离子表面活性剂,例如DDAB。乳液中还可以包括另外的添加剂,包括(但不限于)缓冲剂、酸、碱、盐、离液剂(chaotropic agent)等。在一些实施方案中,乳液基本上不含盐(包括基于乳液的重量小于约1%的盐,小于约0.5%的盐,小于约0.2%的盐)。在一些实施方案中,乳液不含盐(即不包含盐)。在一些实施方案中,乳液基本上不含添加剂(包括基于乳液的重量小于约1%的添加剂,小于约0.5%的添加剂,小于约0.2%的添加剂)。在一些实施方案中,乳液不含添加剂(即不包含添加剂)。

[0051] 在一个具体实施方案中,所述方法在不存在促进剂如KOH的情况下进行,并且本发明的组合物缺少促进剂如KOH。在本发明的制造方法中,添加剂可以以任何顺序加入。因此,可以将任何成分彼此独立地加入到水相、硅相或成品乳液中。

[0052] 工业工艺料流

[0053] 本发明的方法可以在其中涉及发泡的任何工业过程中实施,包括在处理或制造木浆、纸、纺织品、水泥或涂料时经常遇到的工艺料流以及处理工业废水、食品加工和石油钻探的过程中。这些方法可用于其中发泡是一个问题的几乎任何的工业水系统中,但是特别适用于在造纸系统中所发现的循环水系统、冷却水系统(包括冷却塔、开放和闭合的回路冷却单元)、工业原水系统、饮用水分配系统、消毒饮用水系统、石油生产或开采系统(油田水系统、钻井液)、燃料储存系统、金属加工系统、热交换器、反应器、用于储存和处理液体的设备、锅炉及相关的蒸汽发生单元、散热器、闪蒸单元、制冷单元、反渗透设备、气体洗涤单元、高炉、糖蒸发单元、蒸汽发电厂、地热单元、核冷却单元、水处理单元、池循环单元、采矿回

路、闭合回路加热单元、机械加工流体(用于例如钻孔、镗孔、研磨、铰孔、拉丝、拉削、车削、切割、缝合、研磨、切线、成型、旋转和滚动的操作中)、液压流体、冷却流体等。在一些实施方案中,工业工艺料流是水泥制造工艺或涂料制备工艺中的工业工艺料流。

[0054] 在一个实施方案中,将本文公开的消泡剂组合物和/或乳液加入或计量添加到纸浆和/或纸张处理系统中。通常可以在整个系统中使用组合物以最小化和防止泡沫。在某些实例中,将该组合物加入到系统的短回路中。合适添加点的其他实例是用于工艺水的大型储存塔(循环水塔、滤水塔)、澄清或混浊的滤液储罐、碎浆机或碎浆机上游/下游的工艺料流、破坏系统或其内容物上游/下游的工艺料流、槽上游/下游的线槽工艺料流、箱部上游/下游的造纸机混合箱部工艺料流、清水罐、温水罐和喷水罐。纸浆厂系统的适当添加点包括蒸煮器、粗浆(brown stock)流、洗涤器(如粗浆洗涤器)、Kraft法中的黑液流、或亚硫酸盐法中的红色或棕色液体。组合物可以连续计量添加或以间歇方法周期性计量添加。组合物可以每天约6至约24次,每次约3至约45分钟进料;或例如每天约12至约24次,每次约10至约30分钟进料。

[0055] 以下提供有关特定工业过程的其他详细信息以供参考。

[0056] 造纸工艺

[0057] 在造纸工业中,Kraft法是经常使用的碱性制浆工艺。该过程中用过的化学品可以回收并再利用,从而降低加工成本。该方法的一大缺点是在纸浆筛分和洗涤过程中发生泡沫。

[0058] Kraft法首先在蒸煮器中蒸煮木屑,然后抽出用过的化学品以再利用。然后将所得到的纸浆纤维在粗浆洗涤器中洗涤至不含大量的残留化学品。这些洗涤器是一系列通常数量为3或4个的大桶,其交替地用水稀释纸浆并通过在大的旋转筛上拾取来使其变稠。纸浆从粗浆洗涤器行进到筛网室,在其中再次用水稀释,并通过振动筛,该振动筛接收现在完全脱木素的纤维,并拒绝未制浆的纤维、结和其他异物的团块。因为稀释的纸浆经受筛网的剧烈搅动,所以在筛网室中泡沫问题可能很严重。在筛分操作后从纸浆中除去的水被称为稀黑液,为了经济起见,其通常用作粗浆洗涤器的第三和第四阶段的稀释水。稀黑液是发泡物质,其含有例如约0.001重量%至约0.1重量%的固体并且pH为约12。稀黑液的发泡随着该方法中使用的木材的树脂含量而增加。

[0059] 在筛分操作中,消泡剂可用于碱性纸浆厂,以实现更有效的筛分,并防止在筛分操作之后所使用的纸浆增稠器因为夹带的空气而发生堵塞。当在筛分操作期间使用水分散性消泡剂时,在筛分操作中控制泡沫和夹带的空气有助于碱性制浆过程中纸浆的洗涤效率。这是因为纸浆的筛分效率提高,使得纸浆在整个增稠器和随后的洗涤器中容易地流动。

[0060] 用于纸回收操作中脱墨纸的脱墨洗涤剂也可能引起显著的消泡问题。这些过程的详细描述可以在标准教科书中找到,例如A.M.Schwartz and J.W.Perry, *Surface Active Agents*, Vol. I (1949); 和 *Surface Active Agents and Detergents*, Vol. II (1958), Interscience Publishers, New York, 其描述通过引用并入本文。

[0061] 基于纸的重量为约0.3至约3%的量的脱墨剂用于基本上水性介质的溶液中。脱墨溶液的温度可以从室温变化至任何温度,包括约40°F至约70°F(约4°C至约20°C),高达约200°F(约95°C)。这些方法通常在碱性pH(即约7.0至约11.5)下进行。一般来说,纤维素占水性脱墨溶液重量的百分比应低于10%,优选低于6.0%,或约4.0%至6.0%之间。

[0062] 在脱墨处理之后,将脱纤维材料滴到箱部或其它贮存器中,然后根据溶液重量将其用水稀释至固体含量为约0.5至约1.5% (包括约1.0%) 之间。稀释后,将纸浆与溶液分离,并通过熟知的方法进行洗涤和增稠。任选地,随后将纸浆酸化至约4至约6.5 (包括约4.5至约5.5) 的pH,增稠,然后形成纸幅。回收的纸浆可以与新鲜的硫酸盐或亚硫酸盐原浆混合,或与另外的回收纸浆混合以制备纤维素制品,例如报纸等。消泡剂可以在上述任一阶段中加入,以控制或防止泡沫形成。

[0063] 水泥制造工艺

[0064] 消泡化学品的可靠管理也是防止过度起泡并避免由于胶凝应用中夹带的空气所引起的操作困难的关键步骤。制造水泥浆所需的大多数化学添加剂是具有两亲性结构的表面活性分子;一方面在水相中可溶,另一方面不溶(或有限的溶解度)。这种表面活性负责气-液界面的稳定和潜在的过量泡沫和空气的产生。这些添加剂包括水泥缓凝剂、分散剂、流体流失控制添加剂、气体迁移控制剂和延展性改进添加剂。还已知用于增强水泥研磨的化学品在一定程度上引起发泡。

[0065] 水泥浆中空气的来源包括系统中已包含的空气和混合期间夹带的空气。这显然是一个复杂的过程,它受到许多因素的影响,如混合方式、油井水泥的物理和化学性质、水比率和质量、发泡剂、其他化学添加剂和辅助水泥质材料(SCM)的用量和性质,以及一系列其他参数。本发明的消泡剂可以在水泥生产顺序期间的任何时候添加。它们可以在水和粉末混合之前加入到水或水泥粉末中,或者它们可以在水和粉末混合后加入至湿水泥中。

[0066] 纺织品制备工艺

[0067] 在洗刷、退浆、漂白和染色操作中,消泡剂也用于纺织品湿法加工。在纺织加工中使用洗刷、退浆和漂白操作以从织物上除去诸如经纱、加工油、污垢和天然蜡等异物,经常使用产生泡沫的洗涤剂。这些操作是在染色之前进行的,以确保均匀接受染料的良好制备的基底。

[0068] 传统的消泡剂在加工过程中在织物上重新沉积不溶性物质。如果在染色之前不除去不溶性物质,则它们可能在织物中产生抗拒点,在该抗拒点处染料不会渗透,或者在某些合成纤维的情况下,可能产生油点,其中在该点处织物实际上将被染色更深。本发明的消泡剂没有这个问题。它们在采用起泡表面活性剂的方法的较高温度部分中消泡,并且随后在该方法中在较低温度下的较后阶段中冲洗掉。

[0069] 纺织品染色工艺在洗刷剂之后也使用作为润湿剂发泡的表面活性剂以去除松散的染料物质。在染色过程中必须使用不再沉积在织物上的物质来控制泡沫。本文公开的消泡剂组合物也可用于染色过程中,其中实际染色将使用本文公开的消泡剂在更高的温度下进行,随后在较低温度下冲洗干净该物品。

实施例

[0070] 提出以下实施例以向本领域普通技术人员提供如何进行和评估本文所要求保护的方法的完整公开和描述,并且其纯粹旨在示例本发明,并且不意欲限制本发明的发明人所认为的发明范围。已经努力确保数字(例如量、温度等)的准确性,但应考虑到一些误差和偏差。

[0071] 实施例1.流变学研究

[0072] 粘度和密度测量:使用Brookfield粘度计(型号RVT)在室温下进行粘度测量。使用比重杯测试来测量密度;在室温下进行测量。

[0073] 流变学研究:进行流变学研究以研究填充的有机硅(二氧化硅-有机硅分散体)的粘度差异。用于制备填充的有机硅的基础有机硅流体是具有相同的初始粘度的甲基封端的(MT)和羟基封端的(HT)有机硅流体。测试了表1中描述的全部制剂。表1A中的所有百分比均以样品总重量的重量%计算。

[0074] 表1A. 被测试的制剂

[0075]

| 成分 | 制剂 A | 制剂 B | 制剂 C | 制剂 D |
|----------------|-------------|------|--------------|------|
| | 在 90° C 均质化 | | 在 150° C 均质化 | |
| 100 cst MT 有机硅 | 80 % | - | 80 % | - |

[0076]

| | | | | |
|---|------|------|------|------|
| 100 cst HT 有机硅 | - | 80 % | - | 80 % |
| 疏水性二氧化硅 (ZEOTHIX 166, 购自 Huber Corporation) | 20 % | 20 % | 20 % | 20 % |

[0077] 将制剂A和B在90°C下均质化,并将制剂C和D在150°C加热后均质化,并恢复至室温。均质化破坏了二氧化硅附聚物并将二氧化硅颗粒分散在连续的有机硅相中。均质化可以用转子定子或Gaulin活塞式均化器完成。所有样品在25°C下保存24小时,之后测量粘度和密度。

[0078] 表1B. 粘度数据*

[0079]

| 制剂 | 90°C下的粘度,cP | 25°C下完成时的粘度,cP |
|----|-------------|----------------|
| A | 4 550 | 6 900 |
| B | 330 | 1 650 |
| C | >5 000 | >10 000 |
| D | 4 325 | 1 300 |

[0080] *在均质化(90°C)后和填充的有机硅冷却至室温后立即测量粘度。

[0081] 表1C. 25°C下的密度

[0082]

| 制剂 | 密度,ppg | 密度,g/ml |
|-------|--------|---------|
| A | 8.88 | 1.07 |
| B | 8.96 | 1.08 |
| C | 8.80 | 1.06 |
| D | 8.96 | 1.08 |
| MT有机硅 | 8.06 | 0.968 |
| HT有机硅 | 8.14 | 0.977 |

[0083] 流变仪测量：测量制剂在恒温 (25°C、50°C、75°C 和 90°C) 下的粘度行为。使用由 18% 疏水性二氧化硅和 82% 的 s100cst 的甲基封端的有机硅流体制成的二氧化硅-有机硅分散体作为参比 (“参比制剂”)。结果报告在图 1-6 中。

[0084] 从图 1-6 中的流变学数据可以看出, 即使有机硅物质的初始粘度相同, 但羟基封端的有机硅分散体与甲基封端的有机硅分散体相比, 具有显著更低的粘度。从生产角度来看, 分散体的较低粘度是显著优点, 其使得能够在较大的最终载荷下更快地进料和加工二氧化硅。

[0085] 实施例 2. 通过 FEAT 测试评估样品

[0086] 泡沫和夹带空气测试仪 (FEAT) 是实验室环境中用于测定消泡剂的功效的测试仪器。随着消泡剂引入仪器中, 该仪器测量滤液的密度随时间的变化。滤液密度的变化直接反映了夹带空气的变化。在纸浆和造纸厂, 不希望存在夹带空气, 因为它能够妨碍纸张的形成和排水。

[0087] 对与表 1 中的制剂 B 相同的消泡剂制剂 Y 进行了测试。商业消泡剂 Fennotech 6006 和 6016 (Kemira Oyj, Finland) 被用作参比。FEAT 测试的结果显示在表 2A 中。

[0088] 表 2A

| | 参比 1 (FT6006) | 参比 2 (FT6016) | 制剂 Y |
|-------------------|---------------|---------------|--------|
| [0089] 0-30 秒 AUC | 4.57 | 4.47 | 4.34 |
| 总运行时间 AUC | 21.42 | 22.17 | 23.09 |
| 与参比 1 标准的差别% | | 3.52 % | 7.81 % |

[0090] 从表 2A 可以看出, 与商业消泡剂相比, 根据本发明的添加剂制剂, 制剂 Y, 提供了提高的性能。

[0091] 实施例 3. 乳液 vs. FT6016 和 FT6006 的 FEAT 测试

[0092] 使用 FEAT (泡沫和夹带空气测试) 测试测试了表 3A 中描述的四种新乳液和商业产品 FT6016 和 FT6006 的性能对比。

[0093] 表 3A. 所测试的乳液

| | | | | |
|------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| [0094] 填充的硅氧烷浓缩物 | C1 | C2 | C3 | C4 |
| 制剂 Y, % | 16 | 25 | 69 | 31 |
| [0095] 30,000 有机硅流体, % | 84 | 75 | 31 | 69 |
| 浓缩物中的二氧化硅, % | 3.20 | 5.00 | 6.20 | 7.80 |
| 乳液中的二氧化硅, % | 0.82 | 1.29 | 1.59 | 2.00 |

[0096] 黑液样品的 FEAT 测试过程的结果报告在表 3B 中。

[0097] 表 3B. 黑液样品的 FEAT 测试过程的结果

[0098]

| | 1 st 30秒AUC | 总运行时间AUC |
|---------------|------------------------|----------|
| 参比 1 (FT6006) | 0.92 | 0.98 |

| | | |
|--------------|------|------|
| 参比2 (FT6016) | 1 | 1 |
| C1 | 1.02 | 1.38 |
| C2 | 1.09 | 1.44 |
| C3 | 1.03 | 1.38 |
| C4 | 1.13 | 1.40 |

[0099] *基于FT6016的性能对结果进行了归一化。

[0100] 结论：

[0101] • 消泡剂FT6006和6016由具有复杂的聚合和交联结构的昂贵的有机硅浓缩物制成。

[0102] • 这种新化学能够显著提高性能，并产生比消泡剂FT6006和6016更简单的产品。

[0103] • 这种新化学还支持更简单的制造工艺，其涉及填充的有机硅分散体的过程中均质化。

[0104] 对于本领域技术人员显而易见的是，在不脱离本发明的范围或精神的情况下，可以对本发明进行各种修改和变化。通过考虑本文公开的本发明的说明书和实践，本发明的其它实施方案对于本领域技术人员将是显而易见的。说明书和实施例旨在被认为是示例性的，本发明的真实范围和精神由所附权利要求书所限定。

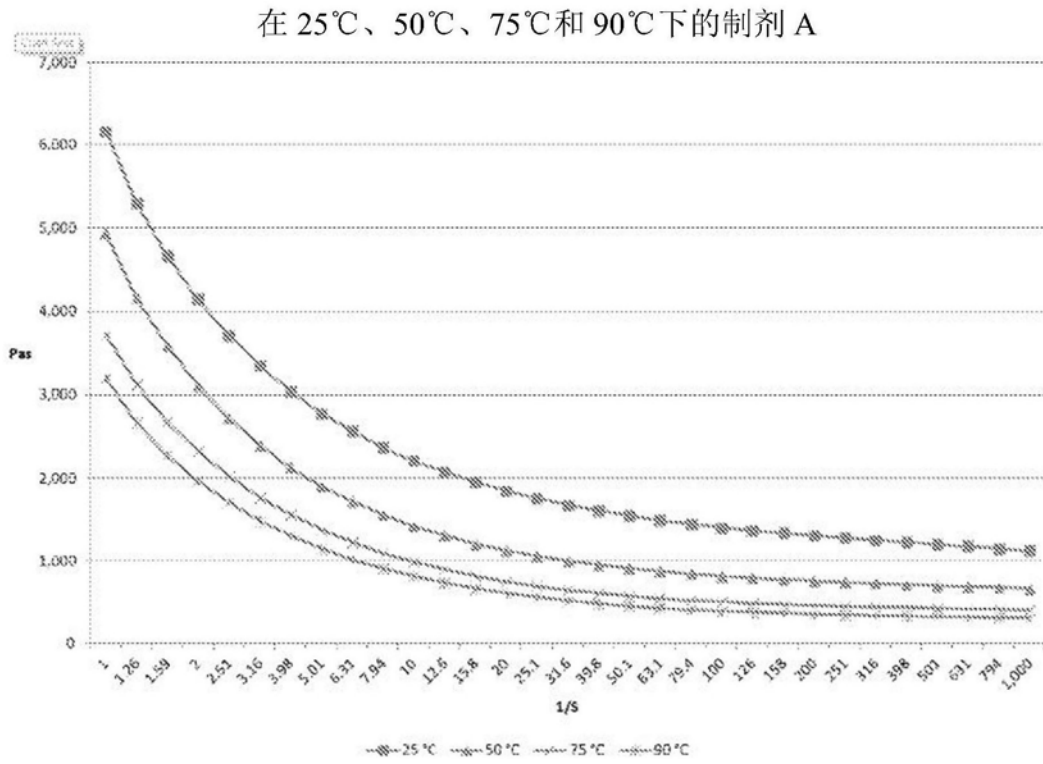


图1

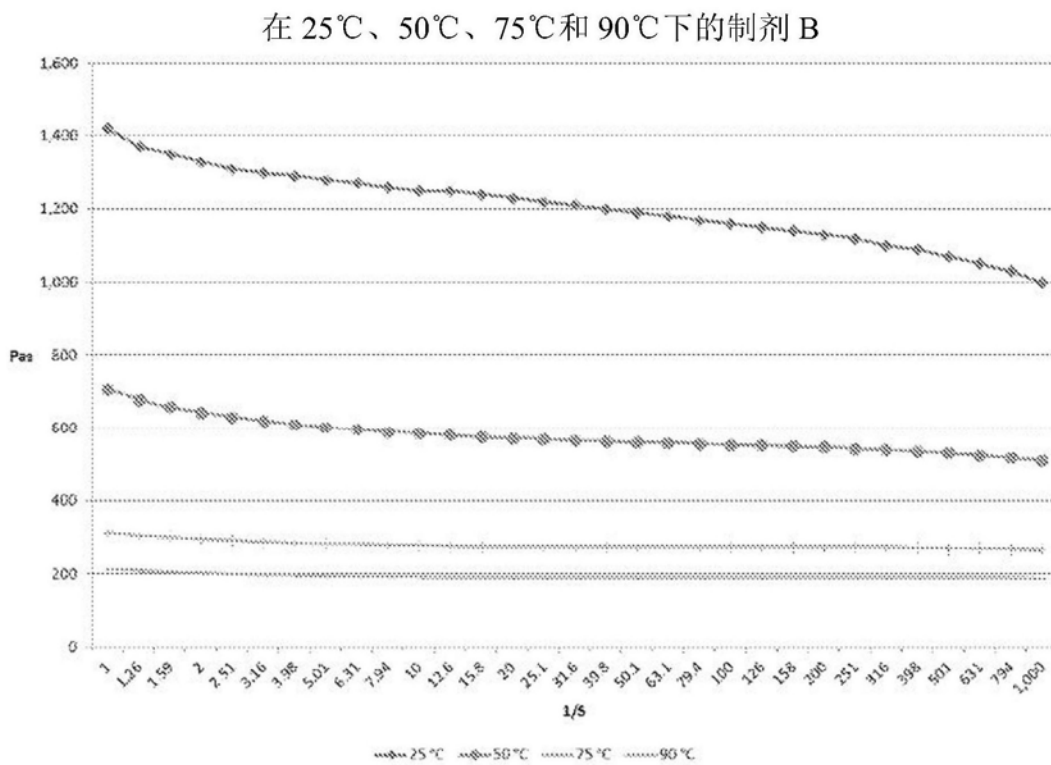


图2

在 25°C、50°C、75°C 和 90°C 下的制剂 C

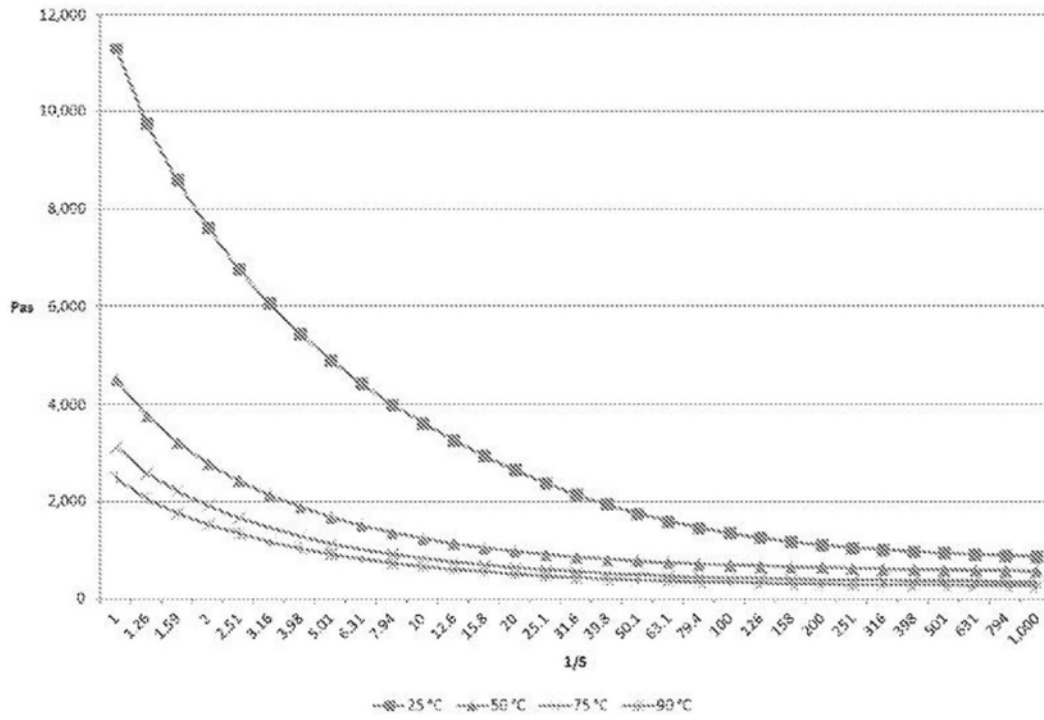


图3

在 25°C、50°C、75°C 和 90°C 下的制剂 D

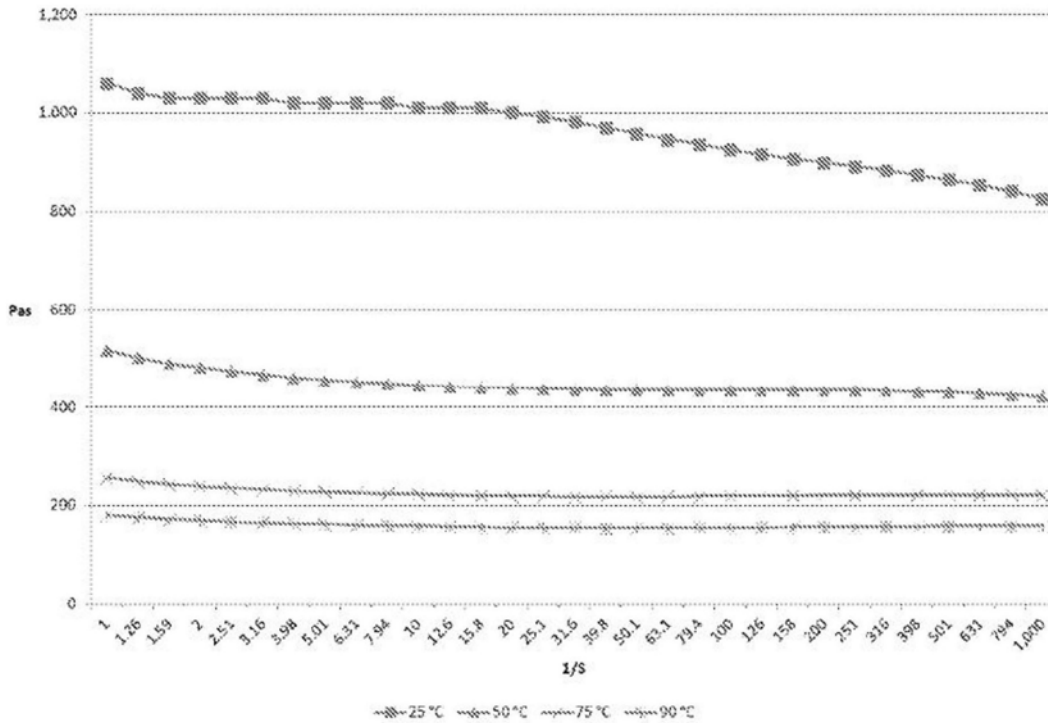


图4

在 25°C、50°C、75°C 和 90°C 下的参比制剂

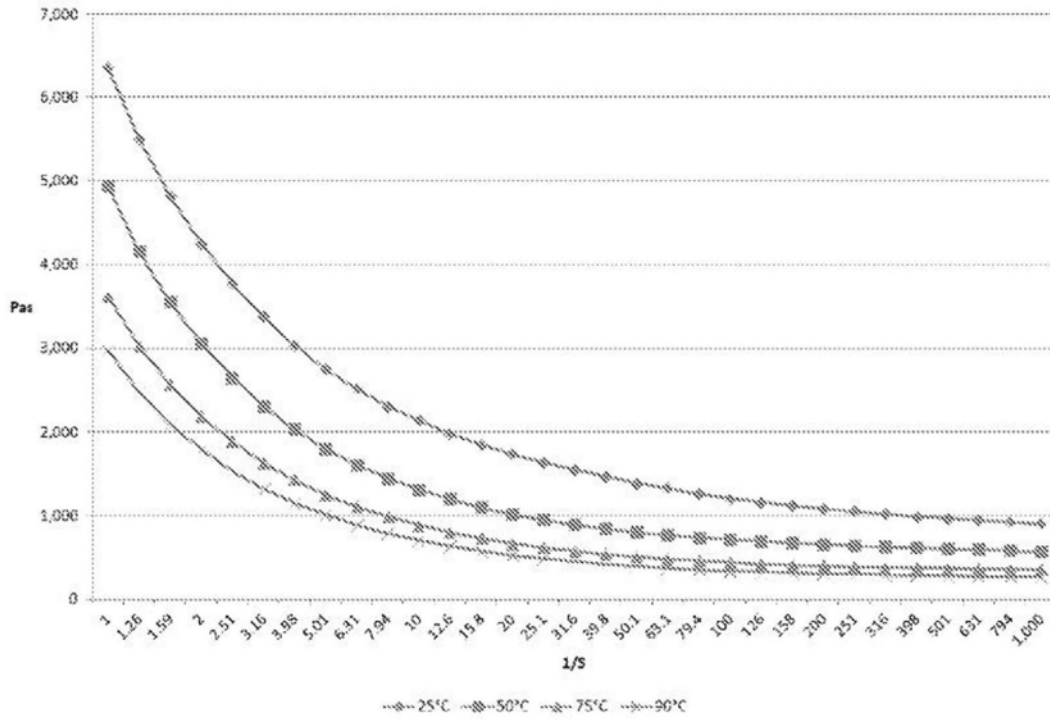


图5

样品在 90°C 下的流变学数据

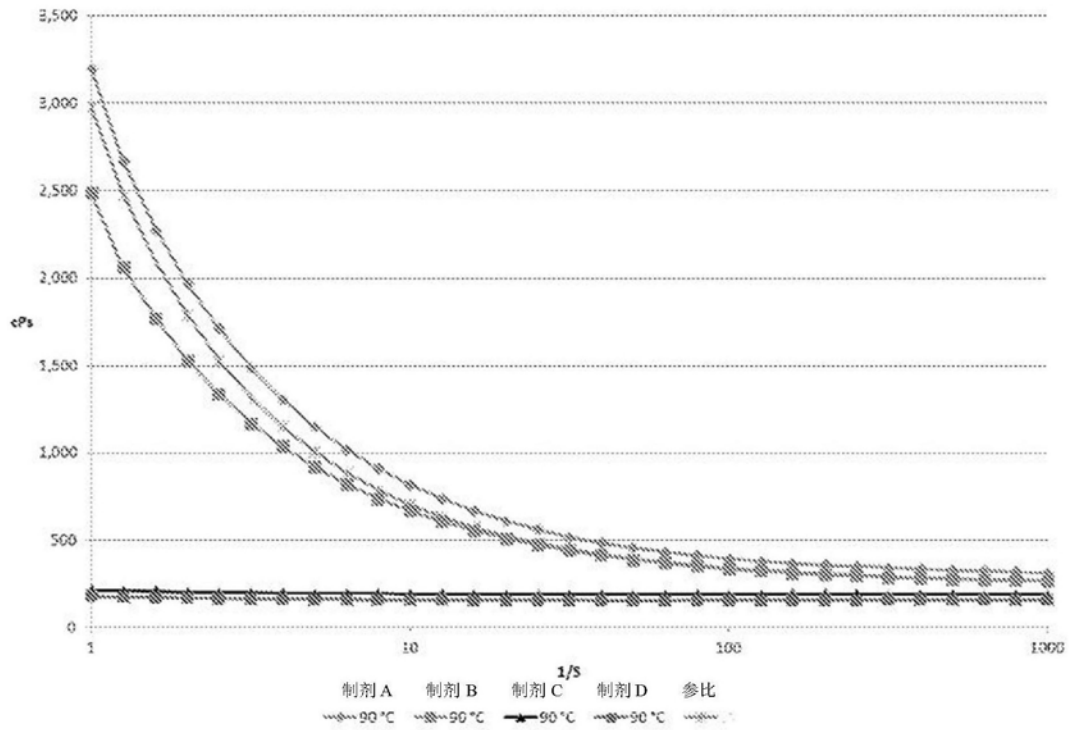


图6