

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. September 2011 (01.09.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/104196 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
B01D 19/04 (2006.01) **D21C 3/28** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/052493

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. Februar 2011 (21.02.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2010 002 234.9
23. Februar 2010 (23.02.2010) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **WACKER CHEMIE AG** [DE/DE]; Hanns-
Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BURGER, Willibald**
[DE/DE]; Elisabethstraße 14, 84489 Burghausen (DE).
ESTERBAUER, Ludwig [DE/DE]; Feldweg 11 b,
84539 Ampfing (DE). **RAUTSCHEK, Holger** [DE/DE];
Mühlenblick 1, 01612 Nünchritz (DE).

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

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

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

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz
2 Buchstabe g)

(54) Title: METHOD FOR DEAERATING LIQUIDS

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUM ENTLÜFTEN VON FLÜSSIGKEITEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for deaerating liquids which contain at least 50% by weight, in particular 70% by weight, of water by adding to these liquids 0.00001 to 1.0% by weight of polyoxyalkylenes of the formula $R-[O-CH_2-CH(CH_3)]_x-[O-CH_2-CH_2]_y-O-R$ (I), wherein R can be the same or different and represents a hydrogen atom, a C_1-C_{30} alkyl radical, a C_1-C_{30} alkenyl radical or a radical of the formula $R^1-C(O)-$ (II), wherein R^1 is a C_1-C_{22} alkyl radical, x has a value of 6 to 300, y has a value of 0 to 30 and the ratio y/x is 0 to 1.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben werden ein Verfahren zum Entlüften von Flüssigkeiten, die mindestens 50 Gew.-%, insbesondere mindestens 70 Gew.-%, Wasser enthalten, durch Zugabe von 0,0001 bis 1,0 Gew.-% Polyoxyalkylenen der Formel $R-[O-CH_2-CH(CH_3)]_x-[O-CH_2-CH_2]_y-O-R$ (I), worin R gleich oder verschieden sein kann und ein Wasserstoffatom ein C_1-C_{30} -Alkylrest, ein C_1-C_{30} -Alkenylrest oder ein Rest der Formel $R^1-C(O)-$ (II) bedeutet, worin R^1 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, zu diesen Flüssigkeiten.



WO 2011/104196 A2

Verfahren zum Entlüften von Flüssigkeiten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entlüftung von Flüssigkeiten, insbesondere zur Entlüftung wässriger
5 Suspensionen, wie sie z. B. bei der Textilbehandlung oder Zellstoff- und Papierherstellung anfallen.

In vielen flüssigen, insbesondere wässrigen Systemen, die als erwünschte oder auch unerwünschte Bestandteile oberflächen-
10 aktive Verbindungen enthalten, können Probleme mit eingeschlossenen Luftblasen 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-,
15 Wasch- oder Färbeprozessen. Insbesondere Flüssigkeiten, die fein verteilte Partikel wie z. B. Fasern enthalten, an denen sich Luftblasen anlagern können, neigen dazu Luft einzuschließen.

20 Bei der Zellstoffherstellung verhindert die eingeschlossene Luft z. B. eine schnelle Drainage des Wassers und senkt somit Qualität und Produktivität.

Die Bekämpfung von Oberflächenschaum kann mit bekannten
25 Entschäumern erfolgen. Diese bestehen z. B. aus Polyorganosiloxanen, wie in US 3,235,509 A beschrieben, aus Polyorganosiloxanen in Kombination mit Polyoxyalkylenen, wie in US 3,984,347 A beschrieben, oder aber auch aus Polyoxyalkylenen allein, wie in „Antifoaming action of polyoxyethylene-
30 polyoxypropylene-polyoxyethylene-type triblock copolymers on BSA foams“, Nemeth, Zs.; Racz, Gy.; Koczó, K. Colloids Surf., A, 127(1-3), 151-162, 1997 beschrieben.

Aus DE 1444442 A1 ist bekannt, dass der Schaumzerfall in
35 Hydraulikflüssigkeiten, die ca. 50% Glycole und Polyglycole

enthalten, durch das chemisch verwandte Polypropylenglycol verbessert werden kann.

Herkömmliche Entschäumer sind bekanntermaßen für die Bekämpfung
5 von „trockenem“ Oberflächenschaum geeignet, bei dem große Gasblasen durch dünne Flüssigkeitsfilme getrennt sind (wie in Langmuir 2004, 20, 9463-9505 beschrieben). Ihre Wirksamkeit zur Entlüftung von Flüssigkeit-Gas-Mischungen, die zum größten Teil aus Flüssigkeit gegebenenfalls mit suspendierten Feststoffen
10 bestehen, ist jedoch nicht gegeben.

Das liegt daran, dass die Oberflächeneigenschaften und die Löslichkeit von Entschäumern, die den Oberflächenschaum, der auch als Makroschaum bezeichnet wird, zerstören, sich
15 notwendigerweise von den Eigenschaften von Entlüftern unterscheiden (siehe Adams, J. W. et al. Verfkroniek, 68 (10) 1996 S. 43-45). Entschäumer müssen unverträglich sein und schnell an die Oberfläche wandern. Entlüfter, die dagegen den Mikroschaum bekämpfen sollen, müssen besser verträglich sein,
20 da sie nicht an der Oberfläche sondern in der flüssigen Phase wirken sollen. Deshalb ist es nicht möglich von einer guten Entschäumerwirkung auf eine Entlüfterwirkung zu schließen (vgl. EP 257 356 B1, Seite 2, Zeilen 28-31).

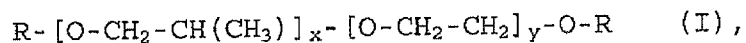
25 Deshalb werden spezielle Formulierungen für diese Anwendungen vorgeschlagen. GB 2 350 117 A schlägt zur besseren Entlüftung vor lineare oder cyclische Siloxane zu verwenden, die Si-C oder Si-O-C gebundene Polyethergruppen tragen. EP 257 356 B1 beansprucht Siloxane mit (Isobutyryloxy)isopropyldimethyl-
30 propoxygruppen die eine bessere Entlüftung von Plastisolen ermöglichen sollen als Polyethersiloxane.

Es besteht weiterhin der Bedarf nach besseren und ökonomischeren Entlüftungsmitteln für verschiedene Anwendungen,
35 insbesondere für die Herstellung von Zellstoff.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass spezielle Polyoxyalkylene eine überlegene Entlüftungswirkung aufweisen.

- 5 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Entlüften von Flüssigkeiten, die mindestens 50 Gew.-%, insbesondere mindestens 70 Gew.-%, Wasser enthalten, durch Zugabe von 0,0001 bis 1,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,0005 bis 0,1 Gew.-%, Polyoxyalkylene der Formel

10



worin R gleich oder verschieden sind kann und ein Wasserstoffatom, ein C₁-C₃₀-Alkylrest, ein C₁-C₃₀-Alkenylrest

- 15 oder ein Rest der Formel $R^1-C(O)-$ (II) bedeutet,

worin R¹ einen C₁-C₂₂-Alkylrest bedeutet,

x einen Wert von 6 bis 300 und

y einen Wert von 0 bis 30 hat

- 20 und das Verhältnis y/x 0 bis 1 ist,

zu diesen Flüssigkeiten.

- Beispiele für Reste R sind Wasserstoff und der Methyl-, Allyl- und Butylrest. Vorzugsweise ist der Rest R ein Wasserstoffatom.

25

Beispiele für Reste der Formel R¹ sind der Methyl- und Butylrest.

- In der Formel (I) 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.

30

Vorzugsweise haben die Polyoxyalkylene der Formel (I) eine mittlere molare Masse (Zahlenmittel M_n) von 600 bis 20 000, bevorzugt 800 bis 12 000.

- 5 Bevorzugt werden als Polyoxyalkylene Polypropylenglycole mit einer mittleren molaren Masse (Zahlenmittel M_n) von 1000 bis 8000 g/mol. eingesetzt.

Es kann eine Art von Polyoxyalkylenen oder mehrere Arten von
10 Polyoxyalkylenen eingesetzt werden.

Die Oxyalkylengruppen können in den Polyoxyalkylenen der Formel (I) statistisch verteilt sein oder als Blockcopolymere vorliegen.

15

Polyoxyalkylene der Formel (I) 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 400
20 bis 1500 mm²/s bevorzugt sind.

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% in
25 Wasser löslich sind, bzw. einen Trübungspunkt (gemessen nach EN 1890 Variante A) von kleiner als 35°C, insbesondere kleiner als 25°C aufweisen.

Entlüftung im Sinne dieser Erfindung ist ein Prozess bei dem
30 der Gasgehalt einer Flüssigkeit, die Gas in dispergierter Form enthält, also einen Mikroschaum enthält, bei dem der Volumenanteil der Flüssigkeit in dem Mikroschaum höher ist als der Volumenanteil an Gas, reduziert wird.

Unter einem Verfahren zum Entlüften von Flüssigkeiten ist im Sinne dieser Erfindung insbesondere ein Verfahren zu verstehen, bei dem der Gasgehalt einer flüssigen Phase, die vorzugsweise höchstens 50 Volumen %, besonders bevorzugt höchstens 20

5 Volumen %, insbesondere höchstens 10 Volumen %, Gas in dispergierter Form enthält, signifikant reduziert wird, so dass vorzugsweise ein Gasgehalt kleiner 5 Volumen %, insbesondere kleiner 2 Volumen % erreicht wird.

10 Ein besonders bevorzugter Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Entlüftung der bei der Zellstoffherstellung anfallenden Flüssigkeiten, vorzugsweise wässrigen faserhaltigen Suspensionen mit einem Wasseranteil von mindestens 70 Gew.-%.

15 Die zu entlüftenden Flüssigkeiten enthalten neben dem erfindungsgemäßen Zusatz von Polyoxyalkylenen der Formel (I) vorzugsweise weniger als 1 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-%, weitere Glycole oder Polyglycole, besonders bevorzugt keine weiteren Glycole oder Polyglycole.

20

Bei der Gewinnung von Zellstoff, welcher eine mehr oder weniger stark verunreinigte Zellulose darstellt, aus zellulosehaltigen Materialien, wie Holz, werden unterschiedliche Aufschlusslösungen eingesetzt, um die übrigen Bestandteile, wie

25 Lignin, zu lösen. In einem anschließenden Wasch- und Siebprozess wird der anfallende Zellstoff von der Aufschlusslösung abgetrennt und gereinigt.

Das wohl wichtigste Aufschlussverfahren ist der alkalische

30 Sulfat- oder Kraftprozess, bei dem mit einer NaOH/NaS enthaltenden Aufschlusslösung der sogenannte Sulfat- oder Kraftzellstoff gewonnen wird. Als weiteres Produkt fällt Schwarzablaug an, welche neben der Aufschlusslösung die übrigen Bestandteile des zellulosehaltigen Materials, wie Holz,

35 enthält.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Polyoxyalkylene kann direkt oder wegen der besseren Verteilung und Handhabung als Lösung in geeigneten organischen Stoffen erfolgen oder als Emulsion
5 erfolgen.

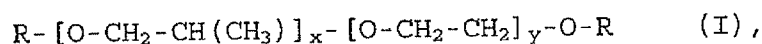
Geeignete organische Zusatzstoffe zu den erfindungsgemäßen Polyoxyalkylenen der Formel (I) sind, Mineralöle, native Öle, Isoparaffine, Polyisobutylene, Rückstände aus der
10 Oxoalkoholsynthese, Ester niedermolekularer synthetischer Carbonsäuren, wie z. B. 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol-diisobutyrat, Fettsäureester, wie z.B. Dodecylpalmitat oder Isopropylmyristat, Fettalkohole, Ether von Alkoholen, Phthalate und Ester der Phosphorsäure.

15 Als weitere Zusatzstoffe zu den erfindungsgemäßen Polyoxyalkylenen der Formel (I) sind Polyether-Polysiloxan-Copolymere, die linear oder verzweigt sein können, geeignet.

20 Es kann dabei eine Art von Polyether-Polysiloxan-Copolymeren oder mehrere Arten von Polyether-Polysiloxan-Copolymeren eingesetzt werden.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist ein Verfahren
25 zum Entlüften von Flüssigkeiten, die mindestens 50 Gew.-%, insbesondere mindestens 70 Gew.-%, Wasser enthalten, durch Zugabe von 0,0001 bis 1,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,0005 bis 0,1 Gew.-% einer Mischung aus
100 Gewichtsteilen Polyoxyalkylenen der Formel

30



insbesondere Polypropylenglycole mit einer mittleren molaren Masse (Zahlenmittel M_n) von 1000 bis 8000 g/mol,

35

und 1 bis 200 Gewichtsteilen, vorzugsweise 2 bis 100 Gewichtsteilen, Polyether-Polysiloxan-Copolymeren, eingesetzt.

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

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

- 15 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
20 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
25 Stickstoffatome enthalten können, wie Alkylenreste, SiC-gebundene Polyetherreste, die über Alkylenreste, an die Siloxanketten gebunden sind, und SiC-gebundene zweiwertige Kohlenwasserstoffreste, wie Alkylenreste, die Polyether- und Urethangruppen enthalten.

- 30 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.

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.

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).

Die erfindungsgemäßen Polyether-Polysiloxan-Copolymere besitzen eine Viskosität von vorzugsweise 50 bis 100 000 000 mPa's bei 25°C, bevorzugt 100 bis 1 000 000 mPa's bei 25°C und besonders bevorzugt 1 000 bis 100 000 mPa's bei 25°C.

Beschreibung der Entlüftungsversuche:

350 ml Schwarzablauge aus dem Zellstoffprozess (Hart- und Weichholz von der Fa. UPM Kymmene Oy Kuusankoski, Finnland, mit einem Wassergehalt von größer 80 Gew.-%) werden unter Rühren in einem Becherglas für 15 Minuten unter konstanten Bedingungen auf 80°C aufgeheizt, danach werden 220 ml davon in einen ebenfalls auf 80°C thermostatisierten Glas-Rührautoklaven überführt.

Bestimmung von D_0 :

Der Autoklav wird ohne eine Zugabe von Entlüfter verschlossen und nach einer Wartezeit von 3 Sekunden wird das Auslassventil am Boden des Autoklaven für 5 Sekunden geöffnet.

Die Schwarzablauge wird nun unter 3 bar Druck in einen Messzylinder abgelassen und danach werden sofort die Masse und das Volumen für die Dichteberechnung bestimmt.

Bestimmung von D_2 :

Der Autoklav wird ohne Zugabe eines Entlüfters verschlossen und die enthaltene Schwarzaflauge wird unter einem Pressluft-Druck von 3 bar für 10 Minuten bei 800 UpM gerührt. Nach einer

5 Wartezeit von 3 Sekunden wird das Auslassventil am Boden des Autoklaven für 5 Sekunden geöffnet.

Die Schwarzaflauge wird nun unter 3 bar Druck in einen Messzylinder abgelassen und danach werden sofort die Masse und das Volumen für die Dichteberechnung bestimmt.

10

Bestimmung von D_1 :

Der Autoklav wird nach Zugabe der in der Tabelle unten angegebenen Menge eines Entlüfters verschlossen und die enthaltene Schwarzaflauge wird unter einem Pressluft-Druck von

15 3 bar für 10 Minuten bei 800 UpM gerührt. Nach einer Wartezeit von 3 Sekunden wird das Auslassventil am Boden des Autoklaven für 5 Sekunden geöffnet.

Die Schwarzaflauge wird nun unter 3 bar Druck in einen

20 Messzylinder abgelassen und danach werden sofort die Masse und das Volumen für die Dichteberechnung bestimmt.

D_0 = Dichte der Schwarzaflauge bei 80°C ohne Entlüfter; ohne Rühren

25 D_2 = Dichte der Schwarzaflauge bei 80°C ohne Entlüfter; nach Rühren

D_1 = Dichte der Schwarzaflauge bei 80°C mit Entlüfter; nach Rühren

30 Entlüftung in % = $100 \times (D_1 - D_2) / (D_0 - D_2)$

D_0 (Hartholz): 1,01g/cm³ und D_2 (Hartholz): 0,83g/cm³.

D_0 (Weichholz): 1,03g/cm³ und D_2 (Weichholz): 0,77g/cm³.

- Beispiele 1 und 2 (mit den Polymeren 1 und 2),
Beispiel 3 (Mischung aus 70% Polymer 1 und 30% Polymer V1),
Beispiel 4 (Mischung aus 70% Polymer 1 und 30% Polymer V3),
Vergleichsversuche 1 und 2 (mit den Polymeren V1 und V2)
5 Vergleichsversuch 3 (Mischung aus 70% Polymer 1 und 30% Polymer V4),

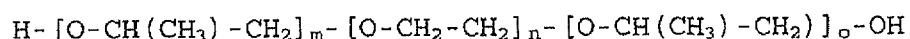
Für den Einsatz als Entlüfter werden die Polymere 1 und 2 in
den Beispiele 1 und 2 und die Polymere V1 und V2 in den
10 Vergleichsversuchen 1 und 2 direkt, ohne einen weiteren
Zusatzstoff, in die Schwarzaflauge zudosiert.

Polymer 1:

Polymer 1 ist ein Polypropylenglykol mit mittlerer molarer
15 Masse (Zahlenmittel M_n) von 2000.

Polymer 2:

Polymer 2 ist ein Copolymerisat von Ethylenoxid und
Propylenoxid, bei dem Polyethylenoxid den zentralen Molekülteil
20 bildet mit der allg. Konstitutionsformel



Die mittlere molare Masse (Zahlenmittel M_n) beträgt 3500g/mol,
25 wobei der molare Massenanteil von Polypropylenoxid ca.
3100g/mol beträgt.

Polymer V1:

Beim Vergleichsversuch 1 wird als Entlüfter ein lineares
30 Polyether-Polysiloxan-Copolymer nach dem Stand der Technik,
gemäß GB 2 350 117 A, eingesetzt. Dieses wurde wie folgt
hergestellt:

67 g eines mit Methylgruppen terminierten Siloxans aus
35 Dimethylsiloxy- und Hydrogenmethylsiloxyeinheiten mit einem

Aktivwasserstoffgehalt von 0,133 % und einer Viskosität von 72 mm²/s (25°C) werden unter kräftigem Rühren mit 408 g eines Allylpolyethers (560 ppm H₂O-Gehalt) mit einem PO/EO-Verhältnis von 4,0 und einer Jodzahl von 11,2 vermischt und auf 100°C erwärmt. Durch Zugabe von 0,5 ml einer 2 %-igen Lösung von Hexachloroplatinsäure in Isopropanol wird die Hydrosilylierung gestartet, was sich in einer schwach exothermen Reaktion zeigt. Das Reaktionsgemisch wird bei 100 bis 110°C gehalten, bis ein klares Copolymer erhalten wird und kein Aktivwasserstoff mehr nachweisbar ist. Das Polysiloxan mit seitenständigen Polyethergruppen, hat eine Viskosität von 870 mm²/s (25°C).

Polymer V2:

Beim Vergleichsversuch 2 wird ein Polypropylenoxid mit einer mittleren molaren Masse (Zahlenmittel M_n) von 400g/mol, welches nicht erfindungsgemäß ist, verwendet.

Polymer V3 (gemäß WO 2006/128624 A1):

Polymer V1 wird auf auf 130°C erwärmt, und Wasserspuren werden bei 1 hPa entfernt. Danach werden 7 g Hexamethyldiisocyanat eindosiert und 20 Minuten lang homogenisiert. Die Isocyanatreaktion wird mit einem Tropfen Dibutylzinnlaurat (DBTL) gestartet. Nach zwei Stunden ist der NCO-Gehalt unter die Nachweisgrenze (IR: 20 ppm) gesunken, so dass 120 g eines Tensides (käuflich erhältlich unter der Bezeichnung Emulan® HE 50 bei der BASF SE, D-Ludwigshafen) eindosiert werden. Die 80 %-ige Copolymerlösung hat nach dem Abkühlen auf 25°C eine Viskosität von 2100 mm²/s und einen Urethangehalt von 0,139 mEqu./g.

Polymer V4:

Polymer V4 ist ein Polydimethylsiloxan mit einer Kettenlänge von ca.200 wie unter Anspruch 1 in DE 1444442 beschrieben.

Die Zugabemengen der Polymere oder deren Mischungen in die Schwarzablauge sind in der Tabelle angegeben.

Die Ergebnisse der Prüfung der Wirksamkeit bei der Entlüftung sind in der Tabelle zusammengefasst.

5

Tabelle

Beispiele/ Vergleichs- versuche	Entlüfter	Zugabe- menge in µl	Entlüftung in Schwarz- ablauge von Hartholz in %	Entlüftung in Schwarz- ablauge von Weichholz in %
Beispiel 1	Polymer 1	8	53,0	83,2
Beispiel 2	Polymer 2	8	52,9	78,5
Beispiel 3	70% Polymer 1 und 30% Polymer V1	8	55,8	85,6
Beispiel 4	70% Polymer 1 und 30% Polymer V3	8	58,1	88,9
Vergleichs- versuch 1	Polymer V1	8	43,9	69,2
Vergleichs- versuch 2	Polymer V2	8	0	0
Vergleichs- versuch 3	70% Polymer 1 und 30% Polymer V4 . Beide Polymere sind nicht homogen mischbar, es wurden daher keine Entlüf- tungsversuche durchgeführt.	n.a.	n.a.	n.a.

Wie aus der Tabelle zu entnehmen ist, ist die Entlüftung bei den Vergleichsversuchen 1 und 2 deutlich schlechter als bei den Beispielen 1 bis 4.

10

Beim Vergleichsversuch 1 wird ein unverzweigtes lineares Polyether-Polysiloxan-Copolymer analog GB 2 350 117 A eingesetzt, beim Vergleichsversuch 2 wird ein nicht erfindungsgemäßes Polypropylenglycol verwendet.

15

Im Beispiel 3 wird eine homogene Mischung aus 70 % Polymer 1 und 30% Polymer V1, einem linearen Polyether-Polysiloxan-Copolymeren, eingesetzt. Durch Zugabe von 30% des Polymers V1 wird Polymer 1 wasserdispergierbar.

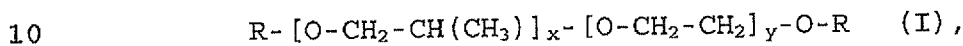
- 5 Überraschenderweise zeigt die Mischung aus 70% Polymer 1 und 30% Polymer V1 in Schwarzablauge aus Hart- und Weichholz eine bessere Entlüftung als die beiden Einzelpolymere.

- 10 Im Beispiel 4 wird eine homogene Mischung aus 70% Polymer 1 und 30% Polymer V3, einem verzweigten Polyether-Polysiloxan-Copolymeren, als Entlüfter eingesetzt. Durch Zugabe von 30% des Polymers V3 wird die Wirksamkeit von Polymer 1 nochmals verbessert.

- 15 Im Vergleichsversuch 3 wird eine Mischung aus 70% Polymer 1 und 30% Polymer V4, einem Dimethylpolysiloxan, gemäß DE 1444442 A eingesetzt. Die Mischung ist nicht stabil und trennt sich innerhalb weniger Minuten in 2 Phasen. Da eine über einen längeren Zeitraum stabile homogene Mischung für die spätere
20 praktische Handhabung und Anwendung als Entlüfter von entscheidender Bedeutung ist, wurden keine Entlüftungsversuche durchgeführt.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Entlüften von Flüssigkeiten, die mindestens
 5 50 Gew.-%, insbesondere mindestens 70 Gew.-%, Wasser
 enthalten,
 durch Zugabe von 0,0001 bis 1,0 Gew.-% Polyoxyalkylenen der
 Formel



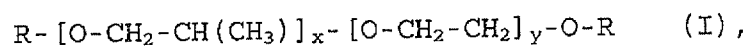
worin R gleich oder verschieden sind kann und ein
 Wasserstoffatom, ein C₁-C₃₀-Alkylrest, ein C₁-C₃₀-Alkenylrest
 oder ein Rest der Formel $R^1-C(O)-$ (II)

- 15 bedeutet,
 worin R¹ 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,

20 zu diesen Flüssigkeiten.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass y
 25 in Formel (I) 0 ist.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch
 gekennzeichnet, dass die Polyoxyalkylene in Form von
 30 Mischungen aus
 100 Gewichtsteilen Polyoxyalkylenen der Formel



wobei R, x und y die in Anspruch 1 dafür angegebene
Bedeutung haben,
und 1 bis 200 Gewichtsteilen Polyether-Polysiloxan-
Copolymeren,
5 eingesetzt werden.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch
gekennzeichnet, dass als Polyoxyalkylene
10 Polypropylenglycole mit einer mittleren molaren Masse
(Zahlenmittel M_n) von 1000 bis 8000 g/mol eingesetzt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet,
15 dass verzweigte Polyether-Polysiloxan-Copolymere eingesetzt
werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch
20 gekennzeichnet, dass beim Verfahren zum Entlüften von
Flüssigkeiten der Gasgehalt einer Flüssigkeit, die Gas in
dispergierter Form enthält, also einen Mikroschaum enthält,
bei dem der Volumenanteil der Flüssigkeit im Mikroschaum
höher ist als der Volumenanteil an Gas, reduziert wird.
25
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch
gekennzeichnet, dass das Verfahren zum Entlüften von bei
der Zellstoffherstellung anfallenden Flüssigkeiten,
30 vorzugsweise wässrigen faserhaltigen Suspensionen mit einem
Wasseranteil von mindestens 70 Gew.-%, eingesetzt wird.