



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 294 327**

51 Int. Cl.:  
**B01D 19/04** (2006.01)  
**D21H 21/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03766188 .1**  
86 Fecha de presentación : **16.07.2003**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1534402**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **01.06.2005**

54 Título: **Agente para la eliminación de la espuma y/o del aire en medios acuosos que tienen tendencia a la formación de espuma.**

30 Prioridad: **24.07.2002 DE 102 33 701**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.04.2008**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.04.2008**

73 Titular/es: **BASF SE**  
**67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es: **Bonn, Johann;**  
**Lorenz, Klaus;**  
**Wehrle, Jörg y**  
**Matz, Manfred**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 294 327 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Agente para la eliminación de la espuma y/o del aire en medios acuosos que tienen tendencia a la formación de espuma.

5 La presente invención se refiere a agentes para la eliminación de la espuma y/o a agentes para la eliminación del aire a base de dispersiones de aceite-en-agua, cuya fase oleaginosa contiene, al menos, un compuesto hidrófobo y cuya fase acuosa contiene, al menos, un estabilizante, agua y, en caso dado, un agente espesante, para medios acuosos que tienen tendencia a la formación de espuma y al empleo de los agentes para la eliminación de la espuma y/o de los agentes para la eliminación del aire para la lucha contra la formación de espuma en medios acuosos que tienen tendencia a la formación de espuma, especialmente para la lucha contra la formación de espuma durante la cocción de la pasta de celulosa, durante el lavado de la pasta de celulosa, durante la molienda de la pasta de papel, durante la fabricación del papel y durante la dispersión de los pigmentos para la fabricación de papel.

15 Se conocen por la publicación DE-A-30 01 387 emulsiones acuosas de aceite-en-agua, que contienen emulsionantes, que contienen alcoholes alifáticos de elevado punto de fusión y que contienen hidrocarburos líquidos a temperatura ambiente. La fase oleaginosa de las emulsiones de aceite-en-agua puede contener en caso dado, además, otros componentes que actúen como eliminadores de la espuma, por ejemplo hidrocarburos no aromáticos de elevado punto de fusión, ácidos grasos o sus derivados, tales como por ejemplo los ésteres de los ácidos grasos, la cera de abejas, la cera de carnauba, la cera de Japón y la cera de Montana.

20 Se conocen por la publicación EP-A-0 531 713 agentes para la eliminación de la espuma a base de emulsiones de aceite-en-agua, cuya fase oleaginosa contiene un alcohol con, al menos, 12 átomos de carbono, ésteres de los ácidos grasos de alcoholes con al menos 22 átomos de carbono y ácidos carboxílicos con 1 hasta 36 átomos de carbono, o ésteres de ácidos grasos de ácidos carboxílicos con 12 hasta 22 átomos de carbono con alcoholes monovalentes hasta trivalentes, con 1 hasta 18 átomos de carbono o un hidrocarburo con un punto de ebullición situado por encima de los 200°C o bien ácidos grasos con 12 hasta 22 átomos de carbono en combinación con ésteres de poliglicerina, que pueden ser obtenidos mediante una esterificación al 20% como mínimo de mezclas de poliglicerina con, al menos, un ácido graso con 12 hasta 36 átomos de carbono. Del mismo modo, estas emulsiones de aceite-en-agua están estabilizadas con ayuda de un emulsionante soluble en agua.

35 Se conocen por la publicación EP-A-0 662 172 agentes para la eliminación de la espuma a base de emulsiones de aceite-en-agua, que se utilizan por ejemplo en las fábricas papeleras como agentes para la eliminación de la espuma y que tienen una actividad aún suficiente incluso a temperaturas elevadas del circuito cerrado de agua. Tales agentes para la eliminación de la espuma contienen en la fase oleaginosa

- (a) ésteres de ácidos grasos formados por ácidos carboxílicos con 12 hasta 22 átomos de carbono con alcoholes monovalentes hasta trivalentes, con 1 hasta 22 átomos de carbono,
- 40 (b) ésteres de poliglicerina, que pueden ser obtenidos mediante la esterificación al 20% como mínimo de poliglicéridos que presenten, al menos, 2 unidades de glicerina con, al menos, un ácido graso con 12 hasta 36 átomos de carbono y
- 45 (c) ésteres de ácidos grasos constituidos por ácidos carboxílicos con 12 hasta 22 átomos de carbono y polialquilenglicoles, tomando el peso molecular de los polialquilenglicoles valores de hasta 5.000 g/mol. La fase hidrófoba puede contener, en caso dado, otros componentes tales como alcoholes con, al menos, 12 átomos de carbono o hidrocarburos con un punto de ebullición situado por encima de los 200°C. Las emulsiones de aceite-en-agua están estabilizadas, también, con productos auxiliares y emulsionantes.

50 Se conocen por la publicación EP-A-0 732 134 agentes para la eliminación de la espuma y/o agentes para la eliminación del aire a base de emulsiones de aceite-en-agua para medios acuosos, que tienen tendencia a la formación de espuma, conteniendo la fase oleaginosa de las emulsiones

- 55 (a) al menos un alcohol con, al menos, 12 átomos de carbono, residuos de la destilación, que pueden obtenerse en la fabricación de alcoholes con un elevado número de átomos de carbono mediante la oxosíntesis o según el procedimiento de Ziegler, o mezclas de los compuestos citados y
- 60 (b) al menos un éster formado por un alcohol sacárico con, al menos, 4 grupos OH o con, al menos, 2 grupos OH y, al menos, un enlace éter intramolecular y por un ácido graso con, al menos, 20 átomos de carbono en la relación en moles de 1 a, como mínimo, 1, estando esterificados total o parcialmente los grupos OH libres de estos ésteres, en caso dado, con ácidos carboxílicos con 12 hasta 18 átomos de carbono.

65 La fase hidrófoba puede contener, en caso dado, otros compuestos con acción eliminadora de la espuma tales como los ésteres de los ácidos grasos formados por alcoholes con, al menos, 22 átomos de carbono y ácidos carboxílicos con 1 hasta 36 átomos de carbono, ceras de polietileno, ceras naturales, hidrocarburos con un punto de ebullición situado por encima de los 200°C o ácidos grasos con 12 hasta 22 átomos de carbono.

## ES 2 294 327 T3

Se conocen por la publicación US-A-4,950,420 agentes para la eliminación de la espuma en la industria papelera, que contienen desde un 10 hasta un 90% en peso de un poliéter tensioactivo tal como la glicerina polialcoxilada o la sorbita polialcoxilada, y desde un 10 hasta un 90% en peso de un éster de ácido graso de alcoholes polivalentes tales como los monoésteres o los diésteres de los ácidos grasos y polietilenglicol y/o polipropilenglicol, estando los agentes para la eliminación de la espuma exentos de aceites, amidas, de ácidos silícicos hidrófobos o de siliconas, de cualquier tipo.

Se conocen por la publicación WO-A-00/44470 agentes para la eliminación de la espuma y/o agentes para la eliminación del aire a base de dispersiones de aceite-en-agua, que contienen en la fase hidrófoba 3-tialcan-1-oles, 3-tiaóxido-alcan-1-oles, 3-tiadióxido-alcan-1-oles, ésteres de los compuestos citados o sus mezclas a título de compuestos con actividad eliminadora de la espuma o del aire.

Se conocen por la publicación WO-A-94/20680 dispersiones, que pueden ser empleadas como agente para la eliminación de la espuma, que contienen etilen-estearamida u otras diamidas alifáticas junto con, al menos, un compuesto elegido entre el grupo de los monoésteres y los diésteres del polietilenglicol y de los ácidos grasos, aceites minerales sulfonados y productos de etoxilación de alcoholes con 10 hasta 14 átomos de carbono.

La mayoría de los sistemas conocidos para la eliminación de la espuma tiene el inconveniente de que su actividad no es suficiente en muchas ocasiones, a temperatura elevada, por ejemplo por encima de los 50°C, o bien tienen que emplearse cantidades considerables para alcanzar una eliminación de los gases y/o una eliminación de la espuma suficiente durante el procedimiento de fabricación continuo de papel.

La presente invención tiene como tarea proporcionar agentes para la eliminación de la espuma y/o agentes para la eliminación del aire de medios acuosos, que tienen tendencia a la formación de espuma, debiendo presentar los agentes para la eliminación de la espuma o bien los agentes para la eliminación del aire, especialmente a temperaturas situadas por encima de 50°C una eficiencia suficiente incluso en el caso de una dosificación en las cantidades usuales por lo demás.

La tarea se resuelve, de conformidad con la invención, con agentes para la eliminación de la espuma y/o agentes para la eliminación del aire a base de dispersiones de aceite-en-agua cuya fase oleaginosa contiene, al menos, un compuesto elegido del grupo que comprende los alcoholes con, al menos, 12 átomos de carbono, los alcoholes grasos alcoxilados, los monoglicéridos, los diglicéridos y los triglicéridos de los ácidos grasos, los ésteres de los ácidos grasos constituidos por ácidos carboxílicos con, al menos, 12 átomos de carbono y alcoholes monovalentes hasta tetraivalentes con 1 hasta 24 átomos de carbono, los hidrocarburos con un punto de ebullición situado por encima de los 200°C, los ácidos grasos con 12 hasta 26 átomos de carbono, los 3-tialcan-1-oles, los 3-tiaóxidoalcan-1-oles, los 3-tiadióxido-alcan-1-oles y los ésteres de los compuestos de tialcano y cuya fase acuosa contiene, al menos, un estabilizante, agua y, en caso dado, un agente espesante, cuando la dispersión de aceite-en-agua contenga

(i) al menos un éster de poliglicerina, que puede ser obtenido mediante la esterificación al 20% como mínimo de la poliglicerina con un ácido carboxílico que presente entre 12 y 36 átomos de carbono, y

(ii) al menos una bisamida constituida por la etilendiamina y ácidos carboxílicos con 10 hasta 36 átomos de carbono.

El objeto de la invención está constituido, además, por el empleo de mezclas formadas por

(i) al menos un éster de poliglicerina, que puede ser obtenido mediante la esterificación al 20% como mínimo de la poliglicerina con un ácido carboxílico que presente entre 12 y 36 átomos de carbono, y

(ii) al menos una bisamida constituida por la etilendiamina y ácidos carboxílicos con 10 hasta 36 átomos de carbono,

a título de aditivo en los agentes para la eliminación de la espuma y/o en los agentes para la eliminación del aire a base de dispersiones de aceite-en-agua así como al empleo de los agentes para la eliminación de la espuma y/o de los agentes para la eliminación del aire para la lucha contra la formación de espuma en los medios acuosos que tienen tendencia a la formación de espuma, especialmente para la lucha contra la espuma en la cocción de la pasta de celulosa, en el lavado de la pasta de celulosa, en la molienda de la pasta de papel, en la fabricación de papel y en la dispersión de pigmentos para la fabricación de papel.

Los compuestos adecuados, que constituyen la fase hidrófoba de las dispersiones de aceite-en-agua, son los que se conocen por la literatura citada en el estado de la técnica, véanse las publicaciones DE-A-30 01 387, EP-A-0 531 713, EP-A-0 662 172, EP-A-0 732 134 y WO-A-00/44470. Como fase hidrófoba pueden utilizarse todos aquellos compuestos que sean conocidos como agentes para la eliminación de la espuma y/o como agentes para la eliminación del aire, por ejemplo los alcoholes con 12 hasta 48 átomos de carbono tales como el alcohol miristílico, el alcohol cetílico, el alcohol estearílico, el alcohol palmítico, los alcoholes grasos de sebo y el alcohol behenílico, así como los alcoholes preparados por vía sintética, por ejemplo los alcoholes saturados, de cadena lineal, no ramificados que pueden ser obtenidos según el procedimiento Ziegler mediante oxidación de aluminioalquilos. Los alcoholes sintéticos se obtienen también mediante la oxosíntesis. En este caso se trata, por regla general, de mezclas de alcoholes. Los

alcoholes pueden contener, por ejemplo, hasta 48 átomos de carbono en la molécula. A título de ejemplo, las mezclas constituidas por, al menos, un alcohol con 12 hasta 26 átomos de carbono y por, al menos, un alcohol graso con 28 hasta 48 átomos de carbono en la molécula contienen agentes para la eliminación de la espuma muy activos, véase la publicación EP-A-0 322 830. En lugar de los alcoholes puros pueden emplearse a modo de compuestos con acción eliminadora de la espuma también residuos de destilación, que pueden obtenerse durante la obtención de los alcoholes con un número mayor de átomos de carbono mediante oxosíntesis o según el procedimiento Ziegler. Otros compuestos, que entran en consideración como agentes para la eliminación de la espuma y/o como agentes para la eliminación del aire, son los alcoholes alcoxilados así como los residuos de destilación alcoxilados, que se forman durante la fabricación de alcoholes mediante oxosíntesis o según el procedimiento Ziegler. Los compuestos alcoxilados pueden obtenerse si se hacen reaccionar los alcoholes de cadena larga o bien los residuos de destilación con óxido de etileno o con óxido de propileno o incluso con una mezcla constituida por óxido de etileno y por óxido de propileno. En este caso puede adicionarse, en primer lugar, el óxido de etileno y, a continuación, el óxido de propileno sobre los alcoholes o sobre los residuos de destilación o en primer lugar puede adicionarse el óxido de propileno y a continuación el óxido de etileno. Por cada grupo OH del alcohol se adicionan, al menos, hasta 5 moles de óxido de etileno o bien de óxido de propileno. Entre el grupo de los compuestos alcoxilados son especialmente preferentes aquellos productos de reacción que se obtengan mediante la adición de 1 o de 2 moles de óxido de etileno sobre 1 mol de alcohol graso o bien de residuo de destilación.

Los alcoholes grasos, precedentemente citados, con, al menos, 12 átomos de carbono en la molécula se emplean, en la mayoría de los casos, junto con otros compuestos que también actúen a modo de agentes para la eliminación de la espuma. Tales compuestos son, por ejemplo, los ésteres de los ácidos grasos de los ácidos carboxílicos con 12 hasta 26 átomos de carbono, preferentemente de los ácidos carboxílicos con 12 hasta 22 átomos de carbono con alcoholes monovalentes hasta tetravalentes, preferentemente monovalentes hasta trivalentes, con 1 hasta 24 átomos de carbono, de manera preferente alcoholes con 1 hasta 22 átomos de carbono y, de manera especialmente preferente, alcoholes con 3 a 18 átomos de carbono. Los ácidos grasos, que constituyen la base de estos ésteres son, por ejemplo, el ácido láurico, el ácido mirístico, el ácido palmítico, el ácido esteárico, el ácido araquínico, el ácido behénico, el ácido lignocerínico y el ácido cerotínico. De manera preferente se emplearán el ácido palmítico, el ácido esteárico o el ácido behénico. Pueden emplearse alcoholes monovalentes con 1 hasta 24 átomos de carbono para la esterificación de los ácidos carboxílicos citados, por ejemplo el metanol, el etanol, el propanol, el butanol, el hexanol, el dodecanol, el alcohol estearílico y el alcohol behénico o incluso pueden emplearse alcoholes divalentes tal como el etilenglicol, alcoholes trivalentes, por ejemplo la glicerina o alcoholes tetravalentes tal como por ejemplo la pentaeritrita. De manera preferente se emplean los alcoholes trivalentes tal como la glicerina. Los alcoholes polivalentes pueden estar esterificados de manera total únicamente de manera parcial.

Otros compuestos con acción eliminadora de la espuma y acción eliminadora del aire son los ésteres de la poliglicerina. Tales ésteres se preparan, por ejemplo, mediante la esterificación de las poligliceras, que contengan al menos 2 unidades de glicerina con, al menos, un ácido carboxílico con 12 hasta 36 átomos de carbono. Las poligliceras, en las que están basados los ésteres, se esterificarán en una proporción tal, que se formen compuestos que prácticamente ya no sean solubles en agua. Las poligliceras se obtienen, por ejemplo, mediante condensación catalizada con álcalis de la glicerina a temperaturas elevadas o mediante reacción de la epiclorhidrina con glicerina en presencia de catalizadores ácidos. Las poligliceras contienen, de manera usual, al menos entre 2 hasta aproximadamente 30, de manera preferente entre 2 hasta 12 unidades de glicerina. Las poligliceras usuales en el comercio contienen mezclas formadas por gliceras polímeras, por ejemplo mezclas formadas por la diglicerina, la triglicerina, la tetraglicerina, la pentaglicerina y la hexaglicerina y, en caso dado, poligliceras con un mayor grado de condensación. El grado de esterificación de los grupos OH de las poligliceras está comprendido al menos entre un 20 y un 100, de manera preferente está comprendido entre un 60 y un 100%. Los ácidos grasos de cadena larga, empleados para la esterificación, pueden ser saturados o incluso pueden estar etilénicamente insaturados. Los ácidos grasos adecuados son, por ejemplo, el ácido láurico, el ácido mirístico, el ácido palmítico, el ácido esteárico, el ácido araquínico, el ácido behénico, el ácido oleico, el ácido hexadecenoico, el ácido elaidínico, el ácido eicosenoico, los ácidos docosenoicos, tal como el ácido erúico o los ácidos poliinsaturados tales como los ácidos octadecenodienoicos y los ácidos octadecenotrienicos, por ejemplo el ácido linoleico y el ácido linolénico así como mezclas de los ácidos carboxílicos citados. Los ésteres de las poligliceras, adecuados como agentes para la eliminación de la espuma, han sido descritos, a título de ejemplo, en la publicación EP-A-0 662 172.

Otros compuestos adecuados a título de agentes para la eliminación de la espuma y/o de agentes para la eliminación del aire para medios acuosos, que tienen tendencia a la formación de espuma, que se emplean solos o bien junto con, al menos, un alcohol con, al menos, 12 átomos de carbono, son los ésteres formados por un alcohol sacárico con, al menos, 4 grupos OH o con, al menos 2 grupos OH y, al menos, un enlace éter intramolecular y un ácido graso con, al menos, 20 átomos de carbono en la molécula en la proporción en moles de 1 sobre, al menos, 1, estando esterificados total o parcialmente los grupos OH libres de éstos ésteres, en caso dado, con ácidos carboxílicos con 12 hasta 18 átomos de carbono. De manera preferente se emplean los ésteres de tetrítano, de pentítano y/o de hexítano con ácidos grasos que presenten, al menos, 22 átomos de carbono, en la proporción en moles de 1 sobre, al menos, 1,9. Se emplean de manera especialmente preferente los ésteres constituidos por manita y/o sorbita con el ácido behénico en la proporción en moles de 1 sobre, al menos, 1, preferentemente de 1 sobre, al menos, 1,9. Además de los alcoholes sacáricos, constituidos por la sorbita y por la manita, que entran en consideración, son adecuados la adonita, la arabita, la xilita, la dulcita, la pentaeritrita, el sorbitán y la eritrita. Se entenderán por alcoholes sacáricos los compuestos polihidroxílicos que se forman a partir de los monosacáridos mediante reducción de la función carbonilo, que no son azúcares en sí mismos. De igual modo, pueden emplearse los compuestos anhídrico, que se forman a partir de los

## ES 2 294 327 T3

alcoholes sacáricos mediante disociación intramolecular de agua. Los agentes para la eliminación de la espuma y/o los agentes para la eliminación del aire con una actividad especial se obtienen mediante la esterificación de alcoholes sacáricos con ácidos grasos con 22 hasta 30 átomos de carbono. En tanto en cuanto los alcoholes sacáricos sean esterificados sólo parcialmente con un ácido graso que contengan, al menos, 20 átomos de carbono, podrán esterificarse los grupos OH, no esterificados del alcohol sacárico, con uno o varios ácidos carboxílicos, por ejemplo empleándose un ácido carboxílico con 12 hasta 18 átomos de carbono. Los ésteres de este tipo han sido descritos en la publicación EP A-0 732 134.

La fase hidrófoba de los agentes para la eliminación de la espuma y/o de los agentes para la eliminación del aire puede contener, además, entre un 1 y un 100% en peso de un 3-tialcan-1-ol, de un 3-tiaóxidoalcan-1-ol, de un 3-tiadióxido-alcan-1-ol, de un éster de los compuestos citados o de sus mezclas. Ésta contiene, de manera preferente, entre un 5 y un 75% en peso de un 3-tia-alcan-1-ol con 16 hasta 30 átomos de carbono, de un 3-tiaóxido-alcan-1-ol con 16 hasta 30 átomos de carbono, de un 3-tiadióxido-alcan-1-ol con 16 hasta 30 átomos de carbono o sus mezclas. De manera especialmente preferente están contenidos aquellos agentes para la eliminación de la espuma y/o aquellos agentes para la eliminación del aire, cuya fase hidrófoba contengan entre un 5 y un 85% en peso de un 3-tia-alcan-1-ol con 18 hasta 28 átomos de carbono.

Otros compuestos, adecuados como agentes para la eliminación de la espuma y/o como agentes para la eliminación del aire, son las cetonas con puntos de fusión situados por encima de los 45°C. Éstas se emplean, en la mayoría de los casos, junto con los alcoholes grasos, cuyo punto de fusión se encuentre a temperaturas situadas por encima de los 40°C. Tales mezclas de agentes para la eliminación de la espuma son conocidas por la publicación EP A-0 696 224. Además son adecuados los productos de reacción, conocidos por la publicación DE-A 196 41 076, de por ejemplo monoglicéridos y/o diglicéridos con ácidos dicarboxílicos así como los productos de reacción esterificados con, al menos, un ácido graso con 12 hasta 36 átomos de carbono de la glicerina con los ácidos dicarboxílicos como aditivos para la fase hidrófoba de los agentes para la eliminación de la espuma y/o de los agentes para la eliminación del aire de conformidad con la invención.

Otros compuestos, que refuerzan la actividad de los alcoholes de cadena larga a título de agentes para la eliminación de la espuma y, por lo tanto, también empleados en las mezclas de los agentes para la eliminación de la espuma son, por ejemplo, las ceras de polietileno con un peso molecular de, al menos, 2.000 así como las ceras naturales tales como la cera de abejas o la cera de carnauba.

Otro constituyente de las mezclas de los agentes para la eliminación de la espuma son los hidrocarburos con un punto de ebullición situado por encima de los 200°C (determinado a presión normal). Los hidrocarburos empleados de manera preferente son los aceites de parafina, por ejemplo las mezclas de parafina usuales en el comercio, que se denominan también como aceite blanco. Además entran en consideración aquellas parafinas cuyo punto de fusión se encuentre, por ejemplo, por encima de los 50°C.

Los agentes para la eliminación de la espuma y/o los agentes para la eliminación del aire contienen de conformidad con la invención, en la fase hidrófoba combinaciones de

- (i) al menos un éster de poliglicerina, que se obtiene mediante la esterificación al 20% como mínimo de la poliglicerina con un ácido carboxílico que presente entre 12 y 36 átomos de carbono, y
- (ii) al menos una bisamida constituida por la etilendiamina y ácidos carboxílicos con 10 hasta 36 átomos de carbono.

La proporción de los ésteres de poliglicerina en la fase hidrófoba de las dispersiones de aceite-en-agua está comprendida, por ejemplo, entre un 0,5 y un 80, de manera preferente está comprendida entre un 2 y un 20% en peso. La proporción en peso entre (i) los ésteres de poliglicerina y (ii) las bisamidas está comprendida, por ejemplo, entre 10 : 1 y 1 : 10 y de manera preferente se encuentra en el intervalo comprendido entre 3 : 1 y 1,5 : 1. Los ésteres de poliglicerina (i) adecuados han sido ya citados anteriormente. Las bisamidas constituidas por la etilendiamina y por los ácidos carboxílicos con 10 hasta 36 átomos de carbono han sido descritas, por ejemplo, en la publicación WO-A-94/20680. Las amidas (ii) empleadas de una manera especialmente preferente son la etilenbis-estearamida, la etilenbisbehenamida y/o la etilenbislauramida. La fase oleaginosa de las dispersiones de aceite-en-agua contiene, de manera preferente, al menos un alcohol graso con 12 hasta 26 átomos de carbono en la molécula, al menos un éster de la glicerina de ácidos grasos con 12 hasta 26 átomos de carbono, de manera preferente con 12 hasta 22 átomos de carbono y, al menos, un aceite mineral en combinación con (i) un éster de la poliglicerina y, al menos, una bisamida (ii).

La fase hidrófoba participa en la constitución de las dispersiones de aceite-en-agua, por ejemplo, en un 5 hasta un 60% en peso, de manera preferente en un 10 hasta un 50% en peso y, de manera especial, en un 10 hasta un 35% en peso. La proporción de la fase acuosa en la constitución de las dispersiones se deduce respectivamente por el complemento hasta el 100% en peso, por ejemplo está comprendida entre el 95 y el 25% en peso.

Los compuestos precedentemente citados, que tienen actividad como agentes para la eliminación de la espuma y/o como agentes para la eliminación del aire se emplean solos o bien en mezcla entre sí en combinación con los

## ES 2 294 327 T3

componentes (i) y (ii) para la fabricación de las dispersiones de los agentes para la eliminación de la espuma y de los agentes para la eliminación del aire de conformidad con la invención. Éstas pueden mezclarse entre sí en cualquier proporción arbitraria. La formación de la mezcla de los compuestos y también la incorporación por emulsión en agua se llevan a cabo a temperaturas elevadas. Los componentes activos, que constituyen la fase oleaginosa de las mezclas en los agentes para la eliminación de la espuma, se calientan, por ejemplo, a temperaturas situadas por encima de los 40°C, por ejemplo entre 70 y 140°C y se emulsionan en agua bajo la acción de fuerzas de cizalla de tal manera que se obtengan emulsiones de aceite-en-agua. Con esta finalidad se emplean dispositivos usuales en el comercio. El tamaño medio de las partículas de la fase hidrófoba dispersada se encuentra comprendido, a título de ejemplo, al menos entre 0,4 y 40  $\mu\text{m}$ , de manera preferente entre 0,5 y 10  $\mu\text{m}$ .

Las emulsiones de aceite-en-agua finamente divididas, obtenidas de este modo, se estabilizan, por ejemplo se añade un estabilizante, por ejemplo copolímeros anfífilos, solubles en agua, que presenten grupos ácido o sus sales solubles en agua. En este caso puede procederse, a título de ejemplo, de tal manera que se añada a la emulsión de aceite-en-agua, directamente después de la homogeneización, entre un 0,01 y un 3% en peso, referido al conjunto de la emulsión, de un copolímero anfílico, soluble en agua, que presente grupos ácido o de una de sus sales solubles en agua, o de tal manera que se emulsionan los compuestos que tienen acción de agentes para la eliminación de la espuma y/o de agentes para la eliminación del aire, en una solución acuosa de un copolímero anfílico, soluble en agua, que presente grupos ácido o de una de sus sales. De este modo se obtienen dispersiones estables al almacenamiento tras el enfriamiento hasta la temperatura ambiente.

Las dispersiones de aceite-en-agua, de conformidad con la invención, pueden contener, en caso dado, materias sólidas inertes, finamente divididas, prácticamente insolubles en agua con un tamaño de las partículas  $< 20 \mu\text{m}$ , de manera preferente comprendido entre 0,1 y 10  $\mu\text{m}$ , en una cantidad comprendida, por ejemplo, entre un 0,1 y un 50, de manera preferente comprendida entre un 1 y un 35% del peso de la fase oleaginosa de las dispersiones de aceite-en-agua. Las materias sólidas inertes adecuadas son, por ejemplo, el caolín, la creta, la bentonita, el talco, el sulfato de bario, el dióxido de silicio, los pigmentos de urea-formaldehído, los pigmentos de melamina-formaldehído y la celulosa microcristalina. Se conoce el empleo de tales materias sólidas en los agentes para la eliminación de la espuma por la publicación DE-A-36 01 929.

Son especialmente ventajosas aquellas dispersiones de agentes para la eliminación de la espuma que contengan, a título de estabilizante, entre un 0,01 y un 3% en peso de un copolímero anfílico, soluble en agua, que presente grupos ácido o de una de sus sales.

Otras dispersiones ventajosas de agentes para la eliminación de la espuma contienen a título de estabilizante entre un 0,1 y un 3% en peso, referido a las dispersiones de aceite-en-agua, de al menos

- un polímero de ácidos monoetilénicamente insaturados con pesos moleculares comprendidos entre 1.500 y 300.000,
- de un polímero de injerto de 5 hasta 40 partes en peso de N-vinilformamida sobre 100 partes en peso de un polialquilenglicol con un peso molecular comprendido entre 500 y 10.000,
- de una polialquilenpoliamina zwitteriónica,
- de una polietilenimina zwitteriónica,
- de un poliéterpoliamina zwitteriónica o
- de una polialquilenpoliamina reticulada zwitteriónica.

Serán preferentes aquellos agentes para la eliminación de la espuma y/o aquellos agentes para la eliminación del aire, que contengan a título de estabilizantes homopolímeros del ácido acrílico, homopolímeros del ácido metacrílico, copolímeros constituidos por el ácido acrílico y por el ácido metacrílico, copolímeros constituidos por el ácido acrílico y por el ácido maleico, copolímeros constituidos por el ácido metacrílico y el ácido maleico, el ácido polivinilsulfónico, el ácido poliacrilamido-2-metilpropanosulfónico o sus sales con metales alcalinos y de amonio con pesos moleculares comprendidos entre 1.500 y 300.000.

Sin embargo, las dispersiones de conformidad con la invención, pueden contener, también, a título de estabilizantes únicos o a título de co-emulsionantes, los emulsionantes usuales no iónicos, aniónicos, anfóteros y/o catiónicos. Éstos se emplearán, a título de ejemplo, en cantidades comprendidas entre un 0,01 y un 3% en peso, para la estabilización de las dispersiones de aceite-en-agua. En este caso se trata, por ejemplo, de productos tensioactivos usuales, que sean compatibles con los productos restantes de las dispersiones de los agentes para la eliminación de la espuma. Los compuestos tensioactivos empleados como emulsionante único o a título de co-emulsionante con un copolímero anfílico aniónico pueden emplearse también mezclados entre sí. De este modo pueden emplearse para una estabilización adicional de las dispersiones de los agentes para la eliminación de la espuma, a título de ejemplo, mezclas constituidas por productos tensioactivos aniónicos y no iónicos. Los compuestos tensioactivos que entran en consideración a título de co-emulsionante han sido descritos en las citas bibliográficas indicadas en el estado de la técnica, como constituyentes de las formulaciones de los agentes para la eliminación de la espuma. Tales co-emulsionantes

## ES 2 294 327 T3

son, por ejemplo, las sales de sodio o de amonio de los ácidos grasos superiores, los alquilfenoles alcoxilados, los aceites insaturados oxietilenados tales como los productos de reacción a partir de un mol de aceite de ricino y de 30 hasta 40 moles de óxido de etileno, los productos de etoxilación sulfatados del nonilfenol o del octilfenol así como sus sales de sodio o de amonio, los sulfonatos de alquilarilo, los sulfonatos de la naftalina y los condensados de la naftalina, los sulfosuccinatos y los productos de adición de óxido de etileno y/o de óxido de propileno sobre alcoholes grasos, los alcoholes polivalentes, las aminas o los ácidos carboxílicos. Los co-emulsionantes especialmente activos son los óxidos de alquildifenilo sulfatados, especialmente los óxidos de alquildifenilo bis-sulfatados tal como el óxido de dodecildifenilo bis-sulfatado.

En tanto en cuanto los estabilizantes polímeros no sean suficientemente solubles en agua en forma libre, éstos se emplearán en forma de sales solubles en agua, por ejemplo se emplearán las correspondientes sales con los metales alcalinos, con los metales alcalinotérreos y de amonio. Estas sales se preparan, por ejemplo, mediante neutralización parcial o total de los grupos ácido libres de los copolímeros anfífilos con bases, por ejemplo se emplean para la neutralización la lejía de hidróxido de sodio, la lejía de hidróxido de potasio, el óxido de magnesio, el amoníaco o las aminas tales como la trietanolamina, la etanolamina, la morfolina, la trietilamina o la butilamina. De manera preferente se neutralizarán los grupos ácido de los copolímeros anfífilos con amoníaco o con lejía de hidróxido de sodio.

Los copolímeros anfífilos contienen unidades de

- (a) monómeros hidrófobos, monoetilénicamente insaturados y
- (b) ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados, ácidos sulfónicos monoetilénicamente insaturados, ácidos fosfónicos monoetilénicamente insaturados o sus mezclas.

Los monómeros hidrófobos, monoetilénicamente insaturados, adecuados son, por ejemplo

- (a) el estireno, el metilestireno, el etilestireno, el acrilonitrilo, el metacrilonitrilo, las olefinas con 2 hasta 18 átomos de carbono, los ésteres constituidos por los ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados, con 3 hasta 5 átomos de carbono y alcoholes monovalentes, los alquiléteres de vinilo, los ésteres de vinilo o sus mezclas. Entre este grupo de monómeros se emplean, de manera preferente, el isobuteno, el diisobuteno, el estireno y los ésteres del ácido acrílico tales como el acrilato de etilo, el acrilato de isopropilo, el acrilato de n-butilo y el acrilato de sec.-butilo.

Los copolímeros anfífilos contienen a título de monómeros hidrófilos

- (b) preferentemente el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido maleico, el anhídrido del ácido maleico, el ácido itacónico, el ácido vinilsulfónico, el ácido 2-acrilamidometilpropanosulfónico, el ácido acrilamido-propano-3-sulfónico, el acrilato de 3-sulfopropilo, el metacrilato de 3-sulfopropilo, el ácido estirenosulfónico, el ácido vinilfosfónico o sus mezclas en forma incorporada por polimerización.

Los pesos moleculares de los copolímeros anfífilos se encuentran comprendidos, por ejemplo, entre 1.000 y 100.000 y, de manera preferente, se encuentran en el intervalo comprendido entre 1.500 y 10.000. Los índices de acidez de los copolímeros anfífilos se encuentran, por ejemplo, comprendidos entre 50 y 500, de manera preferente están comprendidos entre 150 y 350 mg KOH/g de polímero.

Son especialmente preferentes los estabilizantes a base de copolímeros anfífilos, conteniendo los copolímeros, incorporado por polimerización

- (a) desde un 95 hasta un 45% en peso de isobuteno, de diisobuteno, de estireno o de sus mezclas y
- (b) desde un 5 hasta un 55% en peso del ácido acrílico, del ácido metacrílico, el ácido maleico, de semiésteres del ácido maleico o sus mezclas.

De manera especialmente preferente se emplearán copolímeros que contengan incorporado por polimerización

- (a) desde un 45 hasta un 80% en peso de estireno,
- (b) desde un 55 hasta un 20% en peso de ácido acrílico y, en caso dado,
- (c) adicionalmente otros monómeros.

Los copolímeros pueden contener incorporados por polimerización en caso dado, a título de otros monómeros (c), unidades de semiésteres del ácido maleico. Tales copolímeros pueden obtenerse, a título de ejemplo, por copolimerización de los copolímeros constituidos por estireno, por diisobuteno o por isobuteno o por sus mezclas, con anhídrido del ácido maleico en ausencia de agua y haciéndose reaccionar con alcoholes los copolímeros después de la polimerización, empleándose, por cada mol de grupo anhídrido en el copolímero, entre un 5 y un 50% en moles de un alcohol monovalente. Los alcoholes adecuados son, a título de ejemplo, el metanol, el etanol, el n-propanol, el isopropanol, el n-butanol, el isobutanol y el terc.-butanol. Sin embargo pueden hacerse reaccionar también los grupos anhídrido de

los copolímeros con alcoholes polivalentes tales como el glicol o la glicerina. Sin embargo, en este caso se conducirá la reacción únicamente hasta que haya reaccionado un grupo OH del alcohol polivalente con el grupo anhídrido. En tanto en cuanto los grupos anhídrido de los copolímeros no reaccionen completamente con los alcoholes se verificará la apertura del anillo de los grupos anhídrido, que no hayan reaccionado con los alcoholes, mediante la adición de agua.

Otros compuestos, a ser empleados como estabilizantes, son, a título de ejemplo, los polímeros usuales en el comercio de los ácidos monoetilénicamente insaturados así como los polímeros de injerto de la N-vinilformamida sobre polialquilenglicoles, que han sido descritos, a título de ejemplo, en la publicación WO-A-96/34903. Las unidades de vinilformamida sobreinjertadas pueden estar hidrolizadas, en caso dado, en una proporción de hasta un 10%. La proporción de las unidades de vinilformamida sobreinjertadas se encuentra comprendida, de manera preferente, entre un 20 y un 40% en peso, referido al polialquilenglicol. De manera preferente se utilizan polietilenglicoles con pesos moleculares comprendidos entre 2.000 y 10.000.

Las polialquilenpoliaminas zwitteriónicas y las polietileniminas zwitteriónicas, que entran en consideración además a título de estabilizantes, son conocidas por ejemplo, por la publicación EP-B-0112592. Tales compuestos pueden obtenerse, por ejemplo, realizándose una alcoxilación, en primer lugar, de una polialquilenpoliamina o de una polietilenimina, por ejemplo con óxido de etileno, con óxido de propileno y/o con óxido de butileno y sometándose a una cuaternización a continuación a los productos de la alcoxilación, por ejemplo con bromuro de metilo o con sulfato de dimetilo y sometándose a una sulfatación a los productos cuaternizados, alcoxilados a continuación con ácido clorosulfónico o con trióxido de azufre. Los pesos moleculares de las polialquilenpoliaminas zwitteriónicas se encuentra comprendido, por ejemplo, entre 1.000 y 9.000, preferentemente entre 1.500 y 7.500. Las polietileniminas zwitteriónicas tienen de manera preferente pesos moleculares en el intervalo comprendido entre 2.000 y 1.700 Dalton.

La fase acuosa puede contener, en caso dado, un agente espesante, por ejemplo polímeros de elevado peso molecular con un peso molecular medio Mw mayor que 1 millón. Tales agentes espesantes para las mezclas de los agentes para la eliminación de la espuma de aceite-en-agua se conocen, por ejemplo, por la publicación EP-A-0 142 812. En este caso se trata, por ejemplo, de poli(acrilamidas, de ácidos poli(acrílicos o de copolímeros del ácido acrílico con la acrilamida.

Los agentes para la eliminación de la espuma y/o los agentes para la eliminación del aire, de conformidad con la invención, son muy activos en sistemas acuosos, que tengan tendencia a la formación de espuma, tanto a la temperatura ambiente así como también a temperaturas elevadas, por ejemplo a temperaturas situadas por encima de los 35°C, de manera preferente > 52°C. Frente a los agentes para la eliminación de la espuma conocidos tienen un efecto a largo plazo esencialmente mejorado. Las dispersiones de aceite-en-agua se emplean de manera preferente como agentes para la eliminación de la espuma y/o como agentes para la eliminación del aire para la lucha contra la espuma en medios acuosos que tienen tendencia a la formación de espuma, por ejemplo en la fabricación del papel, en la industria de los artículos comestibles, en la industria de los almidones y en las instalaciones depuradoras. Sin embargo el empleo de los agentes para la eliminación de la espuma y/o de los agentes para la eliminación del aire es especialmente interesante para la lucha contra la espuma en la cocción de la pasta de celulosa, en el lavado de la pasta de celulosa, en la molienda de la pasta de papel, en la fabricación del papel y en la dispersión de pigmentos para la fabricación del papel. En estos procesos la temperatura del medio acuoso, que debe ser liberado de la espuma, se encuentra, en la mayoría de los casos, por encima de los 50°C, por ejemplo se encuentra en el intervalo de temperaturas comprendido entre 52 y 75°C. Las mezclas, de conformidad con la invención, a base de dispersiones de aceite-en-agua actúan tanto como agentes para la eliminación de la espuma así como a título de agentes para la eliminación del aire. En algunos casos el efecto eliminador del aire está más marcado que el efecto eliminador de la espuma. Éstas pueden emplearse como agentes para la eliminación de la espuma o como agentes para la eliminación del aire. También se emplearán ventajosamente en el encolado en masa y en el encolado superficial del papel. Cuando se utilicen estas mezclas en suspensiones de pasta de papel, es preferente, por ejemplo, su efecto eliminador del aire. Con relación a 100 partes en peso de pasta de papel en un medio formador de espuma se emplean, a título de ejemplo, hasta un 0,5, de manera preferente entre un 0,002 y un 0,3% en peso del agente para la eliminación del aire.

Las partes indicadas en los ejemplos son partes en peso. Las indicaciones en porcentaje se refieren al peso, en tanto en cuanto no se deduzca otra cosa por las indicaciones dadas en los ejemplos.

### Ejemplos

Se determinó el efecto de eliminación del aire, eliminador de la espuma con ayuda de un dispositivo de medición Sonica, añadiéndose a una suspensión de pasta de papel al 0,42%, a 60°C, una cantidad tal que se produzca una concentración de 5 ppm de agente para la eliminación de la espuma con relación a la fase sólida (substancia activa). Se determina el contenido en aire de manera continua por medio de un debilitamiento de los ultrasonidos como paso previo a la dosificación del agente para la eliminación de la espuma y durante los 5 primeros minutos desde la dosificación. El contenido en aire disminuye y aumenta de nuevo hacia el final de la medición. En las tablas se ha indicado el contenido en aire mínimo correspondiente de la suspensión de pasta de papel en % en volumen. Este método de medición ha sido descrito en la publicación TAPPI Journal, Vo. 71, 65-69 (1988).

## ES 2 294 327 T3

La citada suspensión de la pasta de papel se empleó en todos los ejemplos y en los ejemplos comparativos. Ésta contenía un 1,6% en volumen de aire antes de la adición de un agente para la eliminación del aire. En la tabla se ha indicado, en la rúbrica de contenido mínimo en aire, el contenido en aire en % en volumen tras la dosificación del agente para la eliminación del aire. Cuanto menor sea este índice tanto más activo es el agente para la eliminación del aire.

El efecto a largo plazo del agente para la eliminación de la espuma o bien del agente para la eliminación del aire se determinó comparándose el contenido en aire de la suspensión de la pasta de papel al cabo de 5 minutos con el contenido mínimo en aire (inmediatamente después de la dosificación del agente para la eliminación del aire). El valor indicado en la tabla para el efecto a largo plazo es la diferencia entre el valor del efecto eliminador del aire al cabo de 5 minutos y el valor que se mide inmediatamente después de la dosificación. Cuanto menor sea el valor tanto mejor será el efecto a largo plazo.

Los tamaños de las partículas indicados son valores medios, que han sido determinados con ayuda de un dispositivo Coulter LS 230 en dispersiones al 0,01% aproximadamente. El dispositivo trabaja según el principio de la difracción de Fraunhofer.

Las viscosidades se determinaron en un viscosímetro de rotación Brookfield (modelo digital RV TDV-II).

Para formar las dispersiones se utilizó un molino coloidal Fryma, tipo MZ 50/A (Fryma-Maschinenbau GmbH, D-79603 Rheinfelden).

### Ejemplo 1

La fase oleaginosa estaba constituida por los siguientes componentes:

- 19,4 partes de una mezcla de alcoholes grasos de alcoholes con 12 hasta 26 átomos de carbono,
  - 0,8 partes de etilen-bis-esteramida,
  - 5 partes de un éster de la glicerina de ácidos grasos con 12 hasta 22 átomos de carbono,
  - 1,0 parte de aceite mineral (aceite blanco usual en el comercio) y
  - 2,3 partes de un éster de la poliglicerina, que se esterificaron hasta el 75%, a partir de una mezcla de poliglicerina, constituida por
    - un 30% de diglicerina,
    - un 42% de triglicerina,
    - un 17% de tetraglicerina y
    - un 11% de poliglicerinas con un mayor grado de condensación,
- y de una mezcla de ácidos grasos con 12 hasta 26 átomos de carbono.

La fase acuosa estaba constituida por

- 70 partes de agua
- 3 partes de un emulsionante al 35% en peso, que puede ser obtenido mediante la adición de 25 moles de óxido de etileno sobre 1 mol de isoocitilfenol y esterificación del producto de adición con ácido sulfúrico para formar el semiéster,
- 0,45 partes de una emulsión de agua-en-aceite al 31% de una poliacrilamida aniónica (sal de sodio de un copolímero al 30% de ácido acrílico y 70% de acrilamida) y
- 0,3 partes de solución acuosa al 30% de formaldehído.

Los componentes de la fase oleaginosa se calentaron en primer lugar hasta una temperatura de 125°C y se añadieron bajo agitación y dispersión a la fase acuosa, calentada a 90°C. La emulsión se enfrió rápidamente a 25°C bajo agitación continua. La dispersión formada tenía una viscosidad d 560 mPas y un tamaño medio de las partículas de 3,05 µm.

## ES 2 294 327 T3

### Ejemplo comparativo 1

La fase oleaginosa estaba constituida por los componentes siguientes:

- 5      20,2    partes de una mezcla de alcoholes grasos de alcoholes con 12 hasta 26 átomos de carbono,  
5      5        partes de un éster de la glicerina de ácidos grasos con 12 hasta 22 átomos de carbono,  
10     1        parte de aceite mineral (aceite blanco usual en el comercio) y  
10     2,3     partes de un éster de la poliglicerina, que se esterificaron hasta el 75%, a partir de una mezcla de poliglic-  
              cerina, constituida por  
15            un 30%    de diglicerina,  
15            un 42%    de triglicerina,  
15            un 17%    de tetraglicerina y  
20            un 11%    de poliglicerinas con un mayor grado de condensación,  
y de una mezcla de ácidos grasos con 12 hasta 26 átomos de carbono.

25    La fase acuosa estaba constituida por

- 70    70    partes de agua  
30    3     partes de un emulsionante al 35% en peso que puede obtenerse mediante la adición de 25 moles de óxido  
30    de etileno sobre 1 mol de isooctilfenol y esterificación del producto de la adición con ácido sulfúrico para  
          dar el semiéster,  
35    0,45 partes de una emulsión al 31% de agua-en-aceite de una poliacrilamida aniónica (sal de sodio de un  
35    copolímero constituido por un 30% de ácido acrílico y un 70% de acrilamida) y  
0,3    partes de una solución acuosa al 30% de formaldehído.

40    Los componentes de la fase oleaginosa se calentaron en primer lugar a una temperatura de 125°C y se añadieron  
bajo agitación y dispersión a la fase acuosa, calentada a 90°C. La emulsión se enfrió rápidamente, bajo agitación  
40    continua, hasta 25°C. La dispersión formada tenía una viscosidad de 480 mPas y un tamaño medio de las partículas de  
3,15 µm.

### Ejemplo 2

- 45    Se fundió la fase oleaginosa constituida por  
22,7    partes de una mezcla de 3-tia-alcan-1-oles con 20 hasta 28 átomos de carbono, preparada según el ejemplo  
50    tiaalcanol A de la publicación WO-A-00/44470, página 20,  
2,5    partes de un éster de la glicerina de ácidos grasos con 12 hasta 22 átomos de carbono,  
0,9    partes de etilenbisestearamida,  
55    2,3    partes de un éster de la poliglicerina, que se esterificaron hasta el 75%, a partir de una mezcla de poliglic-  
              cerina, constituida por  
60            un 30%    de diglicerina,  
60            un 42%    de triglicerina,  
60            un 17%    de tetraglicerina y  
65            un 11%    de poliglicerinas con un mayor grado de condensación  
y de una mezcla de ácidos grasos con 12 hasta 26 átomos de carbono, a 125°C bajo atmósfera de N<sub>2</sub>, con  
lo que se obtuvo una fusión homogénea. Ésta se emulsionó con ayuda de un dispersante en una solución  
calentada a 90°C de

## ES 2 294 327 T3

- 1,8 partes de una solución amoniacal, acuosa, al 42% en peso de un polímero a base de 50 partes en peso de estireno y 50 partes en peso de ácido acrílico (que puede adquirirse en la firma S.C. Johnson bajo la denominación Joncryl EEC 207),
- 5 0,45 partes de una emulsión al 31% de agua-en-aceite de una poliacrilamida aniónica (sal de sodio de un copolímero constituido por un 30% en peso de ácido acrílico y por un 70% en peso de acrilamida),
- 0,3 g de solución acuosa al 30% de formaldehído y
- 10 0,04 g de ácido sulfúrico al 10% y
- 70 g de agua.

Se obtuvo una emulsión homogénea. Esta emulsión se enfrió rápidamente hasta la temperatura ambiente, obteniéndose una dispersión (endurecimiento de las gotículas de aceite). El tamaño medio de las partículas fue de  $2,85 \mu\text{m}$ , la viscosidad fue de 370 mPas.

### Ejemplo comparativo 2

- 20 Se fundieron
- 23,5 partes de una mezcla de 3-tia-alcan-1-oles con 20 hasta 28 átomos de carbono, preparada según el ejemplo 21a alcohol A de la publicación WO-A-00/44470, página 20
- 25 2,5 partes de un éster de la glicerina de ácidos grasos con 12 hasta 22 átomos de carbono,
- 2,3 partes de un éster de la poliglicerina, que se esterificaron hasta el 75%, a partir de una mezcla de poliglicerina, constituida por
- 30 un 30% de diglicerina,
- un 42% de triglicerina,
- 35 un 17% de tetraglicerina y
- un 11% de poliglicerina con un mayor grado de condensación
- 40 y de una mezcla de ácidos grasos con 12 hasta 26 átomos de carbono, a  $125^{\circ}\text{C}$  bajo atmósfera de  $\text{N}_2$ , obteniéndose una fusión homogénea. Ésta se dispersó, con ayuda de un dispersor, en una solución calentada a  $90^{\circ}\text{C}$  de

- 1,7 partes de una solución amoniacal acuosa al 42% en peso de un polímero a base de 50 partes en peso de estireno y de 50 partes en peso de ácido acrílico (que puede ser adquirido en la firma S.C. Johnson bajo la denominación Joncryl EEC 207),
- 45 0,45 partes de una emulsión al 31% de agua-en-aceite de una poliacrilamida aniónica (sal de sodio de un copolímero constituido por un 30% de ácido acrílico y un 70% de acrilamida),
- 50 0,04 g de ácido sulfúrico al 10%,
- 0,3 g de solución acuosa al 30% de formaldehído y
- 70 g de agua.

55 Se obtuvo una emulsión homogénea. Esta emulsión se enfrió rápidamente hasta la temperatura ambiente, formándose una dispersión (endurecimiento de las gotículas de aceite). El tamaño medio de las partículas fue de  $2,7 \mu\text{m}$ , la viscosidad fue de 330 mPas.

### 60 Ejemplo 3

La fase oleaginosa estaba constituida por los componentes siguientes:

- 65 17,0 partes de una mezcla de alcoholes grasos de alcoholes con 12 hasta 26 átomos de carbono,
- 2 partes de aceite natural a base de ésteres de la glicerina de ácidos grasos con 12 hasta 22 átomos de carbono,

## ES 2 294 327 T3

1,3 partes de la etilenbisestearamida,  
0,5 partes de cera de abejas,  
5 4 partes de parafina con un punto de fusión de 60/62°C  
1,8 partes de un éster de la poliglicerina, que se esterificaron hasta el 75%, a partir de una mezcla de poliglicerina, constituida por  
10 un 30% de diglicerina,  
un 42% de triglicerina,  
un 17% de tetraglicerina y  
15 un 11% de poliglicerinas con un mayor grado de condensación  
y de una mezcla de ácidos grasos con 12 hasta 26 átomos de carbono.

20 La fase acuosa estaba constituida por  
70 partes de agua,  
25 2 partes de la sal de sodio del dodecylbenzenosulfonato al 45%,  
2,1% en peso de lechada de China Clay (al 70%) con un tamaño medio de las partículas de 1,5  $\mu\text{m}$ ,  
0,3 partes de una emulsión al 31% de agua-en-aceite de una poliacrilamida aniónica (sal de sodio de un copolímero formado por un 30% de ácido acrílico y un 70% de acrilamida) y  
30 0,3 partes de de solución acuosa al 30% de formaldehído.

35 Los componentes de la fase oleaginosa se calentaron en primer lugar hasta una temperatura de 125°C y se añadieron bajo agitación y dispersión a la fase acuosa calentada a 90°C. La emulsión se enfrió rápidamente hasta 25°C bajo agitación constante. La dispersión obtenida tenía una viscosidad de 780 mPas y un tamaño medio de las partículas de 3,5  $\mu\text{m}$ .

### 40 Ejemplo comparativo 3

La fase oleaginosa estaba constituida por los componentes siguientes:

45 18,3 partes de una mezcla de alcoholes grasos de alcoholes con 12 hasta 26 átomos de carbono,  
2 partes de aceite natural a base de ésteres de la glicerina de ácidos grasos con 12 hasta 22 átomos de carbono,  
50 0,5 partes de cera de abejas,  
4 partes de parafina con un punto de fusión de 60/62°C y  
1,8 partes de un éster de la poliglicerina, que se esterificaron hasta el 75%, a partir de una mezcla de poliglicerina, constituida por  
55 un 30% de diglicerina,  
un 42% de triglicerina,  
60 un 17% de tetraglicerina y  
un 11% de poliglicerinas con un mayor grado de condensación  
65 y de una mezcla de ácidos grasos con 12 hasta 26 átomos de carbono.

## ES 2 294 327 T3

La fase acuosa estaba constituida por

- 70 partes de agua,
- 5 2 partes de la sal de sodio del dodecibencenosulfonato al 45%,
- 2,1 % en peso de lechada de China Clay (al 70%) con un tamaño medio de las partículas de 1,5  $\mu\text{m}$ ,
- 0,3 partes de una emulsión al 31% de agua-en-aceite de una poliacrilamida (sal de sodio de un copolímero formado por un 30% de ácido acrílico y por un 70% de acrilamida) y
- 10 0,3 partes de solución acuosa al 30% de formaldehído.

15 Los componentes de la fase oleaginosa se calentaron, en primer lugar, hasta una temperatura de 125°C y se añadieron bajo agitación y dispersión a la fase acuosa calentada a 90°C. La emulsión se enfrió rápidamente hasta 25°C bajo agitación constante. La dispersión obtenida tenía una viscosidad de 820 mPas y un tamaño medio de las partículas de 3,6  $\mu\text{m}$ .

### 20 Ejemplo comparativo 4

La fase oleaginosa estaba constituida por los componentes siguientes:

- 20,7 partes de una mezcla de alcoholes grasos de alcoholes con 12 hasta 26 átomos de carbono,
- 25 2 partes de aceite natural a base de ésteres de la glicerina de ácidos grasos con 12 hasta 22 átomos de carbono,
- 1,3 partes de la etilen-bis-estearamida,
- 30 0,5 partes de cera de abejas,
- 4 partes de parafina con un punto de fusión de 60/62°C y

35 la fase acuosa estaba constituida por

- 70 partes de agua,
- 40 2 partes de la sal de sodio del dodecibencenosulfonato al 45%,
- 0,3 partes de una emulsión al 31% de agua-en-aceite de una poliacrilamida aniónica (sal de sodio de un copolímero constituido por un 30% de ácido acrílico y un 70% de acrilamida) y
- 45 0,3 partes de solución acuosa al 30% de formaldehído.

50 Los componentes de la fase oleaginosa se calentaron en primer lugar hasta una temperatura de 125°C y se añadió bajo agitación y dispersión a la fase acuosa calentada a 90°C. La emulsión se enfrió rápidamente a 25°C bajo agitación constante. La dispersión formada tenía una viscosidad de 910 mPas y un tamaño medio de las partículas de 3,6  $\mu\text{m}$ .

55 Las dispersiones de aceite-en-agua, preparadas según los ejemplos y según los ejemplos comparativos se ensayaron, según los métodos precedentemente descritos, con respecto a su actividad para la eliminación de la espuma o bien para la eliminación del aire con cantidades empleadas de 5 o bien de 3 ppm, referido a la pasta de papel seca. Los resultados se han indicado en la tabla.

60

65

ES 2 294 327 T3

TABLA

Ejemplo	Ejemplo comparativo	Contenido en aire en % en volumen mediante el empleo de			
		5 ppm de agente para la eliminación del aire, referido a la masa seca		3 ppm de agente para la eliminación del aire, referido a la masa seca	
		valor más bajo	promedio durante 5 min	valor más bajo	promedio durante 5 min
1	-	0,40	0,68	0,83	1,02
-	1	0,85	1,1	1,01	1,22
2	-	0,38	0,75	0,98	1,20
-	2	0,82	1,03	1,03	1,18
3	-	0,42	0,72	0,80	1,05
-	3	0,88	1,12	0,98	1,21
-	4	1,01	1,23	1,10	1,22

Tal como demuestran los resultados de la medición, la combinación de los ésteres de la poliglicerina con la etileno-bisestearamida proporciona una actividad mejorada frente al empleo de los componentes individuales.

## REIVINDICACIONES

1. Agentes para la eliminación de la espuma y/o agentes para la eliminación del aire a base de dispersiones de aceite-en-agua, cuya fase oleaginosa contiene, al menos, un compuesto hidrófobo y cuya fase acuosa contiene, al menos, un estabilizante, agua y, en caso dado, un agente espesante, **caracterizados** porque las dispersiones de aceite-en-agua contienen combinaciones de

- (i) al menos un éster de la poliglicerina, que puede obtenerse mediante la esterificación al 20% como mínimo de la poliglicerina con un ácido carboxílico que presente entre 12 y 36 átomos de carbono, y
- (ii) al menos una bisamida constituida por la etilendiamina y ácidos carboxílicos con 10 hasta 36 átomos de carbono.

2. Agentes para la eliminación de la espuma y/o agentes para la eliminación del aire según la reivindicación 1, **caracterizados** porque el compuesto hidrófobo se elige entre el grupo formado por los alcoholes con, al menos, 12 átomos de carbono, los alcoholes grasos alcoxilados, los monoglicéridos, los diglicéridos y los triglicéridos de los ácidos grasos, los ésteres de los ácidos grasos constituidos por ácidos carboxílicos con, al menos, 12 átomos de carbono y alcoholes monovalentes hasta tetravalentes con 1 hasta 24 átomos de carbono, los hidrocarburos con un punto de ebullición situado por encima de los 200°C, los ácidos grasos con 12 hasta 26 átomos de carbono, los 3-tialcan-1-oles, los 3-tiaóxidoalcan-1-oles, los 3-tiadióxido-alcan-oles y los ésteres de los compuestos de tialcano.

3. Agentes para la eliminación de la espuma y/o agentes para la eliminación del aire según la reivindicación 1, **caracterizados** porque el compuesto hidrófobo se elige entre el grupo formado por los alcoholes con, al menos, 12 átomos de carbono, los alcoholes grasos alcoxilados, los monoglicéridos, los diglicéridos y los triglicéridos de los ácidos grasos, los ésteres de los ácidos grasos constituidos por ácidos carboxílicos con, al menos, 12 átomos de carbono y alcoholes monovalentes hasta trivalentes con 3 hasta 22 átomos de carbono, los hidrocarburos con un punto de ebullición situado por encima de los 200°C, los ácidos grasos con 12 hasta 22 átomos de carbono, los 3-tialcan-1-oles, los 3-tiaóxidoalcan-1-oles, los 3-tiadióxido-alcan-oles y los ésteres de los compuestos de tialcano.

4. Agentes para la eliminación de la espuma y/o agentes para la eliminación del aire según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizados** porque la proporción en peso entre (i) los ésteres de la poliglicerina y (ii) las bisamidas está comprendida entre 10 : 1 y 1 : 10.

5. Agentes para la eliminación de la espuma y/o agentes para la eliminación del aire según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizados** porque la proporción en peso entre (i) los ésteres de la poliglicerina y (ii) las bisamidas está comprendida entre 3 : 1 y 1,5 : 1.

6. Agentes para la eliminación de la espuma y/o agentes para la eliminación del aire según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizados** porque la fase oleaginosa contiene, al menos, un alcohol graso con 12 hasta 26 átomos de carbono en la molécula, al menos un éster de la glicerina de ácidos grasos con 12 hasta 26 átomos de carbono y, al menos, un aceite mineral.

7. Agentes para la eliminación de la espuma y/o agentes para la eliminación del aire según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizados** porque la proporción de la fase hidrófoba de la fase oleaginosa en la formación de la dispersión de aceite-en-agua está comprendida entre un 5 y un 60% en peso y la proporción de la fase acuosa está comprendida entre un 95 y un 40% en peso.

8. Agentes para la eliminación de la espuma y/o agentes para la eliminación del aire según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizados** porque las dispersiones de aceite-en-agua contienen desde un 0,1 hasta un 50% en peso, al menos, de un éster de la poliglicerina.

9. Agentes para la eliminación de la espuma y/o agentes para la eliminación del aire según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizados** porque contienen a título de bisamida (ii) la etilen-bis-estearamida.

10. Empleo de mezclas constituidas por

- (i) al menos un éster de la poliglicerina, que puede obtenerse mediante la esterificación al 20% como mínimo de la poliglicerina con un ácido carboxílico que presente entre 12 y 36 átomos de carbono, y
- (ii) al menos una bisamida constituida por la etilendiamina y ácidos carboxílicos con 10 hasta 36 átomos de carbono,

como aditivos de los agentes para la eliminación de la espuma y/o de los agentes para la eliminación del aire a base de dispersiones de aceite-en-agua.

## ES 2 294 327 T3

11. Empleo de los agentes para la eliminación de la espuma y/o de los agentes para la eliminación del aire según una de las reivindicaciones 1 a 9 para la lucha contra la espuma en los medios acuosos que tienen tendencia a la formación de espuma, especialmente para la lucha contra la formación de espuma en la cocción de la pasta de celulosa, en el lavado de la pasta de celulosa, en la molienda de la pasta de papel, en la fabricación de papel y en la dispersión de pigmentos para la fabricación de papel.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65