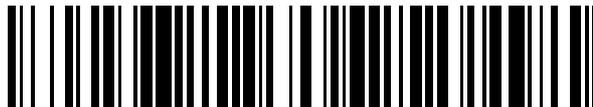


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 370 564**

51 Int. Cl.:  
**D21H 17/14** (2006.01)  
**D21H 21/12** (2006.01)  
**B01D 19/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08839600 .7**  
96 Fecha de presentación: **13.10.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2203592**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.07.2010**

54 Título: **ANTIESPUMANTE PARA LA INDUSTRIA DE PAPEL.**

30 Prioridad:  
**15.10.2007 EP 07118448**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**20.12.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**20.12.2011**

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

72 Inventor/es:  
**HAMERS, Christoph y**  
**LORENZ, Klaus**

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

ES 2 370 564 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).

## DESCRIPCION

Antiespumante para la industria de papel

5 La invención se refiere a antiespumantes para la industria de papel a base de emulsiones de aceite en agua, en las que la fase oleaginosa contiene al menos un alcohol con al menos 12 átomos de carbono, ésteres de ácido graso de alcohóles con al menos 22 átomos de carbono, y ácidos carboxílicos con 1 a 36 átomos de carbono, residuos de destilación, que son obtenibles en la obtención de alcohóles con un índice de carbono de al menos 8 mediante oxosíntesis, o según el procedimiento de Ziegler, y que están alcoxilados en caso dado, a mezclas de los citados compuestos y/o al menos un éster de ácido graso de ácidos carboxílicos con 12 a 22 átomos de carbono con alcohóles mono- a trivalentes con 1 a 18 átomos de carbono, y en caso dado al menos un hidrocarburo con un punto de ebullición por encima de 200°C, o un ácido graso con 12 a 22 átomos de carbono, y un 1 a un 80 % en peso de ésteres de poliglicerina, que son obtenibles mediante esterificado al menos al 20 % de mezclas de poliglicerina constituidas por

10 un 0 a un 10 % en peso de monoglicerina,  
 un 15 a un 40 % en peso de diglicerina,  
 15 un 30 a un 55 % en peso de triglicerina,  
 un 10 a un 25 % en peso de tetraglicerina,  
 un 0 a un 15 % en peso de pentaglicerina,  
 un 0 a un 10 % en peso de hexaglicerina y  
 un 0 a un 5 % en peso de poliglicerinas más altamente condensadas,  
 20 con al menos un ácido graso con 12 a 36 átomos de carbono.

Por la US-A 4 950 420 son conocidos antiespumantes para la industria de papel, que contienen un 10 a un 90 % en peso de un poliéter con actividad superficial, como glicerina polioxaalquilada o sorbita polialcoxilada, y un 10 a un 90 % en peso de un éster de ácido graso de alcohóles polivalentes, como mono- y diésteres de polietilenglicol o polipropilenglicol. Estos antiespumantes están exentos de cualquier tipo de aceites, amidas o dióxido de silicio hidrofobizado o aceites de silicona.

Por la EP-A 0 149 812 son conocidos antiespumantes a base de emulsiones de aceite en agua, en los cuales la fase oleaginosa de la emulsión contiene

30 (a) un alcohol con 12 a 26 átomos de carbono, residuos de destilación que se han obtenido en la síntesis de alcohóles con un índice de carbono más elevado mediante oxosíntesis, o según el procedimiento de Ziegler, y en caso dado están aún alcoxilados, y/o

(b) un éster de ácido graso de ácidos carboxílicos con 12 a 22 átomos de carbono con un alcohol mono- a trivalente con 1 a 18 átomos de carbono, y en caso dado

35 (c) un hidrocarburo con un punto de ebullición por encima de 200°C o ácidos grasos con 12 a 22 átomos de carbono, tiene un tamaño medio de partícula de 0,5 a 15 µm, y participa en la formación de la emulsión en un 15 a un 60 % en peso. Las emulsiones de aceite en agua contienen como estabilizador un 0,05 a un 0,5 % en peso de un homo- o copolímero altamente molecular, hidrosoluble, de ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilamida o metacrilamida.

Por la JP-A 60/083558 y la JP-A 61/227756 es conocido el empleo de ésteres de ácido graso de poliglicerina como antiespumantes en la obtención de productos alimenticios, como por ejemplo tofu. Estas formulaciones no contienen alcohóles grasos; no obstante, la presencia de sales alcalinotérreas es esencial. Formulaciones antiespumantes poseen, como es sabido, una buena eficacia sólo en el sector de aplicación para el que se han desarrollado, por ejemplo industria textil, industria alimentaria, industria papelera, industria de esmaltes y cuero. Debido a esta eficacia específica no se da una transferencia, o bien aplicación exitosa de antiespumantes en otros sectores.

45 Como es sabido, los antiespumantes a base de emulsiones de aceite en agua, que se emplean habitualmente en la obtención de papel, pierden eficacia si la temperatura del sistema acuoso a liberar de espuma aumenta a más de 35°C. A temperaturas que se sitúan por encima de 50°C se produce un descenso aún más rápido de la eficacia de

los antiespumantes en el caso de hémelo de emulsiones de aceite en agua conocidas. Ya que los circuitos de agua en las fábricas de papel se cierran con frecuencia cada vez mayor, de ello resulta un aumento de temperatura del agua conducida en circuito en la obtención de papel, de modo que la eficacia de los antiespumantes empleados hasta la fecha se reduce claramente.

5 Por la EP-A-0 322 830 son conocidos antiespumantes a base de aceite en agua, en los que la fase oleaginosa de las emulsiones contiene:

(a) un alcohol con 12 a 26 átomos de carbono, residuos de destilación que son obtenibles en la síntesis de alcoholes con un índice de carbono más elevado mediante oxosíntesis, o según el procedimiento de Ziegler, y en caso dado están aún alcoxilados, y/o

10 (b) un éster de ácido graso de ácidos carboxílicos con 12 a 22 átomos de carbono con un alcohol mono- a trivalente con 1 a 18 átomos de carbono, y en caso dado

(c) un hidrocarburo con un punto de ebullición por encima de 200°C o ácidos grasos con 12 a 22 átomos de carbono,

15 participa en la formación de la emulsión en un 5 a un 50 % en peso, y tiene un tamaño medio de partícula de < 25 µm, y en la que un 5 a un 50 % en peso de componentes (a) y (b) de la fase oleaginosa de la emulsión de aceite en agua está substituido por

20 (d) al menos un compuesto, que funde a una temperatura por encima de 70°C, del grupo de alcoholes grasos con al menos 28 átomos de carbono, de ésteres de un ácido carboxílico con 1 a 22 átomos de carbono con un alcohol que presenta al menos 28 átomos de carbono, de aductos de óxidos de alquileo con 2 a 4 átomos de carbono en alcoholes que contienen al menos 28 átomos de carbono, de ceras de polietileno con un peso molecular de al menos 2000 g/mol, de ceras de Carnauba, de ceras de ésteres de Montana, y de ceras de ácido montánico, así como sus sales.

Las emulsiones de aceite en agua son obtenibles también a temperaturas por encima de 35°C, por ejemplo antiespumantes eficaces en el intervalo de temperaturas de 50 a 60°C en la obtención de papel.

25 Por la EP-A 0 531 713 son conocidos antiespumantes a base de emulsiones de aceite en agua, en los cuales la fase oleaginosa de las emulsiones participa en un 5 a un 50 % en peso en la formación de la emulsión, y contiene los siguientes componentes:

30 (a) un alcohol con al menos 12 átomos de carbono, ésteres de ácido graso de alcoholes con al menos 22 átomos de carbono y ácidos carboxílicos con 1 a 36 átomos de carbono, residuos de destilación que son obtenibles en la síntesis de alcoholes con un índice de carbono más elevado mediante oxosíntesis, o según el procedimiento de Ziegler, y en caso dado están aún alcoxilados, mezclas de los citados compuestos y/o

(b) un éster de ácido graso de ácidos carboxílicos con 12 a 22 átomos de carbono con un alcohol mono- a trivalente con 1 a 18 átomos de carbono, y en caso dado

35 (c) un hidrocarburo con un punto de ebullición por encima de 200°C o ácidos grasos con 12 a 22 átomos de carbono, en combinación con

(d) un 1 a un 80 % en peso de ésteres de poliglicerina, que son obtenibles mediante esterificado al menos al 20 % de mezclas de poliglicerina constituidas por:

	un 0 a un 10 % en peso de	monoglicerina,
	un 15 a un 40 % en peso de	diglicerina,
40	un 30 a un 55 % en peso de	triglicerina,
	un 10 a un 25 % en peso de	tetraglicerina,
	un 0 a un 15 % en peso de	pentaglicerina,
	un 0 a un 10 % en peso de	hexaglicerina y
	un 0 a un 5 % en peso de	poliglicerinas más altamente condensadas,

con al menos un ácido graso con 12 a 36 átomos de carbono. Estos antiespumantes se emplean para el combate de espuma en la cocción de celulosa, el molturado de pasta de papel, la obtención de papel y la dispersión de pigmentos para la obtención de papel en cantidades de 0,02 a 0,5 partes en peso por 100 partes en peso de medio espumante. En pastas de papel actúan además como ventilador en las cantidades indicadas.

- 5 La presente invención toma como base la tarea de poner a disposición otros antiespumantes para la industria de papel que, a temperaturas de 40°C y superiores, son al menos tan eficaces como los productos empleados a tal efecto hasta la fecha.

Según la invención, el problema se soluciona con antiespumantes para la industria de papel a base de emulsiones de aceite en agua, en las cuales la fase oleaginosa contiene

- 10 (a) al menos un alcohol con al menos 12 átomos de carbono, ésteres de ácido graso de alcoholes con al menos 22 átomos de carbono y ácidos carboxílicos con 1 a 36 átomos de carbono, residuos de destilación que son obtenibles en la síntesis de alcoholes con un índice de carbono más elevado mediante oxosíntesis, o según el procedimiento de Ziegler, y en caso dado están aún alcoxilados, mezclas de los citados compuestos y/o

- 15 (b) al menos un éster de ácido graso de ácidos carboxílicos con 12 a 22 átomos de carbono con un alcohol mono- a trivalente con 1 a 18 átomos de carbono, y en caso dado

(c) el menos un hidrocarburo con un punto de ebullición por encima de 200°C o un ácido graso con 12 a 22 átomos de carbono, y

(d) un 1 a un 80 % en peso de ésteres de poliglicerina, que son obtenibles mediante esterificado al menos al 20 % de mezclas de poliglicerina constituidas por:

- |    |                            |   |
|----|----------------------------|---|
| 20 | un 0 a un 10 % en peso de  | monoglicerina,                            |
|    | un 15 a un 40 % en peso de | diglicerina,                              |
|    | un 30 a un 55 % en peso de | triglicerina,                             |
|    | un 10 a un 25 % en peso de | tetraglicerina,                           |
|    | un 0 a un 15 % en peso de  | pentaglicerina,                           |
| 25 | un 0 a un 10 % en peso de  | hexaglicerina y                           |
|    | un 0 a un 5 % en peso de   | poliglicerinas más altamente condensadas, |

con al menos un ácido graso con 12 a 36 átomos de carbono, si la fase oleaginosa participa en la formación de emulsiones de aceite en agua en más de un 50 a un 80 % en peso.

- 30 La fase oleaginosa participa, a modo de ejemplo en un 51 a un 80 % en peso, preferentemente en un 55 a un 65 % en peso en la formación de emulsiones de aceite en agua.

Estos antiespumantes se emplean para el combate de espuma en la cocción de celulosa, el molturado de pasta de papel, la obtención de papel y la dispersión de pigmentos para la obtención de papel en cantidades de 0,02 a 1,0 partes en peso por 100 partes en peso de medio espumante. En pastas de papel actúan además como ventilador en las cantidades indicadas.

- 35 Como componente (a) de emulsiones de aceite en agua se emplean sobre todo alcoholes con al menos 12 átomos de carbono, o mezclas de tales alcoholes. En este caso se trata generalmente de alcoholes monovalentes, que contienen hasta 48 átomos de carbono en la molécula. Tales productos son adquiribles en el comercio. No obstante, también se pueden emplear como componente (a) aquellos alcoholes grasos que contienen en la molécula una fracción sensiblemente más elevada de átomos de carbono. En el caso de alcoholes del componente (a) se trata de
- 40 alcoholes naturales o sintéticos. A modo de ejemplo son apropiados alcohol láurico, alcohol mirístico, alcohol cetílico, alcohol palmítico, alcohol esteárico, alcohol behénico, alcohol oleico, alcohol ricinoleico, alcohol linoleico y alcohol erúxico.

Como componente (a) se pueden emplear mezclas de alcoholes con diferente número de átomos de carbono, por ejemplo mezclas de (1) alcoholes con 12 a 26 átomos de carbono y (2) alcoholes con 28 a 48 átomos de carbono.

Los alcoholes sintéticos del componente (a) tienen al menos 8, en la mayor parte de los casos al menos 10 átomos de carbono en la molécula. A modo de ejemplo, son obtenibles según el procedimiento de Ziegler mediante oxidación de alquilos de aluminio. En este caso se trata de alcoholes saturados, de cadena lineal, no ramificados. Alcoholes sintéticos con más de 8 átomos de carbono en la molécula se obtienen también mediante oxosíntesis. En este caso, por regla general se producen mezclas de alcoholes. Como componente (a) de la fase oleaginosa de emulsiones antiespumantes se pueden emplear además residuos de destilación que se producen en la obtención de los alcoholes citados anteriormente mediante oxosíntesis, o según el procedimiento de Ziegler. En el caso de los residuos de destilación se trata esencialmente de alcoholes con un punto de ebullición de al menos 200°C a una presión de 20 mbar.

- 5
- 10 Como componente (a) de la fase oleaginosa de emulsiones antiespumantes son apropiados también residuos de destilación alcoxilados, que se producen mediante oxosíntesis o según el procedimiento de Ziegler en los procedimientos citados anteriormente para la obtención de alcoholes superiores. Los residuos de destilación oxalquilados se obtienen sometiendo a alcoxilado los residuos de destilación con óxido de etileno o con óxido de propileno, o también con una mezcla de óxido de etileno y óxido de propileno, según procedimientos de alcoxilado conocidos. Por grupo OH de alcohol en el residuo de destilación se adicionan hasta 5 grupos óxido de etileno, o bien óxido de propileno. Preferentemente se añaden 1 a 2 grupos óxido de etileno por grupo OH de alcohol en el residuo de destilación.
- 15

Como componente (a) son apropiados también ésteres de ácidos grasos de alcoholes con al menos 22 átomos de carbono y ácidos carboxílicos con 1 a 36 átomos de carbono, por ejemplo ceras Montana o ceras de Carnauba.

- 20 Los compuestos del componente (a) citados anteriormente citados anteriormente pueden formar la fase oleaginosa de emulsiones de aceite en agua por separado, o bien en mezcla entre sí en cualquier proporción, como integrante del componente (a).

Como componente (b) de la fase oleaginosa de la emulsión antiespumante se emplean ésteres de ácidos grasos de ácidos carboxílicos con 12 a 22 átomos de carbono con un alcohol mono- a trivalente con 1 a 18 átomos de carbono. Los ácidos grasos que sirven como base de los ésteres son, a modo de ejemplo, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido aráquico y ácido behénico. Para la obtención de ésteres se emplean preferentemente ácido palmítico o ácido esteárico. Se puede emplear alcoholes monovalentes con 1 a 18 átomos de carbono para el esterificado de los citados ácidos carboxílicos, por ejemplo metanol, etanol, propanol, butanol, hexanol, decanol y alcohol esteárico, así como alcoholes divalentes, como etilenglicol, o alcoholes trivalentes, como glicerina. Los alcoholes polivalentes pueden estar completa o parcialmente esterificados.

- 25
- 30

La fase oleaginosa de la emulsión puede contener adicionalmente otra clase de compuestos insolubles en agua, que se denominan a continuación componente (c). Los compuestos del componente (c) pueden participar hasta en un 50 % en peso, referido a los componentes (a) y (b), en la formación de la fase oleaginosa de emulsiones antiespumantes. Se pueden añadir a una mezcla de los componentes (a) y (b), o bien a cada uno de los compuestos citados en (a) o (b). Como componente (c) son apropiados, por ejemplo, hidrocarburos con un punto de ebullición a 1013 mbar de más de 200°C, y un punto de congelación por debajo de 0°C, o ácidos grasos con 12 a 22 átomos de carbono. Como hidrocarburos son apropiados preferentemente aceites de parafina, como las mezcla de parafina habituales en el comercio, que se denominan también aceite blanco.

- 35
- 40 Los componentes (a) y (b) se pueden emplear en cualquier proporción para la obtención de emulsiones antiespumantes. Cada uno de estos dos componentes puede estar contenido en los antiespumantes según la invención por separado, o bien en mezcla con los demás. En la práctica han dado buen resultado, a modo de ejemplo, mezclas de (a) y (b), que contienen un 40 a un 60 % en peso de componente (a) y un 60 a un 40 % en peso de componente (b). La fase oleaginosa de las emulsiones de aceite en agua puede contener, en caso dado, adicionalmente al menos un compuesto (c). No obstante, es esencial que al menos uno de los componentes (a) o (b) indicados anteriormente forme la fase oleaginosa de emulsiones de aceite en agua en combinación con al menos un compuesto del grupo (d) indicado a continuación.
- 45

Los compuestos (d) participan en la formación de la fase oleaginosa de emulsiones de aceite en agua en una cantidad de un 1 a un 80, preferentemente un 5 a un 20 % en peso. Esto significa que la fase oleaginosa de emulsiones antiespumantes contiene necesariamente las siguientes combinaciones: (a) y (d), (b) y (d), así como (a), (b) y (d). Los compuestos del componente (c) se pueden emplear, en todo caso, en las tres combinaciones indicadas anteriormente de la composición de la fase oleaginosa en cantidades hasta un 40 % en peso, referido a la fase oleaginosa de emulsiones de aceite en agua. Como componentes (d) de la fase oleaginosa entran en consideración ésteres de poliglicerina, que son obtenibles mediante esterificado al menos al 20 % de mezclas de poliglicerina constituidas por:

- 55 un 0 a un 10 % en peso de glicerina,

	un 15 a un 40 % en peso de	diglicerina,
	un 30 a un 55 % en peso de	triglicerina,
	un 10 a un 25 % en peso de	tetraglicerina,
	un 0 a un 15 % en peso de	pentaglicerina,
5	un 0 a un 10 % en peso de	hexaglicerina y
	un 0 a un 5 % en peso de	poliglicerinas más altamente condensadas,

con al menos un ácido graso con 12 a 36 átomos de carbono en la molécula.

Las mezclas de poliglicerina descritas anteriormente se esterifican preferentemente con ácidos grasos que contienen 16 a 30 átomos de carbono. El grado de esterificado asciende a un 20 hasta un 100, preferentemente a un 60 hasta un 100 %. En el caso de ácidos grasos que entran en consideración para el esterificado de mezclas de poliglicerina se puede tratar de ácidos grasos saturados, como también de ácidos grasos insaturados. Ácidos grasos apropiados para el esterificado de mezclas de poliglicerina son, a modo de ejemplo, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido aráquico, ácido behénico y ácido ceráceo de Montana. Para el esterificado de mezclas de poliglicerina entran en consideración también ácidos grasos con insaturación etilénica, por ejemplo ácido oleico, ácidos hexadecénicos, ácido elaídico, ácidos eicosénicos y ácidos docosénicos, como ácido erúrico o ácido brasídico, así como ácidos poliinsaturados, como ácidos octadecendiénicos y ácidos octatriénicos, como ácido linoleico y ácidos linolénicos, así como mezclas de los citados ácidos carboxílicos saturados e insaturados.

Las mezclas de poliglicerina son accesibles, a modo de ejemplo, mediante condensación catalizada por vía alcalina de glicerina a temperaturas elevadas (véase, por ejemplo Fette, Seifen, Anstrichmittel, número 88, nº 3, páginas 101 a 106 (1986) o según la DE-A 38 42 692), o mediante reacción de glicerina con epiclorhidrina en presencia de catalizadores ácidos a temperaturas elevadas. No obstante, las mezclas son obtenibles también mezclándose entre sí los componentes de poliglicerina puros, por ejemplo diglicerina, triglicerina y tetraglicerina. Las mezclas de poliglicerina esterificadas en al menos un 20 % se obtienen mediante esterificado de mezclas de poliglicerina con el ácido graso deseado, o mezcla de ácidos grasos, según procedimientos conocidos. En este caso se trabaja generalmente en presencia de un catalizador de esterificado ácido, como ácido sulfúrico, ácido p-toluenosulfónico, ácido metanosulfónico, ácido cítrico, ácido fosforoso, ácido fosfórico, ácido hipofosforoso, o catalizadores básicos, como metilato sódico o terc-butilato potásico.

Los compuestos del componente (d) están contenidos en la fase oleaginosa en un 1 hasta un 80, preferentemente un 5 a un 20 % en peso. Según la invención, la fase oleaginosa participa en la formación de emulsiones de aceite en agua en más de un 50 a un 80 % en peso, mientras que la fracción de fase acuosa asciende a menos de un 50 a un 20 % en peso en la formación de las emulsiones, sumándose los porcentajes ponderales respectivamente para dar 100.

La fase oleaginosa se introduce por emulsión en la fase acuosa. A tal efecto se requieren, por ejemplo, dispositivos en los que los componentes de la emulsión se someten a un fuerte gradiente de cizallamiento, por ejemplo dispersadores. Para obtener emulsiones de aceite en agua especialmente estables se lleva a cabo la emulsión de la fase oleaginosa en la fase acuosa preferentemente en presencia de sustancias tensioactivas, que tienen un valor de HLB de más de 6 (para la definición de valor de HLB véase W. C. Griffin, Journal of the Society of Cosmetics Chemists, tomo 5, páginas 249 a 256 (1954)). En el caso de las sustancias tensioactivas se trata de emulsionantes de aceite en agua, o bien de agentes humectantes típicos. De las sustancias tensioactivas se pueden emplear compuestos aniónicos, catiónicos o no iónicos, o bien mezclas de estos compuestos que son compatibles entre sí, por ejemplo mezclas de agentes humectantes aniónicos y no iónicos, o catiónicos y no iónicos. Sustancias del tipo citado son, a modo de ejemplo, sales sódicas o amónicas de ácidos grasos superiores, como oleato amónico o estearato amónico, alquilfenoles oxalquilados, como nonilfenol o isoocitilfenol, que se han hecho reaccionar en proporción molar 1 a 2 hasta 1 a 50, aceites oxetilados insaturados, por ejemplo los productos de reacción de un mol de aceite de ricino y 30 a 40 moles de óxido de etileno, o los productos de reacción de un mol de alcohol de espermaceti con 60 a 80 moles de óxido de etileno. Como emulsionantes se emplean también productos de oxetilado, preferentemente sulfatados, de nonilfenol u octilfenol, que se presentan como sal sódica o amónica de los correspondientes semisulfatos.

Habitualmente, 100 partes en peso de emulsiones de aceite en agua contienen 0,1 a 5 partes en peso de un emulsionante o de una mezcla de emulsionantes. Además de los emulsionantes ya citados se pueden emplear también coloides de protección, como polisacáridos de peso molecular elevado y jabones, y otros aditivos habituales, como estabilizadores, en la obtención de emulsiones de aceite en agua. A modo de ejemplo, de este modo ha dado buen resultado una adición de un 0,05 a un 0,5 % en peso, referido a la emulsión total, de homo- y

copolímeros hidrosolubles, de peso molecular elevado, de ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilamida o metacrilamida como estabilizador. El empleo de tales estabilizadores es, a modo de ejemplo, objeto de la EP-A 0 149 812. Mediante la introducción por emulsión de la fase oleaginosa en la fase acuosa se obtienen emulsiones de aceite en agua, que presentan, inmediatamente tras la obtención, una viscosidad en el intervalo, a modo de ejemplo, de 300 a 3000 mPa.s, y tienen un tamaño medio de partícula de fase oleaginosa por debajo de 25 µm, preferentemente en el intervalo de 0,5 a 15 µm.

A pesar de que los compuestos del componente (d) no presentan prácticamente eficacia como antiespumantes en emulsión de aceite en agua por separado, o en mezcla con el componente (c), en combinación de un compuesto del componente (d) con compuestos (a) y/o (b) se produce sorprendentemente un efecto sinérgico, que está pronunciado al máximo en la combinación (a) con (d) y (a) con (b) y (d).

La adición del componente (d) a la fase oleaginosa de antiespumantes, que contienen el componente (a) y/o (b), y en caso dado aún otros componentes en forma emulsionada, no reduce, o lo hace apenas de manera insignificante, la eficacia de los antiespumantes obtenibles de este modo a temperaturas más bajas, por ejemplo a temperatura ambiente, pero aumenta en una medida inesperada la eficacia de estos antiespumantes en sistemas acuosos, cuya temperatura se sitúa por encima de 40°C.

Las emulsiones de aceite en agua según la invención se emplean en la industria de papel en sistemas acuosos, en los que se debe combatir la producción de espuma a temperaturas más elevadas; por ejemplo en la cocción de celulosa, el molturado de pasta de papel, la obtención de papel en circuitos de agua cerrados de máquinas de papel, y la dispersión de pigmentos para la obtención de papel. Respecto a 100 partes en peso de pasta de papel en un medio espumante se emplean 0,02 a 1,0, preferentemente 0,05 a 0,3 partes en peso de la emulsión antiespumante de aceite en agua. En el caso de adición a una suspensión de pasta de papel, los antiespumantes ocasionan además una ventilación, y por lo tanto se emplean también como ventilador en la obtención de papel (adición a la pasta de papel). Además son apropiados como antiespumantes en el revestimiento de papel, donde se añaden pinturas para papel. Los antiespumantes se pueden emplear también en la industria alimentaria, la industria de almidón, así como en instalaciones depuradoras en el combate de espuma. En tanto se añadan a la pasta de papel como ventilador, las cantidades aplicadas a tal efecto ascienden a 0,02 hasta 0,5 partes en peso por 100 partes en peso de pasta de papel.

El contenido más elevado en fase oleaginosa en las emulsiones de aceite en agua según la invención frente a las emulsiones conocidas por la EP-A-0 531 713 conduce a productos más eficientes. En comparación con los productos conocidos, estos productos tienen la ventaja de ser eficaces con menores cantidades de producto en la aplicación. Además, los costes de transporte para las emulsiones de aceite en agua según la invención son más reducidos que para las conocidas.

### Ejemplos

Las partes indicadas en los ejemplos son partes en peso. Los datos porcentuales se refieren al peso de sustancias, si no se desprende lo contrario del contexto.

El tamaño medio de partícula de partículas de la fase oleaginosa emulsionadas en agua se determinó con ayuda de un Coulter-Counter de la firma Beckmann.

El valor de K de polímeros se midió según H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, tomo 13, 58 a 64 y 71 a 74 (1932) en disolución acuosa a una temperatura de 25°C y en una concentración de un 0,5 % en peso a pH 7.

#### 40 Determinación del contenido en aire (DS %)

En un depósito constituido por un material sintético transparente se trasegaron respectivamente 10 l de una suspensión de pasta de papel espumante, 0,1 % (pasta de madera) 5 minutos. La cantidad de aire formada en la suspensión se registró entonces con ayuda de un aparato de medida de aire (por ejemplo a base de procedimiento de impedancia como en el caso del aparato Sonica de la firma Conrex, o a base de medida de la velocidad del sonido, como en el caso de Sonatrac de la firma Cidra). Para la valoración de la eficacia de un antiespumante se indicó el contenido en aire medio 5 minutos tras la adición de un ventilador. Si la suspensión de pasta de papel se trasega en ausencia de un antiespumante 5 minutos, se obtiene un contenido en aire promedio de un 6 %. Mediante la adición de 5 mg/l de un antiespumante eficaz respectivamente a la suspensión de papel se reduce claramente este valor, de modo que constituye una medida de la eficacia de un antiespumante.

50 Control de antiespumante: la temperatura de la suspensión de pasta de papel ascendía, según ensayo, a 30, 40, 50 o 60°C, manteniéndose constante la temperatura a +/-1°C durante el control de 5 minutos. En esta terminología, el antiespumante es tanto más eficaz cuanto menor sea el contenido en aire promedio de la suspensión de pasta de papel.

**Ejemplo 1**

Con ayuda de un dispersante se obtuvo una emulsión de aceite en agua, en la que la fase oleaginosa participaba en un 60 % en peso en la formación de la emulsión, y que tenía un tamaño medio de partícula de 3 a 10 µm. La fase oleaginosa estaba constituida por los siguientes componentes:

- 5 (a) 21 partes de una mezcla de alcoholes grasos de alcoholes con 12 a 26 átomos de carbono,  
(b) 5 partes de triéster de glicerina de ácidos grasos con 16 a 18 átomos de carbono,  
(c) 1 parte de un aceite mineral (aceite blanco comercial), y  
(d) 2 partes de un éster de poliglicerina, que es obtenible mediante esterificado de una mezcla de poliglicerina constituida por
- 10 27 % de diglicerina,  
44 % de triglicerina,  
19 % de tetraglicerina, y  
10 % de poliglicerinas más altamente condensadas,

con una mezcla de ácidos grasos con 12 a 26 átomos de carbono. El grado de esterificado ascendía a un 60 %.

- 15 La fase acuosa estaba constituida por:  
65 partes de agua,  
3 partes de un emulsionante que es obtenible mediante adición de 25 moles de óxido de etileno en 1 mol de isooctilfenol y esterificado del producto de adición con ácido sulfúrico al semiéster,  
1 parte de un copolímero constituido por un 70 % de acrilamida y un 30 % de ácido acrílico de valor K 270, y
- 20 0,2 partes de hidróxido sódico.

Los componentes (a) a (d) se calentaron en primer lugar a una temperatura de 110°C, y después se añadieron en la fase acuosa calentada a 80°C bajo dispersión. La emulsión de aceite en agua obtenible de este modo tenía una viscosidad de 1550 mPa.s a una temperatura de 20°C inmediatamente tras la obtención. La eficacia de esta emulsión antiespumante se sometió a ensayo en una suspensión de pasta de papel como se ha descrito anteriormente. Los resultados se indican en la tabla.

25

**Ejemplo comparativo 1a (comparación frente a la EP-A 0 531 713)**

Con ayuda de un dispersante se obtuvo una emulsión de aceite en agua, en la que la fase oleaginosa participaba en la formación de la emulsión en un 30 % en peso, y que tenía un tamaño medio de partícula de 3 a 10 µm. La fase oleaginosa estaba constituida por los siguientes componentes:

- 30 (a) 21 partes de una mezcla de alcoholes grasos de alcoholes con 12 a 26 átomos de carbono,  
(b) 5 partes de triéster de glicerina de ácidos grasos con 16 a 18 átomos de carbono,  
(c) 1 parte de un aceite mineral (aceite blanco comercial), y  
(d) 2 partes de un éster de poliglicerina, que es obtenible mediante esterificado de una mezcla de poliglicerina constituida por
- 35 27 % de diglicerina,  
44 % de triglicerina,  
19 % de tetraglicerina, y

## ES 2 370 564 T3

10 % de poliglicerinas más altamente condensadas,

con una mezcla de ácidos grasos con 12 a 26 átomos de carbono. El grado de esterificado ascendía a un 60 %.

La fase acuosa estaba constituida por:

65 partes de agua,

5 3 partes de un emulsionante que es obtenible mediante adición de 25 moles de óxido de etileno en 1 mol de isooctilfenol y esterificado del producto de adición con ácido sulfúrico al semiéster,

1 parte de un copolímero constituido por un 70 % de acrilamida y un 30 % de ácido acrílico de valor K 270, y

0,2 partes de hidróxido sódico.

10 Los componentes (a) a (d) se calentaron en primer lugar a una temperatura de 110°C, y después se añadieron en la fase acuosa calentada a 80°C bajo dispersión. La emulsión de aceite en agua obtenible de este modo tenía una viscosidad de 2850 mPa.s a una temperatura de 20°C inmediatamente tras la obtención. La eficacia de esta emulsión antiespumante se sometió a ensayo en una suspensión de pasta de papel como se ha descrito anteriormente. Los resultados se indican en la tabla.

### Ejemplo comparativo 1b

15 Se obtuvo una emulsión de aceite en agua según la prescripción indicada en el ejemplo 1a, con la excepción de omitir el componente (d), y se aumentó la fracción de mezcla de alcohol graso del componente (a) a 23 partes. Se obtuvo una emulsión cuya viscosidad inmediatamente tras la obtención ascendía a 340 mPa.s a 20°C. La eficacia de esta emulsión antiespumante se sometió a ensayo en una suspensión de pasta de papel como se describe anteriormente. Los resultados se indican en la tabla.

### 20 Ejemplo comparativo 1c

25 Se obtuvo una emulsión de aceite en agua según la prescripción indicada en el ejemplo 1a, con la excepción de omitir el componente (d), y se aumentó la fracción de mezcla de alcohol graso del componente (a) a 23 partes, y se ajustó la fracción de aceite total en un 30 %. Se obtuvo una emulsión cuya viscosidad inmediatamente tras la obtención ascendía a 540 mPa.s a 20°C. La eficacia de esta emulsión antiespumante se sometió a ensayo en una suspensión de pasta de papel como se describe anteriormente. Los resultados se indican en la tabla.

### Ejemplo 2

Según la prescripción indicada en el ejemplo 1a se obtuvo una emulsión, permaneciendo inalterada la fase acuosa según el ejemplo 1, y presentando la fase oleaginoso del antiespumante la siguiente composición:

(a) 22,0 partes de una mezcla de alcoholes grasos de alcoholes con 12 a 26 átomos de carbono,

30 (b) 6,2 partes de triéster de glicerina de ácidos grasos con 16 a 18 átomos de carbono, y

(d) 2 partes de éster de poliglicerina, que es obtenible mediante esterificado de una mezcla de poliglicerina constituida por

27 % de diglicerina,

44 % de triglicerina,

35 19 % de tetraglicerina, y

10 % de poliglicerinas más altamente condensadas,

40 con un ácido ceráceo de Montana en proporción 1 : 3. El grado de esterificado ascendía a un 60 %. La viscosidad de esta emulsión se situaba inmediatamente en 1630 mPa.s inmediatamente tras la obtención. El control de la emulsión como antiespumante se efectuó según el método descrito anteriormente, y dio por resultado los valores indicados en la tabla.

**Ejemplo comparativo 2 (comparación frente a la EP-A 0 531 713)**

Según la prescripción indicada en el ejemplo comparativo 1a se obtuvo una emulsión, permaneciendo inalterada la fase acuosa según el ejemplo comparativo 1a, y presentando la fase oleaginosa de antiespumante la siguiente composición:

- 5 (a) 22,0 partes de una mezcla de alcoholes grasos de alcoholes con 12 a 26 átomos de carbono,  
 (b) 6,2 partes de triéster de glicerina de ácidos grasos con 16 a 18 átomos de carbono, y  
 (d) 2 partes de éster de poliglicerina, que es obtenible mediante esterificado de una mezcla de poliglicerina constituida por

- 10 27 % de diglicerina,  
 44 % de triglicerina,  
 19 % de tetraglicerina, y  
 10 % de poliglicerinas más altamente condensadas,

15 con un ácido ceráceo de Montana en proporción 1 : 3. El grado de esterificado ascendía a un 60 %. La viscosidad de esta emulsión se situaba inmediatamente en 2930 mPa.s inmediatamente tras la obtención. El control de la emulsión como antiespumante se efectuó según el método descrito anteriormente, y dio por resultado los valores indicados en la tabla.

**Ejemplo 3**

Según la prescripción indicada en el ejemplo 2 se obtuvo una emulsión, permaneciendo inalterada la fase acuosa según el ejemplo 1a, y presentando la fase oleaginosa de antiespumante la siguiente composición:

- 20 (a) 22,0 partes de una mezcla de alcoholes grasos de alcoholes con 12 a 26 átomos de carbono,  
 (b) 6,2 partes de triéster de glicerina de ácidos grasos con 16 a 18 átomos de carbono, y  
 (d) 2 partes de éster de poliglicerina, que es obtenible mediante esterificado de una mezcla de poliglicerina constituida por

- 25 27 % de diglicerina,  
 44 % de triglicerina,  
 19 % de tetraglicerina, y  
 10 % de poliglicerinas más altamente condensadas,

30 con un ácido graso con 22 átomos de carbono en proporción ponderal 1 : 2, y que tenía un grado de esterificado de un 40 %. La viscosidad de esta emulsión se situaba en 660 mPa.s inmediatamente tras la obtención. La emulsión se sometió a ensayo como antiespumante según el método descrito anteriormente. Los resultados se indican en la tabla.

**Ejemplo comparativo 3**

Según la prescripción indicada en el ejemplo comparativo 2 se obtuvo una emulsión, permaneciendo inalterada la fase acuosa según el ejemplo 1, y presentando la fase oleaginosa de antiespumante la siguiente composición:

- 35 (a) 22,0 partes de una mezcla de alcoholes grasos de alcoholes con 12 a 26 átomos de carbono,  
 (b) 6,2 partes de triéster de glicerina de ácidos grasos con 16 a 18 átomos de carbono, y  
 (d) 2 partes de éster de poliglicerina, que es obtenible mediante esterificado de una mezcla de poliglicerina constituida por

## ES 2 370 564 T3

27 % de diglicerina,

44 % de triglicerina,

19 % de tetraglicerina, y

10 % de poliglicerinas más altamente condensadas,

- 5 con un ácido graso con 22 átomos de carbono en proporción ponderal 1 : 2, y que tenía un grado de esterificado de un 40 %. La viscosidad de esta emulsión se situaba en 660 mPa.s inmediatamente tras la obtención. La emulsión se sometió a ensayo como antiespumante según el método descrito anteriormente. Los resultados se indican en la tabla.

Tabla

Emulsión de aceite en agua según	30°C	50°C	60°C	Viscosidad inmediatamente	Viscosidad después de 1 semana
	DS %	DS %	DS %	mPa.s	mPa.s
Ejemplo 1	0,3	0,15	0,3	1550	2000
Ejemplo comparativo 1a	0,6	0,3	0,6	2850	3000
Ejemplo comparativo 1b	0,3	0,5	0,6	340	800
Ejemplo comparativo 1c	0,5	0,9	1,2	540	800
Ejemplo 2	0,3	0,2	0,3	1630	4500
Ejemplo comparativo 2	0,6	0,3	0,6	2930	4000
Ejemplo 3	0,3	0,2	0,3	660	1200
Ejemplo comparativo 3	0,5	0,4	0,7	660	1500
DS %: contenido en aire promedio de la suspensión de sustancia en porcentaje, determinado según el método indicado anteriormente.					

**REIVINDICACIONES**

1.- Antiespumante para la industria de papel a base de emulsiones de aceite en agua, en las que la fase oleaginoso contiene

5 (a) al menos un alcohol con al menos 12 átomos de carbono, ésteres de ácido graso de alcoholes con al menos 22 átomos de carbono y ácidos carboxílicos con 1 a 36 átomos de carbono, residuos de destilación que son obtenibles en la síntesis de alcoholes con un índice de carbono de al menos 8 mediante oxosíntesis, o según el procedimiento de Ziegler, y en caso dado están aún alcoxilados, mezclas de los citados compuestos y/o

10 (b) al menos un éster de ácido graso de ácidos carboxílicos con 12 a 22 átomos de carbono con un alcohol mono- a trivalente con 1 a 18 átomos de carbono, y en caso dado

(c) el menos un hidrocarburo con un punto de ebullición por encima de 200°C o un ácido graso con 12 a 22 átomos de carbono, y

(d) un 1 a un 80 % en peso de ésteres de poliglicerina, que son obtenibles mediante esterificado al menos al 20 % de mezclas de poliglicerina constituidas por:

- |    |                            |   |
|----|----------------------------|---|
| 15 | un 0 a un 10 % en peso de  | monoglicerina,                            |
|    | un 15 a un 40 % en peso de | diglicerina,                              |
|    | un 30 a un 55 % en peso de | triglicerina,                             |
|    | un 10 a un 25 % en peso de | tetraglicerina,                           |
|    | un 0 a un 15 % en peso de  | pentaglicerina,                           |
| 20 | un 0 a un 10 % en peso de  | hexaglicerina y                           |
|    | un 0 a un 5 % en peso de   | poliglicerinas más altamente condensadas, |

con al menos un ácido graso con 12 a 36 átomos de carbono, caracterizado porque la fase oleaginoso participa en la formación de emulsiones de aceite en agua en más de un 50 a un 80 % en peso.

25 2.- Empleo de antiespumantes según la reivindicación 1 para el combate de espuma en la cocción de celulosa, el molturado de pasta de papel, la obtención de papel y la dispersión de pigmentos para la obtención de papel en cantidades de 0,02 a 1,0 partes en peso por 100 partes en peso de medio espumante.

3.- Empleo de antiespumantes según la reivindicación 1 como ventilador en pastas de papel en cantidades de 0,02 a 0,5 partes en peso por 100 partes en peso de pastas de papel.