

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 492**

51 Int. Cl.:
C08K 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05853524 .6**
- 96 Fecha de presentación: **08.12.2005**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **1819763**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.08.2007**

54 Título: **Composiciones de emulsión de eliminador de espuma para aplicaciones de fabricación de pasta papelera**

30 Prioridad:
10.12.2004 US 635359 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.10.2012

73 Titular/es:
**HERCULES INCORPORATED (100.0%)
HERCULES PLAZA, 1313 NORTH MARKET
STREET
WILMINGTON, DE 19894-0001, US**

72 Inventor/es:
**CHENG, HUAI, N.;
FERNANDEZ, ERIC, O. y
SHEEPY, JOHN, M.**

74 Agente/Representante:
DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 389 492 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

Composiciones de emulsión de eliminador de espuma para aplicaciones de fabricación de pasta papelera.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION**Campo de la invención**

5 Esta invención se refiere a un procedimiento para controlar la espuma en sistemas de fabricación de pasta papelera y papel usando emulsiones de aceite en agua como eliminadores de espuma. El eliminador de espuma comprende una mezcla de aceite (de una mezcla de aceites de triglicéridos y silicona), un agente estabilizador (para estabilizar la mezcla de aceite en la emulsión), partículas hidrófobas, tensioactivos, dispersantes y otros componentes. La emulsión se puede utilizar directamente en concentraciones bajas para controlar la formación de espuma.

10 Descripción de la técnica relacionada

Los eliminadores de espuma son necesarios en los sistemas de fabricación de pasta papelera y papel para 1) reducir la espuma indeseada y, de este modo, mejorar el drenaje de agua de la estera de pasta papelera, 2) minimizar la pérdida de compuestos químicos de proceso, y 3) incrementar la capacidad del equipo. Es muy deseable una mejora continua de la tecnología de los eliminadores de espuma, en particular con respecto a la 15 eficacia de costes, cumplimiento con la normativa medioambiental y reducción de contaminantes indeseados en productos de pasta papelera y papel.

Entre las aplicaciones de los eliminadores de espuma, se considera que plantean el mayor reto las aplicaciones en sistemas de fabricación de pasta papelera y papel que conllevan lejías negras. Las lejías negras Kraft se encuentran en diferentes concentraciones y composiciones en diferentes sistemas de fabricación de pasta Kraft y pueden ser 20 incluso diferentes en distintas etapas dentro del mismo sistema de fabricación. A título ilustrativo, una lejía negra Kraft puede contener 33% de lignina, 27% de ácidos orgánicos, 23% de componentes inorgánicos, 6% de agentes de extracción (como por ejemplo resinas de madera, ácidos grasos y ácidos de resina, di- y triglicéridos, ésteres de esterilo, esteroides y similares), y 11% de sodio ligado. Muchos de estos componentes (tales como ácidos grasos, lignina y fracciones de resina de madera) son estabilizadores naturales de la espuma. Obsérvese que los ácidos 25 grasos y ácidos de resina están en forma saponificada / de sal al pH alcalino de la lejía negra. Además, los aditivos químicos pueden ayudar a la carga de tensioactivo, en especial en el mismo sistema de fabricación de papel. Los materiales en forma de partículas, tales como finos de papel y cargas también pueden estabilizar la espuma en ciertas condiciones. Por otro lado, la lejía negra en el mismo sistema de fabricación implica temperaturas elevadas y pH alto.

30 Otras aplicaciones de eliminadores de espuma en sistemas de fabricación de pasta papelera y papel incluyen su uso en procesos de fabricación de pasta al sulfito y en el tratamiento de efluentes y otros tratamientos de agua. Para muchas de estas aplicaciones, el uso de aceites de triglicéridos puede ser particularmente atractivo puesto que se consideran menos tóxicos y más "verdes" que otros aceites. Los eliminadores de espuma utilizados en aplicaciones de pasta papelera y papel también se pueden usar para otros usos de la industria no alimentaria.

35 Aunque se conocen muchos eliminadores de espuma, los eliminadores de espuma más eficaces en sistemas de fabricación de pasta papelera son emulsiones de aceite en agua basadas en silicona. En una emulsión de aceite en agua, el agua constituye la fase continua. Un eliminador de espuma de silicona simplificado para sistemas de fabricación de pasta papelera consiste en cuatro componentes: 1) agua, 2) silicona, 3) partículas de sílice hidrófobas, y 4) uno o más dispersantes, tensioactivos y aditivos. Dentro de este esquema general, existe una 40 diversidad de diferentes formulaciones de eliminadores de espuma posibles, que difieren en la composición o funcionalidad, número de componentes, naturaleza de los materiales seleccionados, y proceso de fabricación.

Las emulsiones de eliminadores de espuma son difíciles de fabricar, requieren composiciones y procesos específicos para producir emulsiones estables. Si la emulsión "se rompe" y se produce separación de fases, el 45 eliminador de espuma pierde una parte de su eficacia, además del problema de ensuciamiento y formación de depósitos. Así, una emulsión de eliminador de espuma adecuada debe satisfacer el requisito de minimizar la formación de espuma y estabilizar la emulsión. También debe ser inerte desde el punto de vista microbiológico. Además, si la emulsión de eliminador de espuma puede mejorar el drenaje, tiene un valor añadido.

El documento WO 2005/001471 forma parte de la técnica anterior de conformidad con el Artículo 54 (3) del EPC y describe un procedimiento y un aparato para determinar la estabilidad de dispersiones y emulsiones.

50 El documento WO 00/61077 se refiere a una composición de polímero en dispersión líquida que comprende micropartículas de polímero hidrófilas que están dispersadas en una fase vehículo de aceite de di- o triglicéridos. Las composiciones se usan como sistema espesante, en particular, para uso en formulaciones para la higiene personal y farmacéuticas.

55 El documento EP 0 559 319 describe una emulsión de aceite en agua adecuada para preparar cremas y lociones solares absorbentes de la radiación UV. La fase oleosa puede comprender ésteres de triglicéridos o aceites de

silicona y se emulsiona en una fase acuosa que comprende además partículas de óxido metálico.

El documento EP 0 523 418 se refiere a composiciones de crema de aceite en agua que contienen componentes vesiculares tales como liposomas.

5 El documento JP 03044322 describe una formulación en microemulsión que contiene indometacina que comprende una fase oleosa que contiene opcionalmente triglicéridos o parafina líquida y una fase acuosa que está emulsionada por un tensioactivo hidrófilo.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para controlar la espuma en un sistema de fabricación de pasta papelera y papel que comprende añadir a dicho sistema una emulsión de aceite en agua que comprende:

- 10 1) una mezcla de aceites de un aceite de triglicéridos y aceite de silicona o material de silicona. El nivel de aceite de silicona o material de silicona es mayor de 2,5% en peso;
- 2) un agente de estabilización o de compatibilización para la mezcla del aceite de triglicéridos/aceite de silicona o materiales de silicona seleccionado de fosfolípidos y productos de silicona modificados;
- 15 3) partículas hidrófobas seleccionadas de partículas de etilen bistearamida, partículas de cera natural o sintética y partículas de sílice hidrófoba;
- 4) tensioactivos y/o dispersantes;

Además se pueden añadir opcionalmente otros ingredientes tales como espesantes y biocidas. Todos los componentes de emulsión funcionales, por ejemplo, aceites de triglicéridos, mezclas de aceites de triglicéridos, aceites de silicona, materiales de silicona, agentes de estabilización o agentes de compatibilización, tensioactivos y dispersantes, tienen puntos de inflamación iguales o superiores a 60 °C (140 °F).

De forma opcional, se efectúa un ajuste del pH en la emulsión de eliminador de espuma, utilizando ácido o base, a un pH deseado con el objeto de mejorar la estabilidad de la emulsión.

25 El "punto de inflamación" se refiere a la temperatura mínima a la cual un líquido genera vapor dentro de un recipiente de ensayo en una concentración suficiente para formar una mezcla que pueda encenderse con el aire cerca de la superficie del líquido, y se determinará usando procedimientos apropiados de ensayo. En el caso de los líquidos que tienen una viscosidad menor de 45 SUS a 37,8 °C (100 °F), y que no contienen sólidos suspendidos, y no presentan tendencia a formar una película superficial cuando se somete a ensayo, el procedimiento apropiado de ensayo se especifica en el Standard Method of Test for Flashpoint by Tag Closed Tester (ASTM D-56-70) y se utilizará para determinar el punto de inflamación. En el caso de líquidos que tienen una viscosidad igual o superior a 45 SUS a 30 37,8 °C (100 °F), o que contienen sólidos suspendidos, o presentan tendencia a formar una película superficial cuando se somete a ensayo, el procedimiento apropiado de ensayo se especifica en el Standard Method of Test for Flashpoint by Pensky-Martens Closed Tester (ASTM D-93-71) y se utilizará para determinar el punto de inflamación.

Las ventajas de las composiciones de eliminador de espuma de la presente solicitud incluyen 1) menor uso de aceite de silicona o material de silicona, 2) menor coste, y 3) perfiles más favorables para el medio ambiente.

35 BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La Figura 1 es una grafica de la tensión superficial de mezclas de aceite de soja - aceite de ricino a diversas concentraciones.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

40 Todas las cantidades se proporcionan en peso a menos que se indique lo contrario. Los porcentajes se proporcionan como porcentaje en peso del peso total. Las proporciones se dan como proporciones en peso.

Los eliminadores de espuma de la presente solicitud se refieren a composiciones de eliminador de espuma de aceite en agua que comprenden agua, una mezcla de aceite, un agente de estabilización o compatibilización para la mezcla de aceite, partículas hidrófobas, tensioactivos y/o dispersantes, y otros componentes en procesos específicos para formar la emulsión de aceite en agua. La mezcla de aceite comprende uno o más aceites de 45 triglicéridos y una o más siliconas. Todos los componentes de la emulsión funcionales, por ejemplo, aceites de triglicéridos, mezcla de aceites de triglicéridos, aceites de silicona, materiales de silicona, agentes de estabilización, tensioactivos y dispersantes tienen puntos de inflamación iguales o superiores a 60 °C (140 °F).

El eliminador de espuma se puede usar para controlar la espuma producida en diversas aplicaciones de pasta papelera y papel.

50 Las emulsiones de eliminador de espuma son composiciones caracterizadas como emulsiones de aceite en agua

estables que contienen 51% o más de agua en peso. Una característica clave de estas emulsiones de eliminador de espuma es el uso de una mezcla de aceite, que comprende silicona, aceite de triglicéridos y un agente de estabilización, que son compatibles con la formación de una emulsión de aceite en agua estable. La composición no contiene aceite hidrocarbonado o cualquier otro disolvente orgánico con puntos de inflamación iguales o superiores a 60 °C (140 °F). El contenido de silicona es al menos de aproximadamente 2,5% en peso basado en el peso de la emulsión (preferentemente mayor de 5% en peso). Preferentemente, contiene dos o más tensioactivos para optimizar las propiedades.

Como agente de estabilización para el aceite de triglicéridos y la silicona se prefiere un fosfolípido; la lecitina es más preferente. Por ejemplo, el éster metílico de aceite de soja y el aceite de silicona normalmente no son compatibles entre sí (es decir, forman dos fases separadas). La adición de lecitina al 1% aumenta la compatibilidad del éster metílico de aceite de soja y aceite de silicona aproximadamente en un 40%.

Las composiciones de eliminador de espuma tienen utilidad en el control de la formación de espuma en aplicaciones de pasta papeleras y papel, preferentemente para eliminar la espuma en una lejía negra producida en el tratamiento de pasta papeleras y para el tratamiento de efluentes de agua de sistemas de fabricación de pasta papeleras y papel.

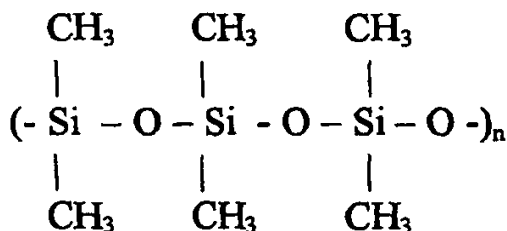
Las composiciones de eliminador de espuma presentan varias características deseables que se usan de forma selectiva para formulaciones específicas que proporcionan productos viables desde el punto de vista comercial con buenos resultados. Algunas de las características deseables incluyen 1) el uso de mezcla de aceites, que comprenden uno o más aceites de triglicéridos, uno o más aceites de silicona o materiales de silicona, dando lugar a composiciones más respetuosas con el medio ambiente y materiales menos costosos; 2) sílice hidrófoba y procedimientos para la preparación de sílice hidrófoba usando materiales más respetuosos con el medio ambiente.

En la emulsión de aceite en agua, la composición de la mezclas de aceite varía de aproximadamente 5% a 45% (preferentemente de aproximadamente 15% a aproximadamente 40%), las partículas hidrófobas varían de aproximadamente 0,05% a aproximadamente 10,0% (preferentemente de aproximadamente 0,2% a aproximadamente 5%), los tensioactivos y/o dispersantes varían de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 8,0% (preferentemente de aproximadamente 0,2% a aproximadamente 4,0%, y preferentemente de 2 o más tensioactivos y/o dispersantes), opcionalmente espesantes de aproximadamente 0% a aproximadamente 5% (preferentemente de aproximadamente 0% a aproximadamente 2%), y opcionalmente biocidas de aproximadamente 0% a aproximadamente 5% (preferentemente de aproximadamente 0% a aproximadamente 3%). El nivel mínimo de silicona es de aproximadamente 2,5% en peso, preferentemente igual o superior a aproximadamente 5%. El contenido de agua en la emulsión es aproximadamente igual o superior a 51% en peso. Todos los componentes de la emulsión tienen puntos de inflamación iguales o superiores a 60 °C (140 °F).

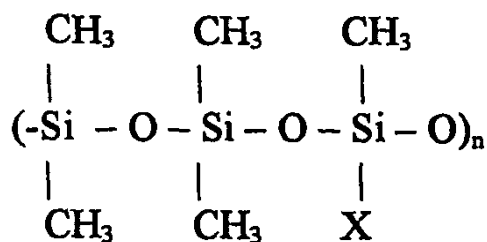
Por "aceite de triglicéridos" entendemos aceites de origen vegetal y animal, por ejemplo, grasa animal, aceite de soja, aceite de maíz, aceite de ricino, y sus mezclas. Se incluyen también aceites vegetales modificados, por ejemplo, éster metílico de aceite de soja, y éster etílico de aceite de soja. Las mezclas de aceites de triglicéridos utilizadas en el presente documento son compatibles y no presentan separación de fases. Así, dos aceites pueden mezclarse en cualquier proporción en peso. Por ejemplo, una mezcla de aceite de soja y aceite de ricino tendrá la proporción en peso preferente de aproximadamente 96:4. En el caso de una mezcla de éster metílico de aceite de soja y aceite de soja, la proporción en peso preferente es de aproximadamente 90:10.

Para las sustancias que contienen silicona se utiliza la siguiente terminología:

1. El término "aceite de silicona" se refiere solamente a aceite de silicona que contiene principalmente polidimetilsiloxano, tal como Dow Corning® 200 Fluids (Dow Corning Corporation, Midland Michigan), o fluidos SF 96 de General Electric (Wilton, CT).



2. Producto de silicona modificado, por ejemplo, un sistema polimérico de silicona injertado o reticulado. Un ejemplo es el poliéter de silicona, con la estructura siguiente:



en el que X = poliéter, tal como poli (etilenglicol) , poli (propilenglicol) o copolímeros. Muchos de esos productos de silicona modificados tienen propiedades tensioactivas y son tensioactivos de silicona.

- 5 3. Producto de silicona formulado. Este producto contiene una mezcla formulada que comprende uno o más aceites de silicona (como antes), productos de silicona modificados (como antes), y sílice o sílice hidrófoba.
4. "Material de silicona". Este término se refiere a producto de silicona modificado (como antes) y/o producto de silicona formulado (como antes).
5. "Silicona". Este término se refiere a aceite de silicona y/o producto de silicona modificado (como antes) y/o producto de silicona formulado (como antes).

- 10 La silicona usada comprende de aproximadamente 0% a 99% en peso de aceite de silicona (preferentemente de aproximadamente 0,5% a 80%), de aproximadamente 0% a 30% en peso de productos de silicona modificados (preferentemente de aproximadamente 0,2% a 10%) y de aproximadamente 0% a 60% en peso de productos de silicona formulados (preferentemente de aproximadamente 0,2% a 45%). El total de aceite de silicona, productos de silicona modificados y productos de silicona formulados debe ser aproximadamente el 99% de la silicona usada.
- 15 Algunos ejemplos de productos de silicona modificados son Dow Corning® Q2-5247, Dow Corning® 3581 Performance Modifier, Dow Corning® 3580 Performance Modifier, Dow Corning® 5329 Performance Modifier, Dow Corning® 2-5573 Performance Modifier (de Dow Corning Corporation, Midland, MI), ICM 14P, ICM 884 e ICM 280B (de ICM, Cassopolis, MI), SF1188A, DA40 y DA 33 (de GE Silicones, Wilton, CT). Algunos ejemplos de productos de silicona formulados son Pulpsil® 160C y Pulpsil® 330C (de Wacker), Antifoam A, Pulpaid® 2000, Pulpaid® 3000,
- 20 Pulpaid® 3379, Pulpaid® 3500, Pulpaid® 3550, Pulpaid® 3056, Pulpaid® 3600, Pulpaid® 3754 y Pulpaid® 3990 (todos de Dow Corning Corporation, Midland MI), y Defoamer S-409-4 (de DeBourg Corp., Chicago, Ill).

El término "agente de estabilización" se refiere a cualquier material utilizado en pequeñas cantidades que disminuye la tendencia del aceite del triglicérido y de la silicona a separarse en dos fases en una emulsión. El agente de estabilización incluye, por tanto, un agente que compatibiliza la silicona y el aceite de triglicéridos con el objeto de

25 formar una única fase. El agente de estabilización preferente es un fosfolípido. El agente de estabilización más preferente es lecitina. Otro ejemplo del agente de estabilización es un producto de silicona modificado.

El término "espesantes" se refiere a un material polimérico que, a baja concentración, aumenta la viscosidad de una solución acuosa y ayuda a estabilizar la emulsión. Ejemplos de espesantes son hidroxietilcelulosa hidrófobamente modificada (HMHEC), Polímero en Emulsión soluble en Alcalis Hidrófobamente Modificado (HASE), Resina de

30 Uretano-etoxilato Hidrófobamente Modificada (HEUR), goma xantana, goma guar, metilcelulosa y carboximetilcelulosa. El aceite de triglicéridos y la silicona forman la mezcla de aceites. El agente de estabilización permite que la mezcla de aceite permanezca estable en la emulsión. La proporción en peso de la silicona y del aceite de triglicéridos varía, y puede variar de aproximadamente 6:94 a aproximadamente 90:10 y un intervalo preferente es de aproximadamente 14:86 a aproximadamente 84:16. El peso del agente de estabilización es

35 preferentemente superior a aproximadamente 0,1% y con mayor preferencia, superior a aproximadamente 0,5% en base al peso de la mezcla de aceites. El peso del agente de estabilización es preferentemente inferior a aproximadamente 10% y con mayor preferencia inferior a aproximadamente 6,0% en base al peso de la mezcla de aceites.

En una realización, la emulsión de eliminador de espuma contiene una mezcla de "aceite base" que comprende

40 aceite de triglicéridos y mezcla de aceites de silicona. En esta realización, la proporción en peso entre aceite de triglicéridos y aceite de silicona es de aproximadamente 33:67 a aproximadamente 50:50. El agente base junto con un agente de estabilización se mezcla con tensioactivos y/o dispersantes, y agua para formar una emulsión de eliminador de espuma. Esta formulación debe compararse con una emulsión de eliminador de espuma en la que el

45 aceite base se prepara a partir de componentes de silicona, sin el aceite de triglicéridos (o ésteres grasos) y estabilizador. El resto de ingredientes permanecen iguales. Usando la composición y el proceso divulgado en el presente documento, se obtuvieron eficacias de eliminación de espuma para las emulsiones de eliminador de espuma que son aproximadamente equivalentes al eliminador de espuma de silicona en el que el aceite base no contiene aceite de triglicéridos.

Se usa un mínimo de aproximadamente 2,5% de silicona (además del aceite de triglicéridos) para un eliminador de

50 espuma efectivo. Sin pretender quedar limitado por teoría alguna, se cree que una cantidad mínima de silicona proporciona mejora al menos por dos razones: 1) baja tensión superficial y 2) transporte rápido de las partículas de

sílice. Se pueden usar diferentes aceites de silicona o materiales de silicona para producir resultados favorables. El sistema de emulsión, que comprende una composición equilibrada de componentes (partículas hidrófobas, silicona, aceite de triglicéridos, fosfolípido, tensioactivo, agua y otros componentes minoritarios) puede entonces reducir de forma eficaz la producción de espuma.

- 5 Partículas de sílice hidrófobas son las partículas hidrófobas preferentes de la composición en emulsión. Ejemplos de partículas hidrófobas incluyen, aunque sin quedar limitadas a las mismas, etileno bisteamida, ceras naturales o sintéticas y sílice hidrófoba.

La sílice hidrófoba tiene opcionalmente una distribución bimodal de tamaño de partículas, con tamaño medio de partículas de aproximadamente 2 μm a 110 μm . Las sílices hidrófobas están disponibles de forma comercial, por ejemplo, Aerosil® R972 de Degussa Corporation (Parsippany, NJ).

De forma típica, se puede producir una sílice hidrófoba calcinando una mezcla bien homogeneizada de partículas de sílice y uno o más aceites de silicona (o, de forma alternativa, mediante el tratamiento de las partículas de sílice con silano reactivo) a una alta temperatura prescrita. Una variación es el uso de un tensioactivo que contiene silicio, totalmente o en parte, en lugar del aceite de silicona en el tratamiento térmico anterior. De forma alternativa, se puede aplicar un aceite de triglicéridos en la superficie de las partículas de sílice para producir una sílice hidrófoba.

Tradicionalmente, los materiales de sílice hidrófobos utilizados están basados en aceite de silicona calcinados en sílice. Se ha descubierto de manera sorprendente que es posible calcinar aceites de triglicéridos en sílice para producir materiales de sílice hidrófobos. Los aceites de triglicéridos normalmente no reaccionan con la sílice. De hecho, cuando se calienta un aceite de triglicéridos con sílice en nitrógeno o a vacío a una temperatura inferior a 200 °C, no se observa ninguna reacción sustancial. Se encontró que cuando la sílice está mínimamente recubierta con aceite de soja o con aceite de ricino y se calienta en presencia de aire a una temperatura de aproximadamente 100 °C a 200 °C con partículas de sílice, el aceite reacciona con la sílice. Sin pretender quedar limitados por teoría alguna, se cree que la oxidación parcial del aceite de triglicéridos facilita la unión del aceite de triglicéridos con las partículas de sílice, haciendo que las partículas de sílice se vuelvan hidrófobas. La temperatura de reacción preferente es de aproximadamente 120 °C a 170 °C, y más preferentemente de aproximadamente 150 °C. Las partículas de sílice que han reaccionado con aceite de triglicéridos resultantes flotan en agua desionizada, lo que indica su naturaleza hidrófoba. Así, se pueden colocar algunos granos de sílice sobre la parte superior de un vaso de precipitados con agua desionizada. Si la partícula de sílice se hunde, no es hidrófoba. Si la partícula de sílice flota, es hidrófoba.

Los tensioactivos son una parte esencial de la emulsión de eliminador de espuma. Contribuyen en gran medida a dos funciones: 1) minimizar la formación de espuma, y 2) estabilizar la emulsión. En espumas de sistemas de fabricación de pasta Kraft, las lamelas de espuma son estabilizadas por estabilizadores naturales de espuma en las lejías negras (por ejemplo, ácidos grasos, lignina y fracciones de resina de madera). El tensioactivo desplaza estos estabilizadores de espuma naturales y, de este modo, debilita o rompe las burbujas. En lo que se refiere a la segunda función, un tensioactivo debe dispersar y estabilizar las partículas de aceite en agua para formar la emulsión. Estas dos funciones tienen requisitos diferentes y la formulación comprende preferentemente dos o más tensioactivos.

Los tensioactivos preferentes son los de tipo no iónico. Algunos ejemplos incluyen, aunque sin quedar limitados a los mismos, éster de ácido graso de sorbitán, éster de ácido graso de glicerol, aducto de ácido graso-poli(óxido de alquileo), aducto de alcohol alquílico y poli(óxido de alquileo), aducto de alquilfenol y poli(óxido de alquileo), poli(óxido de alquileo) y emulsionantes basados en silicona.

Los biocidas se usan opcionalmente para ayudar a conservar las emulsiones. Ejemplos de biocidas incluyen, aunque sin quedar limitados a los mismos, benzoato de sodio, benzoisotiazolina y 3,5-dimetil-tetrahidro-1,3,5-2H-tiadiazina-2-tiona (Biocide N-521, "Dazomet").

Se han encontrado procesos apropiados para producir emulsiones con composiciones deseadas. Además, la emulsión debe ser eficaz para controlar la formación de espuma, tener buena estabilidad de fase, y debe poder ser protegida contra el ataque microbiológico mediante el uso de un biocida apropiado.

Este es un procedimiento general para la preparación de una emulsión de eliminador de espuma. El procedimiento consiste en añadir partículas hidrófobas, tales como sílice hidrófoba, y un agente de estabilización tal como lecitina a la mezcla de aceite (aceite de triglicéridos y silicona) a una temperatura. La temperatura puede estar dentro de un intervalo de desde temperatura ambiente a 100 °C, preferentemente la temperatura es de 50 °C a 90 °C y, más preferentemente de 60 °C a 80 °C. Los tensioactivos se añaden a continuación y se mezclan durante un periodo de tiempo para garantizar una buena mezcla mientras se mantiene la temperatura. Una vez que la mezcla es uniforme, se añade lentamente cualquier silicona adicional (si se añade) mientras se mezcla y se mantiene la temperatura. A continuación, se mezcla agua con las partículas hidrófobas, el agente de estabilización y mezcla de aceites para formar una emulsión. Opcionalmente, el agua puede contener espesante(s) polimérico(s). Así, se prepara primero una dispersión uniforme de espesante(s) polimérico(s) en agua a temperatura ambiente antes de la adición para preparar la emulsión. Una solución de espesante típica está por lo general en una concentración de

aproximadamente 1% en base en la cantidad de agua; sin embargo, la concentración dependerá del espesante utilizado. La solución de espesante se mezcla utilizando una mezcladora de alto cizallamiento si se requiere para obtener una solución o dispersión de espesante uniforme suave. La solución de espesante se añade a continuación a las partículas hidrófobas, agente de estabilización y mezcla de aceite. Se añade lentamente más agua, y se deja
 5 que la temperatura de la emulsión baje. Se forma una emulsión de aceite en agua. En caso necesario, se puede utilizar la mezcladora de alta intensidad para mejorar la uniformidad de la emulsión.

Se ha encontrado que para bajos contenidos de silicona, se pueden utilizar temperaturas más bajas tales como temperatura ambiente. Partículas hidrófobas, tales como sílice hidrófoba, se mezclan en aceite de triglicéridos a temperatura ambiente y se agita. Los tensioactivos se añaden a continuación, seguidos opcionalmente por
 10 espesante(s) polimérico(s) y biocida. Se añade entonces un agente de estabilización tal como lecitina, seguido por la mitad de la silicona mientras se esté agitando. La solución se agita durante un periodo de tiempo para obtener uniformidad y, a continuación, se añade el resto de la silicona. Se añade entonces agua muy lentamente con agitación vigorosa. La emulsión final debe tener una textura cremosa suave. Un experto en la técnica podrá determinar lo que sería una temperatura adecuada utilizando la información del presente documento.

15 Los siguientes ejemplos servirán para ilustrar la invención, las partes y los porcentajes están indicados en peso a menos que se indique lo contrario.

Ejemplos

Ejemplo 1. Uso de lecitina como agente de estabilización.

Se evaluaron varios productos para incrementar la capacidad de mezcla de éster metílico de soja y aceite de silicona (Tabla 1). El procedimiento de evaluación incluye la adición de un colorante rojo (es decir, tinte biológico Oil Red O de Sigma-Aldrich, St. Louis, MO) para realzar el aceite de triglicéridos en una mezcla de aceite de triglicéridos/aceite de silicona. Se mezclan cantidades iguales de éster metílico de soja y aceite de silicona (es decir 25 ml de cada
 20 aceite) en un recipiente de vidrio de 100 ml. Se añade una concentración al 1% en peso de un agente de estabilización basado en el peso de la mezcla de aceites (por ejemplo, lecitina) y se mezcla bien. Las mezclas se
 25 evaluaron para determinar su capacidad de mezclado un día después midiendo con una regla la longitud de separación de la capa superior. La capacidad de mezclado se expresa como la comparación porcentual de producto frente a no producto.

Como se puede observar a partir de la Tabla 1, se encontró que Lecigran 5750, un producto de lecitina desaceitado de Riceland, puede incrementar la capacidad de mezcla de aceite de silicona y éster metílico de soja.

30 **Tabla 1.** Capacidad de mezcla entre aceite de triglicéridos y aceite de silicona tras la adición de varios agentes de estabilización y desestabilización. Un porcentaje negativo significa una mayor separación de fases; un porcentaje positivo significa una menor separación de fases en comparación con el control (es decir, sin agente de estabilización).

Agente de estabilización (1%)	Capacidad de mezcla del éster metílico de soja (%)
Sin producto	0
Alcolec® Z3 lecitina hidroxilada (American Lecithin, Oxford, CT)	-20
Alcolec® S lecitina (American Lecithin, Oxford, CT)	0
Paniplex® SK estearoil lactilato sódico (ADM, Olathe, Kansas)	20
Panodan® FDP K (Danisco, New Century, Kansas)	20
Alacen® 392 concentrado de proteína de suero de leche (NZMP, Lemoyne, PA)	40
Lecigran® 5750 lecitina (Riceland, Stuttgart, Arkansas)	40
Pluronic® 31 R-1 copolímeros (BASF, Parsipanny, NJ)	-40
ICM 280 B (Cassopolis, MI)	-20
Surfonic® CO 30 ésteres de poliglicol de aceite de ricino (Huntsman, Houston, TX)	-20
Pluronic® L61 copolímeros (BASF, Parsipanny, NJ)	-60

Ejemplo 2. Tensión superficial para mezclas de aceite de triglicéridos y aceite de silicona.

35 Se midió la tensión superficial de varias mezclas de aceites vegetales con un tensiómetro Kruss Processor Tensiometer K12 (Kruss USA - NC). Este equipo mide la tensión superficial con el proceso de placa Wilhelmy. Este

proceso es bien conocido en la técnica y consiste en una delgada placa de platino suspendida del brazo de una balanza que se sumerge en un líquido. El recipiente que contiene líquido se baja de forma gradual y se registra la fuerza sobre la balanza en el punto de desprendimiento. La tensión superficial se calcula a partir de la fuerza de desprendimiento, el peso y perímetro de la placa.

- 5 Se encontró que una mezcla 96%:4% de aceite de soja: aceite de ricino generaba un mínimo de tensión superficial (Figura 1). Se prepararon una serie de ejemplos en los que se variaban la cantidad de aceite de soja y aceite de ricino (Tabla 2). Los resultados de celdas de espuma se muestran en la Tabla 3. La evaluación de la eficacia de eliminador de espuma indicó que el rendimiento óptimo del eliminador de espuma se obtenía a una baja proporción de aceite de ricino: aceite de soja, posiblemente 96% de aceite de soja y 4% de aceite de ricino. Este valor
10 corresponde a la tensión superficial mínima.

Tabla 2. Composición de emulsión de eliminador de espuma (todos los valores se proporcionan en % en peso).

Ingredientes	Def-a	Def-b	Def-c	Def-d
Aceite de soja	17,5	17,2	16,8	16,5
Aceite de ricino	0,4	0,7	1,1	1,4
Lecitina	0,8	0,8	0,8	0,8
Sílice hidrófoba	1,4	1,4	1,4	1,4
Pulpsil® 160C silicona (Wacker Chemie AG)	7,6	7,6	7,6	7,6
Dow Corning® Q2/5247 silicona (Dow Corning)	1,7	1,7	1,7	1,7
Span 80 monooleato de sorbitán (Uniqema)	0,4	0,4	0,4	0,4
Tween 20 polisorbato (Uniqema)	0,2	0,2	0,2	0,2
Goma xantana	0,4	0,4	0,4	0,4
Agua	69,4	69,4	69,4	69,4
Biocide N-521 biocida (Verichem)	0,2	0,2	0,2	0,2

Tabla 3. Resultado de celdas de espuma para las emulsiones de eliminador de espuma (todos los valores en ml de espuma, en el ensayo se usaron 30 ppm).

Eliminador de Espuma	Aceite de soja:Aceite de Ricino	V _{0,75}	V ₅
Def-a	98:2	35	450
Def-b	96:4	40	450
Def-c	94:6	55	485
Def-d	92:8	60	465

Ejemplo 3. Eliminadores de espuma con aceite de triglicéridos y aceite de silicona.

- 15 Se evaluaron eliminadores de espuma para determinar su eficacia en la eliminación de espuma en una celda de espuma, que consiste en un cilindro de laboratorio graduado Nalgene®, cuyo fondo fue modificado con un orificio de extracción para permitir el drenaje y la recirculación. Para la circulación de líquido, se bombeó la lejía negra desde el orificio de extracción en el fondo por medio de una bomba mecánica (a una velocidad constante de 1800 rpm) y se bombeo la lejía negra de regreso hacia la parte superior del cilindro. La temperatura de la columna se controló
20 usando cinta aislante y calefacción. Se añadieron volúmenes iguales de lejía negra a la columna para cada ensayo, y se mantuvo la temperatura constante durante el ensayo (por ejemplo, 180 °C). Se generó espuma mediante la introducción de aire a través de una boquilla de un tubo de 0,635 cm (1/4 de pulgada) sin sellar en el circuito de recirculación. El volumen de la espuma se midió cada 15 segundos durante 5 minutos. Se añadió el eliminador de espuma a la lejía negra justo antes de la generación de espuma. Se efectuó al menos un experimento de control a diario sin añadir eliminador de espuma. Las condiciones de la celda de espuma se ajustaron de tal modo que el experimento de control diera un volumen de espuma a 5 minutos (V₅) de aproximadamente 2000 ml. Por consistencia, todos los valores de volumen de espuma indicados se normalizaron a V₅ = 1000 ml para el experimento de control para un día dado. En los datos indicados, se proporcionan los volúmenes de espuma normalizados a 45 segundos (V_{0,75}) y 5 minutos (V₅).
- 25
- 30 En la Tabla 4 se muestran los resultados de dos eliminadores de espuma. Las composiciones se muestran en la Tabla 5. El eliminador de espuma Def-b contiene 96:4 aceite de soja: aceite de ricino como aceite de triglicéridos y

0,8% de lecitina como agente de estabilización. El eliminador de espuma Def-a contiene aceite de silicona (viscosidad 1000 centistokes) pero no contiene aceite de triglicéridos ni lecitina. Las dos emulsiones de eliminador de espuma proporcionan una eficacia de eliminación de espuma comparable. Por consiguiente, aunque el aceite de silicona este remplazado por aceite de soja, aceite de ricino y lecitina, la eficacia del eliminador de espuma es similar.

Tabla 4. Resultados en celda de espuma para las emulsiones de eliminador de espuma (todos los valores se proporcionan en ml de espuma)

Eliminador de espuma	Nivel de uso	$V_{0,75}$	V_5
Def-A	30 ppm	60	490
Def-b	30 ppm	40	450

Tabla 5. Composición de emulsión de eliminador de espuma (todos los valores se proporcionan en porcentaje en peso).

Ingredientes	Def-A	Def-B
Mezcla de aceites vegetales	0	17,9
Aceite de silicona, 1000 cs	18,0	0
Lecitina	0	0,8
Sílice hidrófoba	1,4	1,4
Pulpsil® 160C silicona (Wacker Chemie AG)	7,7	7,6
Dow Corning® Q2/5247 silicona (Dow Corning)	1,7	1,7
Span 80 monooleato de sorbitán (Uniqema)	0,4	0,4
Tween 20 polisorbato (Uniqema)	0,2	0,2
Goma xantana	0,4	0,4
Agua	70,0	69,4
Biocide N-521 biocida (Verichem)	0,2	0,2

10 Ejemplo 4. Variaciones en el recubrimiento hidrófobo de sílice.

Los materiales de sílice hidrófobos usados en los ejemplos anteriores están todos basados en aceite de silicona, véase, por ejemplo, la patente de Estados Unidos 3,076,768 expedida el 5 de febrero de 1963, calcinado en sílice. Esto demuestra que es posible calcar aceites de triglicéridos en sílice.

15 Los aceites de triglicéridos normalmente no reaccionan con sílice. De hecho, cuando un aceite de triglicéridos se calienta con sílice en nitrógeno o a vacío a una temperatura inferior a 200 °C, no se observa ninguna reacción sustancial. Se descubrió que cuando se calientan aceite de soja o aceite de ricino en aire a 150 °C con partículas de sílice durante 3 horas o más, el aceite no reacciona con sílice. Las partículas de sílice que han reaccionado con aceite vegetal resultantes flotan en agua, lo que indica su naturaleza hidrófoba.

Ejemplo 5. Proceso para la preparación de un eliminador de espuma.

20 Un ejemplo de un procedimiento general para la preparación de una emulsión de eliminador de espuma es el siguiente. Se añaden partículas hidrófobas como por ejemplo sílice hidrófoba, más lecitina al aceite de triglicéridos (o mezcla de aceite de triglicéridos) a una temperatura de aproximadamente 70 °C. Se pueden usar otras temperaturas entre temperatura ambiente y 120 °C según la formulación particular usada. Un experto en la técnica puede determinar la temperatura que sería más apropiada para su formulación particular. A continuación, se añaden los

25 tensioactivos y se mezclan durante 30 minutos manteniendo la temperatura a aproximadamente 70 °C. Una vez que la mezcla es uniforme, se añaden los materiales de silicona lentamente mientras se está mezclando y mientras se mantiene la temperatura a aproximadamente 70 °C. Por separado, se prepara una dispersión uniforme de espesador(es) polimérico(s) en agua a temperatura ambiente a una concentración total de aproximadamente 1%; se utiliza una mezcladora de alto cizallamiento (por ejemplo, un homogeneizador IKA T25, espumador de leche

30 Aerolate, o bien disruptor sónico Tekmar, en caso necesarios) para obtener una solución o dispersión uniforme suave. A continuación, se añade esto a la mezcla de aceites. Se añade más agua a temperatura ambiente lentamente con mezcla. Se debería formar una emulsión satisfactoria al enfriarse hasta temperatura ambiente. En caso necesario, se puede usar una mezcladora de alta intensidad para mejorar la uniformidad de la emulsión.

Ejemplo 6. Proceso para la preparación de un eliminador de espuma.

Este proceso a temperatura ambiente es adecuado para un eliminador de espuma con un bajo contenido en silicona. En general, para este proceso se usa menos que aproximadamente 6% de material de silicona basado en la emulsión total, aunque se pueden usar porcentajes más elevados como, por ejemplo 8%, 10% o 12%. Un experto en la técnica determinara qué porcentaje de material de silicona funciona mejor en su formulación específica. Se mezcla sílice hidrófoba en aceite de triglicéridos a temperatura ambiente y se agita durante 30 minutos. A continuación se añaden los tensioactivos, seguido por espesante(s) polimérico(s) y biocida. Se añade lecitina, seguida por la mitad de la silicona con agitación. Se agita durante 15 minutos, y luego se añade el resto de la silicona. Se añade lentamente agua con agitación vigorosa. La emulsión final debe tener una textura cremosa suave.

- 5
- 10
- No se pretende que los ejemplos presentados en el presente documento se considere que limitan la invención, sino que se ofrecen únicamente para ilustrar algunas de las realizaciones específicas de la invención. Se pueden realizar diversas modificaciones y variaciones de la presente invención sin apartarse del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para controlar la espuma en un sistema de fabricación de pasta papelera y papel que comprende añadir a un sistema de fabricación de pasta papelera y papel una emulsión de aceite en agua que comprende:
- 5 a) una mezcla de aceites que comprende un aceite silicona y al menos un aceite de triglicéridos;
- b) un agente de estabilización seleccionado de fosfolípidos y productos de silicona modificados;
- c) partículas hidrófobas seleccionadas de partículas de etilen bistearamida, partículas de cera natural o sintética y partículas de sílice hidrófoba; y
- d) tensioactivos y/o dispersantes; y
- 10 en el que el contenido en silicona es mayor de 2,5% en peso del peso total de la emulsión y en el que la mezcla de aceites, el agente de estabilización, y los tensioactivos y dispersantes, tiene puntos de inflamación iguales o superiores a 60 °C (140 °F).
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la emulsión comprende además espesantes y biocidas.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la cantidad de mezcla de aceites varía de 5% a 45% en peso y la cantidad de partículas hidrófobas varía de 0,05% a 10,0% en peso, basado en el peso total de la emulsión.
- 15 4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la mezcla de aceites representa de 7% a 27% en peso del peso total de la emulsión y las partículas hidrófobas representan de 0,2% a 5% en peso del peso total de la emulsión.
5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el aceite de triglicéridos es un aceite animal o un aceite vegetal.
- 20 6. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que el aceite de triglicéridos se selecciona del grupo que consiste en aceite de soja, aceite de maíz, aceite de ricino, éster metílico de aceite de soja, éster etílico de aceite de soja y mezclas de los mismos.
7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la silicona se selecciona del grupo que consiste en aceite de silicona, producto de silicona modificado, producto de silicona formulado y mezclas de los mismos.
- 25 8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el agente de estabilización es lecitina.
9. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la proporción en peso entre la silicona y el aceite de triglicéridos es de 6:94 a 90:10.
10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la proporción en peso entre la silicona y el aceite de triglicéridos es de 16:84 a 86:14.
- 30 11. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el peso del agente de estabilización representa de 0,1% a 10% del peso de la mezcla de aceites.
12. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el peso del agente de estabilización representa de 0,5% a 6% del peso de la mezcla de aceites.
- 35 13. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que el aceite de triglicéridos comprende una mezcla de aceite de soja y aceite de ricino, con una proporción en peso entre aceite de soja y aceite de ricino de 80:20 a 98:2.
14. El procedimiento de la reivindicación 13, en el que la proporción es de 90:10 a 95:5 en peso.
15. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que el aceite de triglicéridos comprende una mezcla de éster metílico de aceite de soja y aceite de soja.
- 40 16. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que las partículas hidrófobas comprenden partículas de sílice recubiertas con aceite de triglicéridos.
17. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el sistema de fabricación de pasta papelera y papel comprende lejías negras Kraft y en el que la emulsión se añade a las lejías negras Kraft.
- 45 18. El procedimiento de la reivindicación 17, en el que el sistema de fabricación de pasta papelera y papel comprende agua efluente y en el que la composición se añade al agua efluente.

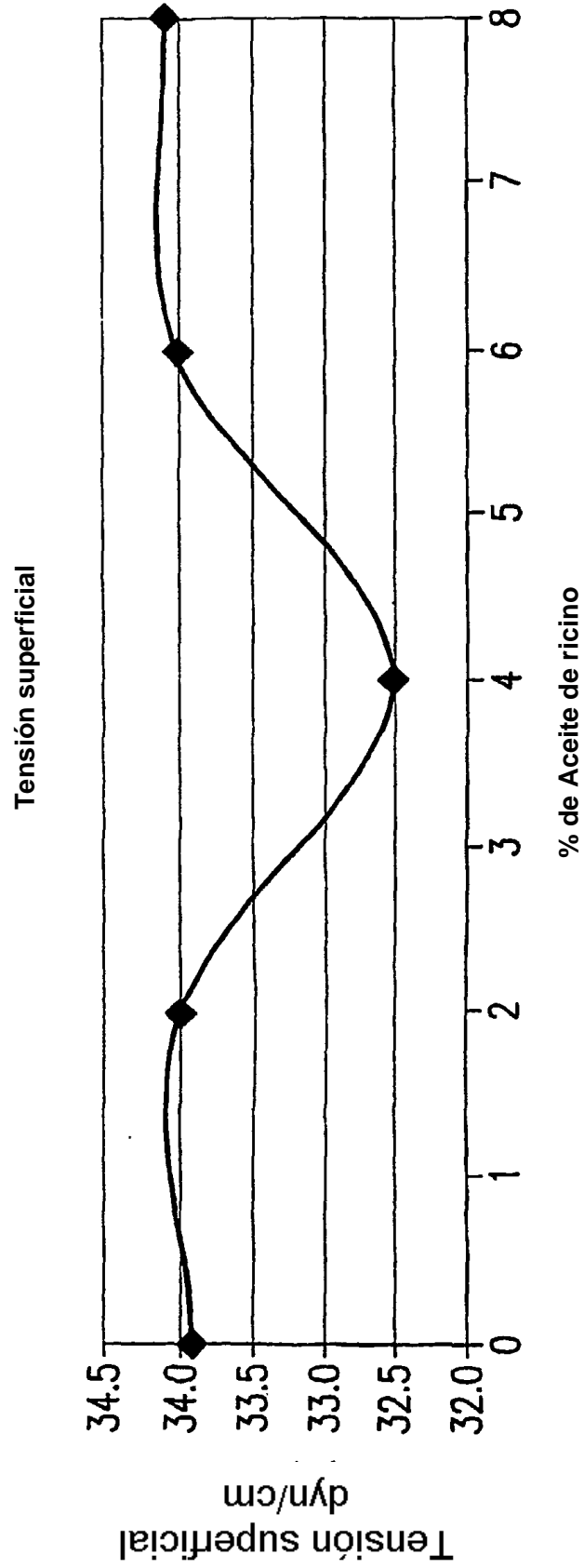


FIG.1