

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 525 942**

51 Int. Cl.:

D21H 21/14 (2006.01)

D21H 21/12 (2006.01)

B01D 19/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.01.2012 E 12700268 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.11.2014 EP 2663689**

54 Título: **Emulsiones de aceite en agua**

30 Prioridad:

10.01.2011 US 201161431086 P

10.01.2011 EP 11150500

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

02.01.2015

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

GASCHLER, WOLFGANG

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 525 942 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

Emulsiones de aceite en agua

La invención se refiere a emulsiones de aceite en agua a base de alcoholes grasos y a su uso como antiespumantes o agentes de desaireación para composiciones acuosas.

5 En numerosos procedimientos industriales se tienen que manipular soluciones y suspensiones acuosas que, a causa de sus ingredientes, tienden a la formación de espuma. Esta formación de espuma dificulta la conducción del procedimiento y, por tanto, se tiene que mantener lo más reducida posible o incluso evitarse. Son ejemplos de composiciones acuosas formadoras de espuma composiciones que contienen detergentes, composiciones que contienen saponinas, aguas residuales en instalaciones depuradoras, composiciones que contienen proteínas tales como extractos de semilla de soja y, en particular, suspensiones de pasta de papel, por ejemplo, suspensiones que contienen pasta mecánica y/o pasta química, tal como se emplean en particular en la industria papelera para la producción de papel, cartulina o cartón.

10 Además de la formación de espuma que se continúa formando permanentemente a partir de burbujas de aire coalescentes, resulta problemático también el aire incluido en estos sistemas, que está presente en forma estable finamente dispersa. Por tanto, la reducción del contenido de aire de estos sistemas también es de particular importancia.

15 Por estos motivos, a las composiciones acuosas formadoras de espuma durante su procesamiento y, en parte, incluso durante su producción se añaden los denominados antiespumantes y/o agentes de desaireación que reprimen, incluso con reducidas concentraciones de empleo, la formación indeseada de espuma, reducen el contenido de aire incluido o destruyen la espuma ya generada.

20 En el caso de los antiespumantes conocidos por el estado de técnica se trata frecuentemente de composiciones acuosas a base de dispersiones o emulsiones de aceite en agua, cuya fase oleosa contiene al menos una sustancia hidrófoba, por ejemplo, aceites minerales, aceites de silicona, poli(óxidos de alquileno), sus ésteres con ácidos grasos y sus éteres con alcoholes de cadena larga, grasas y/o aceites nativos, ceras, ceras de ésteres o alcoholes de cadena larga. Se ha informado también de diversa manera acerca del uso de residuos de destilación que se producen durante la preparación de alcoholes de cadena larga según el procedimiento de Ziegler o durante la oxosíntesis (véase, por ejemplo, el documento EP-A 149812).

25 Por el documento US 4.950.420 son conocidos antiespumantes para la industria papelera que contienen del 10 al 90 % en peso de un poliéter con actividad superficial, tal como glicerol polialcoxilado o sorbitol polialcoxilado y del 10 al 90 % en peso de un éster de ácido graso de alcoholes polihidroxílicos, tales como mono- y diésteres de polietilenglicol o polipropilenglicol.

30 Los documentos EP-A 531713 y WO 94/08091 describen antiespumantes para la industria papelera a base de emulsiones de aceite en agua cuyas fases oleosas contienen alcoholes, ésteres de ácidos grasos, residuos de destilación, hidrocarburos en combinación con ésteres de poliglicerol.

35 El documento DE 2157033 describe antiespumantes a base de emulsiones acuosas que contienen alcanos C_{12} - C_{22} y/o ésteres de ácidos grasos C_{12} - C_{22} de alcoholes de bi- a trihidroxílicos y aceite de parafina o ácidos grasos C_{12} - C_{22} .

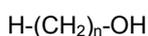
40 Joshi y col. establecen en *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 263 (2005) 239-249 que la eficacia de un antiespumante a base de alcohol graso depende de su estado de agregación. La eficacia es máxima cuando el mismo está parcialmente fundido. A partir de esto resulta en el ámbito técnico el requisito de emplear mezclas de alcoholes de ácidos grasos que, como mezclas, presentan un intervalo de fusión más amplio que las sustancias puras.

45 En el estado de la técnica, la eficacia de un antiespumante se mide con frecuencia en cómo de alta es su capacidad de reprimir la formación de espuma en una superficie de líquido. Pero precisamente en la producción de papel también es importante reducir el contenido de aire en los líquidos acuosos que se producen durante la producción de papel, sobre todo en las suspensiones de pasta de papel. Los antiespumantes, que también están en disposición de actuar como agentes de desaireación, se describen con menor frecuencia en el estado de la técnica. Los antiespumantes conocidos, en relación con el efecto de desaireación, en particular a temperaturas por debajo de 50 °C, por ejemplo, en el intervalo de 20 a < 50 °C, con frecuencia dejan que desear.

50 El objetivo de la presente invención es la facilitación de composiciones que presenten una elevada eficacia como antiespumantes al igual que como agentes de desaireación para composiciones acuosas, en particular para suspensiones acuosas de pasta de papel.

Estos y otros objetivos se resuelven mediante emulsiones de aceite en agua cuya fase oleosa está compuesta en al menos el 95 % en peso por los siguientes constituyentes:

- 5 a) del 50 al 80 % en peso, en particular del 55 al 75 % en peso y especialmente del 60 al 70 % en peso, en relación con el peso total de la fase oleosa, de al menos un alcohol con al menos 16 átomos de C, en particular con 16 a 20 átomos de C, siendo la proporción de alcoholes con 16 a 18 átomos de C al menos el 80 % en peso, en particular al menos el 90 % en peso, especialmente al menos el 95 % en peso o al menos el 99 % con respecto a la cantidad total del componente A,
- b) del 1 a 10 % en peso, en particular del 2 al 8 % en peso, especialmente del 3 al 6 % en peso, en relación con el peso total de la fase oleosa, de al menos un componente B adicional que está seleccionado entre ésteres de ácidos alcanocarboxílicos C₁₂-C₃₆ con poliglicerol y ésteres de ácidos alcanocarboxílicos C₁₂-C₃₆ con alcoholes C₁₂-C₃₆ así como sus mezclas,
- 10 c) del 10 a 49 % en peso, en particular del 20 al 40 % en peso, especialmente del 25 al 35 % en peso, con respecto al peso total de la fase oleosa, de al menos un componente C adicional, que está seleccionado entre sustancias orgánicas que a 50 °C y 101,3 kPa (1013 mbar) son líquidas, a presión normal presentan un punto de ebullición por encima de 200 °C y que a 25 °C y 101,3 kPa (1013 mbar) presentan una solubilidad en agua de menos de 0,1 g/l.
- 15 El componente A está compuesto, sobre todo, por alcoholes esencialmente no ramificados con al menos 16, en particular de 16 a 20 átomos de C, es decir, alcoholes saturados con al menos 16, en particular de 16 a 20 átomos de C, siendo la proporción de alcoholes con 16 a 18 átomos de C al menos el 80 % en peso, en particular al menos el 90 % en peso, especialmente al menos el 95 % en peso o al menos el 99 %, con respecto a la cantidad total del componente A y que son lineales al menos en el 80 %, en particular al menos el 90 % y especialmente al menos el 95 %. Tales alcoholes lineales se pueden describir mediante la siguiente fórmula:



- 25 en la que n se refiere a un número entero de al menos 16 y en particular en el intervalo de 16 a 20. La parte de alcoholes, en particular alcoholes lineales con 16 a 18 átomos de C, en particular con 16 o 18 átomos de C, de acuerdo a la invención asciende al menos al 80 % en peso, en particular al menos al 90 % en peso, especialmente al menos al 95 % en peso o al menos al 99 % en peso, con respecto al peso total del componente A. Son ejemplos de alcoholes adecuados como componente A alcohol palmítico (alcohol cetílico), 1-heptadecanol, alcohol estearílico, alcohol araquídico (*n*-eicosanol), alcohol behénico y sus mezclas. Preferentemente, el componente A está compuesto en al menos el 80 %, en particular al menos el 90 % y especialmente al menos el 95 % de alcohol palmítico, alcohol estearílico o sus mezclas.
- 30 De acuerdo con la invención, el componente A contiene menos del 20 % en peso, con respecto al componente A, de alcoholes con más de 18 átomos de carbono. Preferentemente, el componente A contiene menos del 10 % en peso, en particular menos del 5 % en peso, especialmente menos del 1 % en peso o menos del 0,5 % en peso, con respecto al componente A, de alcoholes con más de 18 átomos de carbono.
- 35 En una forma de realización asimismo preferente se emplea como componente A alcohol palmítico o estearílico o una mezcla de estos alcoholes, mientras que el componente A está exento (menos del 0,5 % en peso con respecto al componente A) de alcoholes con más de 18 átomos de carbono.

La proporción del componente A en la fase oleosa se encuentra, de acuerdo con la invención, en del 50 al 80 % en peso, preferentemente del 55 al 75 % en peso, en particular del 60 al 70 % en peso con respecto al peso total de la fase oleosa.

- 40 El componente B está seleccionado entre ésteres de ácidos alcanocarboxílicos con poliglicerol, ésteres de ácidos alcanocarboxílicos con alcoholes y sus mezclas.

- 45 Por ésteres de ácidos alcanocarboxílicos con poliglicerol se entiende un poliglicerol esterificado con al menos un ácido graso que presenta de 12 a 36, en particular de 16 a 30, especialmente de 18 a 24 átomos de C. En el caso de los ácidos grasos que se consideran para la esterificación del poliglicerol se puede tratar tanto de ácidos grasos saturados como de ácidos grasos insaturados y sus mezclas. Los ácidos grasos adecuados para la esterificación de las mezclas de poliglicerol están seleccionados, preferentemente, entre ácidos grasos saturados con 12 a 36, en particular 16 a 30, especialmente 18 a 24 átomos de C. Son ejemplos de ácidos grasos saturados adecuados ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido araquidónico, ácido behénico y ácido de cera de montana. Son ejemplos de ácidos grasos insaturados adecuados ácido oleico, ácidos hexadecenoicos, ácido eláidico, ácidos eicosenoicos y ácidos docosenoicos tales como ácido erúico o ácido brasídico así como ácidos poliinsaturados, tales como ácidos octadecenoicos y ácidos octatrienoicos, tales como ácido linoleico y ácido linolénico así como mezclas de los ácidos carboxílicos saturados e insaturados mencionados. Preferentemente, el poliglicerol está esterificado con ácidos carboxílicos saturados con 18 a 24 átomos de C que están seleccionados, en particular, entre ácido palmítico, ácido esteárico y ácido behénico y sus mezclas. En una forma de realización especial, en el caso del éster de poliglicerol se trata de un poliglicerol esterificado con ácido behénico.

El grado de esterificación de los ésteres de poliglicerol por regla general es del 20 al 100 %, preferentemente del 60 al 100 %, con respecto a la cantidad de funciones hidroxilo en el poliglicerol.

Son ésteres de poliglicerol preferentes, en particular, aquellos que se pueden obtener mediante esterificación de mezclas de poliglicerol que contienen del 15 al 40 % en peso de diglicerol, del 30 al 55 % en peso de triglicerol y del 10 al 25 % en peso de tetraglicerol, respectivamente en relación con la cantidad total del poliglicerol, siendo la cantidad total de di-, tri- y tetraglicerol al menos el 60 % en peso, en particular al menos el 80 % en peso. En particular, para la esterificación se emplean mezclas con la siguiente composición:

del 0 al 10 % en peso de glicerol,
 del 15 al 40 % en peso de diglicerol,
 del 30 al 55 % en peso de triglicerol,
 del 10 al 25 % en peso de tetraglicerol,
 del 0 al 15 % en peso de pentaglicerol,
 del 0 al 10 % en peso de hexaglicerol y
 del 0 al 5 % en peso de poligliceroles de mayor condensación.

En particular, en el caso de los ésteres de poliglicerol se trata de aquellos que se pueden obtener mediante esterificación de una de las mezclas de poliglicerol que se han descrito anteriormente con al menos un ácido carboxílico saturado con 18 a 24 átomos de C, estando seleccionado el ácido carboxílico en particular entre ácido palmítico, ácido esteárico y ácido behénico y sus mezclas.

En las composiciones de acuerdo con la invención son particularmente preferentes ésteres de poliglicerol que se pueden obtener mediante esterificación de ácido behénico con una mezcla de poliglicerol que está compuesta por del 0 al 10 % en peso de glicerol, del 15 al 40 % en peso de diglicerol, del 30 al 55 % en peso de triglicerol, del 10 al 25 % en peso de tetraglicerol, del 0 al 15 % en peso de pentaglicerol, del 0 al 10 % en peso de hexaglicerol y del 0 al 5 % en peso de poligliceroles de mayor condensación.

Las mezclas de poliglicerol empleadas para la esterificación se pueden obtener, por ejemplo, mediante condensación catalizada de forma alcalina de glicerol a temperaturas elevadas (cf., por ejemplo, Fette, Seifen, Anstrichmittel, 88. Jahrgang, N° 3 páginas 101 a 106 (1986)) o, de acuerdo con el documento DE-A 3842692, mediante reacción de glicerol con epíclorhidrina en presencia de catalizadores ácidos a temperaturas elevadas. Pero las mezclas se pueden obtener también mezclando entre sí los componentes de poliglicerol puros, por ejemplo, diglicerol, triglicerol y tetraglicerol.

Los poligliceroles esterificados con ácidos alcanocarboxílicos son conocidos, por ejemplo, por los documentos EP 531713 y WO 94/08091. Se preparan típicamente mediante esterificación de poliglicerol, en particular mediante esterificación de las mezclas de poliglicerol que se han descrito anteriormente, con el ácido graso deseado o la mezcla de ácidos grasos o sus derivados formadores de éster, por ejemplo, sus ésteres de alquilo C₁-C₄, según procedimientos en sí conocidos. En este caso, por regla general se trabaja en presencia de un catalizador de esterificación ácido tal como ácido sulfúrico, ácido *p*-toluenosulfónico, ácido cítrico, ácido fosforoso, ácido fosfórico, ácido hipofosforoso o catalizadores básicos, tales como metilato sódico o *terc*-butilato de potasio.

Como componente B se consideran además ésteres de ácidos alcanocarboxílicos C₁₂-C₃₆ con alcoholes C₁₂-C₃₆. Por esto se entiende sustancias que se pueden obtener mediante esterificación de al menos un ácido alcanocarboxílico preferentemente saturado, de mono- a dibásico, preferentemente monobásico, con 12 a 36, en particular 16 a 30, especialmente 18 a 24 átomos de C con un alcohol C₁₂-C₃₆. Los alcoholes adecuados para la esterificación preferentemente son saturados, lineales y de mono- a dihidroxílicos, en particular monohidroxílicos. Presentan de 12 a 36, en particular de 16 a 30, especialmente de 18 a 24 átomos de C. Se pueden emplear también mezclas de ésteres de alquilo de ácido alcanóico. Son ejemplos adecuados de ésteres de alquilo de ácido alcanóico éster de palmitilo de ácido palmítico, éster de estearilo de ácido esteárico, éster de araquilo de ácido araquídico, éster de behenilo de ácido behénico y éster de lignocerilo de ácido lignocérico. Son ésteres preferentes de ácidos alcanocarboxílicos C₁₂-C₃₆ con alcoholes C₁₂-C₃₆ éster de behenilo de ácido behénico y éster de estearilo de ácido esteárico y sus mezclas.

En una forma de realización preferente, el componente B comprende al menos uno de los ésteres que se han descrito anteriormente de ácidos alcanocarboxílicos con poliglicerol (denominados en lo sucesivo también ésteres de poliglicerol), en particular al menos uno de los ésteres de poliglicerol indicados como preferentes o particularmente preferentes. En una forma de realización preferente, el componente B comprende al menos uno de los ésteres de poliglicerol que se han descrito anteriormente que se puede obtener mediante esterificación del poliglicerol que se ha descrito anteriormente con al menos un ácido carboxílico saturado con 18 a 24 átomos de C, estando seleccionado el ácido carboxílico en particular entre ácido palmítico, ácido esteárico y ácido behénico y sus mezclas. En una forma de realización particularmente preferente, el componente B comprende al menos uno de los ésteres de poliglicerol que se han descrito anteriormente que se puede obtener mediante esterificación de ácido behénico con una mezcla de poliglicerol compuesta por del 0 a 10 % en peso de glicerol, del 15 al 40 % en peso de diglicerol, del 30 al 55 % en peso de triglicerol, del 10 al 25 % en peso de tetraglicerol, del 0 al 15 % en peso de pentaglicerol, del 0 al 10 % en peso de hexaglicerol y del 0 al 5 % en peso de poligliceroles de mayor condensación.

En una forma de realización preferente, el componente B está compuesto en al menos 80 % en peso, en particular al menos el 90 % en peso, especialmente al menos el 95 % en peso, con respecto al peso total del componente B o

exclusivamente por al menos uno de los ésteres de poliglicerol que se han descrito anteriormente, en particular al menos uno de los ésteres de poliglicerol indicados como preferentes o particularmente preferentes. En una forma de realización particularmente preferente, el componente B está compuesto en al menos el 80 % en peso, en particular al menos el 90 % en peso, especialmente en al menos el 95 % en peso, con respecto al peso total del componente B o exclusivamente por al menos uno de los ésteres de poliglicerol que se han descrito anteriormente, que se puede obtener mediante esterificación del poliglicerol que se ha descrito anteriormente con al menos un ácido carboxílico saturado con 18 a 24 átomos de C, estando seleccionado el ácido carboxílico, en particular, entre ácido palmítico, ácido esteárico y ácido behénico y sus mezclas. En una forma de realización particularmente preferente, el componente B está compuesto en al menos el 80 % en peso, en particular al menos el 90 % en peso, especialmente al menos el 95 % en peso, con respecto al peso total del componente B o exclusivamente por al menos uno de los ésteres de poliglicerol que se han descrito anteriormente, que se puede obtener mediante esterificación de ácido behénico con una mezcla de poliglicerol compuesta por del 0 al 10 % en peso de glicerol, del 15 al 40 % en peso de diglicerol, del 30 al 55 % en peso de triglicerol, del 10 al 25 % en peso de tetraglicerol, del 0 al 15 % en peso de pentaglicerol, del 0 al 10 % en peso de hexaglicerol y del 0 al 5 % en peso de poligliceroles de mayor condensación.

La proporción del componente B en la fase oleosa, de acuerdo con la invención, se encuentra en del 1 al 10 % en peso, preferentemente del 2 al 8 % en peso, en particular del 3 al 6 % en peso, con respecto al peso total de la fase oleosa.

En el caso del componente C contenido en las emulsiones de aceite en agua de acuerdo con la invención se trata de una o varias sustancias orgánicas que son líquidas a 50 °C y 101,3 kPa (1013 mbar), que a presión normal presentan un punto de ebullición por encima de 200 °C, por ejemplo, en el intervalo de 200 a 400 °C, en particular de al menos 250 °C y que a 25 °C y 101,3 kPa (1013 mbar) son sustancialmente insolubles en agua, es decir, presentan una solubilidad en agua de menos de 0,1 g/l. Son sustancias adecuadas hidrocarburos y triglicéridos de ácidos grasos, en particular de aquellos con 12 a 22 átomos de carbono. El componente C está compuesto, preferentemente, en al menos 80 % en peso, en particular el 90 % en peso, especialmente el 95 % en peso, con respecto al peso total del componente C, por uno o varios hidrocarburos que en particular son no aromáticos, es decir, alifáticos o cicloalifáticos y que presentan un punto de ebullición de al menos 200 °C, preferentemente al menos 250 °C, por ejemplo, en el intervalo de 200 a 400 °C o de 250 a 400 °C a 101,3 kPa (1,013 bar), tales como, por ejemplo, parafinas líquidas, aceites blancos, parafinas blandas u otros aceites minerales disponibles en el mercado.

La proporción del componente C en la fase oleosa se encuentra, de acuerdo con la invención, en del 10 al 49 % en peso, preferentemente del 20 al 40, en particular del 25 al 35 % en peso con respecto al peso total de la fase oleosa.

Para la estabilización de la fase oleosa en la emulsión acuosa, las emulsiones de acuerdo con la invención contienen, preferentemente, al menos una sustancia con actividad superficial. Las emulsiones de acuerdo con la invención contienen la al menos una sustancia con actividad superficial, por regla general, en una cantidad del 0,1 al 10 % en peso, en particular en una cantidad del 0,5 al 5 % en peso con respecto a la fase oleosa.

Como sustancias con actividad superficial son adecuadas, fundamentalmente, todas las sustancias conocidas para la estabilización de partículas o gotitas hidrófobas en sistemas acuosos, por ejemplo, emulsionantes aniónicos, catiónicos, anfóteros y/o no iónicos así como polímeros iónicos y no iónicos solubles en agua, preferentemente copolímeros anfífilos de forma iónica que presentan grupos catiónicos o aniónicos y cuyo peso molecular se encuentra, a diferencia de los emulsionantes, por regla general por encima de 1000 Dalton. El experto conoce suficientemente las sustancias con actividad superficial, por ejemplo, de Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5 ed. Vol. A9, pág. 297-339. Son ejemplos de emulsionantes aniónicos adecuados:

sales, en particular sales de sodio y amonio de ácidos grasos superiores,
 sales, en particular las sales de sodio y amonio de productos de etoxilación sulfatados de alquilfenoles C₆-C₂₂ tales como nonilfenol u octilfenol,
 sales, en particular las sales de sodio y amonio de sulfonatos de alquilarilo C₄-C₂₂,
 sales, en particular las sales de sodio y amonio de sulfonatos de naftaleno,
 sales, en particular las sales de sodio y amonio de óxidos de alquil-C₈-C₂₂-difenilo sulfonados, en particular de óxidos de alquil-C₈-C₂₂-difenilo bis-sulfonados tales como óxido de dodecildifenilo bis-sulfonado,
 sales, en particular las sales de sodio y amonio de condensados de ácido naftalenosulfónico-formaldehído o condensados de ácido naftalenosulfónico-formaldehído-urea,

así como sales, en particular las sales de sodio y amonio de sulfosuccinatos de di-alquilo C₄-C₂₀;

Son ejemplos de emulsionantes no iónicos adecuados:

alquilfenoles C₆-C₂₂ alcoxilados con un grado de etoxilación de, preferentemente, en el intervalo de 5 a 50,
 aceites insaturados etoxilados tales como productos de reacción de aceite de ricino con 30 a 40 equivalentes molares de óxido de etileno y
 productos de adición de óxido de etileno y/u óxido de propileno a alcoholes alifáticos con, por regla general, de 12 a 20 átomos de C, por ejemplo, a alcoholes grasos, alcoholes polihidroxílicos, a aminas así como a ácidos

carboxílicos.

Las emulsiones de acuerdo con la invención contienen, preferentemente, al menos un emulsionante, en particular al menos un emulsionante aniónico en una cantidad del 0,1 al 10 % en peso, en particular en una cantidad del 0,5 al 5 % en peso con respecto a la fase oleosa. En una forma de realización especial, las emulsiones de acuerdo con la invención contienen al menos un emulsionante aniónico seleccionado entre las sales, en particular las sales de sodio y amonio, de productos de etoxilación sulfatados de alquilfenoles C₆-C₂₂.

Son ejemplos de polímeros aniónicos con actividad superficial homopolímeros del ácido acrílico, homopolímeros del ácido metacrílico, copolímeros de ácido acrílico y ácido metacrílico en cualquier proporción molar discrecional, copolímeros de ácido acrílico y ácido maleico en cualquier proporción molar discrecional, copolímeros de ácido metacrílico y ácido maleico, ácido polivinilsulfónico, ácido poliacrilamido-2-metil-propanosulfónico, ácido estirenosulfónico, copolímeros de ácido acrílico y acrilamida o metacrilamida, copolímeros de ácido metacrílico y acrilamida o metacrilamida o las sales de metal alcalino y de amonio de los polímeros mencionados con masas molares de, por ejemplo, de 1500 a 300 000.

Son polímeros con actividad superficial aniónicos preferentes los copolímeros anfífilos que contienen grupos ácido que contienen, introducidos mediante polimerización,

(a) monómeros monoetilénicamente insaturados hidrófobos y

(b) ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados, ácidos sulfónicos monoetilénicamente insaturados, ácidos fosfónicos monoetilénicamente insaturados o sus mezclas,

así como eventualmente monómeros (c) distintos de los mismos, así como las sales, en particular las sales de sodio y de amonio de tales copolímeros.

Son ejemplos de monómeros monoetilénicamente insaturados hidrófobos: estireno, metilestireno, etilestireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, olefinas de C₁₂ a C₁₈, ésteres de ácidos carboxílicos de C₃ a C₅ monoetilénicamente insaturados y alcoholes monohidroxílicos, éter de vinilalquilo, éster de vinilo o sus mezclas. De este grupo de monómeros se usan, preferentemente, isobuteno, diisobuteno, estireno y éster de ácido acrílico tal como acrilato de etilo, acrilato de isopropilo, acrilato de *n*-butilo y acrilato de *sec*-butilo.

Son ejemplos de monómeros (b): ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido vinilsulfónico, ácido 2-acrilamidometilpropanosulfónico, ácido acrilamido-propan-3-sulfónico, acrilato de 3-sulfopropilo, metacrilato de 3-sulfopropilo, ácido estirenosulfónico, ácido vinilfosfónico o sus mezclas, prefiriéndose el ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido maleico así como su anhídrido.

Por regla general, la masa molar de los copolímeros anfífilos es de 1000 a 100 000 y, preferentemente, se encuentra en el intervalo 1500 a 10000. Los índices de acidez de los copolímeros anfífilos aniónicos por regla general ascienden a de 50 a 500, preferentemente de 150 a 350 mg KOH/g de polímero.

Como polímeros con actividad superficial para la estabilización de las composiciones de acuerdo con la invención además se consideran:

- polímeros de injerto de 5 a 40 partes en peso de *N*-vinilformamida sobre 100 partes en peso de un polialquilenglicol con una masa molar de 500 a 10 000,
- polialquilenpoliaminas zwitteriónicas,
- polietileniminas zwitteriónicas,
- poliéterpoliaminas zwitteriónicas,
- polialquilenpoliaminas reticuladas zwitteriónicas.

Se describen polímeros de injerto de *N*-vinilformamida sobre polialquilenglicoles, por ejemplo, en el documento WO-A-96/34903. Las unidades de vinilformamida aplicadas mediante injerto pueden estar hidrolizadas eventualmente en hasta el 10 %. La parte de unidades de vinilformamida aplicadas mediante injerto preferentemente asciende a del 20 al 40 % en peso con respecto a polialquilenglicol. Preferentemente se usan polietilenglicoles con masas molares de 2000 a 10 000.

Las polialquilenpoliaminas zwitteriónicas y las polietileniminas zwitteriónicas son conocidas, por ejemplo, por el documento EP-B 112592. Tales compuestos se pueden obtener, por ejemplo, alcoxilando en primer lugar una polialquilenpoliamina o polietilenimina, por ejemplo, con óxido de etileno, óxido de propileno y/u óxido de butileno y, a continuación, cuaternizando los productos de alcoxilación, por ejemplo, con bromuro de metilo o sulfato de dimetilo y sulfatando entonces los productos cuaternizados alcoxilados con ácido clorosulfónico o trióxido de azufre. La masa molar de las polialquilenpoliaminas zwitteriónicas, por ejemplo, asciende a de 1000 a 9000, preferentemente de 1500 a 7500. Las polietileniminas zwitteriónicas tienen, preferentemente, masas molares en el intervalo de 2000 a 1700 Dalton.

Preferentemente, las composiciones de acuerdo con la invención contienen al menos una sustancia con actividad

superficial aniónica. La misma está seleccionada preferentemente entre los emulsionantes aniónicos que se han mencionado anteriormente, los polímeros solubles en agua que portan grupos ácidos que se han mencionado anteriormente y sus mezclas.

5 Ha resultado ventajoso para la estabilidad de las emulsiones de acuerdo con la invención que contengan del 0,05 al 8 % en peso, en particular del 0,1 al 5 % en peso, con respecto a la fase oleosa, de al menos un homo- o copolímero soluble en agua que presente grupos ácido, preferentemente una sal del mismo y eventualmente al menos un emulsionante aniónico. Los emulsionantes se emplean preferentemente también en una cantidad del 0,05 al 5 % en peso con respecto al peso total de la fase oleosa. Son ventajosas, en particular, aquellas emulsiones que contienen al menos un emulsionante aniónico y al menos uno de los polímeros solubles en agua que portan grupos ácido que se han mencionado anteriormente.

10 Las emulsiones de acuerdo con la invención pueden contener, además de la fase oleosa, como otro constituyente disperso sólidos inertes, prácticamente insolubles en agua, de partícula fina con tamaños de partícula (diámetro de partícula medio en peso) por debajo de 20 μm , preferentemente en el intervalo de 0,1 a 10 μm . Siempre que se desee, la emulsión de acuerdo con la invención contiene estos otros sólidos inertes en una cantidad de, por ejemplo, del 0,1 al 50 % en peso, preferentemente del 1 al 35 % en peso, con respecto al peso de la fase oleosa en la emulsión de aceite en agua. Los sólidos inertes adecuados son, sobre todo, sólidos inorgánicos tales como, por ejemplo, caolín, creta, bentonita, talco, sulfato de bario, dióxido de silicio, zeolitas, pero también sólidos orgánicos tales como pigmentos de urea-formaldehído, pigmentos de melamina-formaldehído y celulosa microcristalina, pudiendo estar los sólidos inorgánicos inertes también hidrofobizados, por ejemplo, mediante tratamiento con halogenuros de trialkilsililo. A diferencia de la fase oleosa, estos sólidos inertes son sólidos a una temperatura de 100 °C. En una forma de realización preferente de la invención, los emulsionantes no contienen ningún sólido inerte, prácticamente insoluble en agua, de partícula fina distinto de los componentes A, B y C.

15 El contenido de sólidos de la emulsión de aceite en agua de acuerdo con la invención, por regla general, se encuentra en un intervalo del 10 al 50 % en peso, en particular del 15 al 45 % en peso, especialmente del 20 al 40 % en peso, con respecto al peso total de la emulsión de aceite en agua.

20 Frecuentemente, las emulsiones de acuerdo con la invención para el ajuste de la viscosidad necesaria para la respectiva aplicación contienen uno o varios espesantes. Básicamente se pueden emplear todos los espesantes conocidos para espesar sistemas de aceite en agua. A estos pertenecen espesantes naturales tales como polisacáridos, carragenatos, tragacanto, alginatos, almidón, caseinatos, polímeros orgánicos modificados tales como carboximetilcelulosa, espesantes sintéticos tales como ácidos poliacrílicos, poli(alcohol vinílico), polietilenglicoles, poli(acrilamidas así como, en particular, copolímeros de la acrilamida con ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, en particular con ácido acrílico y eventualmente con comonómeros. Estos espesantes están descritos en el documento EP-A 149 812, a cuya divulgación por la presente se hace referencia. Se mencionan otros espesantes adecuados en el artículo de recapitulación de Warren. B. Shapiro, Oil-in Water-Emulsions, Cosmetics & Toiletries, vol. 97, 1982, 27-33. Se prefieren en particular también los denominados espesantes asociativos, por ejemplo, poliuretanos modificados de forma hidrófoba, éteres de celulosa modificados de forma hidrófoba que según el principio de la interacción hidrófoba en fase acuosa generan estructuras de red de alto peso molecular. El experto conoce espesantes asociativos, por ejemplo, por J. Bielemann, Additives for Coatings, Wiley-VCH Weinheim 2000 y están disponibles en el mercado, por ejemplo, con las denominaciones RHOPLEX® y PRIMAL® TT 935 de la empresa Rohm & Haas, EEUU. En una forma de realización preferente de la invención, las emulsiones no contienen ningún espesante.

25 Además, las emulsiones de acuerdo con la invención con frecuencia para la durabilidad contienen también biocidas disponibles en el mercado, por ejemplo, formaldehído, compuestos de isotiazolinona tales como los productos comercializados por Arch Chemicals con la denominación PROXEL® y los productos comercializados por Thor Chemie GmbH con la denominación ACTICIDE®.

30 Para la preparación de la emulsión de acuerdo con la invención se emulsiona, por regla general, la fase oleosa en la fase acuosa. Para esto se introducirá, es decir, emulsionará, por regla general una masa fundida de los componentes A, B y C de la fase oleosa en una fase acuosa que contiene, eventualmente, una o varias sustancias con actividad superficial. La inclusión o emulsión se realiza, por regla general, a temperaturas por encima del punto de fusión de la fase oleosa, por ejemplo, a temperaturas en el intervalo de 55 a 100 °C. La inclusión tiene lugar de forma en sí conocida para la preparación de emulsiones al usarse dispositivos tales como, por ejemplo, aparatos de dispersión en los que los componentes de la emulsión se someten a un elevado gradiente de cizalla. Para obtener emulsiones particularmente estables de aceite en agua, se lleva a cabo la emulsión de la fase oleosa en la fase acuosa preferentemente en presencia de sustancias con actividad superficial.

35 Gracias a la emulsión de la fase oleosa en la fase acuosa se obtienen emulsiones de aceite en agua. Las mismas presentan, por regla general, directamente después de la preparación una viscosidad en el intervalo de 300 a 3000 mPa · s (determinada según Brookfield a 25 °C, por ejemplo, con husillo 4 a 20 revoluciones por minuto).

40 El tamaño de partícula medio (media en peso del diámetro de gota) de la emulsión de aceite en agua por regla general se encuentra por debajo de 25 μm , preferentemente en el intervalo de 0,1 a 15 μm , en particular de 0,5 a 10

µm, determinado mediante dispersión lumínica a 20 °C.

5 Las emulsiones de aceite en agua de acuerdo con la invención pueden emplearse como antiespumantes y/o agentes de desaireación para combatir la espuma o para desairear medios acuosos, por ejemplo, en la industria de los productos alimenticios, la industria del almidón, en instalaciones depuradoras o en la industria papelera. Se prefiere su uso como solución de perforación y en la industria papelera, en particular en la cocción de pasta química, el lavado de pasta química, la molienda de pasta de papel, la producción de papel y la dispersión de pigmentos para la producción de papel. En especial, las emulsiones de aceite en agua de acuerdo con la invención se emplean en la industria papelera como agente de desaireación de suspensiones de pasta de papel. A este respecto se prefiere en particular el empleo como agente de desaireación de la alimentación de pasta en la producción de papel.

10 Como antiespumante o agente de desaireación, las emulsiones de aceite en agua se emplean, por regla general, en cantidades de 0,01 a 2 partes en peso por 100 partes en peso del líquido acuoso formador de espuma, preferentemente en cantidades de 0,02 a 1 partes en peso por 100 partes en peso del líquido formador de espuma, en particular en cantidades de 0,05 a 0,5 partes en peso por 100 partes en peso del líquido formador de espuma.

15 Las ventajas de las emulsiones de acuerdo con la invención se manifiestan, en particular, a temperaturas en el intervalo de 20 a 50 °C.

Los siguientes ejemplos explicarán adicionalmente la invención y no se han de entender como limitantes.

Procedimientos de examen físico-químicos

Se determinó el tamaño de partícula medio (diámetro de partícula medio en peso d_{50}) de las partículas emulsionadas en agua de la fase oleosa con ayuda de un contador Coulter de la empresa Beckman.

20 La viscosidad se determinó con un viscosímetro de rotación Brookfield tipo RVT, husillo 4 con 20 revoluciones por minuto a 25 °C.

El contenido de sólidos se determinó volviendo a pesar las muestras después de almacenamiento en una estufa de secado a 110 °C hasta la constancia de peso.

25 Se determinó el contenido promedio de aire bombeando en un recipiente de un plástico transparente respectivamente 10 l de una suspensión de pasta de papel generadora de espuma al 0,1 % (pasta mecánica) durante 5 minutos. La cantidad de aire formado en la suspensión de pasta se registró entonces con ayuda de un aparato de medición de aire (por ejemplo, a base de procedimientos de impedancia tal como en el aparato Sonica de la empresa Conrex o a base de mediciones de la velocidad del sonido tal como en el Sonatrac de la empresa Cidra).
30 Para la valoración de la eficacia de un agente de desaireación se indicó el contenido de aire promedio 5 minutos después de la adición del agente de desaireación.

Si se recircula mediante bombeo la suspensión de pasta en ausencia de un antiespumante durante 5 minutos, entonces se obtiene un contenido de aire promedio del 4 % en volumen. Mediante la adición de, respectivamente, 5 mg/l de un agente de desaireación eficaz a la suspensión de pasta de papel se reduce claramente este valor, de tal manera que representa una medida de la eficacia de un agente de desaireación.

35 La temperatura de la suspensión de pasta de papel, según el examen, ascendía a 30 o 40 °C, manteniéndose constante la temperatura durante el examen de 5 minutos a +/- 1 °C. En esta terminología, el antiespumante es más eficaz cuanto menor sea el contenido de aire promedio de la suspensión de pasta de papel.

En el caso de las partes indicadas en los ejemplos se trata de partes en peso.

40 El alcohol graso $C_{16/18}$ usado a continuación como componente A está compuesto en el 32 % en peso por un alcohol C_{16} lineal, en el 67 % en peso por un alcohol C_{18} lineal y en el 1 % en peso por un alcohol C_{20} lineal. El intervalo de fusión de esta mezcla se encuentra en de 51 a 52 °C.

45 El alcohol C_{20+} empleado como componente A en los ejemplos comparativos estaba compuesto por el 3 % en peso de un alcohol C_{18} lineal, el 45 % en peso de un alcohol C_{20} lineal, el 25 % en peso de un alcohol C_{22} lineal, el 15 % en peso de un alcohol C_{24} lineal y el 12 % en peso de alcoholes superiores. El intervalo de fusión de esta mezcla se encontraba en de 45 °C a 54 °C.

El éster de poliglicerol usado como componente B se preparó mediante esterificación de una mezcla de poliglicerol compuesta por el 27 % de diglicerol, el 44 % de triglicerol, el 19 % de tetraglicerol y el 10 % de poligliceroles de mayor condensación con ácido behénico. El grado de esterificación ascendió al 60 %.

El hidrocarburo (parafina) usado como componente C presenta un punto de fusión de 38 °C.

50 Como sustancias con actividad superficial sirvieron:

sal sódica del semiéster de ácido sulfúrico de isoctilfenol etoxilado con 25 mol/mol de óxido de etileno como

emulsionante aniónico;
 copolímero aniónico del 70 % en peso de acrilamina y el 30 % en peso de ácido acrílico con un valor K de 270.

Ejemplo 1

5 En primer lugar, los componentes de la fase oleosa se calentaron hasta una temperatura de 110 °C y, entonces, se incluyeron mediante un dispersador en la fase acuosa calentada a 80 °C.

La fase oleosa presentaba, con respecto al peso total de la emulsión, la siguiente composición:

- 20 partes en peso del alcohol graso C_{16/18},
- 9 partes de parafina y
- 1 parte de éster de poliglicerol.

10 La fase acuosa estaba compuesta, con respecto al peso total de la emulsión, por:

- 68,3 partes de agua,
- 1 parte del emulsionante aniónico,
- 0,5 partes del copolímero aniónico y
- 0,2 partes de hidróxido sódico.

15 Las propiedades físicas y el efecto de desaireación de esta emulsión están indicados en la Tabla 2.

Los ejemplos y ejemplos comparativos indicados en la Tabla 1 se prepararon de forma análoga. Las indicaciones de cantidades son % en peso con respecto al peso total de la emulsión. La composición de la fase acuosa en todos los ejemplos se correspondía con la fase acuosa del Ejemplo 1. Las propiedades físicas y el efecto de desaireación de esta emulsión están indicados en la Tabla 2.

20

Tabla 1:

Ejemplo	1	2	3	4	5	C1	C2	C3	C4
Componente									
Alcohol graso C _{16/18}	20	20	20	20	17,5	20	20	10	10
Alcohol C ₂₀₊	--	--	--	--	2,5	--	--	10	5
Éster de poliglicerol	1	--	1	--	1	--	--	1	1
Behenato de behenilo	--	3	--	3	--	--	--	--	--
Parafina	9	7	--	--	9	--	10	9	9
Ácido de palma	--	--	9	7	--	10	--	--	--

Tabla 2: propiedades físicas y efecto de desaireación de los antiespumantes

	Tamaño de partícula medio [µm]	Viscosidad [mPa·s]	Contenido de sólidos [%]	Contenido de aire [%]	
				30 °C	40 °C
1	2,1	420	29,8	0,1	0,1
2	2,2	470	29,9	0,1	0,1
3	2,1	450	29,7	0,2	0,2
4	2,0	490	29,8	0,2	0,2
5	2,3	440	29,9	0,3	0,2
C1	2,2	390	29,7	0,8	1,0
C2	2,2	420	29,8	1,0	1,2
C3	2,6	360	29,8	0,5	0,4
C4	2,3	390	29,9	0,4	0,4

REIVINDICACIONES

1. Emulsión de aceite en agua en la que la fase oleosa está compuesta en al menos el 95 % en peso por los siguientes constituyentes:
 - 5 a) del 50 al 80 % en peso, en relación con el peso total de la fase oleosa, de al menos un alcohol con al menos 16 átomos de C como componente A, siendo la proporción de alcoholes con 16 a 18 átomos de C al menos el 80 % en peso con respecto a la cantidad total del componente A,
 - b) del 1 a 10 % en peso, en relación con el peso total de la fase oleosa, de al menos un componente B adicional que está seleccionado entre ésteres de ácidos alcanocarboxílicos C_{12} - C_{36} con poliglicerol y ésteres de ácidos alcanocarboxílicos C_{12} - C_{36} con alcoholes C_{12} - C_{36} así como sus mezclas,
 - 10 c) del 10 a 49 % en peso, en relación con el peso total de la fase oleosa, de al menos un componente C adicional que está seleccionado entre sustancias orgánicas que a 50 °C y 101,3 kPa (1013 mbar) son líquidas, a presión normal presentan un punto de ebullición por encima de 200 °C y que a 25 °C y 101,3 kPa (1013 mbar) presentan una solubilidad en agua de menos de 0,1 g/l.
- 15 2. Emulsión de aceite en agua de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el componente A está compuesto esencialmente por alcoholes no ramificados.
3. Emulsión de aceite en agua de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 2, en la que el componente A está compuesto en al menos el 80 % en peso por al menos un alcohol que está seleccionado de alcohol palmitílico y alcohol estearílico y sus mezclas.
- 20 4. Emulsión de aceite en agua de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el componente B en al menos el 80 % en peso está seleccionado entre los ésteres de al menos un ácido alcanocarboxílico C_{18} - C_{24} con poliglicerol.
5. Emulsión de aceite en agua de acuerdo con la reivindicación 4, en la que el éster de poliglicerol se obtuvo mediante esterificación de poliglicerol con ácido behénico.
- 25 6. Emulsión de aceite en agua de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el constituyente C está compuesto en al menos el 80 % en peso por aceites de hidrocarburos alifáticos.
7. Emulsión de aceite en agua de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en la que el contenido de sólidos de la emulsión se encuentra en un intervalo del 10 al 50 %.
8. Emulsión de aceite en agua de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, cuyo tamaño de partícula promedio en peso se encuentra en un intervalo de 0,5 a 10 μ m.
- 30 9. Uso de la emulsión de aceite en agua de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes como antiespumante o agente de desaireación en composiciones acuosas.
10. Uso de la emulsión de aceite en agua de acuerdo con la reivindicación 9 como agente de desaireación para suspensiones acuosas de pasta de papel.
- 35 11. Uso de la emulsión de aceite en agua de acuerdo con la reivindicación 10 como un agente de desaireación en la alimentación de pasta de la producción de papel.
12. Uso de la emulsión de aceite en agua de acuerdo con la reivindicación 8 a 11 a temperaturas en el intervalo de 20 a 50 °C.