

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 668 593**

51 Int. Cl.:

C08L 33/06 (2006.01)

B01D 19/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.05.2010 PCT/US2010/033827**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.11.2010 WO10132262**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.05.2010 E 10720061 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.03.2018 EP 2430095**

54 Título: **Formulación de desespumante**

30 Prioridad:

15.05.2009 US 466637

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

21.05.2018

73 Titular/es:

**KEMIRA CHEMICALS INC. (100.0%)
1000 Parkwood Circle Suite 500
Atlanta GA 30339, US**

72 Inventor/es:

**MARTIN, JAMES;
WILSON, ROBERT;
ROSENCRANCE, SCOTT y
PREVIS, DAVID**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 668 593 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

Formulación de desespumante

Campo técnico de la invención

5 La presente invención se refiere al uso de polímeros que contienen acrilatos de alquilo, acrilatos de hidroxialquilo y/o ácido acrílico para el desespumado en pasta papelera y operaciones de fábricas de pasta, en particular para usar frente a lejíjas negras de fábricas de pasta, así como en la industria del petróleo, tratamiento de aguas, pinturas y recubrimientos, procesado de alimentos y comidas, la industria de la minería, textiles, agricultura, y similares.

Antecedentes de la invención

10 Los desespumantes son composiciones usadas en la industria de fabricación de pasta y papel para el control de la espuma en varios procedimientos. Además de en la industria de la pasta y el papel, los desespumantes también son útiles en la industria del petróleo, tratamiento de agua, pinturas y recubrimientos, procesado de alimentos y comidas, la industria de la minería, textiles, agricultura, y similares.

15 El control de la espuma es un problema industrial común. Como tal, se están desarrollando desespumantes para aliviar este problema. Las composiciones desespumantes comunes en general están compuestas de un fluido vehículo, un agente desespumante y diferentes aditivos. Los problemas de formación de espuma a menudo se han tratado eficazmente usando diferentes composiciones basadas en aceite de petróleo, que contienen una diamida de alquilenol y/o sílice hidrófoba (sílice recubierta de silicona), así como emulsiones y concentrados de silicona. Además, los fluidos vehículo económicos a menudo han sido aceites de petróleo (aceites minerales). El agua también es a menudo parte de las formulaciones desespumantes. Se han documentado diferentes composiciones desespumantes en la bibliografía de productos y patentes. Véase, p. ej., las patentes de EE.UU. n° 5.082.590; 20 5.096.617 y 5.071.591.

25 Los desespumantes de amida basados en aceite contienen un mínimo de dos ingredientes: una cera con un alto punto de fusión y un vehículo aceite (normalmente derivado del petróleo), en el que se dispersa la cera. Una clase de cera usada habitualmente son las diamidas. Una diamida común es la etilen-bis-estearamida (EBS), pero también se pueden encontrar otras diamidas o mezclas de diamidas en mezclas desespumantes. La EBS es una molécula muy hidrófoba que puede producir potencial deposición si no se formula y usa correctamente. Ha habido casos donde se ha encontrado EBS en depósitos no deseados en fábricas de pasta y papel. La deposición puede conducir a la interrupción de la introducción de agentes desespumantes que se cree que contribuyen al suceso de deposición.

30 La fracción en peso típica de diamida es entre aproximadamente 2 y 10% de la composición, mientras que la fracción en peso del aceite de petróleo es a menudo mayor de 80%. El aceite vehículo varía en la composición de un desespumante a otro, pero en general consiste en un aceite mineral de baja viscosidad con hidrocarburos parafínicos o cicloparafínicos. Además de las diamidas y aceite de petróleo, las mezclas también pueden contener otros agentes tales como sílice hidrófoba y aceite de silicona, diferentes emulsionantes y estabilizantes, pero estos constituyentes en general comprenden menos de aproximadamente 10% de la formulación.

35 Aunque estas composiciones basadas en diamida son desespumantes eficaces, se ha sospechado que contribuyen a los problemas de deposición en diferentes localizaciones en las fábricas de papel (Dorris et al. "Analysis of Amide Defoamers in Kraft Mill Pitch Deposits," *J. Pulp & Paper Science*, 11:5, J149-J154, septiembre 1985). Hay alguna evidencia de que el aceite de petróleo en este tipo de desespumante puede conducir a subproductos indeseables en instalaciones de blanqueo de Kraft (Allen. et al., manuscrito distribuido en el 8° International Symposium on Chlorinated Dioxins and Related Compounds, Urnes, Suecia, 21-26 de agosto, 1988). Además, pueden demostrar 40 eficacia de rendimiento limitada en las máquinas de papel porque no son capaces de dispersarse completamente en agua, por lo tanto tienen potencial para formar depósitos y/o manchas de aceite en el papel producido.

45 Se han preparado desespumantes basados en aceite de petróleo alternativos a partir de una amplia variedad de productos químicos. Por ejemplo, las patentes de EE.UU. n° 3.751.373 y 3.935.121 describen desespumantes basados en una combinación de un ácido graso o alcohol, un mono o diéster de polietilenglicol y un ácido graso, un ácido sulfónico de petróleo y un líquido orgánico.

50 Un ejemplo de desespumante de base acuosa comercial es una emulsión acuosa de alcoholes grasos. Aunque el desespumante acuoso no contiene fase de aceite de petróleo, contiene sin embargo ceras de alto punto de fusión que se han asociado a veces con efectos indeseados en el procesamiento. Estos desespumantes en general no son tan eficaces como los que contienen EBS y sus homólogos, pero tampoco producen problemas de manchas en las máquinas de papel que están asociados con formulaciones que contienen aceite, EBS o silicona.

55 La silicona se ha implicado con frecuencia como un contribuyente a algunos problemas de deposición en diferentes etapas del procesamiento. Si no se formulan y aplican adecuadamente, estos materiales pueden producir los mismos o similares problemas que los desespumantes que contienen aceite. Como resultado, muchas fábricas de pasta y papel evitan el uso de productos que contienen silicona, prefiriendo en su lugar formulaciones que no contienen silicona.

Por lo tanto, es necesaria una formulación de desespumante económica y que no dañe el medio ambiente que no contenga aceite, EBS o silicona libre, y funcione tan bien, sino mejor, que los desespumantes existentes.

Resumen de la invención

5 La presente invención se refiere a una formulación de desespumante económica y que no daña el medio ambiente que no contiene aceite, EBS o silicona libre para usar en diferentes aplicaciones industriales. La formulación de desespumante de la presente invención comprende una mezcla de un polímero de acrilato que contiene ácido acrílico o de un polímero de metacrilato que contiene ácido metacrílico, en un diluyente adecuado, un vehículo orgánico, un aditivo, y opcionalmente, un tensioactivo.

Descripción detallada de la invención

10 La presente invención se dirige hacia una formulación de desespumante polimérica económica y que no daña el medio ambiente para usar en varias aplicaciones industriales que incluyen, pero no se limitan a: i) controlar o destruir espuma en diferentes procedimientos asociados con el procesamiento de pasta y papel, tal como en el procedimiento de pasta Kraft, procedimiento de pasta al sulfito, procedimiento de pasta termomecánica (TMP),
15 procedimiento TMP químico (CTMP), procedimiento de pasta de madera triturada, procedimiento de pasta al carbonato, aplicaciones en máquinas de papel, aplicaciones en salas de depuración, aplicaciones en instalaciones de blanqueo, y similares; ii) prevenir la falta de homogeneidad tal como la aparición de cráteres y asperezas en la formación debido al aire arrastrado durante la fabricación de pinturas y/o recubrimientos para metal, madera, plásticos, cemento, y similares; iii) prevenir las vetas durante la producción de tinta causadas por burbujas de aire; iv) controlar eficazmente las propiedades de flujo del cemento minimizando el arrastre de aire en la suspensión de cemento; v) aumentar la eficacia de la perforación en pozos de petróleo minimizando los efectos de aire no deseado; vi) controlar la producción de espuma durante el tratamiento de las aguas residuales municipales y comerciales; vii) reducir la acumulación de espuma asociada con la producción y almacenamiento de combustible de etanol además de limpiar los recipientes de producción; viii) prevenir y controlar la acumulación de espuma asociada con el almacenamiento de fertilizante en tanques de pulverización con el fin de dejar espacio libre en el recipiente; x) prevenir la formación de acumulación de espuma en fluidos usando durante el trabajo del metal; x) prevenir la acumulación de espuma y desbordamiento durante la síntesis de principios activos farmacéuticos (API); xi) procesamiento de alimento, y xii) controlar la espuma producida durante el procedimiento de lavado antes del reciclado de plásticos.

30 La nueva formulación de desespumante de la presente invención produce inesperadamente aumentos del rendimiento frente a la tecnología de desespumantes tradicional. Además, la adición de ácido acrílico o ácido metacrílico a la premezcla de monómeros aumentaba el rendimiento frente a la premezcla de monómeros que no tenía ácido acrílico o ácido metacrílico. El rendimiento era inesperadamente mayor que con la tecnología tradicional con dosis iguales.

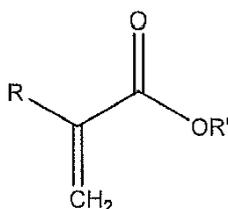
35 Los constituyentes esenciales de la formulación de desespumante comprenden un polímero de acrilato o metacrilato con ácido acrílico o ácido metacrílico, respectivamente, 5, en un diluyente, vehículo(s) orgánico(s), un aditivo, y opcionalmente, un tensioactivo.

También se puede usar la combinación de diferentes monómeros en la composición de polímero. El rendimiento más robusto se observa cuando el polímero contiene ácido acrílico así como un acrilato de alquilo y un acrilato de hidroxialquilo. La adición de ácido acrílico a la cadena de polímero diferencia la formulación de desespumante polimérica de la presente invención de otros polímeros usados en el pasado para potenciar el rendimiento desespumante. El uso de derivados de metacrilato también es eficaz contra la espuma. Un desespumante que contiene derivados de metacrilato funciona mejor que las formulaciones que consisten en análogos de acrilato.

Monómeros:

Los monómeros generales preferidos usados en la presente invención son acrilatos y metacrilatos.

45 Los monómeros preferidos de la presente invención tienen la fórmula general:



en donde R es hidrógeno o metilo.

R' es hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que contiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 18 átomos de carbono y/o al menos un grupo hidroxilo en cualquier parte de la cadena de alquilo. Los grupos R'

adecuados se seleccionan de, pero no se limitan a 2-etilhexilo, 1-, 2-hidroxietilo, 1-, 2- o 3-hidroxipropilo, 1-, 2- o 3-hidroxisopropilo, o 1-, 2-, 3- o 4-hidroxibutilo.

Los monómeros de acrilato más preferidos incluyen acrilato de 2-etilhexilo (2EHA), acrilato de 2-hidroxietilo (2HEA), y ácido acrílico.

- 5 Los monómeros de metacrilato más preferidos incluyen metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-hidroxietilo y ácido metacrílico.

Polímeros:

- 10 Los polímeros de acrilato útiles en la presente invención son aquellos polímeros obtenidos por polimerización de una o cualquier combinación de un monómero acrilato de alquilo, un monómero acrilato de hidroxialquilo y monómero ácido acrílico. Los polímeros que contienen metacrilato que también son útiles en la presente invención son aquellos polímeros obtenidos por polimerización de un monómero metacrilato de alquilo, un monómero metacrilato de hidroxialquilo y monómero ácido metacrílico, o combinaciones de acrilatos y metacrilatos.

- 15 Los polímeros de la presente invención se pueden preparar de cualquier forma conocida por un experto en la técnica. En general, se prepararán con o sin la adición de ácido acrílico o ácido metacrílico en un diluyente orgánico en presencia de un catalizador generador de radicales libres.

La cantidad de ácido acrílico o ácido metacrílico que se puede usar en la premezcla de monómeros para la preparación de los polímeros se selecciona de 1 a 20% en moles del polímero, y lo más preferiblemente aproximadamente 8% en moles en el polímero.

Diluyentes orgánicos:

- 20 Los diluyentes orgánicos adecuados para usar en la presente invención se seleccionan de ftalato de diisodécilo, adipato de diisooctilo, ftalato de diisooctilo, adipato de bis-2-etilhexilo, adipato de dioctilo, 2-etil-1-hexanol, alcohol de isooctilo, ftalato de dihexilo, o mezclas de los mismos. Los diluyentes preferidos son ftalato de diisodécilo y adipato de diisooctilo, siendo el más preferido el adipato de diisooctilo.

Catalizadores:

- 25 Los ejemplos de catalizadores generadores de radicales libres para usar en la presente invención se pueden seleccionar de, pero no se limitan a 2,2'-azobis(2-metilpropanonitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilpentanonitrilo), o 2,2'-azobis(2-metilbutanonitrilo). El catalizador generador de radicales libres más preferido es el 2,2'-azobis(2-metilpropanonitrilo). Alternativamente, se pueden usar sistemas de catalizadores de oxidorreducción tales como sistemas de bromato/sulfuro o persulfato/ferroso. Además, se pueden usar peróxidos tales como peróxido de benzoilo para generar radicales libres. Se pueden usar catalizadores generadores de radicales libres alternativos como se describe en la patente de EE.UU. nº 5.152.925, que se incorpora en la presente memoria por referencia en su totalidad.
- 30

Vehículos orgánicos:

- 35 Los vehículos orgánicos adecuados para usar en la presente invención se seleccionan de polibutenos que tienen un peso molecular de aproximadamente 300-1300 unidades de masa atómica, ésteres de ácidos grasos, polietilenglicol y polipropilenglicol o mezclas de los mismos. Los vehículos orgánicos preferidos son polibutenos que tienen un peso molecular de aproximadamente 300-1300 unidades de masa atómica y polipropilenglicol, y lo más preferiblemente polipropilenglicol.

Tensioactivos:

- 40 Los tensioactivos adecuados para usar en la presente invención se seleccionan de polipropilentríol, butoxi-polipropilén-poli-etilenglicol, dimetilpolisiloxano alcoxilado, siloxanos modificados con alquilo, siloxanos modificados con flúor, siloxanos modificados con mercapto, siloxanos modificados con hidroxilo, cera de siloxano, copolímero de bloques de óxido de etileno/óxido de propileno, los ésteres de polietilenglicol, polipropilenglicol, polipropilentríol, butoxi-polipropilén-poli-etilenglicol, copolímero de bloques de óxido de etileno/óxido de propileno, éteres de alquilpolioxietileno, alquilpolioxietilénos, éteres de polioxipropileno, aceites de ricino polioxietilénicos, aminas y amidas alquilpolioxietilénicas, o mezclas de los mismos. Los tensioactivos preferidos son los basados en siloxano y polipropilén-poli-etilenglicol, y lo más preferiblemente polisiloxanos modificados con poliéter y/o siloxanos modificados con alquilo.
- 45

Aditivos:

- 50 Los aditivos adecuados para usar en la presente invención se seleccionan de sílice hidrófoba, alcoholes grasos, ácidos grasos o mezclas de los mismos, siendo el más preferido la sílice hidrófoba.

La introducción de tensioactivos y aditivos en la formulación de desespumante resultante de esta invención mejora el

rendimiento inicial y/o general de las formulaciones desespumantes de la presente invención. Además, se entiende que la experimentación rutinaria por un experto en la técnica determinará qué tensioactivos y cuánto de específicos y qué otros materiales se van a usar para la aplicación particular.

Formulaciones:

- 5 La formulación de desespumante final contiene una mezcla de hasta 50% de polímero de acrilato o metacrilato con ácido acrílico o metacrílico en un diluyente adecuado, 20-80% de vehículo orgánico, hasta 15% de aditivo, y opcionalmente hasta 30% de tensioactivos.

10 Una mezcla preferida de la formulación de desespumante final puede contener 15-35% de polímero de acrilato o metacrilato con ácido acrílico o metacrílico en un diluyente adecuado, 30-70% de vehículo orgánico, hasta 10% de aditivo, y 5-25% de tensioactivos. Una relación preferida de ácido acrílico o metacrílico es 5-15% en moles.

Otra mezcla preferida de la formulación de espumante final puede contener 20-30% de polímero de acrilato o metacrilato con ácido acrílico o metacrílico en un diluyente adecuado, 40-60% de vehículo orgánico, 3-10% de aditivo, y 10-15% de tensioactivos. Una relación preferida de ácido acrílico o metacrílico es aproximadamente 8% en moles del polímero.

- 15 Un experto en la técnica apreciará que los componentes individuales de la presente invención pueden cambiar en las formulaciones dependiendo de las calidades físicas y químicas necesarias para el desespumante en un procedimiento y/o aplicación dada en la que se aplicará el desespumante. Por ejemplo, la dispersabilidad del desespumante en agua se puede ajustar según sea necesario para obtener el rendimiento deseado. Un ejemplo sería un lavador de pasta papelera marón, máquina de papel, efluente y desespumante de pintura, que tendrían
20 todos diferentes propiedades de dispersabilidad en agua basadas en sus necesidades.

Dependiendo de las cualidades físicas y químicas que sean necesarias para una aplicación o procedimiento dado, la dosis o caudal típico de aproximadamente 2-50 partes por millón (ppm) de desespumante será adecuada.

Usos:

- 25 La formulación de la presente invención prevendrá eficazmente la formación de espuma y/o destruirá la espuma preexistente en una variedad de aplicaciones industriales. Además, la formulación de desespumante de la presente invención puede ser o no dispersable en agua.

30 La formulación de desespumante económica y que no daña el medio ambiente es particularmente útil en el procesamiento de pasta y papel. La formulación de desespumante de la presente invención se puede aplicar en procedimientos tanto alcalinos como ácidos en fábricas de pastas sin el uso de aceite mineral, etilen-bis-estearamida (EBS) o fluido de silicona libre. La eficacia del desespumante controla o destruye espuma en diferentes procedimientos, tales como, pero no limitado al procedimiento de pasta Kraft, procedimiento de pasta al sulfito, procedimiento de pasta termomecánica (TMP), procedimiento TMP químico (CTMP), procedimiento de pasta de madera triturada, procedimiento de pasta al carbonato, aplicaciones en máquinas de papel, aplicaciones en salas de depuración y aplicaciones en instalaciones de blanqueo.

- 35 La formulación de la presente invención es eficaz como un desespumante en la industria de la pintura y recubrimientos. La formulación previene, entre otras cosas, la falta de homogeneidad no deseada tal como la aparición de cráteres y asperezas en la formación debido al aire arrastrado durante la fabricación de pinturas o recubrimientos para metal, madera, plástico, cemento, y similares. Además, la formulación de desespumante también controla de forma eficaz la acumulación de espuma en la emulsión de polímero asociada con pinturas de
40 PVC basadas en agua.

En la industria de tintas, la formulación de la presente invención, entre otras cosas, elimina y/o controla eficazmente las burbujas de aire formadas durante la producción de tintas. Esto previene a su vez cualquier formación de vetas o cráteres en la tinta, proporcionando así un producto de tinta de alta calidad, uniforme.

- 45 La formulación de desespumante también es útil en la industria del cemento con el fin de, entre otras cosas, disminuir eficazmente la producción de espuma durante la preparación de suspensiones de cemento. Como tal, se minimiza el arrastre de aire en la suspensión de cemento, llevando así a mayores propiedades de flujo en el cemento. La minimización del arrastre de aire en la suspensión de cemento también da como resultado una red de cemento estructuralmente más firme.

50 En la industria del petróleo, la formulación de la presente invención también es útil como un desespumante. Por ejemplo, cuando se añade a un pozo de petróleo, el desespumante disminuye eficazmente la tensión interfacial del petróleo bruto, permitiendo así que el gas arrastrado escape fácilmente. Esto a su vez, conduce a un aumento de la eficacia de la perforación. Además, el desespumante también controla eficazmente el arrastre de aire en el petróleo bruto durante el procedimiento de calentamiento en columnas de destilación.

La acumulación de espuma y el arrastre de aire normalmente asociados con el tratamiento de aguas residuales en

situaciones municipales y comerciales, tales como clarificadores; canales, desagües, estanques de efluentes, y similares, son controlados eficazmente por la formulación de la presente invención. Además, la formulación también controla eficazmente la espuma y el arrastre de aire tanto en aplicaciones en frío como en caliente.

5 En la industria del procesamiento del etanol para combustible, la formulación de la presente invención es eficaz para la reducción de la acumulación de espuma asociada con la producción y almacenamiento de combustible de etanol además de facilitar la CIP (limpieza en el sitio) eficaz de, entre otros, evaporadores, aplicaciones de lavado de botellas o en cualquier sitio donde se necesite eliminar la espuma.

10 Además, para procedimientos de fermentación de etanol que no es para combustible, la formulación también es eficaz para controlar la espuma producida por enzimas sin comprometer el rendimiento de las enzimas o la calidad del etanol.

15 En la industria de los fertilizantes, la formulación previene y/o controla eficazmente la acumulación de espuma en los tanques de pulverización como resultado de, por ejemplo, la adición de roca fosfatada a ácido nítrico. La adición de la formulación directamente a los tanques de pulverización previene la formación de espuma sin afectar al rendimiento del fertilizante. Esto a su vez libera capacidad del reactor, que de lo contrario estaría ocupado por espuma.

La formulación de desespumante de la presente invención también es útil en la industria del trabajo del metal. La formulación previene eficazmente la formación de espuma en diferentes fluidos de trabajo del metal, tales como aceite soluble, fluidos en microemulsión semisintéticos, sintéticos, y similares durante la producción de metal.

20 En la industria del procesamiento de alimentos y bebidas, la formulación de la presente invención previene y/o destruye eficazmente la producción de espuma en recipientes usados para lavar, cortar, calentar y similares. Como resultado, se previene el desbordamiento de espuma fuera de los recipientes y queda disponible más espacio en el recipiente.

25 La formulación de la presente invención también es útil como un desespumante en las industrias médicas y farmacéuticas sin comprometer la eficacia del principio farmacéutico activo (API). La formulación previene y/o destruye eficazmente la producción de espuma en recipientes de reacción durante la síntesis a gran escala de API, que también previene que la espuma desborde fuera de los recipientes de reacción.

30 En la industria del reciclaje de plásticos, antes del reciclaje, los plásticos deben lavarse con detergentes. Las condiciones son bastante duras con temperatura alta y pH muy básico. Como resultado, es problemática la formación de espuma importante. La formulación de desespumante de la presente invención controla eficazmente la formación de espuma asociada con los detergentes y las condiciones duras asociadas con el reciclaje de plásticos.

La formulación de desespumante de la presente invención no está limitada de ninguna manera solo a los usos descritos antes. Como tal, la formulación de desespumante de la presente invención también se puede usar en cualquier industrial que pueda requerir el control o destrucción de espuma.

Abreviaturas y definiciones:

35 “Espuma” se define en la presente memoria para indicar una dispersión de un gas (normalmente aire) en un líquido o sólido.

“Desespumante” se define en la presente memoria para indicar un compuesto o composición usada para inhibir la formación de espuma o destruir la espuma existente.

40 “Dispersable en agua” se define en la presente memoria para indicar un líquido, semisólido o sólido que no es soluble en medio acuoso, sino más bien se puede distribuir uniformemente en un medio acuoso.

“Insoluble en agua” se define en la presente memoria para indicar un líquido, semisólido o sólido que no es capaz de disolverse completamente o distribuirse uniformemente en un medio acuoso.

45 “Medio acuoso” se define en la presente memoria para indicar medio en el que el agua es el constituyente principal. El medio acuoso puede comprender agua que es completamente transparente, una suspensión coloidal, suspensión de pasta, y similares.

“Silicona libre” se define en la presente memoria para indicar silicona que no está unida a otro constituyente que no es silicona.

“Dosis” se define en la presente memoria para indicar la cantidad de formulación de desespumante que hay que añadir a una aplicación o procedimiento particular para lograr un resultado positivo deseado.

50 “CIP” como se usa en la presente memoria se refiere a limpieza en el sitio (por sus siglas en inglés, *Cleaning in place*) y se define en la presente memoria para indicar la limpieza por pulverización de un recipiente con una cantidad mínima de limpieza manual.

"2EHA" como se usa en la presente memoria se refiere a acrilato de 2-etilhexilo.

"2HEA" como se usa en la presente memoria se refiere acrilato de 2-hidroxietilo.

"DIOA" como se usa en la presente memoria se refiere a adipato de diisooctilo.

"DIDP" como se usa en la presente memoria se refiere a ftalato de diisodécilo.

5 "PVC" como se usa en la presente memoria se refiere a poli(cloruro de vinilo).

"Temperatura ambiente" como se usa en la presente memoria se refiere en general a temperaturas en el intervalo de 20 a 30°C, siendo la temperatura media 25°C.

Ejemplos

Evaluación de muestras:

10 El dispositivo de ensayo de espuma y aire arrastrado (FEAT) es un aparato de ensayo usado para determinar la eficacia de desespumantes en un contexto de laboratorio. El aparato mide el cambio en la densidad de las lejíjas/filtrado cuando se introduce el desespumante. Los ensayos de celdas de espuma de desespumantes tradicionales miden los efectos que tiene un desespumante en la espuma de la superficie. La medición del cambio en la densidad de un filtrado es una medición directa del cambio en el aire arrastrado. En las fábricas de pasta y papel, la presencia de aire arrastrado puede impedir la formación de placa y el drenaje.

15 El ensayo de las diferentes muestras usa una celda de espuma recirculatoria unida a una bomba. El tubo flexible que lleva desde la bomba está conectado a un medidor de densidad, que después está conectado de nuevo a la parte superior de la celda de espuma. Se usa en todos los ensayos lejíjas negras del lavador de la primera etapa de una fábrica de procedimiento Kraft del sudeste de Georgia. Las lejíjas se calientan a 82°C. Las lejíjas negras calentadas se añaden a la unidad de ensayo y se bombean a través de la unidad para llenar los conductos. Después el nivel de las lejíjas se disminuye a la marca de 18 cm en el tubo antes de empezar el ensayo. Una vez que se enciende la bomba, se añade el desespumante cuando la densidad cae, debido al arrastre de aire, a una medición de densidad especificada, normalmente entre 0,8 y 1,0 g/cc. Los ensayos se ejecutan durante un total de 180 segundos. Después se genera la gráfica de una recta para mostrar el cambio en la densidad de las lejíjas del periodo de tiempo. Después se calcula el área bajo la curva para cada ensayo. Se calculan dos áreas diferentes: el área bajo la curva durante los primeros 30 segundos se calcula para proporcionar una medición de la desaireación inicial de la muestra, y el área bajo la curva durante el tiempo total del ensayo se calcula para proporcionar una medición del rendimiento general de cada muestra. Aquellas muestras que tienen las mediciones de área bajo la curva más altas son aquellas muestras que tienen el mejor rendimiento. Todos los ensayos se llevaron a cabo por duplicado y se da la media de dos ejecuciones.

20 Los resultados se dan tanto como área bajo la curva y como una diferencia de porcentaje cuando se compara con la referencia. Salvo que se indique otra cosa, las referencias son productos de ejemplo de la patente. El intervalo de error experimental para este método de ensayo es +/- 10%. El ensayo de otros filtrados (efluente, máquina de papel, almidón, etc.) se completó usando también el método anterior. La siguiente tabla 1 es simplemente una ilustración de cómo se presentan los datos en los siguientes ejemplos.

Tabla 1: Ejemplo de resultados

	Producto 1 3000 µl	Producto 2 3000 µl	Producto 3 200 µl	Producto 4 1000 µl
Área de los 1 ^{os} 30 segundos	12,3	12,3	11,0	10,1
Área de tiempo de ejecución total	72,3	74,4	85,4	61,9
Diferencia de porcentaje respecto a la referencia		2,9%	18,1%	-14,3%

40 La tabla 1 anterior muestra el nombre del producto y la dosis usada para ese ensayo (Producto 1, dosis de 3000 µl). El número debajo del nombre y la dosis es el área bajo la curva durante los primeros 30 segundos del ensayo (12,31930). El segundo número es el área bajo la curva para el tiempo de ensayo entero (72,28433). Los números finales son las diferencias de % en el área total entre el área total bajo la curva de la referencia/control y el área total bajo la curva de las muestras experimentales. En el caso anterior, el producto 3, dosis de 200 µl, dio un aumento de 18,1% en el rendimiento frente al producto 1. El producto 4, dosis de 1000 µl, dio una disminución de 14,3% de

rendimiento cuando se comparó con el producto 1. En el ejemplo anterior, el producto 3 sería el producto con el mejor rendimiento, no solo proporcionaba el producto un aumento de 18% de rendimiento, pero el producto dio lugar al aumento a pesar de tener una dosis que era 1/15ª parte de la de la referencia, el producto 1.

5 Todas las partes y porcentajes son en peso salvo que se especifique otra cosa. Adicionalmente, las marcas registradas se definen a lo largo de toda la memoria descriptiva.

Ejemplo 1 (Comparativo)

Preparación de Polímero de acrilato en DIOA

10 Se preparó un polímero que contenía 10-30% de acrilato de hidroxilalquilo y 70-90% de acrilato de alquilo en porcentaje en peso, como sigue: se pusieron 250 g de adipato de diisooctilo (DIOA) en un matraz de reacción. Se aplicó vacío durante 20 minutos para eliminar el aire disuelto. Se burbujeó nitrógeno en el DIO mientras se calentaba a 79-82°C con mezclamiento. Una vez a la temperatura y con burbujeo de nitrógeno y mezclamiento constante, se añadió un compuesto generador de radicales libres y se dejó disolver a lo largo de un periodo de 5 minutos. Mientras tanto, los monómeros de acrilato se premezclaron en un vaso de precipitados. La mezcla de monómeros se añadió al diluyente DIOA por un embudo de adición a una velocidad de aproximadamente 1,5 g/minuto, asegurándose de mantener una temperatura de aproximadamente 79-82°C. Después de la adición de la mezcla de monómeros, se usaron 48 g de DIOA para aclarar el recipiente de mezcla de monómeros y el embudo de adición, y el aclarado de DIOA se añadió al matraz de reacción. Se añadieron otros 0,5 g de compuesto generador de radicales libres, y la mezcla se mantuvo a 79-82°C con mezclamiento y nitrógeno durante 2 horas. Después la mezcla se enfrió al aire a temperatura ambiente.

20 El polímero resultante era transparente e incoloro, tenía una viscosidad de 1100 cps medido por un viscosímetro Brookfield, boquilla 3, velocidad 50 a 25°C.

Ejemplo 2 (Comparativo)

Comparación con el ejemplo II de la patente de EE.UU. nº 5.152.925 ('925)

25 Se hicieron productos experimentales siguiendo las formulaciones dadas en el ejemplo II de la patente '925. También se hicieron análogos de los ejemplos usando el polímero del ejemplo 1 anterior. A continuación se dan las formulaciones, junto con sus correspondientes designaciones numéricas, es decir, 265-57-1.

Tabla 2. Productos de ejemplo de la patente '925

	265-57-1* (referencia)	265-55-1	265-57-3
Polibuteno		70	50
DIDP	70		20
Polímero de acrilato en DIDP	30	30	30

* Ejemplo de la patente '925

Tabla 3. Análogos de los ejemplos de la patente '925 con polímero de acrilato en DIOA

	265-57-2	265-55-2	265-57-4
Polibuteno		70	50
DIDP	70		20
Polímero de acrilato en DIOA	30	30	30

30

Tabla 4. Desespumante previo con el mejor rendimiento

	265-54-2
Polipropilenglicol	58,5
Sílice hidrófoba	3
Polímero de acrilato en DIOA	23,5

Tensioactivo de silicona polisiloxano modificado con poliéter	10
Cera de silicona siloxano modificada con alquilo	5

Tabla 5. Muestras que contienen polibuteno *

	265-55-1 3000 µl	265-55-2 3000 µl	265-54-2 200 µl
Área de los 1 ^{os} 30 segundos	6,5	8,4	11,2
Área del tiempo de ejecución total	53,1	73,3	84,7
Diferencia de porcentaje respecto a la referencia		38,1%	59,6%

* Véanse las tablas 2, 3 y 4 anteriores para las formulaciones que corresponden a las designaciones numéricas

Tabla 6. Muestras que contienen DIDP *

	265-57-1 3000 µl	265-57-2 3000 µl	265-54-2 200 µl
Área de los 1 ^{os} 30 segundos	7,9	6,5	11,4
Área del tiempo de ejecución total	59,4	56,4	87,3
Diferencia de porcentaje respecto a la referencia		-5,1%	46,9%

5 * Véanse las tablas 2, 3 y 4 anteriores para las formulaciones que corresponden a las designaciones numéricas

Tabla 7. Muestras que contienen polibuteno y DIDP*

	265-57-3 3000 µl	265-57-4 3000 µl	265-54-2 200 µl
Área de los 1 ^{os} 30 segundos	8,0	8,8	11,4
Área del tiempo de ejecución total	54,6	67,8	87,3
Diferencia de porcentaje respecto a la referencia		24,3%	60,0%

* Véase las tablas 2, 3 y 4 anteriores para las formulaciones que corresponden a las designaciones numéricas

Resultados del ensayo:

10 Los ensayos se completaron en tres grupos diferentes: productos que contenían solo polibuteno, productos que contenían solo DIDP y productos que contenían una combinación de polibuteno y DIDP. Cada grupo se ejecutó dos veces, y las ejecuciones se promediaron. Había una gran disparidad en la dosis de los productos. Los ejemplos del ejemplo II de la patente '925, así como los análogos, necesitaban una dosis de 3000 µl con el fin de producir un ensayo aceptable, mientras que el 265-54-2 experimental necesitaba solo 200 µl, a la vez que daba resultados en el intervalo de 46,9 a 60,0% de mejor rendimiento.

15 Ejemplo 3 (Comparativo)

Ensayo de los efectos de tensioactivos

20 La patente '925 establece que la adición de un tensioactivo soluble en agua que tiene un punto de enturbiamiento de 21-38°C, a niveles de 0,25% a 3%, aumenta las propiedades de drenaje de los ejemplos mientras que mantiene una excelente actividad desespumante. En el ensayo de laboratorio, el aumento en el drenaje se mide típicamente como un aumento en el rendimiento del desespumante durante 30 segundos después de introducir el desespumante. En un esfuerzo para ensayar los ejemplos, se hicieron productos experimentales usando las formulaciones del ejemplo II en la patente '925, y añadiendo 0,25% y 3% de un tensioactivo de copolímero de bloques de óxido de etileno/óxido de propileno que cumple los criterios de solubilidad en agua y punto de enturbiamiento. Estos productos experimentales se ensayaron y se compararon con el rendimiento desespumante de 265-54-2. Como en el caso del ejemplo II anterior, se hicieron análogos de cada una de las muestras usando el polímero de acrilato en DIOA. A

25 continuación están las formulaciones y los resultados de ensayo obtenidos.

Tabla 8. Formulaciones que contienen polibuteno y tensioactivo de copolímero de bloques de óxido de etileno/óxido de propileno

	265-56-1	265-56-2	265-56-3	265-56-4
Polibuteno (PM=370)	69,8	69,8	67	67
Polímero de acrilato en DIDP	30		30	
Tensioactivo de copolímero de bloques de óxido de etileno/óxido de propileno	0,3	0,3	3	3
Polímero de 2EHA/2HEA en DIOA		30		30

5 Tabla 9. Resultados del ensayo de desespumantes que contienen polibuteno y tensioactivo de copolímero de bloques de óxido de etileno/óxido de propileno*

	265-56-1 3000 µl	265-56-2 3000 µl	265-56-3 3000 µl	265-56-4 3000 µl	265-54-2 150 µl	265-54-2 200 µl
Área de los 1 ^{os} 30 segundos	7,0	8,4	10,4	11,4	9,0	11,2
Área del tiempo de ejecución total	55,3	72,6	69,1	79,3	68,7	84,7
Diferencia de porcentaje respecto a la referencia		31,4%	25,0%	43,4%	24,3%	53,3%

* Véanse las tablas 4 y 8 anteriores para las formulaciones que corresponden a las designaciones numéricas

Resultados del ensayo:

10 A partir de la tabla 9 anterior, los resultados de ensayo muestran que 265-56-2, 265-56-4 y 265-54-2 en dosis de 200 µl, todos los cuales contienen el polímero de acrilato en DIOA funcionan mejor que 265-56-1 y 256-56-3, los cuales contienen ambos el polímero de acrilato en DIDP, independientemente del nivel de tensioactivo. El ensayo también muestra que la formulación 265-54-2 en dosis de 200 µl funciona mejor que todos los otros ejemplos con 1/15ª parte de dosis, independientemente de que polímero está presente.

Tabla 10. Formulaciones que contienen DIDP y polibuteno

	265-58-1	265-58-2	265-58-3	265-58-4
DIDP	69,8	69,8	67	67
Polímero de acrilato en DIDP	30		30	
Polibuteno	0,3	0,3	3	3
Polímero de acrilato en DIOA		30		30

15 Tabla 11. Resultados del ensayo de desespumantes que contienen DIDP y polibuteno *

	265-58-1 3000 µl	265-58-2 3000 µl	265-58-3 3000 µl	265-58-4 3000 µl	265-54-2 150 µl	265-54-2 200 µl
Área de los 1 ^o 30 segundos	7,5	6,3	9,3	7,5	9,8	11,4
Área del tiempo de ejecución total	58,3	55,9	65,0	62,8	69,4	87,3
Diferencia de porcentaje respecto a la referencia		-4,1%	11,5%	7,7%	19,0%	49,7%

* Véanse las tablas 4 y 10 anteriores para las formulaciones que corresponden a las designaciones numéricas

Resultados del ensayo:

5 Los resultados en la tabla 11 anterior muestran que 265-58-3, que contiene niveles altos del diluyente DIDP junto con el polímero de acrilato en DIDP funciona mejor que 265-58-2 y 265-58-4, que contienen el polímero de acrilato en DIOA diluido con DIDP. Esta diferencia en rendimiento está dentro del intervalo del error experimental. El ensayo también muestra que la formulación 265-54-2 funciona mejor que todos los demás ejemplos con 1/15ª y 1/20ª parte de dosis, independientemente de qué polímero está presente.

Tabla 12. Formulaciones que contienen DIDP, polibuteno y tensioactivo de copolímero de bloques de óxido de etileno/óxido de propileno

	265-58-5	265-58-6	265-58-7	265-58-8
Polibuteno	50	50	50	50
DIDP	19,8	19,8	17	17
Polímero de acrilato en DIDP	30		30	
Tensioactivo de copolímero de bloques de óxido de etileno/óxido de propileno	0,3	0,3	3	3
Polímero de acrilato en DIOA		30		30

10 Tabla 13. Resultados del ensayo de desespumantes que contienen DIDP, polibuteno y tensioactivo de copolímero de bloques de óxido de etileno/óxido de propileno*

	265-58-5 3000 µl	265-58-6 3000 µl	265-58-7 3000 µl	265-58-8 3000 µl	265-54-2 150 µl	265-54-2 200 µl
Área de los 1 ^{os} 30 segundos	8,0	9,2	10,5	10,4	9,8	11,4
Área del tiempo de ejecución total	56,1	68,5	63,4	64,8	69,4	87,3
Diferencia de porcentaje respecto a la referencia		22,1%	13,1%	15,6%	23,6%	55,6%

* Véanse las tablas 4 y 12 anteriores para las formulaciones que corresponden a las designaciones numéricas

Resultados del ensayo:

15 Estos resultados de ensayo muestran que 265-58-6 y 265-58-8, que contienen el polímero de acrilato en DIOA funcionan mejor consistentemente que 265-58-7, independientemente del nivel de tensioactivo. El ensayo también muestra que la formulación 265-54-2 funciona mejor que todos los demás ejemplos con 1/15ª y 1/20ª parte de dosis, independientemente de qué polímero está presente.

Ejemplo 4 (Comparativo)

Eficacia de las formulaciones desespumantes

20 Para ensayar la eficacia de las formulaciones desespumantes, se hicieron productos y se ensayaron frente a 265-54-2. A continuación están las formulaciones y resultados de ensayo de estos ensayos.

Tabla 14. Formulaciones que contienen sílice hidrófoba

	265-59-1	265-59-2
Polímero de acrilato en DIDP	30	
Polímero de acrilato en DIOA		30
Sílice hidrófoba	5	5
DIDP	15	15
Polibuteno	50	50

Tabla 15. Resultados del ensayo de formulaciones de desespumante que contienen sílice hidrófoba*

	265-59-1 3000 µl	265-59-2 3000 µl	265-54-2 200 µl
Área de los 1 ^{os} 30 segundos	12,3	12,3	11,0
Área del tiempo de ejecución total	72,3	74,4	85,4
Diferencia de porcentaje respecto a la referencia		2,9%	18,1%

* Véanse las tablas 4 y 14 anteriores para las formulaciones que corresponden a las designaciones numéricas

Resultados del ensayo:

- 5 Los ensayos mostraron un aumento del rendimiento de 265-59-2 cuando se incorporó 5% de sílice hidrófoba en los productos. Sin embargo, 265-59-2 no tuvo tan buen rendimiento como 265-54-2, incluso con 15 veces la dosis. El ensayo repetido del desespumante experimental 265-54-2 muestra capacidades desespumantes superiores. Con una dosis de 3000 µl (aproximadamente 60 ppm) se considera excesiva en el ensayo de laboratorio del filtrado de lejías negras de la primera etapa. Una dosis típica para un desespumante basado en aceite en las lejías negras de la primera etapa es típicamente 250 – 500 µl.
- 10 Primero se supuso que el cambio de DIDP a DIOA era neutro, basado en los resultados del ensayo de celda de espuma (midiendo la altura de la espuma frente al tiempo), pero tras empezar el ensayo y evaluación de las muestras desarrolladas usando la unidad de FEAT para evaluar las muestras (FEAT mide la densidad del líquido frente al tiempo), se descubrió que de hecho hay una diferencia entre los dos sistemas de polímeros; el polímero hecho en DIOA tuvo mejor rendimiento que el polímero hecho en DIDP.

15 Ejemplo 5 (Comparativo)

Comparación directa del polímero en diferentes diluyentes

Se hicieron muestras y se ensayaron en un esfuerzo por ensayar si el diluyente usado afecta al rendimiento del polímero en la unidad de FEAT. A continuación se dan las formulaciones de los productos y los resultados de ensayo.

20 Tabla 16. Formulaciones de polímeros hechos y diluidos en diferentes diluyentes

	265-57-1	265-57-2	265-83-1	265-83-2
Polímero de acrilato en DIDP	30		30	
Polímero de acrilato en DIOA		30		30
DIDP	70	70		
DIOA			70	70

Tabla 17. Resultados del ensayo de polímeros en DIDP

	265-57-1 3000 µl	265-57-2 3000 µl
Área de los 1 ^{os} 30 segundos	7,9	6,5
Área del tiempo de ejecución total	59,4	56,4
Diferencia de porcentaje respecto a la referencia		-5,1%

Tabla 18. Resultados del ensayo de polímeros en DIOA

	265-83-1 3000 µl	265-83-2 3000 µl
Área de los 1 ^{os} 30 segundos	1,7	1,2
Área del tiempo de ejecución total	6,8	8,3
Diferencia de porcentaje respecto a la referencia		21,8%

Resultados del ensayo:

5 La tabla 17 muestra que el polímero de acrilato en DIOA, cuando se diluía en DIDP, tiene un rendimiento ligeramente menor que el polímero de acrilato en DIDP diluido en DIDP, pero dentro del error experimental. La tabla 18 muestra que el polímero de acrilato en DIOA, cuando se diluía en DIOA, mejora el rendimiento 22% frente al polímero de 2EHA/2HEA en DIDP diluido con DIOA.

Ejemplo 6 (De acuerdo con la invención)

Mejora del polímero de acrilato en DIOA con ácido acrílico

10 Se llevaron a cabo experimentos en un esfuerzo para determinar si el rendimiento del polímero de acrilato en DIOA se podría mejorar. Se repitieron los procedimientos del ejemplo 1 anterior para preparar y evaluar una serie de polímeros para determinar su capacidad desespumante. Estos productos se produjeron bajando la cantidad de acrilato de hidroxialquilo y acrilato de alquilo en el polímero diluido con DIOA y sustituyendo la cantidad con ácido acrílico glacial, que se añadió en la premezcla de los monómeros. Los polímeros resultantes se usaron como una sustitución para el componente polimérico de 265-54-2. A continuación está el % en moles de ácido acrílico añadido a la premezcla de monómeros, así como las formulaciones y resultados del ensayo.

15 Tabla 19. % en moles de ácido acrílico en el polímero

Designación numérica	% en moles de ácido acrílico en el polímero
265-64	1%
265-60	4,3%
265-65	8%
265-67	20%

Tabla 20. Formulaciones con polímeros de ácido acrílico

	265-66-1	265-61	265-66-2	265-68
Polipropilenglicol	31,5	31,5	31,5	31,5
Base de sílice hidrófoba al 10% en polipropilenglicol	30	30	30	30
Tensioactivo de silicona polisiloxano modificado con poliéter	10	10	10	10
Cera de silicona siloxano modificado con alquilo	5	5	5	5
265-64	23,5			
265-60		23,5		
265-65			23,5	
265-67				23,5

Tabla 21. Rendimiento de las formulaciones que contienen polímeros de ácido acrílico*

	265-54-2 Polímero de acrilato en DIOA	265-66-1 1% en moles	265-61 4% en moles	265-66-2 8% en moles	265-68 20% en moles
Área de los 1 ^{os} 30 segundos	9,3	9,6	9,6	10,2	10,7
Área del tiempo de ejecución total	40,1	50,2	52,5	56,6	54,4
Diferencia de porcentaje respecto a la referencia		25,4%	31,0%	41,4%	35,9%

20 * Véanse las tablas 4 y 20 anteriores para las formulaciones que corresponden a las designaciones numéricas

Resultados del ensayo:

5 El ensayo muestra que incluyendo ácido acrílico en la premezcla de monómeros, el polímero resultante proporciona un aumento significativo del rendimiento a la formulación de desespumante final cuando se compara con 265-54-2, que no tiene ácido acrílico. Este rendimiento mejorado estaba mucho más allá del aumento que se observó por el cambio de DIDP a DIOA. Por lo tanto, este nivel de aumento era inesperado.

Efecto de los diferentes diluyentes en el rendimiento:

10 Después de mostrar que la adición de 8% en moles de ácido acrílico al polímero de acrilato en DIOA mejora significativamente el rendimiento, se hicieron muestras del polímero en DIDP para examinar si la diferencia en el diluyente afectará al rendimiento. Se usó el procedimiento de fabricación del ejemplo 1 anterior, de modo que el DIOA se sustituyó por DIDP. El polímero resultante, 265-84, era un líquido muy viscoso (>140.000 cps). Los productos que se hicieron usando 265-84 se ensayaron frente a los productos hechos a partir del análogo 265-65 en DIOA. A continuación están las formulaciones y los resultados del ensayo.

Tabla 22. Formulaciones que contienen 8% en moles de ácido acrílico

	265-85-1	265-85-2	265-85-3	265-85-4
DIDP	70		70	
DIOA		70		70
265-65 8% en moles en DIOA			30	30
265-84 8% en moles en DIDP	30	30		

15 Tabla 23. Resultados del ensayo de 8% en moles de polímeros

	265-85-1 media 2500 µl	265-85-2 media 2500 µl	265-85-3 media 2500 µl	265-85-4 media 2500 µl
Área de los 1 ^{os} 30 segundos	3,1	7,3	5,4	8,0
Área del tiempo de ejecución total	3,2	37,9	34,3	63,7
Diferencia de porcentaje respecto a la referencia		1093,2%	979,3%	1904,6%

Resultados del ensayo:

20 La tabla 23 muestra que 8% en moles del polímero 265-85-4, hecho en DIOA y diluido con DIOA funciona mejor que el polímero 265-85-3, hecho en DIOA y diluido con DIDP. El polímero 265-85-2, hecho en DIDP y diluido con DIOA funciona incluso mejor que 265-85-3. También se observó un aumento del rendimiento de más de 1900% frente a la referencia. Aunque se esperaba un aumento del rendimiento, ciertamente no un aumento de más de 1900%.

Efecto de 8% en moles de ácido acrílico:

El polímero con 8% en moles de ácido acrílico se ensayó frente al polímero de acrilato en DIDP y polímero de acrilato en DIOA. A continuación se dan las formulaciones y resultados del ensayo.

25 Tabla 24. Formulaciones que contienen 8% en moles de ácido acrílico

	Polímero de acrilato en DIDP	Polímero de acrilato en DIOA	8% en moles
Polímero de 2EHA/2HEA en DIDP	30		
DIDP	70		
Polímero de 2EHA/2HEA en DIOA		30	

DIOA		70	70
265-65 8% en moles de ácido acrílico			30

Tabla 25. Resultados del ensayo 8% en moles de ácido acrílico en DIOA

	Polímero de acrilato en DIDP Media	Polímero de acrilato en DIOA Media	8% en moles de ácido acrílico en DIOA
Área de los 1 ^{os} 30 segundos	4,9	6,6	8,9
Área del tiempo de ejecución total	39,4	47,9	60,8
Diferencia de porcentaje respecto a la referencia		21,4%	54,4%

Resultados del ensayo:

- 5 El ensayo muestra que el producto que contiene 8% en moles de ácido acrílico tuvo un rendimiento 54% mejor que el producto que contenía el polímero de acrilato en DIDP, y 33% mejor que el producto que contenía el polímero de acrilato en DIOA.

Ejemplo 7 (De acuerdo con la invención)

Comparación con desespumantes basados en aceite

- 10 Uno de los criterios que se estableció para la presente invención era que las formulaciones de desespumante recién creadas deben tener un rendimiento tan bueno como los desespumantes basados en aceite tradicionales (aceite parafínico, EBS, fluido de silicona, sílice hidrófoba). El desespumante basado en aceite que se eligió como la referencia contenía 4,9% de EBS, 4,5% de sílice hidrófoba, 0,5% de fluido de silicona polidimetilsiloxano (PDMS), 0,5% de tensioactivo de silicona y el resto como aceite parafínico. Este desespumante se ensayó frente a diferentes desespumantes experimentales en dosis iguales (150 µl) a 82°C en el filtrado de la primera etapa. A continuación se dan las formulaciones y resultados del ensayo.
- 15

Tabla 26. Resultados de nuevas formulaciones frente a desespumante basado en aceite tradicional*

	Desespumante de base de aceite	265-54-2 Polímero de acrilato en DIOA	265-66-1 1% en moles	265-61 4% en moles	265-66-2 8% en moles	265-68 20% en moles
Área de los 1 ^{os} 30 segundos	8,7	6,2	6,6	6,5	7,1	7,6
Área del tiempo de ejecución total	10,7	23,5	33,7	35,9	40,1	37,9
Diferencia de porcentaje respecto a la referencia		120,2%	215,4%	236,5%	275,5%	254,9%

* Véanse las tablas 4 y 20 anteriores para las formulaciones que corresponden a las designaciones numéricas

Resultados del ensayo:

- 20 El ensayo muestra que el desespumante 265-54-2, que contiene el polímero diluido en DIOA del ejemplo 1 anterior, proporcionó un aumento de 120% de rendimiento frente a la referencia basada en aceite. Con la adición de 8% en moles de ácido acrílico al polímero 265-66-2, hay un aumento inesperado de 275,5% del rendimiento frente a desespumantes basados en aceite tradicionales.

Polímero con ácido acrílico en diferentes concentraciones:

- 25 El polímero con 8% en moles de ácido acrílico se ensayó como un aditivo desespumante frente al polímero de acrilato en DIDP y el polímero de acrilato en DIOA en una formulación de desespumante basada en aceite al 3, 6 y 10%. A continuación se dan las formulaciones y resultados del ensayo.

Tabla 27. Formulaciones basadas en aceite

Base de aceite genérica:									
EBS		2%							
Sílice hidrófoba		2%							
Aceite parafínico		96%							
Productos ensayados:									
	265-94-2	265-94-3	265-94-4	265-94-5	265-94-6	265-94-7	265-94-8	265-94-9	265-94-10
Base de aceite genérica	97%	97%	97%	94%	94%	94%	90%	90%	90%
Polímero de acrilato en DIDP	3%			6%			10%		
Polímero de acrilato en DIOA		3%			6%			10%	
8% en moles de ácido acrílico			3%			6%			10%

Tabla 28. Resultados del ensayo del desespumante basado en aceite con 3% de polímero

3% de polímero		265-94-2	265-94-3	265-94-4
Área de los 1 ^{os} 30 segundos		12,0	12,1	10,7
Área del tiempo de ejecución total		49,5	50,8	44,6
Diferencia de porcentaje respecto a la referencia			2,6%	-10,0%

5 Resultados del ensayo:

El ensayo muestra que el polímero que contiene ácido acrílico 265-94-4, no tiene tan buen rendimiento como el polímero de acrilato en DIDP o el polímero de acrilato en DIOA al 3% de concentración.

Tabla 29. Resultados del ensayo de desespumante basado en aceite con 6% de polímero

6% de polímero		265-94-5	265-94-6	265-94-7
Área de los 1 ^o 30 segundos		10,6	11,1	10,5
Área del tiempo de ejecución total		43,8	44,1	46,1
Diferencia de porcentaje respecto a la referencia			0,7%	5,2%

10 Resultados del ensayo:

El ensayo muestra que el uso del polímero que contiene ácido acrílico 265-94-7, aumenta el rendimiento cuando se añade al 6%, pero el aumento está dentro del error experimental.

Tabla 30. Resultados del ensayo de desespumante basado en aceite con 10% de polímero

10% de polímero		265-94-8	265-94-9	265-94-10
Área de los 1 ^{os} 30 segundos		10,8	10,8	10,4
Área del tiempo de ejecución total		40,9	40,1	53,5
Diferencia de porcentaje respecto a la referencia			-1,9%	31,0%

Resultados del ensayo:

El ensayo muestra que la adición de un 10% de polímero que contiene ácido acrílico 265-94-10, en un desespumante basado en aceite aumenta el rendimiento 31% frente al polímero de acrilato en DIDP, y 29% frente al polímero de acrilato en DIOA.

5 Dosis necesaria para igualar el rendimiento de los desespumantes de la presente invención:

Se completaron los ensayos para determinar la dosis del desespumante basado en aceite que era necesario para igualar el rendimiento de los desespumantes que contienen polímero de la presente invención. A continuación se dan los resultados de este ensayo.

10 Tabla 31. Resultados que muestran la cantidad de desespumante basado en aceite necesaria para igualar el rendimiento polimérico

	Desespumante de base de aceite 200 µl	265-54-2 Polímero de acrilato en DIOA 200 µl	265-66-2 8% en moles 200 µl	Desespumante de base de aceite 1000 µl
Área de los 1 ^{os} 30 segundos	12,1	10,5	10,7	14,1
Área del tiempo de ejecución total	21,8	76,2	82,4	83,9
Diferencia de porcentaje respecto a la referencia		249,9%	278,3%	285,1%

Resultados del ensayo:

15 Los resultados muestran que eran necesarios 1000 µl de desespumante basado en aceite para igualar el rendimiento del desespumante polimérico 265-66-2, que contenía el polímero de acrilato/ácido acrílico. Esto representa un aumento de cinco veces en la dosis de desespumante frente a los desespumante poliméricos experimentales.

Ejemplo 8 (De acuerdo con la invención)

Ensayo de desespumante de emulsión de silicona

20 Los diferentes polímeros se ensayaron en una emulsión de silicona en un intento de medir el efecto del polímero en el rendimiento. A continuación se dan las formulaciones y resultados del ensayo.

Tabla 32. Formulaciones de emulsión de silicona*

	265-95-1	265-95-2	265-95-3	265-96-1	265-96-2	265-96-3
Emulsión de silicona	99	99	99	98	98	98
Polímero de acrilato en DIDP	1			2		
Polímero de acrilato en DIOA		1			2	
8% en moles de ácido acrílico			1			2

*Los polímeros se añadieron en la formulación durante la fabricación del producto, no como una adición posterior.

Tabla 33. Resultados del ensayo de la emulsión de silicona

	265-95-1 1% de polímero de acrilato en DIDP Media	265-95-2 1% de polímero de acrilato en DIOA Media	265-95-3 1% 8% en moles Media	265-96-1 2% de polímero de acrilato en DIDP Media	265-96-2 2% de polímero de acrilato en DIOA Media	265-96-3 2% 8% en moles Media
Área de los 1 ^{os} 30 segundos	8,6	9,1	8,1	8,8	7,2	8,3

ES 2 668 593 T3

Área del tiempo de ejecución total	36,6	41,2	27,6	37,8	22,2	20,3
Diferencia de porcentaje respecto a la referencia		12,4%	-24,7%	3,1%	-39,5%	-44,6%

Resultados del ensayo:

El ensayo muestra que el aumento de la cantidad de polímero en la formulación de emulsión de silicona disminuye el rendimiento con el polímero 265-96-3, que contiene 8% en moles de ácido acrílico que tiene el rendimiento más bajo

5 Ensayo de concentrado de silicona:

Los diferentes polímeros se examinaron en un desespumante de concentrado de silicona al 3, 6 y 10%. A continuación se dan las formulaciones y resultados del ensayo.

Tabla 34. Formulaciones de desespumante de concentrado de silicona

	265-97-2	265-97-3	265-97-4	265-97-5	265-97-6	265-97-7	265-97-8	265-97-9	265-97-10
Base de desespumante de silicona genérico:	97	97	97	94	94	94	90	90	90
Polímero de acrilato en DIDP	3			6			10		
Polímero de acrilato en DIOA		3			6			10	
8% en moles de ácido acrílico			3			6			10

*El polímero se añadió posteriormente al desespumante de silicona y se mezcló durante 10 minutos.

10 Tabla 35. Resultados del ensayo del concentrado de silicona

Tabla 35A

	265-97-2 3% de polímero de acrilato en DIDP	265-97-3 3% de polímero de acrilato en DIOA	265-97-4 3% 8% en moles	265-97-5 6% de polímero de acrilato en DIDP
Área de los 1 ^{os} 30 segundos	9,3	8,9	8,7	9,9
Área del tiempo de ejecución total	27,4	25,5	17,3	29,6
Diferencia de porcentaje respecto a la referencia		-0,1	-0,4	0,1

Tabla 35B

	265-97-6 6% de polímero de acrilato en DIOA	265-97-7 6% 8% en moles	265-97-8 10% de polímero de acrilato en DIDP	265-97-9 10% de polímero de acrilato en DIOA	265-97-10 10% 8% en moles
Área de los 1 ^{os} 30 segundos	9,5	10,2	8,5	8,5	9,9

Área del tiempo de ejecución total	24,6	18,3	21,0	17,2	15,1
Diferencia de porcentaje respecto a la referencia	-0,1	-0,3	-0,2	-0,4	-0,4

Resultados del ensayo:

Los ensayos muestran que la variación de los polímeros en diferentes concentraciones de desespumante de silicona no tiene efecto en el rendimiento

5 Ejemplo 9 (Comparativo)

Adición de ácido metacrílico

10 Se completaron reacciones donde el ácido acrílico se sustituyó por ácido metacrílico. El procedimiento para la fabricación del polímero era el mismo que con el ácido acrílico (véase el ejemplo 6 antes). El ácido metacrílico se añadió al polímero de acrilato al 8% en moles. El polímero resultante tiene la designación numérica 296-4. El polímero era transparente, con una viscosidad de 27.750 cps medida por un viscosímetro Brookfield RVT, boquilla 6, velocidad 60. Después el polímero con ácido metacrílico se ensayó en la formulación de desespumante polimérico como una sustitución directa. A continuación se dan las formulaciones ensayadas y los resultados de los ensayos.

Tabla 36. Formulaciones poliméricas que contienen 23,5% de polímero

	265-100-4	265-100-5	265-100-6	296-6
Polipropilenglicol	31,5	31,5	31,5	31,5
Sílice hidrófoba al 10% en polipropilenglicol	30	30	30	30
Tensioactivo de silicona polisiloxano modificado por poliéter	10	10	10	10
Cera de silicona siloxano modificado con alquilo	5	5	5	5
Polímero de acrilato en DIDP	23,5			
Polímero de acrilato en DIOA		23,5		
8% en moles de ácido acrílico			23,5	
8% en moles de ácido metacrílico				23,5

	265-100-4 Polímero de acrilato en DIDP Media	265-100-5 Polímero de acrilato en DIOA Media	265-100-6 8% en moles de acrílico Media	296-6 8% en moles de metacrílico Media
Área de los 1 ^{os} 30 segundos	4,2	4,3	5,3	6,0
Área del tiempo de ejecución total	25,5	28,8	32,5	34,4
Diferencia de porcentaje respecto a la referencia		12,9%	27,6%	34,9%

15

Resultados del ensayo:

El ensayo de los desespumantes poliméricos que contienen 23,5% de polímero muestra que la adición del polímero 296-6, que contiene 8% en moles de ácido metacrílico, aumenta el rendimiento cuando se compara con el uso del polímero de acrilato en DIDP, el polímero de acrilato en DIOA, o el polímero que contiene 8% en moles de ácido acrílico.

Ejemplo 10 (De acuerdo con la invención)

Preparación de polímeros de metacrilato

Después de mostrar que la sustitución del ácido acrílico por ácido metacrílico en el polímero de acrilato conduce a un aumento en el rendimiento del desespumante, se completaron experimentos que sustituyen todos los monómeros acrilato por análogos de metacrilato, así como el ácido acrílico por ácido metacrílico. Se usaron los métodos y procedimientos del ejemplo 1 para producir los polímeros.

En el primer experimento, se pusieron 250 g de DIOA en un matraz de reacción. Se aplicó vacío durante 20 minutos para eliminar el aire disuelto. Se burbujeó nitrógeno por el DIOA mientras se calentaba a 79-82°C con mezclamiento. Una vez a la temperatura y con el burbujeo de nitrógeno y mezclamiento constante, se añadieron 1,5 g de compuesto generador de radicales libres y se dejó disolver a lo largo de un periodo de 5 minutos. Mientras tanto, se premezclaron en un vaso de precipitados 33,22 g de metacrilato de 2-hidroxietilo, 153,22 g de metacrilato de 2-etilhexilo, y 13,56 g de ácido metacrílico. Se añadió la mezcla al diluyente DIOA por un embudo de adición a una velocidad de aproximadamente 1,0 g/minuto, asegurándose de mantener una temperatura de 79-82°C. Después de 25 minutos, la mezcla empezó a ponerse turbia. Después de 1,5 horas, la mezcla en el matraz de reacción era suficientemente viscosa para sobrecargar el mezclador. Se sustituyó el mezclador, pero la mezcla era demasiado espesa para agitarla. Se apagó el calentamiento. Estaban presentes 42,2 g de mezcla de monómeros en el tubo de adición, conduciendo a 157,8 g de mezcla de monómeros en el matraz de reacción. El polímero resultante se dejó enfriar. El polímero era sólido a temperatura ambiente.

Se completó un segundo experimento con una concentración de monómeros más diluida para permitir que la reacción continuara hasta completarse mientras todavía se podía mezclar el polímero resultante. De nuevo, se usaron los métodos y procedimientos del ejemplo 1 para producir los polímeros.

Se pusieron 250 g de DIOA en un matraz de reacción. Se aplicó vacío durante 20 minutos para eliminar el aire. Se burbujeó con nitrógeno el DIOA mientras se calentaba a 79-82°C con mezclamiento. Una vez a la temperatura y con el burbujeo de nitrógeno y mezclamiento constante, se añadieron 1,5 g de compuesto generador de radicales libres y se dejó disolver a lo largo de un periodo de 5 minutos. Mientras tanto, se premezclaron en un vaso de precipitados 8,79 g de metacrilato de 2-hidroxietilo, 40,56 g de metacrilato de 2-etilhexilo, y 3,59 g de ácido metacrílico. Se añadió la mezcla al diluyente DIOA por un embudo de adición a una velocidad de aproximadamente 1,0 g/minuto, asegurándose de mantener una temperatura de 79-82°C. Después de añadir la mezcla de monómeros, el embudo de adición se aclaró con 48 g de DIOA y después se añadieron 0,5 g de compuesto generador de radicales libres. Se añadieron otros 0,5 g de compuesto generador de radicales libres, y la mezcla se mantuvo a 79-82°C con mezclamiento y nitrógeno durante 2 horas. Después la mezcla se enfrió al aire a temperatura ambiente. El polímero resultante era un líquido turbio con una viscosidad de 400 cps. La designación numérica para este producto es 296-14.

El ensayo de rendimiento del polímero 296-14, se completó frente a las formulaciones 296-15-1, 2, 4 y 5, mostradas a continuación en la tabla 38. Los polímeros se formularon en desespumantes poliméricos y los desespumantes se ensayaron en leñas negras al 100% a 82°C. A continuación se dan las formulaciones y resultados del ensayo.

Tabla 38. Formulaciones de desespumante polimérico

	296-15-1	296-15-2	296-15-3	296-15-4	296-15-5
Polipropilenglicol	25	25	25	25	25
Sílice hidrófoba al 10% en polipropilenglicol	30	30	30	30	30
Polímero de acrilato en DIDP	11,3				
Polímero de acrilato en DIOA		11,3			
296-14			30		
8% en moles de acrílico				11,3	
8% en moles de metacrílico					11,3

Tensioactivo de silicona polisiloxano modificado con poliéter	10	10	10	10	10
Cera de silicona siloxano modificado con alquilo	5	5	5	5	5
DIOA	18,8	18,8		18,8	18,8

Tabla 39. Resultados del ensayo de polímero de metacrilato/ácido metacrílico.

	296-15-1 Polímero de acrilato en DIDP	296-15-2 Polímero de acrilato en DIOA	296-15-3 Polímero de acrilato/ácido metacrílico
Área de los 1 ^{os} 30 segundos	5,9	5,7	6,9
Área del tiempo de ejecución total	31,7	31,2	46,9
Diferencia de porcentaje respecto a la referencia		-1,5%	48,1%

Resultados del ensayo:

- 5 El ensayo muestra que un polímero que comprende metacrilato de hidroxialquilo, metacrilato de alquilo y ácido metacrílico, cuando se formula en el desespumante 296-15-3, proporciona eliminación inicial de aire mayor y mayor longevidad cuando se compara con los polímeros 296-15-1 y 2, que consisten en acrilato de hidroxialquilo y acrilato de alquilo. Un desespumante que contiene el polímero anterior 296-14, funciona mejor que las formulaciones desespumantes 296-15-1 y 2 tanto como un 48%.
- 10 Resumen y conclusiones:
- Los beneficios potenciales de un desespumante que contiene un polímero de acrilato de alquilo/acrilato de hidroxialquilo/ácido acrílico se demuestran claramente en la presente memoria. Se realizaron mejoras notables en el rendimiento inicial y la longevidad incorporando el polímero en una formulación que contenía polipropilenglicol, sílice hidrófoba, y tensioactivos de silicona. Este procedimiento es nuevo en términos de desespumantes usados en contextos industriales.
- 15 El uso de monómeros distintos de acrilato de alquilo/acrilato de hidroxialquilo/ácido acrílico que se pueden usar para producir un polímero que proporciona mayor rendimiento desespumante se ha demostrado en la presente memoria. Los monómeros alternativos pueden incluir ácido metacrílico, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, y los análogos de butilo de los acrilatos y metacrilatos.
- 20 Las formulaciones finales para usar se determinarán basándose en los parámetros de operación de una aplicación dada, es decir, la alcalinidad, temperatura y la necesidad de dispersabilidad. El o los productos finales se diseñarán para las necesidades individuales.

REIVINDICACIONES

1. Una formulación de desespumante que comprende

5 hasta 50% en peso de un polímero en un diluyente adecuado, siendo el polímero un polímero de acrilato con 1-20% de ácido acrílico o un polímero de metacrilato con 1-20% de ácido metacrílico y seleccionándose el diluyente de ftalato de diisodécilo, adipato de diisooctilo, ftalato de diisooctilo, adipato de bis-2-etilhexilo, adipato de dioctilo, 2-etil-1-hexanol, alcohol de isooctilo, ftalato de dihexilo, o mezclas de los mismos;

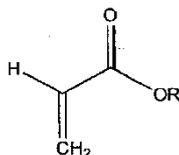
20-80% en peso de un vehículo orgánico, seleccionándose el vehículo orgánico de polibutenos que tienen un peso molecular de 300-1300 unidades de masa atómica, ésteres de ácidos grasos, polietilenglicol, polipropilenglicol, o mezclas de los mismos;

10 hasta 15% en peso de un aditivo seleccionado de sílice hidrófoba, alcoholes grasos, ácidos grasos, o mezclas de los mismos;

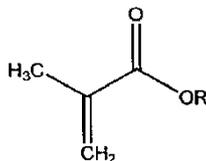
15 y opcionalmente hasta 30% en peso de un tensioactivo seleccionado de polipropilentriol, butoxi-polipropileno-polietilenglicol, dimetilpolisiloxano alcoxilado, siloxanos modificados con alquilo, polisiloxanos modificados con poliéter, siloxanos modificados con flúor, siloxanos modificados con mercapto, cera de siloxano, siloxanos modificados con hidroxilo, copolímero de bloques de óxido de etileno/óxido de propileno, los ésteres de polietilenglicol, polipropilenglicol, polipropilentriol, butoxi-polipropileno-polietilenglicol, copolímero de bloques de óxido de etileno/óxido de propileno, éteres de alquilpolioxietileno, alquilpolioxietilenos, éteres de polioxipropileno, aceites de ricino polioxietilénicos, aminas y amidas alquilpolioxietilénicas, o mezclas de los mismos,

en donde la formulación de desespumante no contiene aceite o silicona libre.

20 2. La formulación de desespumante de la reivindicación 1, en donde el polímero comprende un monómero de fórmula general:



polimerizado con 1-20% de monómero ácido acrílico, o



25 polimerizado con 1-20% de monómero ácido metacrílico,

en donde R es un grupo alquilo lineal o ramificado que comprende de 1 a 18 átomos de carbono y opcionalmente al menos un grupo hidroxilo.

30 3. La formulación de desespumante de la reivindicación 1, en donde el polímero es un producto de una reacción de polimerización entre el monómero acrilato de 2-etilhexilo, monómero acrilato de 2-hidroxi-etilo, y monómero ácido acrílico.

4. La formulación de desespumante de la reivindicación 1, en donde el polímero comprende un producto hecho a partir de una mezcla de monómeros que comprende acrilato de hidroxialquilo, acrilato de alquilo y 8% en moles de monómero ácido acrílico, y el polímero en un diluyente adecuado está presente en 20-30% en peso de un peso total de la formulación.

35 5. La formulación de desespumante de la reivindicación 1, en donde el polímero es un producto de una reacción de polimerización entre el monómero metacrilato de 2-etilhexilo, monómero metacrilato de 2-hidroxi-etilo, y monómero ácido metacrílico.

40 6. La formulación de desespumante de la reivindicación 1, en donde el polímero comprende un producto hecho a partir de una mezcla de monómeros que comprende metacrilato de hidroxialquilo, metacrilato de alquilo y 8% en moles de monómero ácido metacrílico, y el polímero en un diluyente adecuado está presente en 20-30% en peso de un peso total de la formulación.

7. La formulación de desespumante de la reivindicación 1, en donde el diluyente adecuado se selecciona de ftalato

de diisodécilo y adipato de diisooctilo.

8. La formulación de desespumante de la reivindicación 1, que comprende 40-60% en peso de un vehículo orgánico.
9. La formulación de desespumante de la reivindicación 1, que comprende 3-10% en peso del aditivo.
- 5 10. La formulación de desespumante de la reivindicación 1, que comprende 10-15% en peso del tensioactivo.
11. La formulación de desespumante de la reivindicación 1, que comprende 23,5% en peso de polímero de acrilato con 8% en moles de ácido acrílico en adipato de diisooctilo, 51,5% en peso de polipropilenglicol, 10% en peso de sílice hidrófoba, y 15% en peso de cera de siloxano.
- 10 12. La formulación de desespumante de la reivindicación 1, que comprende 30% en peso de polímero de metacrilato con 8% en moles de ácido metacrílico, 45% en peso de polipropilenglicol, 10% en peso de sílice hidrófoba, y 15% en peso de cera de siloxano.
13. Un método de reducción o prevención de la generación de espuma, que comprende añadir la formulación de desespumante de la reivindicación 1 antes, durante o después de que se genere dicha espuma.
- 15 14. Un método para preparar la formulación de desespumante de la reivindicación 1, que comprende mezclar hasta 50% en peso de un polímero de acrilato que comprende 1-20% en moles de ácido acrílico en un diluyente adecuado, 20-80% en peso de un vehículo orgánico, hasta 15% en peso de un aditivo, y opcionalmente, hasta 30% en peso de un tensioactivo.
- 20 15. Un método para preparar la formulación de desespumante de la reivindicación 1, que comprende mezclar hasta 50% en peso de un polímero de metacrilato que comprende 1-20% en moles de ácido metacrílico en un diluyente adecuado, 20-80% en peso de un vehículo orgánico, hasta 15% en peso de un aditivo, y opcionalmente, hasta 30% en peso de un tensioactivo.