

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 731 600**

51 Int. Cl.:

D21C 7/00	(2006.01)	D21H 17/59	(2006.01)
B01D 19/04	(2006.01)	D21H 21/12	(2006.01)
B01F 17/00	(2006.01)	B01F 17/54	(2006.01)
C08G 77/46	(2006.01)	B01F 3/08	(2006.01)
D21C 7/08	(2006.01)	B01F 5/10	(2006.01)
D21C 9/02	(2006.01)	D21H 11/00	(2006.01)
D21C 9/04	(2006.01)		
D21C 9/06	(2006.01)		
C08L 83/04	(2006.01)		
D21H 17/53	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.01.2015 PCT/US2015/012147**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **13.08.2015 WO15119771**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.01.2015 E 15705403 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2019 EP 3102734**

54 Título: **Emulsificación in situ de antiespumante para lavado de pasta sin blanquear, de pasta**

30 Prioridad:

04.02.2014 US 201461935366 P

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

18.11.2019

73 Titular/es:

**SOLENIS TECHNOLOGIES, L.P. (100.0%)
Mühlentalstrasse 38
8200 Schaffhausen, CH**

72 Inventor/es:

**LOBO, LLOYD, A.;
BOLTON, TODD, S.;
MITCHELL, MICHAEL y
KENT, KRAIG, R.**

74 Agente/Representante:

DÍAZ DE BUSTAMANTE TERMINEL, Isidro

ES 2 731 600 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

Emulsificación in situ de antiespumante para lavado de pasta sin blanquear, de pasta.

5 ANTECEDENTES

En la fabricación de pasta celulósica a partir de astillas de madera, las astillas de madera se someten a condiciones de alta temperatura para separar la lignina de las fibras de celulosa. La lignina se solubiliza a continuación en un medio de cocción. Existen tres procesos de tratamiento químico principales que se usan actualmente en la fabricación de pastas celulósicas, tales como los procesos de tratamiento con sulfito ácido, soda y kraft. Los procesos de soda y kraft se realizan a un pH alto, mientras que el tratamiento con sulfito ácido se realiza en condiciones ácidas.

En los tres procesos, la etapa posterior a la cocción de la lignina es la etapa del lavado de la pasta para separar la lignina disuelta de las fibras. Debido a que la lignina es una molécula orgánica compleja, los productos de la etapa de cocción pueden crear fragmentos que son activos en superficie, lo que ayuda a estabilizar la espuma. Adicionalmente, otros compuestos orgánicos que se originan a partir de resinas en la madera, tales como ácidos grasos y esteroides, también están presentes y son agentes espumantes potentes y, por lo tanto, pueden crear problemas en el proceso de lavado de la pasta debido a la excesiva formación de espuma.

La operación unitaria de lavado de fibra celulósica usa una combinación de dilución y lavado por desplazamiento. Con el fin de usar la menor cantidad de agua u otro fluido de enjuague, se requiere una buena mezcla, que a menudo da como resultado la formación de espuma. Esta espuma tiene consecuencias negativas para la operación de lavado. La espuma llena el equipo de proceso y reduce la capacidad en las cubas de lavado y los tanques de filtrado para el licor negro y las burbujas de aire en la suspensión de fibra quedan atrapadas en la estera de fibra que se forma durante el lavado y evita un lavado eficiente de la pasta. Por estas razones, las operaciones de lavado de pasta sin blanquear suelen usar adyuvantes de lavado como adyuvante de proceso que se alimenta en diferentes puntos de la operación de lavado. Para un experto en la materia, se reconoce que la operación de lavado de pasta sin blanquear es cualquier proceso u operación unitaria entre la etapa de digestión y el almacenamiento final de la pasta donde los sólidos disueltos, coloidales o suspendidos se separan de la fibra celulósica. Se prevé que el método actual se puede usar no solo con todos los tipos de lavadoras de pasta sin blanquear, incluidas las lavadoras por desplazamiento y las lavadoras rotativas de vacío, sino también en los que las astillas cocidas, que aún no están desintegradas en fibras individuales, se lavan dentro de los digestores, ejemplos de los cuales son difusores de presión. La presente composición también se puede añadir después de otras etapas de deslignificación para la celulosa, tales como en deslignificación con oxígeno/ozono/peróxido y otras fases de blanqueo y/o extracción.

Los productos antiespumantes convencionales son emulsiones a base de agua y contienen gotas emulsionadas de principio activo de eliminación de espuma dentro de una matriz de agua continua. El método por el cual estas gotas afectan a la eliminación de espuma es bien conocido y se describe en Langmuir, vol. 15, pág. 8514, 1999. La composición del principio activo, conocida y practicada en la técnica, puede ser bastante variada. Los fluidos sustancialmente libres de agua de esta invención pueden comprender, pero no se limitan a, cualquiera de estas composiciones. Una clase de composición antiespumante activa son aceites parafínicos o aceites minerales, que son típicamente mezclas con una amplia gama de longitudes de cadena de carbono. Aunque las moléculas de menor longitud de la cadena de carbono pueden ser eficaces, generalmente se evitan debido a los problemas de COV y ambientales. Por lo tanto, la mayoría de los aceites minerales está restringidos a tener moléculas con una longitud de cadena de carbono superior a 12. Además del aceite mineral, es necesario incorporar partículas hidrófobas en el aceite mineral. Típicamente, se usan partículas de sílice modificadas hidrófobamente o partículas de cera tales como etilen bis-estearamida, aunque también se pueden emplear otros tipos de partículas hidrófobas. Las partículas hidrófobas se usan típicamente a un nivel del 2%-30% en fase oleosa. Otros aceites que se pueden usar como fluido sustancialmente libre de agua incluyen aceites vegetales que son mezclas de triglicéridos, alcoholes de cadena larga (C>10), polipropilenglicol y copolímeros de polietileno/polipropileno.

Hay varios tipos de agentes usados como adyuvantes de lavado de pasta sin blanquear y pueden clasificarse por su composición química. Los adyuvantes de lavado a base de aceite mineral se usan típicamente como antiespumantes, y típicamente contienen partículas hidrófobas como sílice o etilen bis-estearamida. Estos fueron el tipo más común de adyuvante de lavado o antiespumante hace unos años. Sin embargo, con la introducción de adyuvantes de lavado a base de organo-silicona, su uso ha disminuido. La forma más simple de adyuvantes de lavado o antiespumantes de organo-silicona son mezclas de fluido de polidimetilsiloxano (PDMS) que contienen partículas hidrófobas, tales como sílice hidrófoba. Sustancialmente, los adyuvantes de lavado más eficientes que se usan típicamente como antiespumantes o agentes antiespumantes son las siliconas orgánicas que se modifican. La patente de Estados Unidos N° 5.380.464, desvela siloxanos ramificados en combinación con copolímeros de poliéter/siloxano. Las mezclas de siloxanos con copolímeros de poliéter/polisiloxano ramificados o reticulados, que

5 contienen opcionalmente una carga tal como sílice, se enseñan en la patente de Estados Unidos N° 6.605.183 y la patente de Estados Unidos N° 6.512.015. La solicitud de patente EP No. 163.541 desvela antiespumantes a base de silicona en los cuales PDMS se reemplaza con resina de silicona, que es un compuesto de organo-silicona parcialmente reticulado. La patente de Estados Unidos N° 7.645.360 y la patente de Estados Unidos N° 7.550.514 desvelan la incorporación de grupos alifáticos dentro del compuesto de silicona y la patente de Estados Unidos N° 7.619.043 desvela la incorporación de grupos fenilo dentro de un compuesto. La patente de Estados Unidos N° 6.512.015, la patente de Estados Unidos N° 7.645.360, desvelan compuestos de organo-silicona que contienen poliéteres - óxido de etileno y óxido de propileno se mezclan con la resina de silicona hecha con PDMS y sílice.

10 Aunque las organo-siliconas pueden funcionar bastante bien cuando se añaden directamente a una suspensión de pasta durante la etapa de lavado, existen varias ventajas de poder emulsionar materiales de silicona hidrófobos en agua y después introducirlos en la suspensión de pasta. Se mejora su eficacia y se reduce el potencial de depósito. En consecuencia, las resinas de organo-silicona se venden como emulsiones preparadas. Aunque estas emulsiones tienen una mayor eficacia, surgen problemas en la fabricación y distribución de estos productos. Las organo-siliconas son muy difíciles de emulsionar y estabilizar durante un largo período de tiempo. Debido a su menor densidad, las gotas de emulsión tienden a subir a la parte superior (crema o fase separada) con el tiempo. El término emulsión se usa para referirse a un sistema de dos fases con gotas de líquido en un medio líquido continuo. Esto se puede mitigar añadiendo viscosificantes, pero la dispersabilidad de estas emulsiones en la corriente de pasta se vuelve más difícil. Los viscosificantes o espesantes suelen ser gomas que aumentan la propensión a ser contaminados por organismos microbianos. Además, debido a que las emulsiones son difíciles de estabilizar, son más propensas a la coalescencia y, en consecuencia, es más difícil preparar emulsiones concentradas. Típicamente, las emulsiones deben prepararse a menos del 50% de activos y más típicamente son alrededor del 30% de activos. Debido al alto volumen de agua en estas emulsiones, el coste de fabricarlas (recipientes más grandes) y transportarlas al sitio en el que se están usando, basándose en el nivel de activos, es prohibitivo.

25 Por lo tanto, sería deseable poder fabricar y enviar un producto que sea 100% activo y emulsionar los adyuvantes de lavado en el sitio del cliente con un método simple y económico. Se han hecho varios intentos previos para emulsionar organo-siliconas in situ. Un método es hacer que el material de organo-silicona sea autoemulsionable. La solicitud de patente china número 10/2174778 desvela una formulación para preparar una mezcla de PDMS/sílice hidrófoba autoemulsionable mediante la incorporación de poliéter de silicona (SPE) y emulsionantes tales como alcoholes etoxilados. La patente japonesa n° 2000/246010 y la solicitud de patente japonesa n° 08/309104 desvelan composiciones que supuestamente son autoemulsionables. Si bien las composiciones autoemulsionables pueden ayudar en la emulsificación de coadyuvantes o antiespumantes, presentan varios problemas. Un problema es que los tamaños de las gotas aún dependen de la velocidad de cizallamiento presente en la corriente del proceso, que no siempre es controlable. Otro problema es que los ingredientes usados para hacer que la silicona sea autoemulsionable pueden afectar al rendimiento de la silicona como antiespumante. Ha habido algunos intentos de mejorar el rendimiento de los antiespumantes mejorando la mezcla en el punto de alimentación en el proceso del cliente. La solicitud de patente de Estados Unidos N° 2010/0300632A desvela una válvula de mezcla para mejorar la mezcla en los puntos de alimentación para muchos aditivos diferentes, pero no sería muy eficaz en la emulsión de organosiliconas. La patente de Estados Unidos N° 6.162.325 desvela la mezcla de dos corrientes de adyuvantes de proceso en las que al menos un antiespumante y un emulsionante se mezclan y se alimentan a una lavadora. A medida que el antiespumante se suministra y se añade al sistema de lavado en forma "limpia", el emulsionante se mezcla con el antiespumante en una cantidad de aproximadamente el 1% a aproximadamente el 20% en peso de la composición de antiespumante antes de que la composición de antiespumante/emulsionante sea inyectada en la lavadora. Dado que el antiespumante añadido al sistema se añade "limpio" o no emulsionado previamente, el emulsionante mejora la capacidad del antiespumante para dispersarse en el antiespumante de gotas una vez que se introduce en la lavadora. Aunque la mejora de la dispersabilidad es deseable, no siempre es suficiente porque la formación de la gota también depende del cizallamiento aplicado y cada lavadora y los puntos de alimentación de antiespumante ofrecen diferentes niveles de cizallamiento, algunos de los cuales pueden no ser suficientes para el tamaño de gota deseado.

50 Existe la necesidad de poder emulsionar un adyuvante de lavado de silicona sustancialmente libre de agua en el sitio donde se puede usar poco después de su emulsificación en la aplicación de interés. Además, se ha descubierto que dos o más adyuvantes de lavado de pasta sin blanquear que tienen diferentes características de rendimiento, cuando se mezclan y emulsionan simultáneamente pueden lograr la eliminación de espuma deseada y otras características pueden realizarse en tiempo real.

RESUMEN

55 La presente invención se refiere a un proceso in situ para transportar una emulsión de uno o más fluidos o composiciones sustancialmente libres de agua a un proceso de lavado de pasta marón. Esto permite el ajuste en tiempo real de los adyuvantes de lavado y otros adyuvantes del proceso, mejorando de este modo el funcionamiento general del lavado de pasta sin blanquear.

60 Los fluidos sustancialmente libres de agua de la presente invención tienen una viscosidad Brookfield cuando se usa un huso del n.º 6, de menos de aproximadamente 40 Pas (40.000 centipoises (cP)) cuando se mide a 25°C. El o los

fluidos libres de agua se mezclan con agua y se someten a una fuerza de cizallamiento de al menos 5.000 s⁻¹, creando una emulsión en la que la emulsión o parte de la emulsión se puede reciclar nuevamente a través del medio de cizallamiento; puede enviarse inmediatamente a uno o más recipientes de lavado de pasta sin blanquear o mantenerse durante un período de tiempo antes de ser transportado al o a los recipientes de lavado de pasta sin blanquear. Adicionalmente, los componentes de los uno o más fluidos o composiciones sustancialmente libres de agua que se transfieren a la fase acuosa deben aumentar la viscosidad del agua en no más de un factor de 10 y pueden ser en no más de un factor de 5 y pueden aumentar solamente en un factor de 2.

En otra realización, el método actual se puede usar con todo tipo de lavado de pasta sin blanquear, tales como lavadoras por desplazamiento, tales como lavadoras por difusión de anillo de una sola etapa y de etapas múltiples y lavadoras de difusión por presión y lavadoras rotativas de vacío, tales como lavadoras rotativas de presión, lavadoras de difusión y los filtros de correa horizontal y prensas de lavado y se pueden usar en procesos de lavado en digestores.

En una realización de la presente invención, el uno o más fluidos sustancialmente libres de agua comprenden uno o más tensioactivos que tienen un equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB) promedio mayor que aproximadamente 5. Cuando se usa más de un fluido libre de agua, cada fluido libre de agua se puede combinar por separado con agua o los fluidos libres de agua se pueden combinar y mezclar antes de combinarlos y emulsionarlos con el agua. Los fluidos libres de agua y el agua pueden combinarse y después someterse a un medio de cizallamiento o los fluidos libres de agua y el agua pueden cizallarse simultáneamente cuando entran en contacto entre sí. El proceso para transportar la cantidad de adyuvante de lavado a la lavadora de pasta sin blanquear se puede controlar de forma manual o automática.

Estas y otras características, aspectos y ventajas de la presente invención se entenderán mejor con respecto a la siguiente descripción, las reivindicaciones adjuntas y los dibujos adjuntos.

DIBUJOS

La figura 1, muestra un esquema general de las características principales del proceso mejorado de SUMINISTRO de una emulsión a un recipiente de pasta sin blanquear.

La figura 2, muestra la tendencia a la formación de espuma del licor negro con las diferentes emulsiones de antiespumante con respecto al licor negro sin antiespumante.

La figura 3 muestra la mediana del tamaño de gota de la emulsión muestreada de la corriente del producto en función del tiempo tanto para el modo de estado en equilibrio como para el modo continuo.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

La invención se refiere a adyuvantes de lavado y en particular a antiespumantes o composiciones antiespumantes que se usan en operaciones de lavado de pasta sin blanquear en plantas de celulosa, en particular la invención se refiere a un proceso de suministro de adyuvantes de lavado a lavadoras de pasta sin blanquear.

Un principio activo que se puede usar como antiespumante en el proceso actual es una organo-silicona que opcionalmente incorpora cargas tales como sílice hidrófoba. La composición de las organo-siliconas incluye siloxanos lineales y ramificados, resinas de silicona que pueden ser principalmente siloxanos reticulados, copolímeros de poliéter/polisiloxano lineales y ramificados, copolímeros de poliéter/polisiloxano que están reticulados, y mezclas de estos. En ciertas aplicaciones, los siloxanos pueden tener grupos funcionales vinculados a ellos, tales como los descritos en la sección de Antecedentes y las referencias que se incorporan en la presente solicitud. Opcionalmente, el principio activo puede tener materiales de carga incorporados en él. Las cargas preferidas son sílice, ceras tales como etilen bis-estearamida y partículas inorgánicas. Los materiales de carga pueden estar presentes a un nivel del 0,1 al 30% en peso de la composición del fluido libre de agua. Otras composiciones que no son de silicona tales como aceites minerales, aceites vegetales, alcoholes de cadena larga (C>10), polipropilenglicol y copolímeros de polietileno/polipropileno se pueden mezclar con la organo-silicona.

Para los fines del lavado de pasta sin blanquear, es conocido en la práctica industrial que se desea un drenaje y lavado eficaces de las fibras de la pasta además de la eliminación de espuma. Si bien se sabe que los siloxanos y las mezclas de siloxanos son buenos antiespumantes para el licor negro presente en las operaciones de lavado de pasta sin blanquear, se sabe que los poliéteres de silicona y otros materiales tensioactivos son eficaces para mejorar el drenaje de las esteras de pasta y para ayudar al lavado por desplazamiento de estas esteras, como se desvela en Tappi J., vol. 12, no.2, 2013. Algunos ejemplos de poliéteres que pueden usarse están compuestos por óxido de etileno y óxido de propileno y el poliéter puede estar compuesto por óxido de etileno solo, óxido de propileno solo o copolímeros al azar o de bloques de etileno y óxido de propileno. El poliéter puede contener tanto unidades de óxido de propileno como de óxido de etileno y el % en peso del óxido de propileno en el poliéter es al menos el 50%. Los poliéteres de silicona que son útiles para el drenaje incluyen estructuras en las que el poliéter cuelga de una estructura principal de silicona como en una estructura de tipo de peine o como una estructura A-B o A-B-A, donde A representa el poliéter y B representa la estructura principal de silicona. El peso molecular del poliéter de silicona

puede ser mayor que 1000 daltons y puede ser mayor que 1.000 daltons.

En las operaciones típicas de las plantas de celulosa, las variaciones estacionales y operativas dan como resultado necesidades variables de eliminación de espuma y drenaje/lavado de la estera de pasta. Por lo tanto, es beneficioso poder tratar la lavadora con un producto que cumpla con las necesidades variables de la operación de lavado de pasta sin blanquear. Los inventores han descubierto que alimentando dos o más composiciones libres de agua y agua a un medio o dispositivo de cizallamiento, y en el que una de las composiciones es más eficaz en la eliminación de espuma y la otra es más eficaz para mejorar el drenaje de la estera de pasta, resulta un proceso de lavado muy mejorado.

Además de los poliéteres de silicona, otros materiales tensioactivos incluyen, pero no se limitan a, alcoholes etoxilados, ésteres de mono y diglicérido alcoxilados, ésteres de sorbitán y ésteres de sorbitán alcoxilados que pueden comprender la totalidad de la composición sustancialmente libre de agua o mezclarse con organo-siliconas. El fluido sustancialmente libre de agua que es eficaz para mejorar el drenaje también puede mezclarse con organo-siliconas que son eficaces para eliminar la espuma como se ha desvelado anteriormente. Por lo tanto, en algunas aplicaciones, el uso de más de un fluido sustancialmente libre de agua puede ser deseable.

La expresión fluido o fluidos sustancialmente libres de agua y fluido o fluidos libres de agua se usan de manera intercambiable en toda la memoria descriptiva y significan que están sustancialmente desprovistos de agua. Sin embargo, pequeños niveles de agua pueden ser inherentes a la fabricación de algunos de los principios activos o aditivos. Además, dependiendo de las condiciones ambientales, puede ocurrir cierta cantidad de condensación de agua durante la preparación y el transporte del producto. Libre de agua se define como el contenido de agua inferior al 5% en peso de todo el fluido libre de agua.

Debido a que se espera que los fluidos sustancialmente libres de agua emulsionen con el agua cuando se usan medios de cizallamiento, existe un límite en la viscosidad de los fluidos o la composición. Se descubrió que, con los dispositivos de cizallamiento que se usan en la actualidad, la viscosidad del fluido debe ser inferior a 70 Pas (70.000 cP) a la temperatura de emulsificación y puede ser inferior a 10 Pas (10.000 cP).

En una realización, una o más composiciones sustancialmente libres de agua se combinan con agua, en la que la composición libre de agua comprende de aproximadamente el 0,1% al 30% y puede ser de aproximadamente el 5% a aproximadamente el 20% en peso de la composición total.

Para emulsionar las composiciones sustancialmente libres de agua, pueden ser necesarios ciertos emulsionantes o tensioactivos. Los emulsionantes o tensioactivos se pueden añadir directa o indirectamente a las composiciones sustancialmente libres de agua. Los ejemplos de emulsionantes o tensioactivos que se pueden usar solos o en mezclas incluyen, pero no se limitan a, tensioactivos no iónicos, tales como alcoholes etoxilados, ésteres de sorbitán con alcoholes grasos y versiones alcoxiladas de los mismos, ésteres de mono y diglicéridos alcoxilados con ácidos grasos, poliéteres de silicona, copolímeros de óxido de propileno/óxido de etileno; tensioactivos aniónicos con grupos sulfato, sulfonato, carboxilato, fosfato y fosfonato; y polímeros tales como óxido de polietileno, alcohol polivinílico, lignina y copolímeros de ácido maleico/ácido acrílico.

Los tensioactivos pueden ser tensioactivos no iónicos con un HLB mayor que aproximadamente 5. Si se usa una mezcla de tensioactivos, el HLB promedio ponderado debe ser mayor que aproximadamente 5. Los tensioactivos no iónicos pueden ser alcoholes etoxilados, poliéteres de silicona y sus mezclas.

Además de los componentes mencionados anteriormente, se pueden añadir otros materiales funcionales, tales como biocidas y viscosificantes, a los fluidos libres de agua. Sin embargo, el único beneficio que ofrece la presente invención, es la capacidad de preparar emulsiones de adyuvante de lavado y de alimentar dichas emulsiones a una lavadora de pasta sin blanquear durante un corto período de tiempo. Los viscosificantes añadidos para aumentar la viscosidad de la parte acuosa de la emulsión se añaden típicamente para mejorar la estabilidad a largo plazo de la emulsión. Como se muestra en los ejemplos, estos son perjudiciales en su capacidad para dispersarse dentro del licor negro. Por lo tanto, si los viscosificantes están presentes en el fluido libre de agua de la presente invención, debe ser tales que no aumenten la viscosidad de la fase acuosa, cuando se mezclan con el agua, en más de un factor de 2. Viscosificantes solubles en agua tales como gomas, polímeros celulósicos, no iónicos e iónicos y látex típicamente no se prefieren con respecto a la presente invención.

La figura 1, es un esquema que muestra una realización de la presente invención. El sistema de numeración en la siguiente realización se basa en el esquema que se muestra en la figura 1. Según la presente invención, uno o más adyuvantes de lavado que comprenden composiciones sustancialmente libres de agua se bombean desde uno o más recipientes de almacenamiento (1) y se combinan con agua en un punto de unión (8), el agua proviniendo de una fuente de agua (4). La composición libre de agua y el agua se pueden someter inmediatamente o posteriormente a un medio de cizallamiento (10), creando de este modo una emulsión. A continuación, la emulsión se puede a) dividir en dos corrientes separadas en la unión (12) con una corriente yendo a un tanque de producto opcional (16) o la lavadora de pasta marón (19) y la otra corriente se puede reciclar o recircular (13) de vuelta a través del medio de cizallamiento (10); o b) el volumen total de emulsión se puede enviar directamente al tanque de producto (16) o la o las lavadoras de pasta sin blanquear (19).

En otra realización, un medio de cizallamiento (10) está situado en la unión (8), en el que el agua y la o las composiciones libres de agua se cizallan inmediatamente después del contacto. También podría haber múltiples medios de cizallamiento en el proceso.

5 Para emulsionar los fluidos sustancialmente libres de agua en el sitio del cliente, los fluidos deben mezclarse o combinarse con agua mientras se someten a alto cizallamiento simultáneamente al contacto o poco después. Con el fin de obtener un rendimiento constante del antiespumante en la lavadora de pasta sin blanquear, la relación de los principios activos, es decir, la cantidad de composición libre de agua respecto a agua debe controlarse con precisión.

10 En un aspecto del método actual, el fluido sustancialmente libre de agua se mueve desde un tanque de almacenamiento usando cualquier medio de movimiento o bombeo del fluido y cuya capacidad de bombeo se puede controlar de forma manual o automática, sin limitaciones, ejemplos de tipos de bombas que se pueden usar para el agua y los fluidos libres de agua son bombas centrífugas, bombas de pistón, bombas de tubo, bombas de cavidad progresiva y bombas de engranajes. Los caudales pueden controlarse mediante un medio regulador de caudal, tal como un caudalímetro. Algunos ejemplos de caudalímetros que se pueden usar en el proceso actual, son los caudalímetros magnéticos, los caudalímetro de Coriolis, los caudalímetros por paletas y los rotámetros. Otros métodos que se pueden usar para suministrar un caudal preciso son el uso de bombas dosificadoras bien calibradas, que obviarían la necesidad de un dispositivo de verificación de flujo. Las bombas de engranajes, bombas de cavidad progresiva, bombas de diafragma y bombas de pistón son ejemplos de dichas bombas dosificadoras.

20 Para composiciones que tienen una fuente o presión de línea, como cuando el agua proviene de una línea de suministro, se puede usar un regulador, válvula de control o caudalímetro para suministrar caudales precisos. Todas las configuraciones y combinaciones de estas mencionadas anteriormente se pueden usar para seleccionar un sistema de suministro apropiado para cada una de las corrientes de fluido.

25 Los medios de bombeo se pueden usar en combinación con un medio de medición del caudal y un medio regulador del caudal para proporcionar un control automático del proceso. En un proceso automatizado, un controlador de retroalimentación automático usa la señal de caudal medida desde un medio de medición de caudal al medio de caudal, controlando de este modo la salida de la bomba. Se conocen diversos algoritmos de control en la técnica para convertir la señal de caudal medida en un controlador de una bomba.

30 La relación de fluidos sustancialmente libres de agua respecto a agua es un factor que determina el tamaño de gota o el diámetro de gota de la emulsión. Si la relación de fluido libre de agua y agua es demasiado alta, es difícil preparar una emulsión de tipo aceite en agua. Por lo tanto, se desea que la relación de líquido libre de agua respecto a agua sea de aproximadamente 0,01:1 a aproximadamente 1:1. La estabilidad de la emulsión y la capacidad de emulsionar mejoran a medida que disminuye esta relación. Si la relación de los fluidos sustancialmente libres de agua respecto a agua es demasiado baja, se necesitarán bombas y dispositivos de cizallamiento más grandes, lo que aumentará el coste de capital de la operación de la unidad, es decir, medio de cizallamiento y equipo auxiliar. Además, la cantidad de emulsión real necesaria para ser eficaz en la lavadora es mayor y aumentará la cantidad requerida de adyuvante de lavado que se bombea a la lavadora de pasta sin blanquear.

40 En un aspecto de la invención, la cantidad total de fluidos sustancialmente libres de agua comprende de aproximadamente el 1% a aproximadamente el 50% en peso de la emulsión y puede ser de aproximadamente el 5% a aproximadamente el 20% en peso de emulsión.

45 En los casos en los que se están usando múltiples corrientes de fluidos libres agua con el fin de afectar a diferentes características de la operación de lavado de pasta sin blanquear, tales como la eliminación de espuma y el drenaje de la estera de pasta, puede ser deseable controlar los caudales de las corrientes individuales de fluidos libres de agua basándose en el rendimiento de la lavadora. Un método para habilitar esta característica es medir las respuestas de la lavadora que se desea que se vean afectadas y usar un controlador para establecer los caudales de la bomba para las corrientes individuales de fluidos libres de agua. Por ejemplo, para controlar la eliminación de espuma en la lavadora, la altura de la espuma se puede medir en cualquier parte relevante del sistema de la lavadora. Cuando el nivel de espuma aumenta, el caudal de la bomba en el fluido libre de agua que afecta a la formación de espuma puede aumentarse en función de un algoritmo de control preestablecido. De manera similar, si el drenaje de la estera es lento, un parámetro de la operación de la unidad que es sensible al drenaje, tal como la velocidad del tambor en una lavadora de tambor de vacío o la presión en una lavadora de presión, se puede medir y usar para cambiar el caudal de la bomba en el fluido libre de agua que más afecta al drenaje. Adicionalmente, para maximizar la eficacia del antiespumante, los dos componentes se pueden combinar en una relación óptima para controlar la espuma y aumentar el drenaje.

55 En algunas realizaciones, los flujos dosificados con precisión de agua y fluidos libres de agua se pueden combinar mediante una simple conexión en T de tuberías que conduce a un medio de cizallamiento. También se pueden usar configuraciones de mezcla más elaboradas, tales como mezcladores en línea estáticos o dinámicos, para mezclar el agua y el fluido libre agua antes de pasar por un medio de cizallamiento. Si se desean múltiples corrientes de fluido libre de agua, se pueden mezclar antes de introducir el agua o se pueden mezclar todas en el mismo punto.

En otra realización, los flujos de agua y fluidos libres de agua dosificados con precisión se pueden combinar directamente en el punto de cizallamiento.

Un componente del presente proceso es el medio de cizallamiento que emulsiona las gotas de las composiciones libres de agua en la fase acuosa. Cualquier dispositivo que proporcione un cizallamiento sustancial de al menos 5.000 s^{-1} proporcionará suficiente energía para emulsionar las gotas. Un tipo de dispositivo de cizallamiento que se puede usar en la presente invención es un dispositivo de tipo rotor-estator, donde la velocidad de rotación controla la velocidad de cizallamiento. La velocidad de cizallamiento aproximada de un dispositivo de rotor-estator determinado se puede obtener mediante la siguiente ecuación:

$$\dot{\gamma} = \pi DN/g,$$

en la que

$\dot{\gamma}$ es la velocidad de cizallamiento en s^{-1} ;

π es la constante aproximadamente igual a 3,14;

D es el diámetro del rotor en m ;

N es la velocidad de rotación en rev/s ; y

g es la brecha entre el rotor y el estator en m .

Para obtener una alta velocidad de cizallamiento, la velocidad de rotación debe ser alta y el espacio entre el rotor y el dispositivo estator debe ser pequeño. Ejemplos de dichos dispositivos de rotor-estator que son buenos para emulsificación son el DISPAX-REACTOR® fabricado por IKA® y los mezcladores de alto cizallamiento Silverson® de Silverson Machines, Inc. Los dispositivos de rotor-estator tienen una o más etapas, donde cada etapa tiene un elemento de rotor-estator. Para los fines de la presente invención, pueden usarse etapas únicas y múltiples. Se pueden usar bombas centrífugas, por ejemplo, una bomba de turbina, que tiene una serie de palas que comprenden un impulsor. Las palas están empotradas en una trayectoria o canal de conducción con una tolerancia estrecha. Una bomba de turbina Burks que tiene la capacidad de ajustar el espacio entre el rotor (palas) y el estator (canal de conducción), es otro ejemplo de un dispositivo de mezcla de alto cizallamiento. La bomba de turbina ofrece la ventaja de que emulsiona los fluidos libres de agua y transporta la emulsión a las lavadoras. Además, la velocidad de cizallamiento se puede ajustar cambiando el espacio de las palas en lugar de ajustar la velocidad de rotación con una unidad de velocidad variable.

Otros métodos de obtención de un alto cizallamiento incluyen bombear la mezcla de fluido a través de un orificio o constricción Venturi debidamente diseñado. Otro tipo de dispositivo de alto cizallamiento que podría usarse con la presente invención es un homogeneizador de una o varias etapas. De hecho, cualquier dispositivo de cizallamiento que tenga la capacidad de superar una velocidad de cizallamiento mínima de 5000 s^{-1} es capaz de crear gotas de un tamaño deseado.

En la mayoría de los casos, el tiempo de residencia del fluido en el dispositivo de alto cizallamiento es generalmente del orden de un microsegundo y, en general, de menos de un segundo. Por lo tanto, el proceso de emulsificación no siempre se completa en un solo pase a través del dispositivo. Cuando la viscosidad de las composiciones sustancialmente libres de agua es alta, el tiempo requerido para romper la gota es mayor y, por lo tanto, la probabilidad de que el fluido disminuya de tamaño es menor para un solo pase a través del dispositivo. Por lo tanto, puede ser deseable recircular una parte de la descarga a través del medio de cizallamiento. De hecho, se descubrió que recirculando de aproximadamente el 50% al 99,5% de la descarga a través del medio de cizallamiento, el tamaño de gota de la emulsión se puede reducir sustancialmente, para proporcionar un producto con mayor estabilidad y mejor rendimiento. La relación de reciclaje se define como el caudal del fluido recirculado de nuevo a la entrada del medio de cizallamiento dividido por el flujo de descarga total del medio de cizallamiento. Si la relación de reciclado es demasiado baja, el fluido libre de agua puede no emulsionarse en gotas lo suficientemente pequeñas como para una eliminación de espuma eficaz. Si la relación de reciclado es demasiado alta, el tamaño del dispositivo requerido para una salida dada, tendrá que ser grande, lo que aumentará el coste del medio de cizallamiento y del equipo auxiliar.

En una realización de la invención, al menos el 10% de la cantidad total de emulsión que sale de los medios de cizallamiento se recicla de nuevo a través del medio de cizallamiento antes de alimentar la emulsión a un tanque de retención de producto o a una lavadora de pasta sin blanquear. En otras realizaciones, se puede reciclar de aproximadamente el 30% a aproximadamente el 99,5% de la emulsión total y puede ser de aproximadamente el 90% a aproximadamente el 95% lo que se puede reciclar.

Por razones de comodidad, a veces es deseable tener una unidad de almacenamiento temporal o un tanque de producto (16) entre la salida del medio de cizallamiento (10) y la línea de alimentación (19) a la lavadora de pasta sin blanquear (véase la figura 1). La unidad de almacenamiento o el tanque del producto (16) puede servir al propósito

de un amortiguador para adaptarse a las fluctuaciones en la demanda del producto. Debido a que las emulsiones de silicona en ausencia de estabilizantes de viscosidad tienen una tendencia a separarse en fases, el tanque de producto (16) debe tener un medio para agitar el contenido. Un método para proporcionar dicha agitación es por medio de un dispositivo de agitación tal como una hélice u pala giratoria. Otro medio para proporcionar agitación es recircular el contenido del tanque de producto usando una bomba. Otra opción es usar el medio de cizallamiento (10) que se usa para la emulsificación de los fluidos libres de agua proporcionando la recirculación como se muestra mediante la corriente de flujo (20) en la figura 1.

El objetivo del tanque de almacenamiento/producto opcional (16) es proporcionar almacenamiento temporal para mitigar las fluctuaciones en la demanda del producto, problemas mecánicos con el aparato emulsionante y otros problemas temporales similares. Los tiempos de almacenamiento generalmente serían menores a 8 horas y típicamente menores a aproximadamente 4 horas para mantener la calidad del producto en ausencia de estabilizantes de viscosidad.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar el proceso para introducir adyuvantes de lavado en una lavadora de pasta sin blanquear.

EJEMPLOS

Métodos de medición:

Viscosidad: la viscosidad se midió usando un viscosímetro Brookfield RV. Se usó un huso número 6 y la temperatura se mantuvo a 25°C. La velocidad de rotación varió entre 10-50 revoluciones por minuto (rpm) y la viscosidad se mide en Pas (centipoise).

Tamaño de gota: se usó un analizador de partículas por difracción láser Horiba LA-300 para medir la distribución del tamaño de gota. Para las composiciones libres de agua a base de silicona, se usó un índice de refracción de 1,40.

Mediciones de formación de espuma: se tomaron 300 mililitros (ml) de un licor negro a 80°C, de una planta que procesaba madera de conífera meridional, en un cilindro graduado de vidrio calentado de 2000 ml. Una piedra difusora conectada a una línea de aire con tubo Tygon® se colocó en la parte inferior del cilindro. El aire a un caudal de 0,6 ml/minuto (min) se expulsó a través de la piedra difusora. La espuma se generó en la parte superior de la columna de licor negro y su altura se midió en función del tiempo.

Ejemplo 1

Las composiciones sustancialmente libres de agua se prepararon mezclando 44 partes de una resina de silicona, 44 partes de un fluido de silicona de 100 mm²s⁻¹ (cSt) y 12 partes de un poliéter de silicona, con 3 partes adicionales de un alcohol etoxilado de bajo HLB y 6 partes de un alcohol etoxilado de alto HLB como emulsionantes. Se midió que la viscosidad de la composición libre de agua se era de 11 Pas (11.150 cP). 190 g de agua del grifo se midieron en un recipiente de vidrio de 500 ml. Se usó un mezclador Silverson Lab L5-M con una cabeza tubular de 3/3" como dispositivo de cizallamiento y se sumergió en el recipiente con agua. El mezclador se encendió a la velocidad deseada. Se dosificaron 10 g de una composición sustancialmente libre de agua durante un período de 1 minuto mientras el dispositivo de cizallamiento estaba funcionando. Después de la introducción de la composición sustancialmente libre de agua, el cizallamiento continuó a la velocidad deseada durante 30 minutos. Se usó una muestra de la emulsión para medir el tamaño de la gota. Usando el método descrito anteriormente, la velocidad de cizallamiento se calculó usando la ecuación 1, basándose en un diámetro de rotor de 0,75" y un ancho de brecha de 250 micrómetros (µm). La tabla 1 muestra el tamaño de gota resultante en función de la velocidad de cizallamiento.

Tabla 1.

Velocidad del Rotor (rpm)	Velocidad de cizallamiento calculada (s ⁻¹)	Mediana del tamaño de gota (µm)
8100	32318	45,15
4000	15959	51,10
2000	7980	69,52
1000	3990	87,32
500	1995	136,09

Se ve que a medida que disminuye la velocidad de cizallamiento, aumenta el tamaño de la gota de la emulsión. Con el fin de eliminar la espuma sin causar el depósito de las gotas, se prefiere que las gotas tengan una media del tamaño de partícula inferior a aproximadamente 70 µm. Por lo tanto, la velocidad de cizallamiento debe ser de al

menos 5000 s⁻¹.

Ejemplo 2.

Las composiciones libres de agua se prepararon con y sin emulsionantes. La primera composición sustancialmente libre de agua se preparó mezclando 44 partes de una resina de silicona, 44 partes de un fluido de silicona de 100 mm²s⁻¹ (cSt), y 12 partes de un poliéter de silicona, con 3 partes adicionales de un alcohol etoxilado de bajo HLB y 6 partes de un alcohol etoxilado de alto HLB como emulsionantes. La segunda composición se preparó mezclando 44 partes de una resina de silicona, 44 partes de un fluido de silicona de 100 cSt y 12 partes de un poliéter de silicona sin ningún emulsionante. Se usó el procedimiento descrito en el ejemplo 1 para preparar emulsiones separadas con cada una de las composiciones libres de agua a una concentración del 5%. El tiempo de mezcla se redujo de 30 minutos a 5 minutos. Con la primera composición libre de agua se obtuvo una emulsión estable cuya mediana de tamaño de gota se midió en 30,5 µm. Con la segunda composición sustancialmente libre de agua, la mezcla de silicona experimentó coalescencia en grandes gotas (>5 mm) de diámetro que flotaron hasta la parte superior del agua y se pegaron a los lados del recipiente de vidrio y el impulsor del dispositivo de cizallamiento.

Con el fin de procesar el fluido sustancialmente libre de agua en una emulsión utilizable que no forma depósitos, se pueden usar uno o más emulsionantes en la formulación.

Ejemplo 3

Se prepararon composiciones sustancialmente libres de agua de viscosidad variable cambiando la proporción de resina de silicona de 100 mm²s⁻¹ (cSt) de fluido de silicona. El nivel de poliéter de silicona (SPE) se estableció en una cantidad fija de 12 partes. Las cantidades de los tensioactivos de alcohol etoxilado de bajo HLB y alto HLB se establecieron en 3 y 6, respectivamente. Se prepararon emulsiones con cada una de las composiciones fluidas sustancialmente libres de agua, usando el método descrito en el ejemplo 1, con la velocidad del rotor fijada a 8100 rpm, que corresponde a una velocidad de cizallamiento de 32.318 s⁻¹. El tiempo de agitación se fijó en 5 minutos. Después de 5 minutos, se tomó la muestra del vaso de precipitados y se determinó el tamaño de la gota con el analizador Horiba como se ha descrito anteriormente. Se calculó la mediana del tamaño de gota y se midieron las viscosidades de las composiciones de fluida sustancialmente libres de agua con un viscosímetro Brookfield. La tabla 2 muestra el efecto de la viscosidad del fluido libre de agua sobre el tamaño de las gotas que se pueden emulsionar.

Tabla 2

Partes de resina	Partes de fluido de silicona de 100 cSt	Partes de SPE	Partes de emulsionante de bajo HLB	Partes de emulsionante de alto HLB	Viscosidad (cP)	Mediana del tamaño de gota (µm)
88		12	3	6	149.800	57,76
77	11	12	3	6	70.530	46,50
66	22	12	3	6	33.850	30,93
44	44	12	3	6	18.450	28,97
55	33	12	3	6	11.150	32,85
33	55	12	3	6	5.100	25,46

El ejemplo demuestra claramente que, incluso con una alta velocidad de cizallamiento, cuando la viscosidad de la composición libre de agua supera los 70 Pas (70.000 cP), la capacidad de crear tamaños de gota pequeños se vuelve inadecuada.

En la figura 1 se muestra un esquema general del proceso usado para generar continuamente una emulsión de acuerdo con la presente invención. Un fluido sustancialmente libre de agua se almacena en uno o más tanques (1) que están conectados a un medio de bombeo/regulador (3). Una fuente de agua a presión (4) está conectada a un medio regulador (6) seguido de un medio de medición de caudal (7) para medir el caudal de agua. La corriente de agua (5) y la corriente de fluido sustancialmente libre de agua (2) (pueden ser múltiples corrientes) se combinan en un punto de unión (8) donde se encuentran las líneas separadas. Las corrientes combinadas (9) se alimentan a un medio de cizallamiento (10) para producir una emulsión y después a través de un segundo medio de medición de caudal (11), que mide la salida total de las corrientes combinadas (9) (agua/mezcla libre de agua) y la corriente de reciclado (emulsión) (13) que sale del medio de cizallamiento (10). La corriente que sale del medio de cizallamiento se divide en dos corrientes separadas (12) en las que una corriente (14) se alimenta a través de un medio regulador (15) a un tanque de almacenamiento de producto (16). La segunda corriente (13) se recicla o recicla a través de un medio regulador (17); y de vuelta a través del medio de cizallamiento (10). El medio regulador (17) se puede usar

para cortar completamente la corriente de recirculación o reciclado (13) que regresa a través del medio de cizallamiento.

5 Otro medio regulador (15) controla el volumen del producto total (agua + emulsión sustancialmente libre de agua) que va al tanque de almacenamiento/de producto (16) o, en el caso de que no haya un tanque de almacenamiento, el producto que va directamente a la lavadora.

En una realización, se puede usar un medio de bombeo/regulador (18) para regular la cantidad de adyuvante de lavado que va a la lavadora de pasta sin blanquear (19).

En una realización, el contenido en el tanque opcional de almacenamiento/de producto (16) se pueden agitar para mantener la estabilidad de la emulsión mediante un agitador de tanque.

10 En otra realización más, la corriente de producto (14) o el contenido del tanque de almacenamiento/de producto (16) se puede reciclar de vuelta al medio de cizallamiento (10) a través de la corriente (20). La cantidad de producto que retrocede a través de este circuito de recirculación se puede controlar mediante un medio regulador (21), controlando de este modo la cantidad de producto que retrocede a través del medio de cizallamiento (10).

15 El medio de bombeo/regulador (3), además de bombear el fluido sustancialmente libre de agua, controla el caudal del fluido libre de agua mientras que el caudal del agua se regula mediante el medio de control (6). Usando el medio de bombeo (3) y el medio regulador combinado (6) y el medio de medición de flujo (7), se pueden definir los caudales de las dos alimentaciones separadas (agua (4) y fluido sustancialmente libre de agua (1)).

20 Están previstas diferentes configuraciones a partir de la descripción general dada anteriormente. Por ejemplo, un medio de cizallamiento (10) podría estar ubicado en el punto de unión (8) donde el fluido sustancialmente libre de agua y el agua entran en contacto entre sí. En este caso, un medio de cizallamiento posterior (10) y/o (18) podría ubicarse después de donde la línea de recirculación (13) y/o (20) regresa a la corriente combinada (9).

En otra configuración, la corriente de producto (14) va directamente desde el medio regulador (15) a la lavadora de pasta sin blanquear (19).

25 En otra configuración, las corrientes de reciclado (13) y (20) pueden estar operativas al mismo tiempo, llevando así dos corrientes de reciclado simultáneamente al medio de cizallamiento (10).

Ejemplo 4

Se preparó una composición sustancialmente libre de agua mezclando 44 partes de una resina de silicona, 44 partes de un fluido de silicona de 100 mm²s⁻¹ (cSt), 12 partes de un poliéter de silicona y 4 partes de un alcohol etoxilado como emulsionante.

30 Se usó una bomba de turbina regenerativa (Burks, modelo 3CT5M) como medio de cizallamiento (10) los medios de regulación (válvula de aguja con bonete integral de acero inoxidable Swagelok, 0,73 Cv, racor de tubo de Swagelok de 1/2 pulgada, vástago regulador; n° de pieza SS-1RS8) (6) y (17) para regular el flujo de agua (4), la corriente de producto (14) y la emulsión reciclada (13), respectivamente, estaban completamente abiertos, el caudal total a través de la bomba de turbina se midió con un caudalímetro (6) (caudalímetro de doble escala VWR FRA700 con accesorios de PVC FNPT de ½ pulgada, n° de catálogo 97004-876) a 10,5 litros/minuto. Cambiando el ajuste en el medio de regulación (15), se varió el caudal de la corriente de producto (14) sin cambiar el caudal total a través del medio de medición de caudal (11). Dado que el flujo de producto restado del flujo total es el caudal de reciclado (a través de la línea 13), fue posible cambiar la relación de reciclado, ajustando el medio de regulación (15), de aproximadamente el 78% al 92%. El caudal del fluido sustancialmente libre de agua se controló mediante una bomba dosificadora (3) de manera que el % de fluido sustancialmente libre de agua en el producto se mantuvo al 3 %.

35 En un experimento, se cerró un caudalímetro (17) para cortar la corriente de recirculación. La muestra se hizo pasar a través de la bomba de turbina regenerativa en un solo pase. El caudal total se controló disminuyendo el caudal de agua a través del regulador de flujo (6). Para cada ejecución, las muestras tomadas de la corriente del producto (14) se midieron para determinar el tamaño de gota usando la prueba de Horiba explicada anteriormente.

40 La tabla 3 muestra cómo la proporción de reciclado afectó al tamaño de gota de la emulsión generada mediante el proceso anterior.

45

Tabla 3

Flujo total (ml/min.)	Relación de reciclado	Mediana del tamaño de gota (µm)
10500	92%	10,71
10500	89%	9,81
10500	86%	9,54

10500	83%	9,78
10500	80%	9,75
10500	78%	9,83
6385	0%	40,75
2476	0%	21,03

Los datos muestran claramente que, aunque la mediana del tamaño de gota es insensible a los altos índices de reciclaje, cuando se recicla completamente, el tamaño de la gota aumenta y se vuelve dependiente del caudal, lo que no es propicio para una operación estable en el sitio del cliente donde la demanda de producto puede variar con el tiempo.

Ejemplo 5

Se preparó un fluido sustancialmente libre de agua con una composición descrita en el ejemplo 1. Se preparó un producto de emulsión en el mismo método que se describe en el ejemplo 4, donde la proporción de reciclaje se mantuvo en el 86%. El caudal de fluido libre de agua se varió usando la bomba dosificadora (1) para obtener emulsiones con 3 niveles diferentes de material activo.

Se fabricó una segunda emulsión convencional usando la formulación que se muestra en la tabla 4.

Tabla 4

Compuesto de silicona	6,75
Fluido de silicona 100cSt	6,75
Tso. 1	0,4
Tso. 2	0,7
Poliéter de silicona	2
CMC	0,1
Goma xantana	0,425
Agua	82,875

Los principios activos en la formulación convencional - compuesto de silicona, fluido de silicona y poliéter de silicona son los mismos que se usan para preparar el fluido sustancialmente libre de agua. Los Tso. 1 y 2 son tensioactivos no iónicos necesarios para dispersar las gotas de silicona y la CMC (carboximetilcelulosa) y la goma xantana son dos polímeros viscosificantes necesarios para mantener la estabilidad de la emulsión convencional. La formulación de la tabla 4 se combinó para preparar una emulsión con una concentración activa del 15,5%.

Las tres emulsiones preparadas con fluido sustancialmente libre de agua con el equipo representado en la figura 1 se midieron para el nivel de sólidos activos y sus valores fueron el 4,5% (emulsión 1), el 4,3% (emulsión 2) y el 4,1% (emulsión 3). Se realizaron mediciones de formación de espuma separadas con cada una de estas cuando se añadieron a licor negro a un nivel de 25 ppm. La emulsión convencional también se evaluó en mediciones de formación de espuma en tres experimentos separados donde el nivel de activos en el licor negro coincidió con el nivel de la emulsión 1, 2 y 3, respectivamente, en el licor negro. La figura 2 muestra la tendencia de formación de espuma del licor negro con las diferentes emulsiones de antiespumante con respecto al licor negro sin antiespumante.

En todos los casos, la adición de activos, ya sea a partir de la emulsión recién preparada o de una formulación de emulsión convencional, disminuye la capacidad del licor negro para formar una espuma. Es decir, lleva más tiempo construir la espuma en relación con el licor negro sin antiespumante. Además, muestra que la eficacia de la eliminación de espuma (o la tendencia reducida a formar una espuma) es mayor con las emulsiones fabricadas por la presente invención en comparación con la emulsión convencional hecha con espesantes, incluso cuando la cantidad de principios activos añadidos al licor negro es idéntica. Por lo tanto, el método de fabricación y uso de las emulsiones de acuerdo con la presente invención es superior al rendimiento de las emulsiones preparadas en el método convencional con viscosificantes. Si los espesantes se eliminaran del método convencional de preparación,

su rendimiento antiespumante probablemente sería similar al de la presente invención. Sin embargo, la emulsión tendría una vida útil muy corta, debido a la separación instantánea del aceite y el agua. Así, de acuerdo con la presente invención, se desea alimentar el producto tan pronto como sea posible a las lavadoras para evitar la inestabilidad de la emulsión.

5 Ejemplo 6

Una gota de 1 ml de antiespumante convencional fabricado con viscosificantes, como en el ejemplo 5, se dejó caer en un recipiente de 500 ml de licor negro a 85°C. La gota de antiespumante permaneció intacta en el licor negro durante más de 1 hora con las microgotas de los principios activos atrapadas dentro de la gota de 1 ml del producto.

10 Se llevó a cabo un estudio similar usando la emulsión de la presente invención, donde los principios activos se dispersaron en agua sin ningún espesante presente. La gota de 1 ml del producto se dispó rápidamente en el licor negro con las microgotas de los principios activos esparciéndose sobre la superficie del licor negro.

El ejemplo anterior demuestra que los viscosificantes usados para proporcionar estabilidad a largo plazo a un producto son perjudiciales para su capacidad de dispersarse dentro del sistema de licor negro.

Ejemplo 7

15 Se preparó un fluido sustancialmente libre de agua como se describe en el ejemplo 4. Se usó el equipo descrito anteriormente de acuerdo con la figura 1 y el Ejemplo 4, para preparar las emulsiones de antiespumante. La relación del caudal de fluido sustancialmente libre de agua, que se controla mediante una bomba dosificadora, respecto al caudal de agua se ajustó para lograr una emulsión con una concentración del 5% de especies activas. El caudal de producto en el tanque de producto se controló a 300 ml/minuto. El rotámetro (12) midió la salida de caudal total de la bomba centrífuga como 10 litros/minuto. Por lo tanto, la relación de reciclado se calcula como 0,97. El tanque de producto se llenó inicialmente con emulsión a una altura de 45 centímetros (cm), y después el producto se retiró del tanque mediante una bomba de tubo a un caudal igual al caudal en el tanque, para mantener una altura constante dentro del tanque. El contenido del tanque fue agitado por una hélice unida a un eje que giraba a una velocidad de 175 rpm. La operación en estado en equilibrio se llevó a cabo durante un período de 150 minutos. Se tomaron muestras del tanque de producto (8) y de la salida del tanque (9). Se usó un Horiba LA-300 para medir el tamaño de gota de la emulsión para cada muestra.

20 En una segunda operación, el caudal de producto en el tanque se controló a 2 litros/minuto, mientras que el flujo de salida del producto se mantuvo a 300 ml/minuto. Como resultado, el nivel del tanque aumentó de vacío a 45 cm en 25 minutos, momento en el que se detuvo el flujo de producto hacia el tanque cortando el flujo de agua y apagando la bomba dosificadora. El producto continuó saliendo del tanque hasta que el nivel bajó a 10 cm, después de lo cual se reinició el flujo del producto hacia el tanque. Al igual que en el modo de estado en equilibrio, el contenido del tanque se agitó. Este modo de operación se denomina modo discontinuo y se llevó a cabo durante tres ciclos, y se tomaron muestras a lo largo del tiempo del producto que sale del tanque.

30 La figura 3 muestra la mediana del tamaño de gota de la emulsión muestreada de la corriente de producto en función del tiempo tanto para el modo de estado en equilibrio como para el modo continuo. Este ejemplo demuestra que la calidad de la emulsión que es alimentada por la presente invención es consistente a lo largo del tiempo, independientemente del modo de operación.

40

REIVINDICACIONES

1. Método de lavado de una materia prima celulósica que comprende;
 - mezclar uno o más fluidos o composiciones sustancialmente libres de agua con agua; y
- 5
 - cizallar los uno o más fluidos o composiciones sustancialmente libres de agua y agua con un medio de cizallamiento que tiene una velocidad de cizallamiento de al menos 5000 s^{-1} , produciendo de este modo una emulsión; y
 - transportar la emulsión en una operación de lavado de pasta sin blanquear;
- 10 en el que los uno o más fluidos o composiciones sustancialmente libres de agua tienen una viscosidad Brookfield de menos de aproximadamente 70.000 mPas (centipoise cP) cuando se mide a 25°C con un husillo n.º 6, en el que la emulsión es transportada a un recipiente de lavado de pasta sin blanquear dentro de las 8 horas posteriores a la preparación de la emulsión.
- 15 2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la emulsión es transportada al recipiente de lavado de pasta sin blanquear dentro de las 4 horas posteriores a la preparación de la emulsión.
3. El método de la reivindicación 1 o 2, en el que la relación de los uno o más fluidos o composiciones sustancialmente libres de agua es de aproximadamente 1:1 a 1:100.
- 20 4. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que la viscosidad de la parte de agua de la emulsión aumenta en no más de un factor de 10.
- 25 5. Método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que al menos un fluido o composición sustancialmente libre de agua comprende una resina de silicona y/o un poliéter de silicona, en el que la parte de poliéter del poliéter de silicona puede ser opcionalmente una mezcla de óxido de propileno y óxido de etileno, y/o un emulsionante, que puede tener opcionalmente un $\text{HLB}>5$.
- 30 6. El método de la reivindicación 5, en el que la cantidad de emulsionante es de aproximadamente el 1% a aproximadamente el 10% en peso de la emulsión total.
- 35 7. El método de la reivindicación 5 o 6, en el que el emulsionante se selecciona de copolímeros tribloque de óxido de etileno y óxido de propileno, ácidos grasos y alcoholes grasos etoxilados, ésteres de sorbitán etoxilados con alcoholes grasos, tensioactivos aniónicos con especies de sulfonato, carboxilato y sulfato, poliéteres de silicona.
- 40 8. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 5-7, en el que el emulsionante es un alcohol etoxilado.
9. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el que más de uno de los fluidos o composiciones sustancialmente libres de agua se mezclan antes de la mezcla con el agua.
10. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que la relación de las velocidades de alimentación de más de una composición sustancialmente libre de agua se establece por la cantidad de eliminación de espuma y drenaje requerida en la operación de lavado de pasta sin blanquear.
11. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en el que la cantidad total de composiciones

sustancialmente libres de agua comprende de aproximadamente el 1% a aproximadamente el 30% en peso y puede ser de aproximadamente el 5% a aproximadamente el 20% de la emulsión total.

5 12. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en el que al menos el 10% de la cantidad total de la emulsión que sale del medio de cizallamiento se recicla nuevamente a través del medio de cizallamiento, antes de alimentar la emulsión a la lavadora de pasta sin blanquear, puede ser a menos el 50% y puede ser superior al 90%.

10 13. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-12, donde la emulsión resultante del medio de cizallamiento se almacena temporalmente en un recipiente de almacenamiento, con o sin agitación.

15 14. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-12, en el que al menos el 10% de la emulsión en almacenamiento temporal se recicla nuevamente a través del medio de cizallamiento antes de ser transportada a la lavadora de pasta sin blanquear, se puede reciclar al 50% a través del medio de cizallamiento y se puede reciclar a más del 90%.

20 15. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-14, en el que el medio de cizallamiento es una bomba centrífuga, una bomba de turbina que comprende impulsores dentro de un canal de conducción, o un homogeneizador de una o varias etapas.

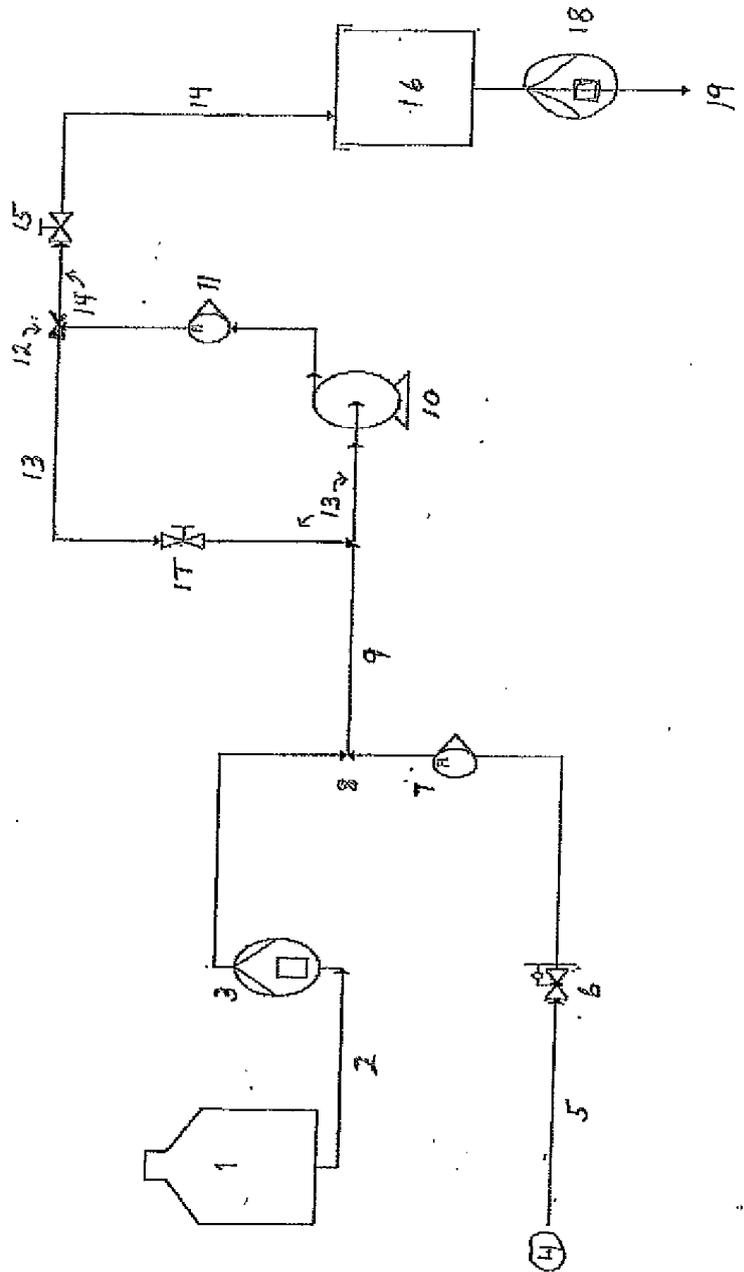


FIGURA 1

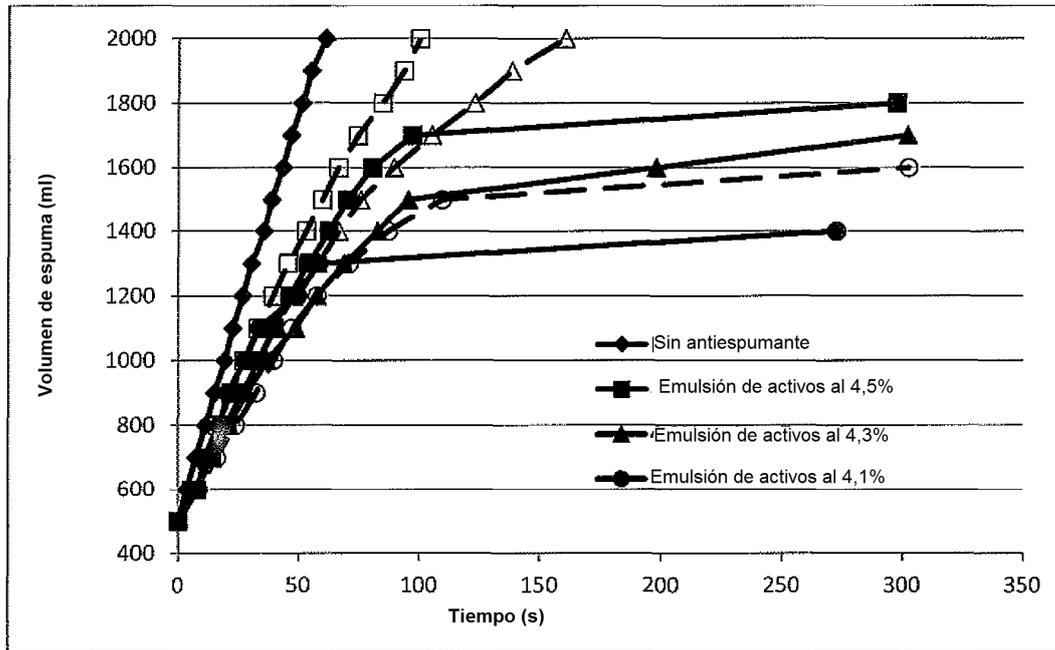


Figura 2

Línea continua con marcador de rombo - no se añadió antiespumante al licor negro

Líneas continuas con cuadrado macizo, triángulo macizo, círculo macizo - emulsiones preparadas al 4,5, 4,3 y 4,1% de activos, respectivamente.

Líneas discontinuas - Emulsiones antiespumantes convencionales formuladas con espesantes y tensioactivos. El cuadrado abierto tiene los mismos activos que el cuadrado macizo, el triángulo abierto tiene los mismos activos que el triángulo macizo y el círculo abierto tiene los mismos activos que el círculo macizo

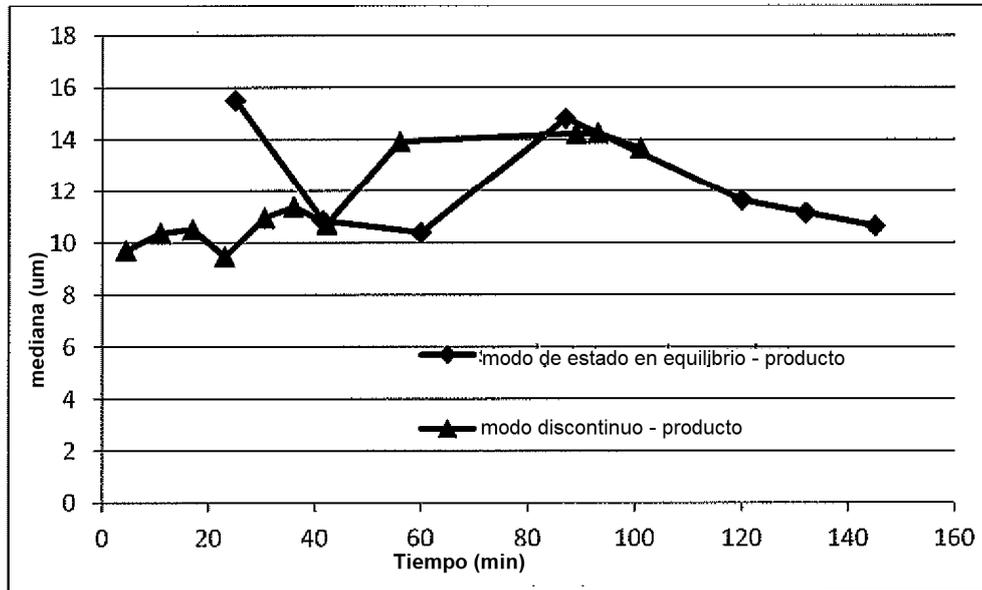


Figura 3

Mediana del tamaño de gota a lo largo del tiempo para emulsión generada mediante funcionamiento en estado en equilibrio y funcionamiento discontinuo usando el equipo representado en la figura 1.