



ESPAÑA

19 ES	11 21	NUMERO 442.303	19 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION 3-11-1975	

REF.: USSN 520,483

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
520.483	4-11-74	ESTADOS UNIDOS
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	e09k	
54 TITULO DE LA INVENCION		
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION ANTIESPUMANTE.		
71 SOLICITANTE (S)		
DIAMOND SHAMROCK CORPORATION.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
1100 Superior Avenue, CLEVELAND, Ohio, Estados Unidos.		
72 INVENTOR (ES)		
David Walter Suwals de nacionalidad estadounidense.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU		

**POOR  
QUALITY**



1 las fábricas de papel, el bombeo de las pastas de cemento,  
las sacudidas de un bote de pintura de látex y la aplicación  
de un revestimiento acuoso con un rodillo, cuchilla o brocha  
son algunas de las situaciones más comunes donde la espuma re-  
5 duce la eficacia de un proceso y/o da lugar a un producto  
inaceptable.

Las dispersiones de partículas sólidas en líquidos  
orgánicos insolubles en agua han sido ampliamente utilizadas  
para controlar la espuma en los sistemas acuosos. Estas dis-  
10 persiones habitualmente han utilizado agentes para facilitar  
la extensión de las dispersiones en la interfase del sistema  
acuoso con el aire. Para este fin se han utilizado agentes tenso-  
activos aniónicos, catiónicos y no iónicos. Estos agentes ten-  
soactivos incluían materiales tan diversos como jabones de  
15 ácidos grasos, sales amínicas, productos de condensación de  
óxido de polietileno, ésteres de polietilenglicol y aceites  
de silicona. Estos agentes extendedores, aunque aumentan el  
precio de un antiespumante, con frecuencia producen efectos  
secundarios indeseables, v.g. pérdida de la capacidad anti-  
20 espumante o aumento de la viscosidad cuando el antiespumante  
se calienta o almacena durante largos periodos de tiempo.  
Existe una evidente necesidad de composiciones antiespumantes  
que no pierdan su capacidad antiespumante ni presenten un  
aumento de la viscosidad cuando la composición antiespumante  
25 se calienta a temperaturas elevadas o se almacena durante lar-

1 gos periodos de tiempo.

#### COMPENDIO DE LA INVENCION

5 Se prepara una composición antiespumante que contiene alrededor de 75 a 98 partes en peso de un líquido orgánico, alrededor de 1 a 15 partes en peso de pequeñas partículas sólidas de una amida suspendidas en el líquido orgánico, alrededor de 0,1 a 10 partes en peso de una base, alrededor de 0,1 a 5,0 partes en peso de un monómero reactivo de clorosilano y alrededor de 0 a 3 partes en peso de un componente  
10 orgánico. La amida es el producto de reacción de una poliamina que contiene como mínimo un grupo alquileno de 2 a 10 átomos de carbono con un ácido graso de 6 a 18 átomos de carbono y el componente orgánico es un polímero orgánico o un ácido graso de 10 a 20 átomos de carbono o un glicérido de ácidos  
15 grasos de 10 a 20 átomos de carbono.

Esta composición se obtiene preparando primero una pre-emulsión en un líquido orgánico mediante mezcla intensiva de una solución o una dispersión de la base en un líquido orgánico con una solución del clorosilano reactivo. Las partículas de amida finamente divididas son después dispersadas  
20 en la pre-emulsión. La amida puede ser molida a chorro para formar las partículas finamente divididas que pueden ser simplemente mezcladas con la pre-emulsión anterior. Otro procedimiento descrito en la patente estadounidense 3.677.963, de  
25 Lichtman y colaboradores, presentada el 18 de Julio de 1972,

1 puede ser utilizado para producir pequeñas partículas de  
amida en la pre-emulsión. Cuando este procedimiento se apli  
ca a las composiciones de esta invención, implica el  
calentamiento de la amida con una cantidad reductora de la  
5 viscosidad del clorosilano monómero en líquido orgánico su-  
ficiente y de 0 a 3 partes en peso de componente orgánico pa-  
ra obtener una masa fundida homogénea y uniforme y el verti-  
do de la masa fundida resultante en un líquido refrigerante,  
en este caso la pre-emulsión. La suspensión resultante de par  
10 tículas de amida puede ser después homogéneizada para formar  
una dispersión extraordinariamente estable donde los produc-  
tos de reacción de la base y el clorosilano funcionan como  
agentes dispersantes y extendedores. La composición no pier-  
de su capacidad antiespumante ni aumenta su viscosidad cuan-  
do se calienta a temperaturas elevadas o se almacena durante  
15 largos periodos de tiempo.

#### DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

El líquido orgánico a utilizar en la preparación  
de las composiciones de esta invención puede ser selecciona-  
20 do entre diversos aceites y alcoholes hidrocarbonados fácilmen-  
te asequibles y de poco precio. El fuel-oil, el aceite de fo-  
ca mineral, la parafina y los aceites nafténicos son ejemplos  
de líquidos orgánicos adecuados. También pueden utilizarse  
los hidrocarburos líquidos puros como ciclohexano, tolueno,  
25 xileno o dodecano. El líquido orgánico particular a utilizar

1 para formar la masa fundida uniforme de amida para su rápido enfriamiento no debe tener un punto de ebullición inferior al punto de fusión de la amida. Algunas veces es necesario disolver la base para la pre-emulsión en una cantidad  
5 considerable de alcohol y éste constituye una parte del líquido orgánico. Pueden utilizarse mezclas de dos o más de estos líquidos. El líquido orgánico preferido es el que permanece fluido dentro del intervalo de temperaturas al que se ha sometido el producto acabado.

10 Las amidas útiles pueden ser preparadas por reacción de un ácido graso con una poliamina primaria. Las poliaminas primarias adecuadas deben contener como mínimo dos grupos amina primaria separados por un grupo o grupos alquilenos de 2 a  
15 6 átomos de carbono, v.g. etilendiamina, propilendiamina, dietilentriamina, tetraetilenpentamina, hexametildiamina y similares. Los ácidos grasos adecuados deben tener de 6 a 18  
20 átomos de carbono, v.g. los ácidos hexanoico, láurico, oleico y esteárico y los ácidos hidroxilados como el ácido ricinoleico o los ácidos nafténicos obtenidos como subproductos del refinado del petróleo. También pueden utilizarse mezclas de ácidos grasos procedentes de fuentes naturales como sebo, tall-oil o aceites de semillas.

25 Una de las amidas útiles en esta invención se prepara de la siguiente forma: Un reactor de acero inoxidable, provisto de refrigerante, separador de agua y agitador, se carga

1 con 95,7 partes en peso de ácidos grasos del sebo hidrogena-  
do y blanqueado. Todo el procedimiento se realiza en atmósfe-  
ra de nitrógeno. La carga de ácido se calienta a unos 170°C  
y se añaden con agitación 10,1 partes en peso de etilendia-  
5 mina. Después de añadida la diamina, la mezcla de reacción  
se calienta a unos 182°C y la temperatura se mantiene hasta  
que el índice de acidez del producto de reacción es inferior  
a 5 mg KOH/g y la alcalinidad es inferior al 0,6 % en peso.  
El producto de reacción resultante se enfría después a la  
10 temperatura ambiente. Si se desea, la masa enfriada puede ser  
molida para obtener el producto en forma de polvo muy fino.

Los alquilhalosilanos o arilhalosilanos que pueden ser  
utilizados para preparar las composiciones de esta invención  
son el trimetilclorosilano, dimetildiclorosilano, metiltri-  
15 clorosilano, difenildiclorosilano y similares o mezclas de  
estos compuestos. Estos compuestos son productos comerciales  
fácilmente asequibles, utilizados como intermediarios en la  
producción de siliconas. Están bien caracterizados y son de  
gran pureza.

20 Las bases que reaccionan con los halosilanos para  
formar una pre-emulsión adecuada pueden ser materiales orgá-  
nicos o inorgánicos. La base orgánica puede ser cualquier  
amina primaria o secundaria, v.g. dietilamina, etilendiamina,  
dietilentriamina, poliaminas superiores, cualquiera de las  
25 polietileniminas comerciales, octilamina, morfolina y mez-

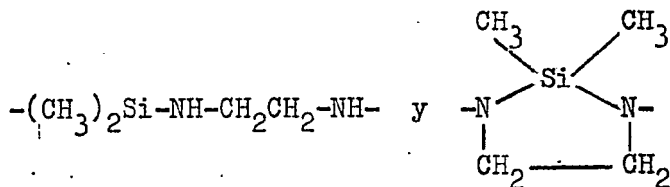
1 clas de estas aminas. Estas bases pueden ser utilizadas en  
estado puro dispersándolas en una parte del medio líquido  
orgánico de las partículas de antiespumante. Otras bases  
5 adecuadas son las sales amónicas o de metales alcalinos de  
los ácidos orgánicos, v.g. estearato amónico, oxalato sódico,  
carboximetilcelulosa sódica y similares. También puede selec-  
cionarse una base entre las siguientes bases inorgánicas o  
sales básicas, v.g. amoniaco, hidróxido sódico, sulfato sódico,  
10 silicato sódico, borato sódico, fosfato trisódico, dicromato  
potásico y similares. Estos dos últimos tipos de bases  
deben ser disueltos en un disolvente como agua, metanol, terc-  
butanol, etc, según el caso, para provocar la reacción de la  
base con el silano y la rápida formación de una pre-emulsión  
uniforme.

15 Las composiciones de esta invención pueden contener  
componentes orgánicos opcionales como polímeros, ácidos gra-  
sos o glicéridos de ácidos grasos. Los polímeros útiles son  
aquéllos solubles en aceite entre los que se encuentran los  
copolímeros de acetato de vinilo con ésteres de ácido maleico,  
20 etileno, propileno y butileno; aductos de óxido de polialqui-  
leno como el metilglucósido propoxilado con 4 moles de óxido  
de propileno; glicerina alcoxilada con 15 moles de óxido de  
etileno y 45 moles de óxido de propileno; el copolímero de  
metacrilato de laurilo y vinilpirrolidona; copolímeros meta-  
25 crílicos disueltos en aceite neutro refinado; y resinas de

1 cumarona-indeno modificadas con fenól y mezclas de estos  
polímeros. Los ácidos grasos útiles contienen de 10 a 20  
átomos de carbono, por ejemplo los ácidos láurico, palmíti-  
co, esteárico y similares. Los glicéridos útiles son cual-  
5 quiera de las mezclas naturales de grasas de los ácidos gra-  
sos anteriores, v.g. aceite de linaza, aceite de castor, man-  
teca de cerdo, sebo y similares y los monoglicéridos y diglicé-  
ridos sintéticos. Es posible controlar la desintegración de  
las partículas de antiespumante añadiendo estos agentes pe-  
10 ro deben ser utilizados con precaución para evitar una ines-  
tabilidad del producto a largo plazo.

Las composiciones de esta invención pueden obtenerse  
preparando en primer lugar la pre-emulsión. Uno de los  
componentes de la pre-emulsión, ya sea el halosilano reacti-  
15 vo o la base, se disuelve o dispersa mezclándolo vigorosa-  
mente en una parte del líquido orgánico. El otro componente  
de la pre-emulsión, disuelto en parte del líquido orgánico,  
se agrega rápidamente a la mezcla con intensa agitación. In-  
mediatamente comienza a formarse una emulsión blanca lechosa,  
20 de tamaño fino de partícula. Las partículas o gotitas en esta  
pre-emulsión están constituidas fundamentalmente por una mez-  
cla compleja de copolímeros que contienen grupos metilsililo  
y el subproducto esperado. Por ejemplo, si se han selecciona-  
do la etilendiamina y el dimetildiclorosilano como los dos  
25 componentes de la pre-emulsión, los productos poliméricos y

1 cíclicos que se obtendrían son:



Si se introduce en la vasija un exceso de etilendiamina, también se forma la sal dihidrocloruro.

10 A esta pre-emulsión, se agrega la amida secundaria (que ha sido reducida a un tamaño fino de partícula por molienda). Alternativamente, puede utilizarse el procedimiento descrito en la patente estadounidense 3.677.963 de Lichtman y colaboradores, presentada el 18 de Julio de 1972. Una mezcla de la amida y una parte del líquido orgánico y polímeros, ácidos grasos y glicéridos de ácidos grasos, a voluntad, se calienta a una temperatura a la que se obtenga una masa fundida homogénea y uniforme. Si se desea, puede agregarse una pequeña parte del halosilano reactivo utilizado, v.g. de 0,01 a 0,5 partes en peso, a la mezcla fundida para reducir la viscosidad del producto final. La masa fundida fluída se vierte o bombea lo más rápidamente posible en la pre-emulsión, a una temperatura de 30°C o menos, con intensa agitación. Las gotitas de polímero y los cristales de subproducto salino en la pre-emulsión son especialmente finas y sirven de núcleos para la rápida formación de pequeños cristaliños de amida en la práctica del procedimiento descrito en la patente estado-

15

20

25

1 unidense 3.677.963. Este pre-emulsión, que contiene estos núcleos de cristalización, produce una mejora inesperada del comportamiento antiespumante de los productos del tipo de amida.

5 La suspensión resultante de partículas de amida o agregados de estas partículas se enfría si es necesario a la temperatura ambiente aproximadamente y después se homogeneiza entre 300 y 4000 psi (21 y 280 kg/cm<sup>2</sup>) preferiblemente entre 300 y 2000 psi (21 y 140 kg/cm<sup>2</sup>), en un homogeneizador de producción como el homogeneizador Gaulin.

10

Después de la homogeneización, los productos de reacción del halosilano y de la base actúan estabilizando la viscosidad del agente antiespumante y posiblemente actúan como agente extendedor. No es necesario el uso de aceite de silicona. Con las composiciones de esta invención pueden mezclarse líquidos orgánicos y emulgentes miscibles, cuando sea necesario, para el sistema acuoso particular que ha de ser desespumado.

15

Para controlar la espuma en un sistema acuoso, se requiere una cantidad pequeña de la composición de esta invención. En el lavado continuo en filtro de la pulpa de una fábrica de papel Kraft, donde se recicla a los lavadores una cantidad considerable del licor negro que contiene antiespumante, solamente 100 cc por minuto agregados a una corriente de 1000 galones/minuto (3787 litros/minuto) de licor pardo

20

25

1 puede mantener la espuma dentro de niveles manejables. Para  
formular una pintura de látex, puede ser necesario agregar  
hasta 6,0 libras (2,724 kg) a 100 galones (378 litros) de la  
pintura para conseguir una supresión satisfactoria de la es-  
5 puma. La cantidad exacta de antiespumante necesaria depende-  
rá de la cantidad de agente tensoactivo presente en el siste-  
ma acuso particular que está siendo desespumado.

Las composiciones antiespumantes para uso en las fáabri-  
cas de papel son evaluadas en un aparato de ensayo proyectado  
10 para simular las condiciones en el sistema de lavado en fil-  
tro de una fábrica de pulpa Kraft. El aparato de ensayo es  
un vaso de precipitados alto, de 1000 ml, con un tubo de sa-  
lida curvado unido al fondo. Una bomba centrífuga saca el lí-  
quido de ensayo del tubo de salida curvado y lo devuelve al  
15 vaso de precipitados a través de una boquilla de acero inoxi-  
dable. La velocidad de bombeo se ajusta con un transformador  
variable de manera que el ensayo pueda terminarse en un pe-  
riodo de tiempo razonable, en este caso alrededor de 2 minutos.  
En un lado del vaso se monta una escala centimétrica de ace-  
20 ro que permite medir la altura de la espuma. El cero de esta  
escala se coloca en la superficie del líquido cuando la bom-  
ba está recirculando un volumen dado, 500 ml, de un líquido  
no espumante a la temperatura de ensayo.

25 La composición antiespumante se ensaya en el aparato  
utilizando el siguiente procedimiento. Se calientan a 75°C,

1 500 ml del licor negro, habitualmente obtenido de una fábrica de pulpa de papel, se vierte en el vaso de precipitados y se pone en marcha la bomba. Se deja que se acumule espuma hasta una altura de 7,5 cm y se inyectan en la corriente de licor negro que sale por la boquilla de acero 0,1 ml de la composición antiespumante, empleando una jeringa de un microlitro. En el momento en que se inyecta la composición antiespumante se pone en marcha un cronómetro. Una buena composición antiespumante hace desaparecer la espuma en cuestión de segundos. Las lecturas de la altura de la espuma en milímetros se realizan a intervalos de 15 segundos y unos valores relativamente bajos son indicativos de un buen comportamiento.

10  
15 La eficacia de las composiciones antiespumantes para evitar la presencia de aire arrastrado en las pinturas de látex es ensayada mediante el siguiente procedimiento. Se determina el peso en libras de un galón de la pintura de látex. Un bote de pintura de 8 onzas ( $236 \text{ cm}^3$ ) se llena hasta la mitad con la pintura de látex y se añaden alrededor de 1 a 6 libras (454 a 2724 g) de la composición antiespumante sometida a ensayo por cada 100 galones (378 litros) de pintura de látex. El antiespumante se mezcla en el bote de pintura de látex con un agitador de laboratorio convencional, durante 15 minutos y después el bote se agita durante 5 minutos en un sacudidor mecánico de pinturas. La mejor composición antiespumante de la pintura de látex es aquélla que da lugar a la máxima re-

20  
25

1 lación peso/galón de pintura de látex después del ensayo en  
el sacudidor. Se obtiene una indicación de la estabilidad  
relativa de un antiespumante calentando las muestras de la  
pintura de látex a 120°F (49°C), manteniéndola hasta 120°F  
5 (49°C) durante 14 días y después volviéndolas a someter a  
ensayo por el procedimiento anterior.

Para mejor comprender la naturaleza y los objetivos  
de esta invención, remitimos a los siguientes ejemplos. Estos  
ejemplos se dan simplemente para ilustrar la invención y no  
deben ser considerados en un sentido limitativo. Todas las  
10 partes, proporciones, porcentajes y otras cantidades se dan  
en peso salvo indicación en contrario. Los términos oz, °F,  
°C, mm, cm, ml, lb/gal y cps se utilizan para indicar onzas,  
grados Fahrenheit, grados centígrados, milímetros, centíme-  
15 tros, mililitros, libras por galón y centipoies, respectiva-  
mente, en estos ejemplos.

#### EJEMPLO 1

Se prepara una composición antiespumante utilizando las  
cantidades de ingredientes indicadas en la Tabla I y los ingre-  
20 dientes citados en la Tabla II. En la Tabla II, la letra A  
se refiere a amida; B se refiere a la base; C se refiere al  
componente orgánico; L se refiere al líquido orgánico y S se  
refiere al silano reactivo.

25 La Parte A se prepara mezclando el dimetildiclorosilano  
(S1) con las 10,0 partes de aceite nafténico (L1). La Parte B

1 se prepara dispersando el vidrio soluble (B1) en 68,1 partes de aceite nafténico, con agitación intensa y turbulenta. Se prepara una pre-emulsión blanca lechosa añadiendo la Parte A a la Parte B con agitación intensa y turbulenta.

5 La Parte C se prepara mezclando la diamida esteárica de la etilendiamina (A1), el dimetildiclorosilano y el aceite nafténico y calentando la mezcla a 150°C de manera que se obtenga una masa fundida homogénea y transparente. La Parte C se "enfria rápidamente" vertiéndola con la mayor rapidez posible sobre la pre-emulsión, con intensa agitación. La mezcla resultante, una suspensión de aglomerados, se enfria a menos de 35°C y se homogeneiza dos veces mediante un homogeneizador manual.

10

#### EJEMPLO 2

15 Se prepara otra composición antiespumante indicada como Ejemplo 2 en la Tabla mediante el siguiente procedimiento usando etilendiamida (B2) como base.

La Parte A se prepara cargando 10,0 partes de aceite parafínico (L2) en un tanque mezclador agitado a guillotina y mezclando con el dimetildiclorosilano. En un segundo tanque mezclador se cargan 68,0 partes de aceite parafínico y la etilendiamina se agrega con rápida agitación para formar la Parte B. Después se deja que la Parte A fluya por la acción de la gravedad al segundo tanque mezclador que contiene la Parte B, con intensa agitación. La temperatura de la pre-emul-

20

25

1      sión resultante es de 35°C después de este proceso y tiene  
que ser enfriada a 30°C.

5      Los ingredientes de la Parte C se cargan entonces en  
el primer tanque mezclador y la mezcla se agita mientras se  
calienta con serpentines de vapor a 150°C hasta que se obtie-  
ne una masa fundida uniforme y transparente. Se deja que la  
Parte C fluya por la acción de la gravedad hasta el segundo  
tanque que contiene la pre-emulsión, con intensa agitación.  
Mediante este procedimiento de enfriamiento rápido se forma  
10      una suspensión de aglomerados. Esta suspensión de aglomera-  
dos se enfría a 35°C y se homogeneiza a 2000 psi (140 kg/cm<sup>2</sup>)  
en un homogeneizador Gaulin.

#### EJEMPLO 3

15      Se prepara una composición antiespumante con una diamida  
de etilendiamina de fino tamaño de partícula (A2) para com-  
pararla con los antiespumantes preparados por el procedimiento  
de enfriamiento rápido. La diamida se muele hasta que el  
99,5 % del polvo atraviesa un tamiz de 325 mallas. Los ingre-  
dientes están indicados como Ejemplo 3 en la Tabla I.

20      Se prepara la Parte A mezclando el dimetildiclorosi-  
lano con 10,0 partes del aceite parafínico. Se dispersa la  
etilendiamina en 63,2 partes del aceite con intensa agita-  
ción para formar la Parte B. Se agrega la Parte A a la Par-  
te B con intensa agitación para formar una pre-emulsión blan-  
ca lechosa.  
25

1           La Parte C se prepara mezclando la diamida pulveri-  
zada con 15,0 partes del aceite. Se agrega la Parte C, que  
es una pasta, a la pre-emulsión con intensa agitación. La  
suspensión resultante se homogeneiza dos veces con un homo-  
5           geneizador manual.

#### EJEMPLO 4

Se prepara una composición antiespumante indicada como  
Ejemplo 4 en la Tabla I, empleando una solución etanólica  
(L3) en etilendiamina.

10           El dimetildiclorosilano se mezcla con el aceite para  
formar la Parte A. La etilendiamina se mezcla con el etanol  
para formar la Parte B. La Parte B se agrega a la Parte A  
con intensa agitación para formar una pre-emulsión blanca  
lechosa.

15           Los ingredientes de la Parte C se calientan a 150°C  
y se vierten sobre la pre-emulsión para dar la suspensión  
de aglomerados que se enfría a menos de 35°C y se homogeneiza  
dos veces en un homogeneizador manual.

#### EJEMPLO 5

20           Se prepara una composición antiespumante indicada como  
Ejemplo 5 en la Tabla I, en la forma descrita en el Ejemplo  
1, a excepción de que la base en la Parte B es etilendiamina,  
se utiliza la diamida 12-hidroxiesteárica de etilendiamina  
25           (A3) en la Parte C y el líquido orgánico es un aceite para-  
fínico.

1

EJEMPLO 6

5

Se prepara una composición antiespumante indicada como Ejemplo 6 en la Tabla I, en la forma descrita en el Ejemplo 5 a excepción de que la Parte C también incluye el componente orgánico trioleato de glicerilo (C1).

EJEMPLO 7

10

Se prepara una composición antiespumante indicada como Ejemplo 7 en la Tabla I, en la forma descrita en el Ejemplo 4 a excepción de que la Parte B es una solución isopropanólica (I4) de estearato amónico (B3).

EJEMPLO 8

15

Se prepara una composición antiespumante indicada como Ejemplo 8 en la Tabla I, en la forma descrita en el Ejemplo 4 a excepción de que la base es hidróxido potásico (B4) y se utiliza una mezcla de dos amidas en la Parte C. En este caso, el isopropanol se calienta casi a ebullición para disolver la base.

EJEMPLO 9

20

Se prepara una composición antiespumante indicada como Ejemplo 9 en la Tabla I, en la forma descrita en el Ejemplo 1 a excepción de que la base es propilendiamina (B5) y el líquido orgánico es un aceite parafínico.

EJEMPLO 10

25

Se prepara una composición antiespumante indicada como Ejemplo 10 en la Tabla I, en la forma descrita en el Ejem

1        plo 4 a excepción de que la Parte B es una solución iso-  
-propanólica de hidróxido potásico y la Parte C es modifi-  
cada con tall-oil (C2).

EJEMPLO 11

5        Se prepara una composición antiespumante indicada co-  
mo Ejemplo 11 en la Tabla I, en la forma descrita en el Ejem-  
plo 1 a excepción de que en la Parte A se emplea una mezcla  
de trimetilclorosilano (S2) y metiltriclorosilano (S3); la  
Parte B es una terc-alquilamina primaria (B6) en aceite para-  
10        fínico y la Parte C es modificada con una resina de éster  
acrílico (C3).

EJEMPLO 12

15        Se prepara una composición antiespumante indicada co-  
mo Ejemplo 12 en la Tabla I, en la forma descrita en el Ejem-  
plo 1 a excepción de que la Parte B es una polietilenimina  
(B7) en aceite parafínico. Este polímero (peso molecular 600)  
está constituido por unidades que contienen 2 átomos de car-  
bono por nitrógeno y estas unidades están distribuidas al  
azar en las relaciones aproximadas de un nitrógeno amínico  
20        primario a dos nitrógenos amínicos secundarios a un nitróge-  
no amino terciario.

EJEMPLO 13

25        Se prepara una composición antiespumante indicada co-  
mo Ejemplo 13 en la Tabla I, en la forma descrita en el Ejem-  
plo 1, a excepción de que la Parte B es una polietilenimina

1 (B8) en aceite parafínico. El peso molecular de este polí-  
ro es 1800.

#### EJEMPLO 14

5 Se prepara una composición antiespumante indicada como  
Ejemplo 14 en la Tabla I, sin utilizar la técnica de esta in-  
vención. Los ingredientes de la Parte C se calientan a 150°C  
hasta que se obtiene una masa fundida homogénea y transpa-  
rente. La Parte C se "enfria rápidamente" vertiéndola con la  
mayor rapidez posible sobre la Parte B, en este caso el lí-  
10 quido era un aceite parafínico, con intensa agitación. La  
mezcla se enfria a menos de 35°C y se pasa dos veces por un  
homogeneizador manual.

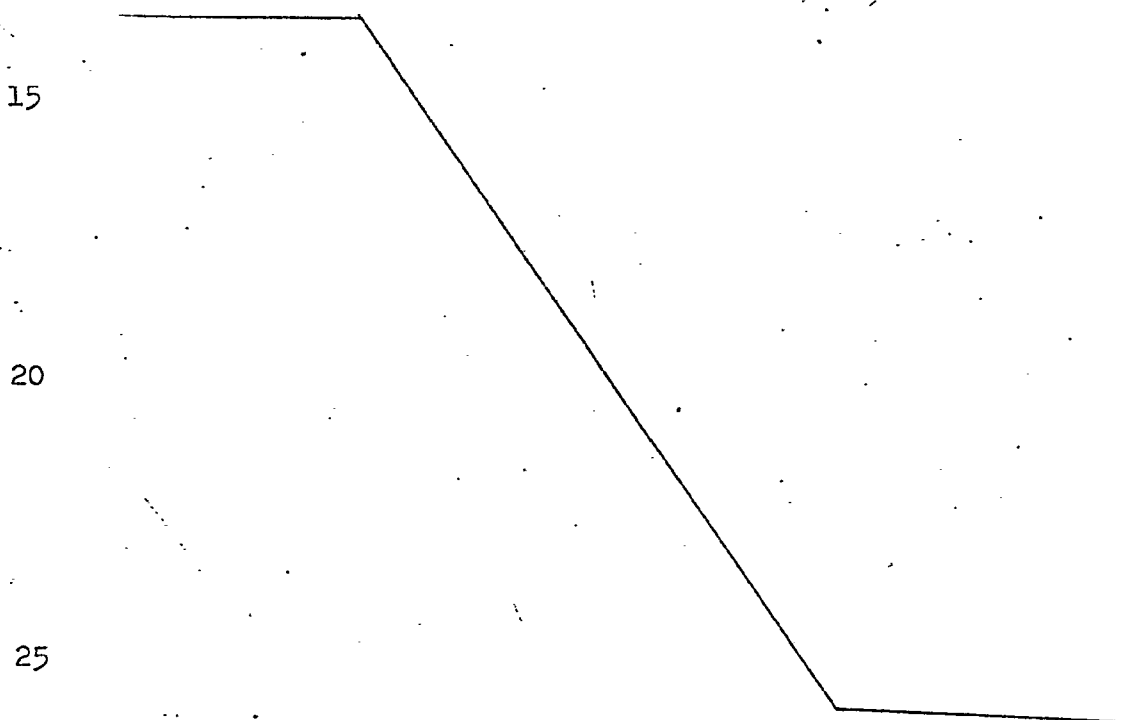


TABLA I

## Composición antiespumante

Ejemplo	Ingredientes de la Parte A (partes en peso)	Ingredientes de la Parte B (partes en peso)	Ingredientes de la Parte C (partes en peso)
1	10,0 I1, 1,2 S1	68,1 I1, 4,4 B1	11,1 I1, 5,2 A1, 0,2 S1
2	10,0 I2, 1,8 S1	68,0 I2, 1,2 B2	13,5 I2, 5,2 A1, 0,2 S1
3	10,0 I2, 2,6 S1	63,2 I2, 1,2 B2	15,0 I2, 8,0 A2.
4	68,1 I2, 1,8 S1	10,0 I3, 1,2 B2	13,5 I2, 5,2 A1, 0,2 S1
5	10,0 I2, 1,8 S1	68,1 I2, 1,2 B2	13,7 I2, 4,0 A1, 1,0 A3, 0,2 S1
6	10,0 I2, 1,8 S1	67,3 I2, 1,2 B2	13,5 I2, 4,0 A1, 1,0 A3, 1,0 C1, 0,2 S1
7	68,1 I2, 1,8 S1	10,0 I4, 1,2 B3	13,5 I2, 5,2 A1, 0,2 S1
8	68,5 I2, 1,8 S1	10,0 I4, 0,8 B4	13,5 I2, 4,2 A1, 1,0 A3, 0,2 S1
9	10,0 I2, 1,8 S1	68,1 I2, 1,0 B5	13,7 I2, 5,2 A1, 0,2 S1
10	69,8 I2, 0,9 S1	10,0 I4, 0,8 B4	12,3 I2, 5,0 A1, 1,0 C2, 0,2 S1
11	10,0 I2, 0,9 S2, 0,9 S3	68,1 I2, 1,2 B6	12,5 I2, 5,2 A1, 1,0 C3, 0,2 S1
12	10,0 I2, 1,8 S1	68,1 I2, 1,2 B7	13,5 I2, 5,2 A1, 0,2 S1
13	10,0 I2, 1,8 S1	68,1 I2, 1,2 B8	13,5 I2, 5,2 A1, 0,2 S1
14		81,3 I2	13,5 I2, 5,2 A1

10

15

20

25

1

TABLA I

Composición antiespumante

Ejemplo	Ingredientes de la Parte A (partes en peso)	Ingredientes de la Parte B (partes en peso)	Ing
1	10,0 L1, 1,2 S1	68,1 L1, 4,4 B1	11,7
2	10,0 L2, 1,8 S1	68,0 L2, 1,2 B2	13,5
3	10,0 L2, 2,6 S1	63,2 L2, 1,2 B2	15,0
4	68,1 L2, 1,8 S1	10,0 L3, 1,2 B2	13,5
5	10,0 L2, 1,8 S1	68,1 L2, 1,2 B2	13,7
6	10,0 L2, 1,8 S1	67,3 L2, 1,2 B2	13,5
7	68,1 L2, 1,8 S1	10,0 L4, 1,2 B3	13,5
8	68,5 L2, 1,8 S1	10,0 L4, 0,8 B4	13,5
9	10,0 L2, 1,8 S1	68,1 L2, 1,0 B5	13,7
10	69,8 L2, 0,9 S1	10,0 L4, 0,8 B4	12,3
11	10,0 L2, 0,9 S2, 0,9 S3	68,1 L2, 1,2 B6	12,5
12	10,0 L2, 1,8 S1	68,1 L2, 1,2 B7	13,5
13	10,0 L2, 1,8 S1	68,1 L2, 1,2 B8	13,5
14		81,3 L2	13,5

20

25

TABLA I

Composición antiespumante

Parte A	Ingredientes de la Parte B (partes en peso)	Ingredientes de la Parte C (partes en peso)
	68,1 L1, 4,4 B1	11,1 L1, 5,2 A1, 0,2 S1
	68,0 L2, 1,2 B2	13,5 L2, 5,2 A1, 0,2 S1
	63,2 L2, 1,2 B2	15,0 L2, 8,0 A2
	10,0 L3, 1,2 B2	13,5 L2, 5,2 A1, 0,2 S1
	68,1 L2, 1,2 B2	13,7 L2, 4,0 A1, 1,0 A3, 0,2 S1
	67,3 L2, 1,2 B2	13,5 L2, 4,0 A1, 1,0 A3, 1,0 C1, 0,2 S1
	10,0 L4, 1,2 B3	13,5 L2, 5,2 A1, 0,2 S1
	10,0 L4, 0,8 B4	13,5 L2, 4,2 A1, 1,0 A3, 0,2 S1
	68,1 L2, 1,0 B5	13,7 L2, 5,2 A1, 0,2 S1
	10,0 L4, 0,8 B4	12,3 L2, 5,0 A1, 1,0 C2, 0,2 S1
3	68,1 L2, 1,2 B6	12,5 L2, 5,2 A1, 1,0 C3, 0,2 S1
	68,1 L2, 1,2 B7	13,5 L2, 5,2 A1, 0,2 S1
	68,1 L2, 1,2 B8	13,5 L2, 5,2 A1, 0,2 S1
	81,3 L2	13,5 L2, 5,2 A1

1

TABLA II

Clave de los ingredientes en las composiciones antiespumantes

- A1 - diamida esteárica de etilendiamina
- A2 - diamida esteárica de etilendiamina, 325 mallas, Glyco Products, Inc.
- 5 A3 - diamida 12-hidroxiesteárica de etilendiamina
- B1 - silicato sódico, vidrio soluble,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ -1/3,22, 38 % de sólidos
- B2 - etilendiamina
- B3 - pasta de estearato amónico, 20 %
- 10 B4 - hidróxido potásico, análisis 85,7 %, reactivo de Baker
- B5 - propilendiamina, Union Carbide
- B6 - terc-alquilamina,  $\text{C}_{12}$  a  $\text{C}_{14}$ , Primene 81R, Rohm and Haas
- B7 - polietilenimina, PEI 6, Dow
- B8 - polietilenimina, PEI 18, Dow
- 15 C1 - trioleato de glicerilo, Wilson
- C2 - tall-oil reconstituido, Unitol CX, Union Camp Corp.
- C3 - copolímero de metacrilato de laurilo y vinilpirrolidona Acryloid 953, Rohm and Haas
- L1 - aceite nafténico, Sunthene 410
- 20 L2 - aceite parafínico, Gulf 2210
- L3 - etanol, desnaturalizado
- L4 - isopropanol
- S1 - dimetildiclorosilano
- S2 - trimetilclorosilano
- 25 S3 - metiltriclorosilano.

1

EJEMPLO 15

Las composiciones antiespumantes de los Ejemplos 1 y 2 fueron evaluadas como antiespumantes de pinturas de látex utilizando el procedimiento antes descrito. Se ensayaron con fines comparativos unas muestras de la pintura de látex con cuatro antiespumantes de pintura comerciales y sin antiespumante.

5

TABLA IIIEnsayo antiespumante de pintura de látex blanca de mucho

10

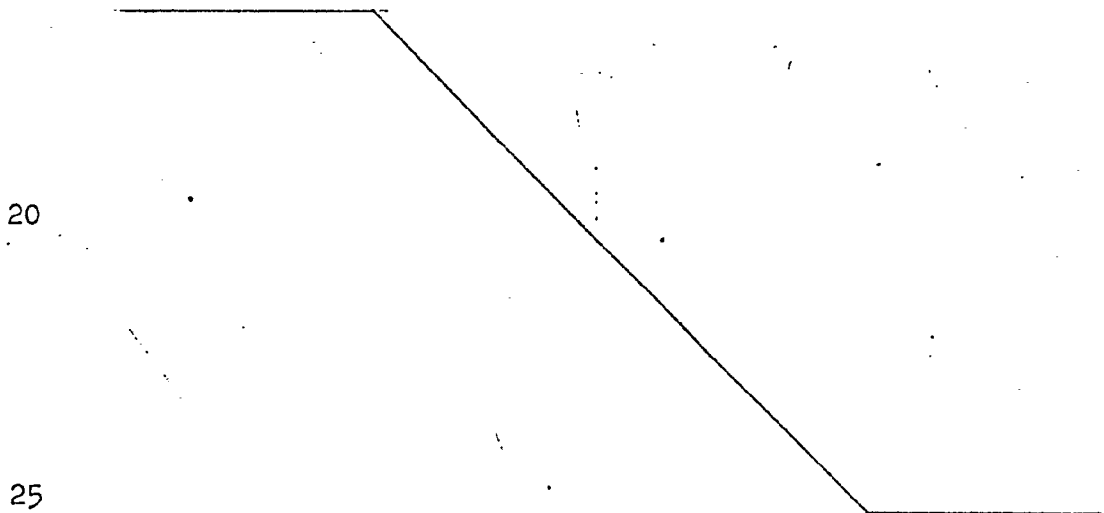
brillo(Cantidad en lb/gal (kg/litro) después de sacudir durante5 minutos)

	<u>lbs/100 gal</u> <u>(kg/100 l)</u>	<u>inicial</u>	<u>120°F (49°C),</u> <u>dos semanas</u>
15 blanco, sin sacudir	0	10,85(1,273)	10,85 (1,273)
composición antiespumante del Ejemplo 1	6,0(0,7038)	8,41(1,104)	9,94 (1,168)
composición antiespumante del Ejemplo 2	6,0(0,7038)	9,15(1,073)	9,70 (1,139)
antiespumante comercial W	6,0(0,7038)	9,12(1,070)	8,50 (0,997)
20 antiespumante comercial X	6,0(0,7038)	9,28(1,091)	8,45 (0,991)
antiespumante comercial Y	6,0(0,7038)	9,89(1,162)	8,40 (0,985)
antiespumante comercial Z	6,0(0,7038)	9,72(1,142)	7,83 (0,918)
25 blanco	0	6,55(0,768)	6,50 (0,762)

1 Evidentemente, la eficacia de las composiciones antiespumantes de los Ejemplos 1 y 2 en la pintura de látex, indicada en la Tabla III, aumenta al calentar a 120°F (49°C) durante un periodo de 2 semanas. Los cuatro antiespumantes comerciales utilizados en los ensayos pierden todos su capacidad anti-  
5 espumante al ser calentados a 120°F (49°C) durante 2 semanas. Además, la película seca de las pinturas que contienen las composiciones antiespumantes de los Ejemplos 1 y 2 presentan un mayor brillo Gardner a 60° y una desusada ausencia de cráteres y picaduras después de esta prolongada exposición al  
10 calor.

#### EJEMPLO 16

En las composiciones antiespumantes de los Ejemplos 2 a 14 se determina la capacidad antiespumante en el licor negro  
15 de lavado en filtro como se ha descrito antes.



1

TABLA IV

Propiedades antiespumantes del licor pardo , inicial

Altura de la espuma (mm) en los tiempos indicados (segundos)

	Ej.	15	30	45	60	90	$\sum_{0}^{60^{**}}$	viscosi- dad (cps) <sup>*</sup>
5	2	36	29	34	47	80	146	1770
	3	33	33	45	58	78	169	280
	4	31	33	39	51	77	154	1560
	5	33	27	32	43	74	135	940
10	6	45	41	41	49	73	176	905
	7	26	33	41	54	73	154	1550
	8	27	26	34	45	79	132	2525
	9	35	30	36	46	85	147	2240
	10	31	36	46	57	89	170	703
15	11	31	27	30	37	69	125	1160
	12	29	27	35	46	81	137	1468
	13	29	30	37	49	80	145	1805
	14	44	38	41	50	84	173	8250

20

\* Viscosímetro Brookfield LVT, husillo nº 3, 30 rpm

\*\*

Suma de las alturas de la espuma en los tiempos indicados.

25

De las 12 composiciones de los Ejemplos 2 a 13 de la Tabla IV, nueve presentan unas sumas de las alturas de la espuma inferiores en un 10% o más a las de la composición del Ejemplo 14. Siete de éstas, los Ejemplos 2, 5, 8, 9, 11,

1 12 y 13, presentan unas sumas de las alturas de la espuma  
entre el 15 y el 28 % inferiores a las de la composición del  
Ejemplo 14. Estas significativas mejoras en el comportamiento  
antiespumante son el resultado de la puesta en práctica de  
5 las técnicas de esta invención. Las composiciones de los  
Ejemplos 3, 6 y 10 se incluyen aquí para ilustrar las compo-  
siciones de baja viscosidad que pueden ser obtenidas aplican-  
do las técnicas de esta invención aunque presenten un peor  
comportamiento antiespumante. Las viscosidades de las compo-  
10 siciones de los Ejemplos 2 a 13 de la Tabla IV estaban compren-  
didas entre 280 y 2525 cps, abarcando un amplio intervalo de  
consistencias bombeables. La composición del Ejemplo 14 pre-  
senta una viscosidad tan alta, 8250 cps, que apenas fluye de  
un vaso de precipitados vuelto boca abajo. Esta composición  
15 no sería práctica ya que no puede ser bombeada al sistema  
acuoso a una velocidad suficiente para suprimir la espuma.

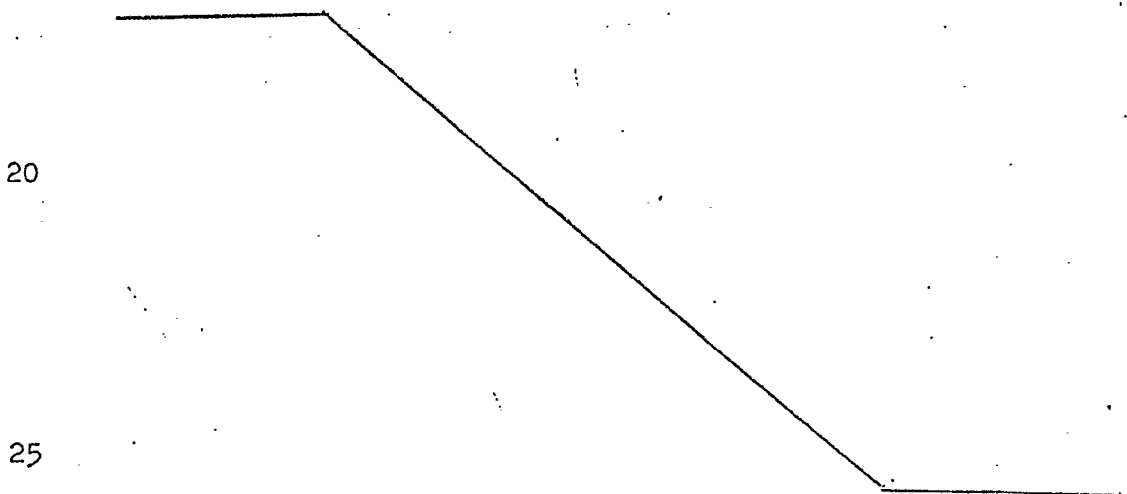


TABLA V

Propiedades antiespumantes del licor pardo, 5 horas a 50°C

Altura de la espuma (mm) a los tiempos indicados (segundos)

	Ej.	15	30	45	60	90	$\sum_{0}^{60}$	Viscosidad, (cps)
5	2	34	31	36	48	86	149	1820
	3	33	33	40	53	84	159	210
	4	27	28	36	50	86	141	1970
	5	37	29	31	40	84	137	755
10	6	42	38	35	42	62	157	622
	7	25	30	41	56	89	152	1960
	8	25	24	32	44	75	125	2980
	9	35	30	34	46	80	145	1280
	10	26	31	39	54	86	150	885
15	11	39	33	39	41	63	152	576
	12	28	27	34	47	85	136	995
	13	30	29	34	46	81	139	1340
	14	38	33	36	46	72	153	gel rígido

La excelente capacidad antiespumante de la mayoría de las composiciones de los Ejemplos 2 a 13 mostrada en la Tabla IV, no se altera cuando se expone a 50°C durante 5 horas (Tabla V). Estas condiciones se seleccionaron para simular la temperatura extrema a la que puede quedar sometido un tambor de antiespumante si fuera almacenado a la luz solar directa durante el verano. La mayoría de las composiciones

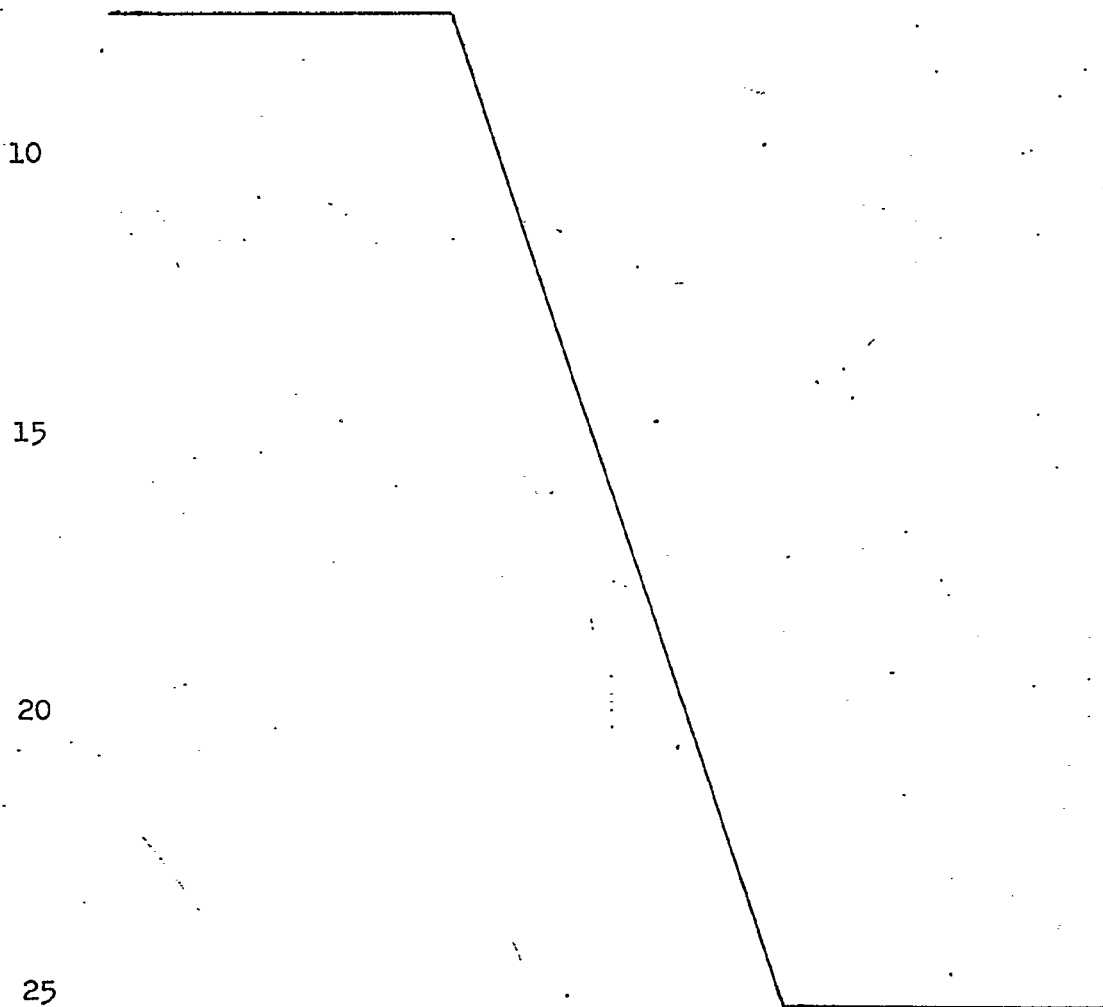
1 de los Ejemplos 2 a 13 presentaban una capacidad antiespu-  
mante considerablemente mayor que la de la composición del  
Ejemplo 14 que no se ha beneficiado de las técnicas de esta  
5 composición del Ejemplo 3 tiene una capacidad antiespumante  
casi tan buena como las otras composiciones dadas en las Ta-  
blas IV y V. Obsérvese que la composición del Ejemplo 3 re-  
quiere 8,0 partes de la amida pulverizada para obtener este  
comportamiento. Esto indica que el proceso de enfriamiento  
10 rápido practicado con las técnicas de esta invención da lu-  
gar a un tamaño más fino de partícula que el que puede ser  
obtenido por molienda hasta 325 mallas.

15 Las viscosidades de las composiciones 2 a 13 indicadas  
en la Tabla IV son todas inferiores a 3000 cps y algunas infe-  
riores a 1000 cps. La viscosidad de estas composiciones no es  
alterada drásticamente por calefacción prolongada como demues-  
tra la Tabla V. Estas características de una composición anti-  
espumante, viscosidad baja y constante, son especialmente im-  
20 portantes en un sistema de lavado de pulpa donde los anties-  
pumantes son habitualmente bombeados en una corriente de flu-  
jo continuo del licor pardo. La composición del Ejemplo 14,  
preparada sin utilizar la técnica de esta invención, tiene  
una viscosidad inicial superior a 8000 cps y se espesa for-  
mando un gel cuando se calienta durante 5 horas a 50°C.

25 Aunque la invención ha sido descrita haciendo referen-

1       cia a ciertas realizaciones específicas de la misma, se so-  
breentiende que no ha sido limitada por ellas ya que pueden  
introducirse cambios y modificaciones que se encuentran den-  
tro de los límites de las reivindicaciones del apéndice.

5               En resumen, la Patente de Invención que se solici-  
ta deberá recaer sobre las siguientes:



REIVINDICACIONES

1

Un procedimiento para la preparacion de una composi-  
cion antiespumante que comprende:

(a) alrededor de 75 a 98 partes en peso de un liquido orgá-  
nico,

5

(b) alrededor de 1 a 15 partes en peso de una amida que es el  
productos de reaccion de una poliamina que contiene como  
mínimo un grupo alquilenos de 2 a 10 átomos de carbono y  
un ácido graso de 6 a 18 átomos de carbono,

10

(c) alrededor de 0,1 a 10 partes en peso de una base,

(d) alrededor de 0,1 a 5 partes en peso de un clorosilano mo-  
nómero reactivo y

15

(e) alrededor de 0 a 3 partes en peso de un compuesto orgá-  
nico seleccionado entre los grupos formados por un polí-  
mero orgánico, un ácido graso de 10 a 20 átomos de car-  
bono y un glicérido de ácidos grasos de 10 a 20 átomos  
de carbono,

cuyo procedimiento consiste en:

20

(a) formar una pre-emulsión combinando uno de los componentes  
de la misma, ya sea el clorosilano monómero o la base,  
con el líquido orgánico y añadiendo después el otro com-  
ponente;

(b) dispersar la amida en la composición antiespumante,

25

(1) calentando la amida con una cantidad reductora de la  
viscosidad de clorosilano monómero en líquido orgáni

1 co suficiente para obtener una composición anties-  
pumante bombeable y de 0 a unas 3 partes en peso  
del componente orgánico para obtener una masa fun-  
5 dida homogénea uniforme, enfriando la pre-emulsión  
a una temperatura suficiente para mantener la tem-  
peratura de la pre-emulsión por debajo del punto de  
ablandamiento de la amida después de haber agrega-  
do la masa fundida a la pre-emulsión y después aña-  
diendo la masa fundida a la pre-emulsión enfriada para  
10 formar una dispersión de la amida en la composición  
antiespumante, o

(2) añadiendo la amida finamente dividida y de 0 a al-  
rededor del 3% en peso del componente orgánico sobre  
la pre-emulsión para formar una dispersión de la  
15 amida en la composición antiespumante y después,  
(c) homogeneizar la composición antiespumante para suspen-  
der las partículas de amida en dicha composición anties-  
pumante.

2. Un procedimiento, según la reivindicación 1, don-  
20 de el líquido orgánico está seleccionado entre el grupo for-  
mado por fuel-oil, aceite de foca mineral, aceite parafíni-  
co, aceite nafténico, ciclohexano, xileno, tolueno y dode-  
cano.

3. Un procedimiento, según la reivindicación 1, don-  
25 de la amida es el producto de reacción de una poliamina se-

1 leccionada entre el grupo formado por etilendiamina, buti-  
lendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, hexame-  
tilendiamina, decametilendiamina, hidroxietilendiamina  
5 y 1,3-diamino-2-propanol y un ácido graso seleccionado en-  
tre el grupo formado por ácido hexanoico, ácido decanoico,  
ácido láurico, ácido palmítico, ácido oleico, ácido esteá-  
rico, ácido ricinoleico, ácidos nafténicos, ácidos del tall-  
oil, ácidos grasos del sebo y ácidos grasos del sebo hidro-  
genados.

10 4. Un procedimiento, según la reivindicación 1 don-  
de la base está seleccionada entre el grupo formado por una  
amina primaria, una amina secundaria, una poliamina de 1  
a 6 átomos de carbono por cada átomo de nitrógeno, sales  
amónicas de ácidos orgánicos de 1 a 20 átomos de carbono, sa  
15 les de metales alcalinos de ácidos orgánicos de 1 a 20 áto-  
mos de carbono, amoniaco, hidróxido sódico, sulfato sódico,  
silicato sódico, borato sódico, fosfato trisódico y dicro-  
mato potásico.

20 5. Un procedimiento según la reivindicación 1 donde  
el clorosilano monómero reactivo está seleccionado entre el  
grupo formado por trimetilclorosilano, dimetildiclorosilano,  
metiltriclorosilano, difenildiclorosilano y mezclas de estos  
compuestos.

25 6. Un procedimiento según la reivindicación 1, don-  
de en componente orgánico está seleccionado entre el grupo

1 formado por un copolímero de acetato de vinilo y ácido fu-  
márico esterificado con un alcohol del sebo, un copolíme-  
ro de acetato de vinilo con ésteres de ácido maleico, un  
copolímero de acetato de vinilo con etileno, un copolímero  
5 de acetato de vinilo con propileno, un copolímero de aceta-  
to de vinilo con butileno, metilglucósido alcoxilado con  
4 moles de óxido de propileno, glicerina alcoxilada con 15  
moles de óxido de etileno y 45 moles de óxido de propileno,  
un copolímero de metacrilato de laurilo y vinilpirrolidona,  
10 un copolímero metacrílico disuelto en aceite refinado, acei-  
te de soja hidrogenado soplado, aceite vegetal soplado, acei-  
te de castor soplado, alquido de soja, resina de cumarona-in-  
deno modificada con fenol, éster glicerólico de resina de  
madera, éster de glicerina de polivinilpirrolidona, ácido  
15 láurico, ácido palmítico, ácido esteárico, aceite de lina-  
za, aceite de castor, manteca y sebo.

7. Un procedimiento según la reivindicación 1, don-  
de el líquido orgánico (a) es un aceite parafínico, la ami-  
da (b) es la diamida esteárica de la etilendiamina, la base  
20 (c) es etilendiamina y el clorosilano monómero (d) es dime-  
tildiclorosilano.

8. Un procedimiento según la reivindicación 1, don-  
de el líquido orgánico (a) es un aceite parafínico, la ami-  
da (b) es la diamida esteárica de etilendiamina, la base (c)  
25 es hidróxido potásico y el clorosilano monómero (d) es dime-

1 tildiclorosilano.

9. Un procedimiento según la reivindicación 1, don  
de el líquido orgánico (a) es un aceite parafínico, la ami  
da (b) es la diamida esteárica de etilendiamina, la base  
5 (c) es una terc-alquilamina y el clorosilano monómero (d)  
es metiltriclorosilano.

10. Un procedimiento según la reivindicación 1, don  
de el líquido orgánico (a) es un aceite parafínico, la ami  
da (b) es la diamida esteárica de etilendiamina, la base  
10 (c) es terc-alquilamina y el clorosilano monómero (d) es  
trimetilclorosilano.

11. Un procedimiento según la reivindicación 1, don  
de el líquido orgánico (a) es un aceite parafínico, la ami-  
da (b) es la diamida esteárica de etilendiamina, la base (c)  
15 es polietilenimina y el clorosilano monómero (d) es dime-  
tildiclorosilano.

12. Un procedimiento según la reivindicación 1, don  
de el líquido orgánico (a) es un aceite nafténico, la ami-  
da (b) es la diamida esteárica de etilendiamina, la base (c)  
20 es silicato sódico y el clorosilano monómero (d) es dime-  
tildiclorosilano.

13. Un procedimiento según la reivindicación 1, don  
de la porción de clorosilano monómero con la amida en (b)  
constituye alrededor de 0,01 a 0,5 partes en peso aproxima-  
25 damente.

1           14. Se reivindica por último como objeto sobre el  
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:  
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION AN  
TIESPUMANTE.

5           Todo conforme queda descrito y reivindicado en la  
presente memoria descriptiva, que consta de treinta y cin-  
co páginas mecanografiadas.

Madrid, 3 noviembre 1.975

BEERNARDO UNGRIA

P.P.



10

15

20

25

