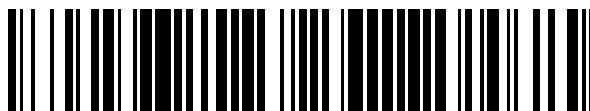


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 375 307**

51 Int. Cl.:
C11D 3/37 (2006.01)
C11D 3/18 (2006.01)
B01D 19/04 (2006.01)
C11D 1/72 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06776739 .2**
96 Fecha de presentación: **10.08.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1917338**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.05.2008**

54 Título: **GRANULADO REGULADOR DE ESPUMA.**

30 Prioridad:
24.08.2005 DE 102005040274

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.02.2012

73 Titular/es:
**HENKEL AG & CO. KGAA
HENKELSTRASSE 67
40589 DÜSSELDORF, DE**

72 Inventor/es:
**BRÜCKNER, Erik;
LAMBOTTE, Alexander y
MIDDELHAUVE, Birgit**

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 375 307 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

Granulado regulador de espuma

5 La invención se refiere a un agente regulador de espuma dividido en partículas, utilizables en detergentes y productos de limpieza así como a un procedimiento para su obtención y al uso del mismo en detergentes y productos de limpieza, que contienen determinados tensioactivos.

10 Ya es conocida la acción reguladora de la espumación de determinadas siliconas y también de las combinaciones de parafinas con bis(amidas de ácidos grasos) en sistemas acuosos provistos de tensioactivos. Por ejemplo, en la patente europea EP 0 309931 B1 se describen agentes reguladores de espumación, divididos en partículas, idóneos para la utilización en detergentes y productos de limpieza, que constan de un material soporte soluble en agua, exento de tensioactivo, y una mezcla de antiespumantes, libre de siloxanos, adsorbida sobre dicho soporte, formada por un 5-60 % en peso de parafinas blandas y/o duras, un 20-90 % en peso de cera de parafinas microcristalina, de un determinado intervalo de fusión y un 5-20 % en peso de una diamida derivada de diaminas C₂₋₇ y de ácidos grasos C₁₂₋₂₂ en forma finamente dividida. La fabricación de tales reguladores de espuma, dividido en partículas, se realiza mediante secado por atomización de una suspensión acuosa, que contiene el material soporte y la mezcla antiespumante. El poder antiespumante de la mezcla antiespumante se considera insuficiente si se pulveriza sobre un detergente dividido en partículas.

20 Por la solicitud de patente internacional WO 96/26258 se conoce la utilización como reguladores de espumación de mezclas homogéneas formadas por tensioactivos no iónicos y un sistema regulador de espuma, que contiene cera de parafina y bis(amidas de ácidos grasos), para mejorar el proceso de fabricación y las propiedades de producto de los detergentes y productos de limpieza.

25 Es objeto del documento de publicación de patente alemana DE 23 38468 un detergente que contiene un antiespumante de silicona, que está protegido contra las interacciones con otros componentes del detergente. Para su fabricación se emplean masas fundidas acuosas, que contienen el antiespumante de silicona y una sustancia soporte, por ejemplo poliglicol, que en primer lugar se secan por atomización y en un lecho fluidizado se dotan las partículas resultantes de un revestimiento formado por un material de forro sólido, soluble en agua. Como material de revestimiento se emplean las sales habituales de los detergentes, en especial el tripolifosfato o carboximetilcelulosa. El proceso de fabricación consta de cuatro pasos y es relativamente complejo desde el punto de vista técnico.

35 En la publicación de solicitud de patente alemana DE 31 28631 se describe la fabricación de detergentes de espumación atenuada, que contienen antiespumantes de silicona microencapsulados. Para ello se dispersa la silicona en una solución acuosa de un polímero filmógeno y la dispersión, separada de los demás componentes del detergente solubles en agua o dispersados en agua, que transportan a través de una tubería especial a la planta de secado por atomización. La unión de las dos corrientes parciales se realiza en la zona de la boquilla pulverizadora. Como polímeros filmógenos se toman en consideración, por ejemplo, los éteres de celulosa, los éteres de almidón y los polímeros sintéticos solubles en agua así como sus mezclas. La formación de las microcápsulas se realiza de forma espontánea en la boquilla pulverizadora o mediante precipitación previa por adición de sales electrolito a la dispersión de la silicona. El procedimiento descrito conlleva necesariamente que la fabricación del detergente se realice por secado de atomización. Este método de trabajo no se puede extrapolar a otros ámbitos, por ejemplo a los detergentes y productos de limpieza fabricados por granulación o a otros ámbitos de utilización.

50 En la solicitud de patente europea EP 097 867 se describe un procedimiento de fabricación de aceites antiespumantes microencapsulados por mezclado de una emulsión de silicona con una solución acuosa de carboximetilcelulosa y precipitación de las microcápsulas por adición de electrolitos, en especial de sales polivalentes o de disolventes orgánicos. Conlleva dificultades considerables la operación de repartir de forma homogénea las pequeñas cantidades de microcápsulas de silicona, suficientes para atenuar la espumación, en una cantidad de detergente en polvo relativamente grande.

55 En el documento de publicación de patente alemana DE 34 36194 se describe un procedimiento de fabricación de un granulado antiespumante de buena fluidez por secado de atomización de una dispersión acuosa de antiespumante que contiene polímeros filmógenos. Con el fin de fabricar un granulado de la composición siguiente: del 1 al 10 % en peso de ingrediente activo antiespumante insoluble en agua, del 0,2 al 2 % en peso de una mezcla de carboximetilcelulosa sódica y metilcelulosa en una proporción ponderal del 80 : del 20 al 40 : del 60, del 70 al 90 % en peso de sales soportes inorgánicas, solubles o dispersables en agua, el resto: agua, se mantiene en hinchamiento una solución acuosa que contiene del 0,5 al 8 % en peso de éteres de célula a una temperatura entre 60 15 y 60°C durante el tiempo necesario para que la viscosidad de la solución alcance una viscosidad que sea por lo menos el 75 % de la viscosidad que tiene la solución de éteres de celulosa cuando están completamente hinchados, después de lo cual se dispersa en esta solución el ingrediente activo antiespumante, se le añaden las sales soporte y eventualmente agua y seguidamente se seca la dispersión homogeneizada por pulverización. Como ingredientes 65 activos antiespumantes se emplean organopolisiloxano, parafinas y mezclas de organopolisiloxanos y parafinas. El

contenido en ingrediente activo antiespumante se sitúa entre el 1 y el 10 % en peso, con preferencia entre el 3 y el 7 % en peso. La sal soporte está formada con preferencia por una mezcla de silicato sódico, tripolifosfato sódico y sulfato sódico.

5 Por la patente europea EP 0 337 523 B1 se conoce un procedimiento de fabricación de detergentes pulverulentos, que contienen por lo menos un 5 % en peso de tensioactivos aniónicos, un 20-80 % en peso de silicato de aluminio y agua así como tensioactivos aniónicos y no iónicos, cera de parafina fundamentalmente insoluble, que como pasos
10 fundamentales del procedimiento consta de la pulverización simultánea o de la pulverización posterior de la parafina sobre las partículas de detergente prefabricadas. La cera de parafina puede utilizarse también en forma de mezcla con tensioactivos no iónicos.

Si, con arreglo a la variante publicada en el documento mencionado en último lugar, se pretende utilizar la cera de parafina no sola, sino en combinación con una bis(amida de ácido graso) que, como se sabe, intensifica el efecto regulador de la espuma, pero que, en general, es sólida a temperatura ambiente, entonces se podrá solucionar el
15 problema del taponamiento de las tuberías y boquillas con arreglo a la solicitud de patente internacional WO 00/36063 debido al problema de solidificación de la bis(amida de ácido graso) empleando una emulsión acuosa del regulador de espuma, que contiene del 16 % en peso al 70 % en peso ingrediente activo regulador de espuma, basado en cera de parafina y/o en aceite de silicona, del 2 % en peso al 15 % en peso emulsionante no iónico y/o
20 aniónico y como máximo un 80 % en peso de agua. Se pueden conseguir partículas de una estabilidad todavía mayor con arreglo a la solicitud de patente internacional WO 02/074894 empleando un material soporte sólido, que contiene un carbonato alcalino y un ácido de Brønsted.

Se observa de todos modos que el poder antiespumante del regulador de espuma no en todos los detergentes y productos de limpieza, que contienen los reguladores de espuma habituales, divididos en partículas. En especial
25 aquellos productos, que contienen tensioactivos de cadena ramificada, puede producirse la aparición de una espuma que resulta muy difícil de atenuar. Por ello se pretende seguir mejorando el efecto regulador de la espuma de los antiespumantes ya conocidos.

Ahora se ha encontrado de modo sorprendente que se pueden conseguir buenos efectos antiespumantes
30 empleando un regulador de espuma con un sistema de regulación de espuma adaptado.

Es objeto de la invención un granulado regulador de espuma dividido en partículas que puede obtenerse por aplicación de una emulsión acuosa de regulador de espuma, que contiene del 16 % en peso al 70 % en peso de
35 ingrediente activo regulador de espuma basado en una combinación de cera de parafina y silicona, del 2 % en peso al 15 % en peso de emulsionante no iónico y/o aniónico y como máximo un 80 % en peso de agua, sobre un material soporte sólido, después de lo cual puede realizarse un paso de secado y que está caracterizado porque la silicona contiene (A) un organopolisiloxano que tiene por lo menos un sustituyente unido al silicio de la fórmula X-Ph, en la que X significa un grupo orgánico divalente, que está unido al silicio mediante un átomo de carbono, y Ph significa un grupo aromático, (B) es una resina de organosilicio y (C) una carga de relleno hidrófoba, y porque el material
40 soporte contiene un carbonato alcalino y un ácido de Brønsted.

Los componentes (A), (B) y (C) adecuados se han descrito en especial en la patente europea EP 1 075 864. Opcionalmente, la suma de los componentes (A), (B) y (C) se denomina también a continuación aceite de silicona. Además de esta combinación de los componentes (A), (B) y (C), el regulador de espuma que se emplea según la
45 invención contiene una cera de parafina (D) que regula la espumación; esta cera es con preferencia sólida a temperatura ambiente y cuando alcanza 100°C está en forma completamente líquida.

Los granulados de regulador de espuma en forma de partículas se fabrican con preferencia por aplicación, en especial por pulverización, de una emulsión acuosa de regulador de espuma, que contiene del 16 % en peso al 70 %
50 en peso de la combinación de ingredientes activos reguladores de espuma formada por (A), (B), (C) y (D) y del 2 % en peso al 15 % en peso de emulsionante no iónico y/o aniónico en agua, sobre un material soporte sólido, después de lo cual puede realizarse opcionalmente un paso de secado.

El material soporte contiene un carbonato alcalino y un ácido de Brønsted.

55 Es preferido que el ácido de Brønsted, que se emplea como componente del material soporte, esté presente en forma sólida a 25°C. Dicho ácido tiene a 25°C una solubilidad en agua que se sitúa por lo menos en 100 g/l. Se elige con preferencia entre los ácidos di- y tricarbónicos, sus sales ácidas, las sales ácidas de ácidos inorgánicos, en especial el NaHSO_4 , Na_2HPO_4 y NaH_2PO_4 y sus mezclas. En una forma preferida de ejecución de la invención, el
60 ácido de Brønsted es el ácido cítrico. El material soporte empleado contiene con preferencia un carbonato alcalino y un ácido de Brønsted en una proporción ponderal comprendida entre 1:1 y 100:1, en especial entre 20:3 y 80:3. El material soporte contiene con preferencia del 40 % en peso al 90 % en peso, en especial del 60 % en peso al 80 % en peso de carbonato alcalino y del 0,5 % en peso al 20 % en peso, en especial del 1 % en peso al 9 % en peso de un ácido de Brønsted. Puede estar formado exclusivamente por el carbonato alcalino y el ácido de Brønsted o bien
65 puede contener otros componentes divididos en partículas, tomándose en consideración los componentes sólidos

y/o en forma sólida de detergentes y productos de limpieza formulados (confeccionados). Pertenecen a ellos por ejemplo los materiales pulverulentos habituales fabricados por secado de atomización de suspensiones acuosas de sus contenidos, los blanqueantes sólidos basados en oxígeno, por ejemplo los percarbonato alcalinos o los perboratos alcalinos, que pueden estar presentes en forma monohidratada o tetrahidratada, los activadores de
 5 blanqueo formulados pulverulentos, por ejemplo un granulado de tetraacetililenodiamina, los compuestos tensioactivos aniónicos no fabricados por el secado convencional de atomización, que contienen más del 80 % en peso, en especial más del 90 % en peso de sulfatos de alquilo, cuyas cadenas alquilo tienen una longitud comprendida entre C₁₂ y C₁₈, y el resto está formado fundamentalmente por sales inorgánicas y agua, las enzimas
 10 presentes en forma granulada, por ejemplo un material enzimático extruido o un granulado multienzimático, un ingrediente activo formulado pulverulento de eliminación de suciedad (soil release), un "cobuilder" pulverulento de policarboxilato, por ejemplo un citrato alcalino y eventualmente también materiales soporte (builder) inorgánicos sólidos, por ejemplo la zeolita-A, zeolita-P, zeolita-X y los silicatos laminares cristalinos, y sales inorgánicas diversas, por ejemplo los sulfatos alcalinos, los hidrogenocarbonatos alcalinos y los silicatos alcalinos, así como sus mezclas. El material soporte contiene con preferencia una combinación de hidrogenocarbonato alcalino y carbonato alcalino,
 15 cuya proporción ponderal se sitúa con preferencia entre 99:1 y 10:90, en especial entre 95:5 y 50:50. El metal alcalino preferido de dichas sales y también del carbonato alcalino es el sodio.

En una forma preferida de ejecución del procedimiento fundamentalmente del modo descrito en la solicitud de patente internacional WO 00/36063 se realiza en un mezclador una granulación de crecimiento, de modo que se
 20 mezcla intensamente una cantidad de 40 a 110 partes en peso, en especial de 60 a 90 partes en peso de material soporte, que puede contener además con preferencia un sulfato alcalino y/o un hidrogenocarbonato alcalino, y durante la granulación se añade una cantidad de 15 a 50 partes en peso, en especial de 25 a 35 partes en peso de la emulsión de regulador de espuma que eventualmente se ha calentado a una temperatura comprendida entre 70°C y 180°C. Si se desea pueden añadirse opcionalmente pequeñas cantidades de agua, con preferencia como máximo
 25 10 partes en peso, en especial de 1 a 5 partes en peso de agua, después o con preferencia antes de la adición de la emulsión del regulador de espuma. Los materiales finamente divididos, que se eligen entre los componentes del material soporte, pueden depositarse si se desea en pequeñas cantidades, situadas normalmente como máximo en el 2 % en peso, sobre el granulado del regulador de espuma en forma de componente empolvante, reduciendo en consonancia su porción ponderal dentro del granulado.

Una emulsión de regulador de espuma utilizable según la invención, que contiene cera de parafina, se fabrica con preferencia por fusión de la cera de parafina en presencia del emulsionante, eventualmente enfriando la masa fundida a aprox. 100°C como máximo e incorporando agua con agitación. Si tienen que emplearse mezclas de emulsionante no iónico y emulsionante aniónico, entonces es preferido incorporar por mezclado el emulsionante no
 35 iónico del modo descrito a la masa fundida de la cera de parafina y añadir el emulsionante aniónico no a la masa fundida, sino al agua antes de la incorporación por agitación a la masa fundida. Se emplea la cera de parafina en forma fundida, no enfriada, entonces es preferido emplear agua fría, que tenga una temperatura como máximo equivalente a la temperatura ambiente. Si, antes de la incorporación del agua, se enfría la masa fundida a una temperatura de aprox. 100°C como máximo, entonces es preferido añadir el agua que tenga ya una temperatura aprox. de 50°C a 80°C. Los dispositivos de agitación habituales son suficientes normalmente para conseguir el reparto uniforme de todos los componentes y por tanto para generar la emulsión acuosa utilizable según la invención; no es necesario por lo general el uso de mezcladores u homogeneizadores de alta velocidad (por ejemplo Ultra Turrax®). La incorporación por mezclado del aceite de silicona puede realizarse en cualquier momento del procedimiento. Si se tienen que fabricar emulsiones de regulador de espuma, que contienen cantidades mayores de
 45 aceite de silicona que de cera de parafina, entonces se mezclan con preferencia en primer lugar el aceite de silicona y el emulsionante no iónico y/o aniónico, se les añade con agitación una porción de la cantidad de agua, de modo que se genere una emulsión del tipo agua en silicona, se sigue añadiendo agua hasta que se llega a la inversión de la emulsión, se agita intensamente y a continuación se añade con agitación el agua restante. Eventualmente la emulsión obtenida de este modo puede tener un carácter parcialmente múltiple, es decir, en la fase acuosa exterior pueden hallarse también gotas de la emulsión básica primitiva, del tipo agua en silicona.

Las emulsiones de regulador de espuma así obtenidas, utilizables en el procedimiento de la invención, son estables y presentan a 60°C con preferencia un viscosidad inferior a 2500 mPa.s, en especial en el intervalo comprendido entre 100 mPa.s y 500 mPa.s, medida por ejemplo con un viscosímetro rotatorio Brookfield, varilla nº 2, con una
 55 velocidad de giro de 5 revoluciones por minuto.

Es preferido que en el organopolisiloxano (A) el grupo Ph sea una unidad que contenga por lo menos 1 anillo bencénico -C₆R₅, en el que cada R con independencia de su aparición signifique hidrógeno, halógeno, hidroxilo, un grupo alcoxi de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo monovalente de átomos de carbono que tenga de 1 a 12
 60 átomos de carbono o en el que dos o más grupos R forman juntos un grupo divalente de átomos de carbono. El promedio de unidades siloxano por molécula se sitúa con preferencia entre 5 y 5000. Es preferido además que, en el organopolisiloxano (A), estén presentes por lo menos un 50 % de unidades diorganosiloxano de la fórmula -SiYY'O- y hasta un 50 % de unidades diorganosiloxano de la fórmula -SiYXPhO-, en las que Y significa un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono e Y' es un grupo hidrocarburo alifático de 1 a 24 átomos de carbono, en especial de 1 a 6

átomos de carbono. El grupo X es con preferencia un grupo alquileo de 1 a 24 átomos de carbono y Ph es un grupo fenilo. El grupo -X-Ph es con preferencia especial el 2-fenilpropilo. El organopolisiloxano (A) contiene con preferencia por lo menos un punto de reticulación entre las cadenas de los polímeros siloxano, que se ajusta a las fórmulas -X'-o -X'-Sx-X'-, en las que X' significa un grupo orgánico alifático divalente, que está unido al carbono a través de un silicio y Sx es un grupo organosiloxano.

La resina de organosilicio (B) es con preferencia una silicona no lineal, formada por unidades siloxano de la fórmula $R'_a\text{SiO}_{(4-a)/2}$, en la que R' significa un grupo hidroxilo, hidrocarburo o hidrocarbonoxi y "a" tiene un valor promedio de 0,5 a 2,4. Está formada en especial por grupos trihidroxycarbonosiloxi monovalentes de la fórmula $R''\text{SiO}_{1/2}$ y grupos tetrafuncionales $\text{SiO}_{4/2}$ en una proporción numérica comprendida entre 0,4:1 y 1,1:1, en la que R'' significa un grupo alquilo. Presenta con preferencia un tamaño medio de partícula comprendido entre 2 μm y 50 μm .

La carga de relleno hidrófoba (C) se elige con preferencia entre el grupo formado por ácido silícico, dióxido de titanio, cuarzo molido, óxido de aluminio, silicatos de aluminio, ceras de polietileno, ceras microcristalinas, óxido de cinc, óxido de magnesio, sales de ácidos carboxílicos alifáticos, ciclohexilamina, alquilamidas, SiO_2 y sus mezclas. Es preferido en especial el dióxido de silicio pirógeno o precipitado, en especial hidrofugado, que tiene con preferencia especial una superficie por lo menos de 50 m^2/g , por ejemplo los productos comerciales que se suministran con los nombres de Aerosil[®] o Sipemat[®]. Los ácidos silícicos tienen con preferencia un tamaño medio de partícula 0,5 μm a 30 μm .

La viscosidad del aceite de silicona se sitúa con preferencia en el intervalo comprendido entre 1 000 mPa.s y 30 000 mPa.s, en especial entre 1 500 mPa.s y 3 000 mPa.s.

Las ceras de parafina que se toman en consideración según la invención son en general mezclas complejas sin un punto de fusión nítido. Para la caracterización se determina normalmente su intervalo de fusión con un análisis termodiferencial (DTA), descrito por ejemplo en "The Analyst" 87, 420, 1962, y/o su punto de solidificación. Se entiende por tal la temperatura, en la que la cera por enfriamiento lento pasa del estado líquido al sólido. Según la invención pueden utilizarse no solo las parafinas completamente líquidas a temperatura ambiente, es decir, las que tienen un punto de solidificación inferior a 25°C, sino también las parafinas sólidas a temperatura ambiente. La cera de parafina es con preferencia sólida a temperatura ambiente y cuando alcanza 100°C está en forma completamente líquida. Pueden utilizarse por ejemplo las mezclas de ceras de parafinas conocidas por la solicitud de patente europea EP 0 309 931, formadas por ejemplo del 26 % en peso al 49 % en peso de ceras de parafina microcristalinas con un punto de solidificación de 62°C de 90°C, del 20 % en peso al 49 % en peso de parafina dura, con un punto de solidificación de 42°C a 56°C y del 2 % en peso al 25 % en peso de parafina blanda, con un punto de solidificación de 35°C a 40°C. Se emplean con preferencia las parafinas o las mezclas de parafinas que solidifican entre 30°C y 90°C. Hay que tener en cuenta que las mezclas de ceras de parafina que parecen sólidas a temperatura ambiente pueden contener también porciones de parafinas líquidas. En las ceras de parafina utilizables según la invención, la porción líquida a 40°C será lo más elevada posible, sin que a esta temperatura llegue ya al 100 %. Las mezclas de ceras de parafina preferidas tienen a 40°C una porción líquida por lo menos del 50 % en peso, en especial del 55 % en peso al 80 % en peso, y a 60°C una porción líquida por lo menos del 90 % en peso. La temperatura, en la que se consigue una porción líquida del 100 % en peso de la cera de parafina, se sitúa en las mezclas de ceras de parafina especialmente preferidas todavía por debajo de 85°C, en especial entre 75°C y 82°C. Hay que prestar atención además a que las parafinas a ser posible no contengan ninguna fracción volátil. Las ceras de parafina preferidas contienen menos del 1 % en peso, en especial menos del 0,5 % en peso de componentes evaporables a 110°C y presión normal. Las ceras de parafina utilizables según la invención pueden adquirirse por ejemplo de la empresa Fuller con el nombre comercial de Lunaflex[®] y de la empresa DEA Mineralöl AG con el nombre comercial de Deawax[®].

En una forma de ejecución de la invención se emplea el aceite de silicona en mezclas de cera de parafina y aceite de silicona, con preferencia en una cantidad tal que la emulsión del regulador de espuma empleada en el procedimiento de la invención tenga un contenido de aceite de silicona comprendido entre el 0,1 % en peso y el 10 % en peso, en especial entre el 1 % en peso y el 5 % en peso. En otra forma preferida de ejecución, la emulsión de regulador de espuma que se pulveriza sobre el material soporte contiene una mezcla de cera de parafina y aceite de silicona una proporción ponderal de 11:1 a 1,8:1, en especial de 5:1 a 2:1.

Una emulsión de regulador de espuma utilizada con preferencia especial contiene del 5 % en peso al 40 % en peso, en especial del 10 % en peso al 35 % en peso de aceite de silicona, del 1 % en peso al 10 % en peso, en especial del 2 % en peso al 5 % en peso de cera de parafina y del 50 % en peso al 94 % en peso de agua.

Si se desea, la cera de parafina puede estar presente en forma de mezclas con bisamidas derivadas de diaminas C_{2-7} y ácidos grasos C_{12-22} . Entonces la proporción ponderal de la cera de parafina y la bis(amida de ácido graso) se sitúa con preferencia entre 50:1 y 1:1, en especial entre 10:1 y 5:1. Las bisamidas se derivan con preferencia de ácidos grasos saturados de 12 a 22 átomos de C, en especial de 14 a 18 átomos de C y de alquilenodiaminas de 2 a 7 átomos de C. Los ácidos grasos apropiados son por ejemplo los ácidos láurico, mirístico, esteárico, aráquico y

behénico así como sus mezclas, que pueden obtenerse a partir de grasas naturales o de aceites hidrogenados, por ejemplo el aceite de sebo o el aceite de palma hidrogenado. Las diaminas apropiadas son por ejemplo la etilenodiamina, 1,3-propilenodiamina, tetrametilenodiamina, pentametilenodiamina, hexametilenodiamina, p-fenilenodiamina y tolulienodiamina. Las diaminas preferidas son la etilenodiamina y la hexametilenodiamina. Las bisamidas especialmente preferidas son la bis-miristoil-etilenodiamina, bis-palmitoil-etilenodiamina, bisestearoil-etilenodiamina y sus mezclas así como los derivados correspondientes de la hexametilenodiamina. Las bisamidas se presentan con preferencia en forma finamente dividida y tienen en especial un tamaño medio de grano inferior a 50 μm . El tamaño máximo de grano de las partículas se sitúa con preferencia por debajo de 20 μm , pero por lo menos el 50 %, en especial por lo menos el 75 % de las partículas tienen un tamaño inferior a 10 μm . Estos datos del tamaño de las partículas se determinan por el método ya conocido del "contador Coulter".

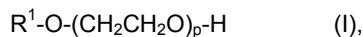
Se entiende por emulsionantes no iónicos, que pueden utilizarse en las emulsiones de la invención, en especial los alcoxilatos, con preferencia los etoxilatos y/o los propoxilatos de alcoholes, las alquilaminas, los dioles vecinales, los ácidos carboxílicos y/o las amidas de ácidos carboxílicos, que tienen grupos alquilo de 8 a 22 átomos de C, con preferencia de 12 a 18 átomos de C. El grado medio de alcoxilación de estos compuestos se sitúa por lo general entre 1 y 10, con preferencia entre 2 y 5. Pueden obtenerse como ya es sabido por reacción con los correspondientes óxidos de alquileo. Se toman también en consideración los productos que pueden obtenerse por alcoxilación de ésteres de alquilo de ácidos grasos, que tienen de 1 a 4 átomos de C en la parte éster, por el procedimiento descrito en la solicitud de patente internacional WO 90/13533. Pertenecen a los alcoxilatos de alcoholes en cuestión los etoxilatos y/o propoxilatos de alcoholes de cadena lineal o ramificada de 8 a 22 átomos de C, con preferencia de 12 a 18 átomos de C. Son apropiados en especial los derivados de alcoholes grasos, aunque para la obtención de los alcoxilatos utilizables pueden emplearse también sus isómeros de cadena ramificada. Por consiguiente pueden emplearse en especial los etoxilatos de alcoholes primarios de restos dodecilo, tetradecilo, hexadecilo u octadecilo lineales o sus mezclas. Es también posible emplear los alcoxilatos correspondientes de alcoholes grasos mono- o poliinsaturados, a los que pertenecen por ejemplo el alcohol oleílico, el alcohol elaidílico, el alcohol linoleílico, el alcohol linolenílico, el alcohol gadoleílico y el alcohol erucílico. Pueden utilizarse también los ésteres o los ésteres parciales de ácidos carboxílicos de una longitud de cadena C apropiada con polioles, por ejemplo con glicerina u oligoglicerina. Los emulsionantes aniónicos preferidos son sales alcalinas de ácidos alquilbencenosulfónicos de 9 a 13 átomos de C en el grupo alquilo, en especial el dodecylbencenosulfonato sódico. Además de los emulsionantes mencionados pueden estar presentes pequeñas cantidades, eventualmente hasta el 4 % en peso, de éteres de celulosa aniónicos y/o no iónicos, por ejemplo la carboximetilcelulosa y/o la hidroxietilcelulosa.

Es esencial para la fabricación de las emulsiones utilizables según la invención que se emplee una mezcla homogénea del sistema regulador de espuma y en especial un emulsionante no iónico. Esta mezcla puede lograrse con ventaja de modo sencillo por fusión de la parafina sólida a temperatura ambiente en presencia del aceite de silicona y del emulsionante, de modo conveniente con agitación o con homogeneización. Después de la formación de la mezcla de sistema antiespumante y emulsionante, efectuada con preferencia a una temperatura comprendida entre 60°C y 150°C, en especial entre 80°C y 150°C, se mezcla esta, eventualmente enfriándola, con agua, pero al agua se le puede añadir previamente un emulsionante en especial aniónico. En este caso, la concentración del emulsionante aniónico en el agua se sitúa con preferencia entre el 5 % en peso y el 15 % en peso.

La emulsión obtenible de este modo es estable al almacenaje a temperatura ambiente y de ella se deposita con preferencia del 3 % en peso al 60 % en peso, en especial del 15 % en peso al 45 % en peso sobre el material soporte. Después de la aplicación de la emulsión acuosa puede realizarse un paso de secado, por ejemplo empleando los secadores habituales de lecho fluidizado, o bien se aplica la emulsión y al mismo tiempo se realiza el secado, por ejemplo también en un lecho fluidizado. Los granulados de regulador de espuma obtenibles según la invención o según el procedimiento de la invención contienen con preferencia del 5 % en peso al 50 % en peso, en especial del 8 % en peso al 35 % en peso de ingrediente activo regulador de espuma.

Un granulado regulador de espuma de la invención tiene un buen comportamiento atenuador de la espumación cuando se incorpora a los detergentes y productos de limpieza que por lo demás tienen una composición habitual y se emplean para los procedimientos habituales de lavado o de limpieza manuales y sobre todo mecánicos. Se consiguen efectos muy especialmente positivos cuando los agentes incorporados contienen tensioactivos de cadena ramificada.

Otro objeto de la invención es, pues, el uso de un granulado regulador de espuma de la invención para regular la espumación de detergentes y productos de limpieza, que contiene un tensioactivo no iónico ramificado en el centro de la cadena, de la fórmula general I,



en la que R^1 es un resto alquilo o alqueno ramificado en el centro de la cadena que contiene de 10 a 22 átomos de carbono un grado medio de ramificación de 0,25 a 2,8, en especial de 1,2 a 2,5 y p significa un número de 1 a 9. El grado de ramificación se define con respecto al número de átomos de carbono primarios.

5 El detergente y producto de limpieza contiene con preferencia tensioactivo no iónico ramificado en el centro de la cadena de la fórmula general I, en la que R¹ es un resto alquilo o alqueno ramificado en el centro de la cadena que contiene de 8 a 18 átomos de carbono, en especial 13 átomos de carbono, y un grado medio de ramificación de 1,7 a 2,4, y p significa un número de 3 a 7. En den detergentes y productos de limpieza se utilizan con preferencia tensioactivos no iónicos ramificados en el centro de la cadena, que contiene un resto alquilo y/o alqueno R¹, cuya ramificación consiste en la presencia por lo menos predominante de grupos metilo, etilo, propilo y/o butilo, siendo especialmente preferidas las ramificaciones metilo y/o etilo. Sin embargo, los tensioactivos no iónicos ramificados en el centro de la cadena pueden tener ramificaciones alquilo más largas.

10 En una forma preferida de ejecución, el detergente y producto de limpieza contiene del 0,1 % en peso al 30 % en peso, en especial del 0,5 % en peso al 20 % en peso y con preferencia especial del 1 % en peso al 15 % en peso de tensioactivos no iónicos ramificados en el centro de la cadena.

15 Los etoxilatos de alcoholes, que se ajustan a la fórmula I, abarcan por ejemplo los productos comerciales Lutensol[®], suministrados por BASF AG, Ludwigshafen, y los Marlipal[®] y Safol[®], suministrados por Sasol Alemania. Son especialmente apropiados por ejemplo los tensioactivos, no iónicos que son productos comerciales suministrados con el nombre de Lutensol[®] TO, Lutensol[®] AO, Marlipal[®] 013 o Marlipal[®] 035.

20 En un detergente y producto de limpieza, en el que se utiliza un granulado regulador de espuma de la invención, además del tensioactivo no iónico, contiene con preferencia sulfatos de alquilo y/o sulfonatos de alquilo ramificado en el centro de la cadena, elegidos entre el grupo formado por los sulfatos de alquilo y/o sulfonatos de alquilo, cuyo resto alquilo ramificado en el centro de la cadena tiene de 10 a 22 átomos de carbono, en especial de 8 a 18 y con preferencia especial 13 átomos de carbono y un grado medio de ramificación de 1,7 a 2,4.

25 Los detergentes y productos de limpieza, cuyo poder de espumación puede controlarse con el granulado regulador de espuma de la invención, pueden contener todos los ingredientes contenidos habitualmente en este tipo de productos, por ejemplo materiales de soporte (builder), tensioactivos diversos, blanqueantes, enzimas, colorantes y aromas.

30 Ejemplo 1

Se fabrica un granulado D1 fundamentalmente del modo descrito en WO 02/074894 que tiene la composición siguiente (en cada caso en % en peso):

35 Formulación D1

0,98 de bencenosulfonato de alquilo (sal Na)
 1,45 de alcohol grado C12-C14 + 3 EO
 40 5,87 de ácido hidroxipropano-1,2,3-tricarboxílico 1 H₂O
 11,4 de parafina
 1,74 de bis(estearoil)etilenodiamina
 65,4 de carbonato sódico
 1,96 de sal Na del ácido poliacrílico
 45 3,19 de aceite de silicona*
 resto hasta 100 de agua

*compuesto de aceite de silicona de la EP 1075864

50 A título comparativo se emplea el granulado antiespumante (aquí E1) publicado en el ejemplo del documento WO 02/074894; para ello en un mezclador se aplican 306 partes en peso de una emulsión de regulador de espuma obtenida con arreglo al WO 00/36063, que contiene un 40 % en peso de cera de parafina de punto de solidificación según DIN ISO 2207 de 45°C y una porción líquida a 40°C de aprox. el 66 % en peso y a 60°C de aprox. el 96 % (Lunaflex[®], fabricado por DEA), un 6 % en peso de etilenodiamida del ácido biestearílico, un 4,5 % en peso de aceite de silicona, un 5,5 % en peso de (dodecilsulfonato sódico) aniónico y un 5 % en peso de emulsionante no iónico (alcohol graso C_{12/14} con etoxilación triple, fabricado por Cognis Deutschland GmbH), y el resto de agua, sobre una combinación depositada previamente de carbonato sódico (704 partes en peso) y ácido cítrico (63 partes en peso), a los que previamente se les habían añadido 30 partes en peso de agua, con lo cual se forma un granulado; seguidamente se seca este granulado en un secador de lecho fluidizado a una temperatura de 80-90°C.

Se utilizan los granulados antiespumantes con el mismo peso de ingrediente activo antiespumante en un detergente en polvo basado en un etoxilato de alcohol ramificado (Marlipal[®] 035/60 - etoxilato de isotridecanol 6EO) y se estudia su comportamiento de espumación a 30°C /40°C /60°C y 90°C en una máquina lavadora Miele W 918. Se

ES 2 375 307 T3

anotan las puntuaciones de espuma resultantes del proceso de lavado de 60 minutos (0 = sin espuma; 2 = la mitad del contenido del tambor contiene espuma; 4 = el tambor está totalmente lleno de espuma) en función del tiempo de medición (valor promedio de todo el proceso de lavado).

5 Puntuaciones de la espuma:

| | 30°C | 40°C | 60°C | 95°C |
|----|------|------|------|------|
| D1 | 1,67 | 1,17 | 0,2 | 0 |
| E1 | 2,10 | 2,67 | 2,80 | 2,97 |

Ejemplo 2

10 Se ensaya por el método descrito en el ejemplo 1 el comportamiento antiespumante de un detergente en polvo que contiene una mezcla de (cloruro de (alquil C_{12/14})-dimetil-hidroxietil-amonio) catiónico y un tensioactivo aniónico (bencenosulfonato de alquilo lineal).

Puntuaciones de la espuma:

15

| | 30°C | 40°C | 60°C | 95°C |
|----|------|------|------|------|
| E1 | 1,20 | 1,40 | 3,47 | 3,40 |
| D1 | 1,60 | 1,07 | 1,97 | 0,67 |

REIVINDICACIONES

1. Granulado regulador de espuma dividido en partículas, que puede obtenerse por aplicación de una emulsión acuosa de regulador de espuma, que contiene del 16 % en peso al 70 % en peso de un ingrediente activo regulador de espuma basado en una combinación de cera de parafina y silicona, del 2 % en peso al 15 % en peso de emulsionante no iónico y/o aniónico y como máximo un 80 % en peso de agua, sobre un material soporte sólido, después de lo cual se realiza eventualmente un paso de secado, caracterizado porque la silicona contiene (A) un organopolisiloxano que tiene por lo menos un sustituyente de la fórmula X-Ph unido al silicio, en la que X es un grupo orgánico divalente, que está unido al silicio mediante un átomo de carbono, y Ph significa un grupo aromático, (B) una resina de organosilicio y (C) una carga de relleno hidrófoba, y porque el material soporte contiene un carbonato alcalino y un ácido de Brønsted.
2. Granulado regulador de espuma según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido de Brønsted está presente en forma sólida a 25°C.
3. Granulado regulador de espuma según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el ácido de Brønsted tiene una solubilidad en agua a 25°C por lo menos de 100 g/l.
4. Granulado regulador de espuma según una de las reivindicaciones de 1 a 3, caracterizado porque el ácido de Brønsted se elige entre los ácidos di- y tricarbónicos, sus sales ácidas, las sales ácidas de ácidos inorgánicos, en especial el NaHSO_4 , Na_2HPO_4 y NaH_2PO_4 , y sus mezclas.
5. Granulado regulador de espuma según una de las reivindicaciones de 1 a 4, caracterizado porque el material soporte contiene carbonato alcalino y un ácido de Brønsted en una proporción ponderal de 1:1 a 100:1, en especial de 20:3 a 80:3.
6. Granulado regulador de espuma según una de las reivindicaciones de 1 a 5, caracterizado porque el material soporte contiene del 40 % en peso al 90 % en peso, en especial del 60 % en peso al 80 % en peso de carbonato alcalino y del 0,5 % en peso al 20 % en peso, en especial del 1 % en peso al 9 % en peso de un ácido de Brønsted.
7. Granulado regulador de espuma según una de las reivindicaciones de 1 a 6, caracterizado porque, en el organopolisiloxano (A), el grupo Ph es una unidad que contiene por lo menos 1 anillo bencénico $-\text{C}_6\text{R}_5$, en el que cada R con independencia entre sí significa hidrógeno, halógeno, hidroxilo, un grupo alcoxi de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo hidrocarburo monovalente de 1 a 12 átomos de carbono y en el que dos o más grupos R pueden formar juntos un grupo hidrocarburo divalente.
8. Granulado regulador de espuma según una de las reivindicaciones de 1 a 7, caracterizado porque en el organopolisiloxano (A) el promedio de unidades siloxano por molécula se sitúa entre 5 y 5 000.
9. Granulado regulador de espuma según una de las reivindicaciones de 1 a 8, caracterizado porque en el organopolisiloxano (A) contiene por lo menos el 50 % de unidades diorganosiloxano de la fórmula $-\text{SiY}'\text{O}-$ y hasta el 50 % de unidades diorganosiloxano de la fórmula $-\text{SiYXPhO}$, en las que Y significa un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono e Y' significa un grupo hidrocarburo alifático de 1 a 24 átomos de carbono, en especial de 1 a 6 átomos de carbono.
10. Granulado regulador de espuma según una de las reivindicaciones de 1 a 9, caracterizado porque en el organopolisiloxano (A) el grupo X es un grupo alquilenos de 1 a 24 átomos de carbono y Ph es un grupo fenilo.
11. Granulado regulador de espuma según una de las reivindicaciones de 1 a 10, caracterizado porque en el organopolisiloxano (A) el grupo -X-Ph es el 2-fenilpropilo.
12. Granulado regulador de espuma según una de las reivindicaciones de 1 a 11, caracterizado porque el organopolisiloxano (A) contiene por lo menos un punto de reticulación entre cadenas de polímeros siloxano, que se ajusta a la fórmula $-\text{X}'-$ o $-\text{X}'-\text{Sx}-\text{X}'-$, en las que X' es un grupo alifático divalente que está unido a un carbono mediante un silicio y Sx es un grupo organosiloxano.
13. Granulado regulador de espuma según una de las reivindicaciones de 1 a 12, caracterizado porque la resina de organosilicio (B) es una silicona no lineal, formada por unidades siloxano de la fórmula $\text{R}'_a\text{SiO}_{(4-a)/2}$, en la que R' significa un grupo hidroxilo, hidrocarburo o hidrocarbonoxi y "a" tiene un valor promedio de 0,5 a 2,4.
14. Granulado regulador de espuma según una de las reivindicaciones de 1 a 13, caracterizado porque la resina de organosilicio (B) es una resina de siloxano formada por grupos trihidroxicarbonosiloxi monovalentes de la fórmula $\text{R}''\text{SiO}_{1/2}$ y grupos tetrafuncionales $\text{SiO}_{4/2}$ en una proporción numérica comprendida entre 0,4:1 y 1,1:1, en la que R'' significa un grupo alquilo.

15. Granulado regulador de espuma según una de las reivindicaciones de 1 a 14, caracterizado porque la resina de organosilicio (B) tiene un tamaño medio de partícula comprendido entre 2 μm y 50 μm .
- 5 16. Granulado regulador de espuma según una de las reivindicaciones de 1 a 15, caracterizado porque la carga hidrófoba de relleno (C) se elige entre el grupo formado por ácido silícico, dióxido de titanio, cuarzo molido, óxido de aluminio, silicatos de aluminio, ceras de polietileno, ceras microcristalinas, óxido de cinc, óxido de magnesio, sales de ácidos carboxílicos alifáticos, ciclohexilamina, alquilamidas, SiO_2 y sus mezclas.
- 10 17. Granulado regulador de espuma según una de las reivindicaciones de 1 a 16, caracterizado porque la carga hidrófoba de relleno (C) es un ácido silícico que tiene un tamaño medio de partícula comprendido entre 0,5 μm y 30 μm .
- 15 18. Granulado regulador de espuma según una de las reivindicaciones de 1 a 17, caracterizado porque la cera de parafina reguladora de la espumación es sólida a temperatura ambiente y cuando alcanza 100°C está en forma completamente líquida.
- 20 19. Granulado regulador de espuma según una de las reivindicaciones de 1 a 18, caracterizado porque la cera de parafina presenta a 40°C una fracción líquida por lo menos del 50 % en peso, en especial del 55 % en peso al 80 % en peso, y a 60°C una fracción líquida de por lo menos el 90 % en peso.
- 25 20. Granulado regulador de espuma según una de las reivindicaciones de 1 a 19, caracterizado porque la cera de parafina está presente en forma de mezcla con una bis(amida de ácido graso) derivada de diaminas C_{2-7} y ácidos grasos C_{12-22} .
- 30 21. Granulado regulador de espuma según la reivindicación 20, caracterizado porque la proporción ponderal de la cera de parafina y la bis(amida de ácido graso) se sitúa entre 50:1 y 1:1, en especial entre 10:1 y 5:1.
- 35 22. Uso de un granulado regulador de espuma según una de las reivindicaciones de 1 a 21 para regular la espumación de detergentes y productos de limpieza, que contiene un tensioactivo no iónico ramificado en el centro de la cadena, de la fórmula general I,
- R1-O-(CH₂CH₂O)_p-H (I),
- en la que R¹ es un resto alquilo o alquenilo ramificado en el centro de la cadena que contiene de 10 a 22 átomos de carbono un grado medio de ramificación de 0,25 a 2,8, en especial de 1,2 a 2,5 y p significa un número de 1 a 9.
- 40 23. Uso según la reivindicación 22, caracterizado porque el detergente y producto de limpieza contiene un tensioactivo no iónico ramificado en el centro de la cadena, de la fórmula general I, en la que R¹ es un resto alquilo o alquenilo ramificado en el centro de la cadena que contiene de 8 a 18 átomos de carbono, en especial 13 átomos de carbono, y un grado medio de ramificación de 1,7 a 2,4, y p significa un número de 3 a 7.
- 45 24. Uso según la reivindicación 22 ó 23, caracterizado porque en el detergente o producto de limpieza contiene del 0,1 % en peso al 30 % en peso, en especial del 0,5 % en peso al 20 % en peso y con preferencia especial del 1 % en peso al 15 % en peso de un tensioactivo no iónico ramificado en el centro de la cadena.
- 50 25. Uso según una de las reivindicaciones de 22 a 24, caracterizado porque el detergente y producto de limpieza contiene sulfatos de alquilo y/o sulfonatos de alquilo ramificados en el centro de la cadena, elegidos entre el grupo formado por los sulfatos de alquilo y/o los sulfonatos de alquilo que tienen un resto alquilo ramificado en el centro de la cadena que tiene de 10 a 22, en especial de 8 a 18 y con preferencia especial 13 átomos de carbono y un grado medio de ramificación de 1,7 a 2,4.
- 55 26. Procedimiento de fabricación de un granulado regulador de espuma según una de las reivindicaciones de 1 a 21, caracterizado porque se aplica sobre un material soporte dividido en partículas una emulsión acuosa del regulador de espuma, que contiene del 16 % en peso al 70 % en peso del ingrediente activo regulador de espumas basado en una cera de parafina y silicona, del 2 % en peso al 15 % en peso de emulsionante no iónico y/o aniónico y como máximo el 80 % en peso de agua.
- 60 27. Procedimiento según la reivindicación 26, caracterizado porque la emulsión acuosa del regulador de espuma contiene una mezcla de cera de parafina y silicona en una proporción ponderal comprendida entre 11:1 y 1,8:1, en especial entre 5:1 y 2:1.

28. Procedimiento según la reivindicación 26 ó 27, caracterizado porque en un mezclador se efectúa una granulación de crecimiento, de modo que se mezcla intensamente una cantidad de 40 a 110 partes en peso, en especial de 60 a 90 partes en peso de material soporte y durante la granulación se añade una cantidad de 15 a 50 partes en peso, en especial de 25 a 35 partes en peso de la emulsión de regulador de espuma que eventualmente se ha calentado a una temperatura comprendida entre 70°C y 180°C.
- 5