

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 440 596**

51 Int. Cl.:

C11D 3/00 (2006.01)
C11D 3/16 (2006.01)
C11D 3/37 (2006.01)
B01D 19/04 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)
C08K 9/04 (2006.01)
C08G 77/46 (2006.01)
C08L 83/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.02.2010 E 10704625 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.10.2013 EP 2393909**

54 Título: **Composición para el control de espuma**

30 Prioridad:

04.02.2009 GB 0901662

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

29.01.2014

73 Titular/es:

DOW CORNING CORPORATION (50.0%)
2200 West Salzburg Road
Midland, Michigan 48686, US y
DOW CORNING TORAY CO., LTD. (50.0%)

72 Inventor/es:

DELBRASSINNE, PASCAL;
L'HOSTIS, JACQUELINE y
ZENG, JIANREN

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 440 596 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

Composición para el control de espuma

Esta invención se refiere a una composición para el control de espuma y, particularmente, a una composición de espuma de silicona para sistemas detergentes líquidos.

5 La estabilización de un agente de control de espuma de silicona en un sistema detergente líquido supone un reto para el cual todavía no se han identificado soluciones eficaces que proporcionen una buena estabilidad física y química en una amplia gama de detergentes líquidos de limpieza intensiva (abreviadamente en lo sucesivo HDL por la expresión inglesa *Heavy Duty Liquids*).

10 Es conocido el uso de agentes suministradores de tensioactivos a base de siliconas como, por ejemplo, glicoles de silicona ramificados, en combinación con agentes antiespumantes a base de polidimetil-siloxano (PDMS) para mejorar la estabilización, pero este método da lugar a detergentes líquidos que no son suficientemente eficaces y cuya estabilidad a largo plazo no es satisfactoria, ocasionando la separación física de las fases y/o el deterioro de la eficacia en el control de espuma.

15 En la técnica se han propuesto diversos métodos para proporcionar una eficacia adecuada en el control de espuma. En EP-0663225 se describe una composición para el control de espuma que comprende un agente antiespumante de silicona, tal como PDMS, y un polímero de organopolisiloxano reticulado que tiene al menos un grupo polioxialquileo. El organopolisiloxano consiste en una estructura que tiene unidades de siloxano monofuncionales y difuncionales.

20 En EP-1075863 y EP-1075864 se describe un agente de control de espuma particularmente para uso con un detergente. El agente de control de espuma comprende un material de organopolisiloxano que tiene al menos un sustituyente unido a silicio de fórmula X-Ar, en la que X denota un grupo hidrocarbonado alifático divalente y Ar denota un grupo aromático opcionalmente sustituido, una resina de organosilicio y una carga hidrófoba. La resina de organosilicio preferiblemente está constituida por unidades de siloxano que tienen la fórmula $R'_a\text{SiO}_{(4-a)/2}$, en la que R' representa un hidrocarbonado, hidrocarbonoxi o hidroxilo y tiene un valor medio de 0,5 a 2,4. La composición incluye opcionalmente el polímero de organopolisiloxano reticulado que tiene al menos un grupo polioxialquileo descrito en EP-0663225.

25 La patente de EE.UU. 3.865.544 describe un método diferente que combinan un aceite base tal como un poliglicol, un compuesto antiespumante de tipo PDMS y copolímeros que consisten esencialmente en unidades de $\text{SiO}_{4/2}$, unidades de $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ y unidades de $\text{Q}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$, en donde Q es un polímero de polioxipropileno o un radical de un copolímero de polioxipropileno-polioxietileno que tiene un peso molecular en el intervalo de 500 a 6000.

30 La patente de EE.UU. 6.512.015 describe una composición que comprende un compuesto antiespumante a base de PDMS, un aceite mineral, un poliéter de silicona o glicoles de silicona ramificados y sílice. En las patentes de EE.UU. 6.605.183 y 7.105.581 se describen otros ejemplos de composiciones antiespumantes a base de siloxano.

35 Sin embargo, continúan siendo necesarias en la técnica composiciones antiespumantes que sean capaces de proporcionar mezclas más estables en diversos detergentes líquidos junto con una excelente eficacia en el control de la espuma y que sean, al mismo tiempo, seguras e inertes con respecto a los componentes del detergente.

40 Por tanto, se proporciona una composición para el control de espuma que comprende: (A) un antiespumante de silicona que comprende (i) un organopolisiloxano que tiene al menos un sustituyente unido a silicio de fórmula X-Ar, en la que X representa un grupo alifático divalente unido al silicio mediante un átomo de carbono y Ar representa un grupo aromático, (ii) una resina de organosilicio que tiene la fórmula $R^1_a\text{SiO}_{(4-a)/2}$, en donde R^1 representa un grupo hidrocarbonado, hidrocarbonoxi o hidroxilo y tiene un valor medio de 0,5 a 2,4, y (iii) una carga hidrófoba; y (B) una resina de organopolisiloxano que tiene al menos un grupo polioxialquileo, en el cual la resina de organopolisiloxano comprende unidades de siloxano tetrafuncionales que tienen la fórmula $\text{SiO}_{4/2}$ y unidades de siloxano monofuncionales que tienen la fórmula $R^2_3\text{SiO}_{1/2}$, en la que el número total de unidades de siloxano tetrafuncionales en la resina es al menos 50% con respecto al número total de unidades de siloxano, y R^2 representa un grupo hidrocarbonado.

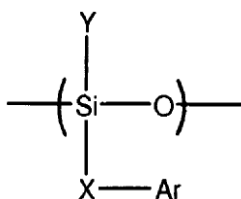
45 Se ha encontrado sorprendentemente que esta composición particular proporciona una mezcla estable en diversos detergentes líquidos y excelente eficacia en el control de espuma, al tiempo que proporciona solamente un muy ligero aumento en la turbidez de los detergentes líquidos transparentes, proporcionando por lo tanto un aspecto estéticamente agradable.

50 La presente invención se describirá ahora con referencia a la figura del dibujo, en donde la Fig. 1 muestra una representación gráfica de niveles de espuma en un detergente HDL, utilizando realizaciones de la composición antiespumante de la presente invención, y determinados ejemplos comparativos.

La composición de control de espuma comprende (A) un antiespumante de silicona, (B) un agente de dispersión de silicona, opcionalmente (C) un polímero de organopolisiloxano reticulado que tiene al menos un grupo polioxilalquileo y, opcionalmente (D) un aceite orgánico.

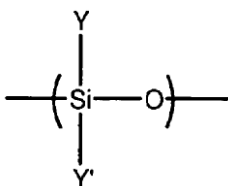
5 El componente (A), el antiespumante de silicona, comprende (i) un organopolisiloxano que tiene al menos un sustituyente unido a silicio de fórmula X-Ar, en la que X representa un grupo alifático divalente unido a silicio mediante un átomo de carbono y Ar representa un grupo aromático, (ii) una resina de organosilicio que tiene la fórmula $R^1_aSiO_{(4-a)/2}$, en donde R^1 representa un grupo hidrocarbonado, hidrocarbonoxi o hidroxilo y tiene un valor medio de 0,5 a 2,4, y (iii) una carga hidrófoba.

10 El componente (A)(i) es un material de organopolisiloxano que tiene al menos un sustituyente unido a silicio de fórmula X-Ar, en la que X representa un grupo alifático divalente unido a silicio mediante un átomo de carbono y Ar representa un grupo aromático. El material de organopolisiloxano (A)(i) es preferiblemente un fluido y es preferiblemente un polidiorganosiloxano. El polidiorganosiloxano (A)(i) comprende preferiblemente unidades de diorganosiloxano de fórmula



15 en donde Y es un grupo alquilo que tiene 1 a 4 átomos de carbono, preferiblemente metilo. Estas unidades de diorganosiloxano que contienen un grupo -X-Ar pueden comprender sustancialmente todas o la mayoría de las unidades de diorganosiloxano en el organopolisiloxano (A)(i) pero, preferiblemente, comprenden hasta 50 o 60%, más preferiblemente 5 a 40%, de las unidades de diorganosiloxano en (A)(i). El grupo X es preferiblemente un grupo alquileo divalente que tiene de 2 a 10 átomos de carbono, más preferiblemente de 2 a 4 átomos de carbono, pero
20 puede contener alternativamente un enlace éter entre dos grupos alquileo o entre un grupo alquileo y el -Ar, o puede contener un enlace éster. Ar es preferiblemente un resto que contiene al menos un anillo aromático -C₆E₅, en el que cada E representa independientemente hidrógeno, halógeno, hidroxilo, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, o en el que dos o más grupos E juntos representan un grupo hidrocarbonado divalente. Ar es más preferiblemente un grupo fenilo, pero puede estar sustituido, por ejemplo, por uno o más grupos metilo, metoxi, hidroxilo o cloro, o dos sustituyentes E pueden formar juntos un grupo alquileo divalente o pueden formar juntos un anillo aromático, dando como resultado junto con el grupo Ar, por ejemplo, un grupo naftaleno. Un grupo X-Ar particularmente preferido es 2-fenilpropilo (-CH₂-CH(CH₃)-C₆H₅). Alternativamente Ar puede ser un grupo heterocíclico de carácter aromático tal como tiofeno, piridina o quinoxalina.

30 El polidiorganosiloxano (A)(i) también comprende preferiblemente al menos 50% de unidades de diorganosiloxano de fórmula



35 en donde Y' es un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 24 átomos de carbono, preferiblemente un grupo alifático de hasta 6 átomos de carbono, por ejemplo, etilo, propilo, isobutilo, metilo, hexilo o vinilo o laurilo, o un grupo cicloalquilo tal como ciclohexiletilo. Pueden usarse mezclas de grupos alquilo Y'. Se cree que el control de la espuma mejorado de los agentes antiespumantes de la invención puede incluir la interacción entre los grupos Ar de (A)(i) y la resina de organosilicio (A)(ii), y los grupos Ar pueden estar más accesibles si no están presentes grupos alquilo de cadena larga. Pueden estar presentes otros grupos como Y', por ejemplo, grupos haloalquilo tales como grupos cloropropilo o aciloxialquilo o alcoxilalquilo. Al menos algunos de los grupos Y' pueden ser grupos fenilo o grupos fenilo sustituidos tal como toliilo; los grupos aromáticos unidos directamente a silicio no son equivalentes a los grupos -X-Ar, pero pueden estar presentes como Y'.

45 El material de organopolisiloxano (A)(i) puede ser preparado por cualquier método adecuado, pero preferiblemente se prepara por una reacción de hidrosililación entre un polímero de siloxano que tiene un número de átomos de hidrógeno unidos a silicio con la cantidad apropiada de moléculas X''-Ar, en donde X'' es como se describe para X, pero tiene insaturación alifática en el grupo terminal, permitiendo la reacción de adición con los átomos de hidrógeno unidos a silicio del polímero de siloxano. Los ejemplos de materiales X''-Ar adecuados incluyen estireno (que introduce grupos 2-feniletilo), α-metilestireno, eugenol, alilbenceno, éter alilfenílico, 2-alilfenol, 2-cloroestireno, 4-

cloroestireno, 4-metilestireno, 3-metilestireno, 4-t-butilestireno, 2,4- o 2,5-dimetilestireno o 2,4,6-trimetilestireno. El α -metilestireno introduce grupos 2-fenilpropilo, que se cree que son principalmente grupos 2-fenil-1-propilo pero pueden incluir grupos 2-fenil-2-propilo. Pueden usarse mezclas de materiales X"-Ar, por ejemplo, estireno con α -metilestireno. Dicha reacción de hidrosililación se lleva a cabo preferiblemente en condiciones y en presencia de catalizadores adecuados como se describe, por ejemplo, en la patente de EE.UU. 4.741.861. Preferiblemente, está presente un inhibidor de radicales para evitar la homopolimerización de X"-Ar.

El material organopolisiloxano (A)(i) puede ser un polidiorganosiloxano sustancialmente lineal o puede tener alguna ramificación. La ramificación puede estar en la cadena de siloxano, originada, por ejemplo, por la presencia de algunas unidades de siloxano trifuncionales de fórmula $Z\text{SiO}_{3/2}$, en donde Z representa un grupo hidrocarbonado, hidroxilo o hidrocarbonoxi. Alternativamente, la ramificación puede ser causada por un resto orgánico u organosilícico divalente o trivalente que une cadenas de polímeros de siloxano. El resto orgánico puede ser un grupo de unión divalente de fórmula -X'- y el resto organosilícico puede ser un grupo de unión divalente de fórmula X'-Sx-X', en donde X' representa un grupo orgánico divalente unido a silicio por un átomo de carbono y Sx es un grupo organosiloxano. Son ejemplos de unidades de unión (ramificación) los grupos alquileo C_{2-6} , por ejemplo, grupos dimetileno o hexileno, o aralquileo de fórmula -X'- C_6H_4 -X'. Las unidades de hexileno pueden ser introducidas por reacción de 1,5-hexadieno con grupos Si-H y unidades -X'- C_6H_4 -X' por reacción de divinilbenceno o diisopropilbenceno. Son ejemplos de unidades de unión silicio-orgánico los de fórmula $-(\text{CH}_2)_d-(\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O})_e-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_d-$, en donde d tiene un valor de 2 a 6 y e tiene un valor de 1 a 10; por ejemplo, pueden introducirse unidades de unión de la fórmula anterior con $d=2$ y $e=1$ por reacción de diviniltetrametildisiloxano con grupos Si-H.

Después de la reacción de hidrosililación con el compuesto aromático X"-Ar y de las reacciones necesarias con un agente de ramificación, pueden hacerse reaccionar los grupos Si-H residuales del organopolisiloxano con un alqueno, tal como etileno, propileno, isobutileno o 1-hexeno, preferiblemente en presencia de un catalizador de hidrosililación, para introducir los grupos Y'.

Se prefiere que el número de unidades de siloxano (grado de polimerización abreviadamente DP por la expresión inglesa *Degree of Polymerization*) en la molécula media de material (A)(i) sea al menos 5, más preferiblemente de 10 a 5000. Son particularmente preferidos los materiales (A)(i) of un DP de 20 a 1000, más preferiblemente de 20 a 200. Los grupos finales del organopolisiloxano (A)(i) pueden ser cualquiera de los convencionalmente presentes en los siloxanos, por ejemplo, grupos finales trimetilsililo.

La resina de organosilicio (A)(ii) es generalmente una resina de siloxano no lineal y contiene unidades de siloxano de fórmula $\text{R}^1_a\text{SiO}_{(4-a)/2}$, en la que R^1 representa un grupo hidrocarbonado, hidrocarbonoxi o hidroxilo y en la que a tiene un valor medio de 0,5 a 2,4. Por lo tanto, el componente (A)(ii) es diferente del componente (B). La resina contiene preferiblemente grupos trihidrocarbonosiloxi monovalentes (M) de fórmula $\text{R}'_3\text{SiO}_{1/2}$ y grupos tetrafuncionales (Q) $\text{SiO}_{4/2}$ en donde R' representa un grupo hidrocarbonado monovalente. La relación numérica de grupos M a grupos Q está preferiblemente en el intervalo de 0,4:1 a 2,5:1 (equivalente a un valor de a en la fórmula $\text{R}'_a\text{SiO}_{(4-a)/2}$ de 0,86 a 2,15) y es más preferiblemente de 0,4:1 a 1,1:1 y más preferiblemente de 0,5:1 a 0,8:1 (equivalente a $a=1,0-1,33$) para usar en aplicaciones de detergente para lavado de ropa. La resina de organosilicio (A)(ii) es preferiblemente un sólido a temperatura ambiente, pero pueden usarse satisfactoriamente las resinas MQ que tengan una relación M/Q mayor que 1,2, que son generalmente líquidas. Aunque es más preferido que la resina (A)(ii) contenga solamente grupos M y Q según se han definido anteriormente, se puede utilizar alternativamente una resina que comprenda grupos M, grupos $\text{R}'\text{SiO}_{3/2}$ trivalentes (T) y grupos Q. La resina de organosilicio (A)(ii) puede contener también unidades divalentes $\text{R}'_2\text{SiO}_{2/2}$, preferiblemente en un porcentaje no superior al 20% de todas las unidades de siloxano presentes. El grupo R^1 (y R') es preferiblemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, más preferiblemente metilo o etilo o fenilo. Es particularmente preferido que al menos 80% y, más preferiblemente, sustancialmente todos los grupos R^1/R' presentes sean grupos metilo. También pueden estar presentes otros grupos hidrocarbonados, por ejemplo, grupos alqueno que tienen de 1 a 6 átomos de carbono presentes, por ejemplo, como unidades de dimetilvinilsililo, preferiblemente en pequeñas cantidades, más preferiblemente sin superar 5% de todos los grupos R^1/R' . También pueden estar presentes grupos hidroxilo y/o alcoxi, por ejemplo metoxi, unidos a silicio. Sin embargo, los sustituyentes no incluyen grupos polialquilo (según se define en la presente memoria con respecto a los componentes (B) y (C)).

Dichas resinas de organosilicio son bien conocidas. Pueden prepararse en disolvente o *in situ*, por ejemplo, mediante la hidrólisis de ciertos materiales de silano. Es particularmente preferida la hidrólisis y la condensación en presencia de un disolvente, por ejemplo, xileno, de un precursor de la unidad de siloxi tetravalente (por ejemplo, tetra-ortosilicato, ortosilicato de tetraetilo, polisilicato de etilo o silicato sódico) y un precursor de unidades de trialkilsiloxi monovalentes (por ejemplo, trimetilclorosilano, trimetiletóxisilano, hexametildisiloxano o hexametildisilazano). La resina MQ resultante puede además, si se desea, ser trimetilsililada para eliminar por reacción grupos Si-OH residuales o se puede calentar en presencia de una base para dar lugar a autocondensación de la resina por eliminación de grupos Si-OH.

La resina de organosilicio (A)(ii) está preferiblemente presente en el antiespumante a 1-50% del peso total del antiespumante (componente (A)), particularmente 2-30% y, más preferiblemente, 4-15%.

La resina de organosilicio (A)(ii) puede ser soluble o parcialmente soluble en el organopolisiloxano (A)(i) cuando está presente en las cantidades anteriores. La solubilidad se puede medir observando una mezcla de (A)(i) y (A)(ii) en un microscopio óptico. Se ha logrado una mejora en el control de la espuma en aplicaciones en detergentes tanto con composiciones que contienen resina de organosilicio (A)(ii) disuelta como con composiciones que contienen partículas dispersadas de resina de organosilicio (A)(ii). Los factores que afectan a la solubilidad de (A)(ii) en (A)(i) incluyen la proporción de grupos X-Ar en (A)(i) (cuanto mayor es el número de grupos X-Ar, mayor es la solubilidad), el grado de ramificación de (A)(i), la naturaleza de los grupos Y e Y' en (A)(i) (los grupos alquilo de cadena larga disminuyen la solubilidad), la relación de unidades de M a Q en la resina MQ (A)(ii) (cuanto mayor es la relación de grupos M a grupos Q, mayor es la solubilidad) y el peso molecular de (A)(ii). La solubilidad de (A)(ii) en (A)(i) a temperatura ambiente (25°C) puede ser por tanto de 0,01% en peso a 15%. Puede ser ventajoso usar una mezcla de una resina soluble (A)(ii) y una resina insoluble (A)(ii), por ejemplo, una mezcla de resinas MQ que tengan diferentes relaciones M/Q. Si la resina de organosilicio (A)(ii) es insoluble en organopolisiloxano (A)(i), el tamaño medio de partículas de la resina (A)(ii), medido cuando se dispersa en líquido (A)(i), puede ser, por ejemplo, de 0,5 a 400 µm, preferiblemente de 2 a 50 µm. Para aplicaciones industriales de control de espuma, tales como la eliminación de espuma de aguas negras en la industria papelera y de la pasta de papel, se prefieren habitualmente resinas que sean solubles en el copolímero de siloxano, tales como resinas MQ que tienen una relación M/Q elevada.

La resina (A)(ii) se puede añadir al agente de control de espuma en forma de una solución en un disolvente no volátil, por ejemplo, un alcohol tal como dodecanol o 2-butil-octanol, o un éster tal como estearato de octilo. La solución de resina preparada en un disolvente volátil, por ejemplo, xileno, puede unirse con el disolvente no volátil y se puede eliminar el disolvente volátil por arrastre o por otras formas de separación. En la mayoría de los casos, el disolvente no volátil puede dejarse en el agente de control de espuma. Se prefiere que la resina (A)(ii) se disuelva en la misma cantidad de disolvente no volátil o en una cantidad inferior, más preferiblemente en una cantidad no superior a aproximadamente la mitad de su propio peso de disolvente. La resina (A)(ii) se puede añadir alternativamente en solución en un disolvente volátil después de la separación por arrastre del disolvente. Si la resina (A)(ii) se añade como solución y es insoluble en el material de organopolisiloxano (A)(i), formará partículas sólidas con un tamaño de partículas aceptable en el mezclado.

La resina (A)(ii) se puede añadir alternativamente al agente de control de espuma en forma de partículas sólidas, por ejemplo, partículas secadas por pulverización. Las resinas MQ secadas por pulverización son comercializadas, por ejemplo, con un tamaño medio de partículas de 10 a 200 micrómetros.

El nivel de insolubilidad de la resina (A)(ii) en el material de organopolisiloxano (A)(i) puede afectar a su tamaño de partículas en la composición. Cuanto menor sea la solubilidad de las resinas de organosilicio en el material de organopolisiloxano (A)(i), mayor tenderá a ser el tamaño de partículas cuando se mezcle la resina como solución en (A)(i). Por lo tanto, una resina de organosilicio que sea soluble al 1% en peso en material de organopolisiloxano (A)(i) tenderá a formar partículas de menor tamaño que una resina que solamente sea soluble al 0,01% en peso. Se prefieren las resinas de organosilicio (A)(ii) que sean parcialmente solubles en material de organopolisiloxano (A)(i), es decir, que tengan una solubilidad de al menos 0,1% en peso.

El peso molecular de la resina (A)(ii) se puede aumentar por condensación, por ejemplo, por calentamiento en presencia de una base. La base puede ser, por ejemplo, una solución acuosa o alcohólica de hidróxido potásico o de hidróxido sódico, por ejemplo, una solución en metanol o propanol. Se ha encontrado que para algunos detergentes, los agentes de control de espuma que contienen las resinas MQ de bajo peso molecular son los más eficaces en la reducción de la espuma, pero los que contienen resinas MQ de elevado peso molecular son más propensos a dar los mismos niveles reducidos de espuma bajo diferentes condiciones, por ejemplo, a diferentes temperaturas de lavado o en diferentes máquinas de lavado. Las resinas MQ de elevado peso molecular también ofrecen una mayor resistencia a la pérdida de eficacia a lo largo del tiempo cuando se almacenan en contacto con el detergente, por ejemplo, como una emulsión en detergente líquido. La reacción entre resina y base puede llevarse a cabo en presencia de sílice, en cuyo caso podría producirse alguna reacción entre la resina y la sílice. La reacción con base puede llevarse a cabo en presencia del organopolisiloxano (A)(i) y/o en presencia del disolvente no volátil y/o en presencia de un disolvente volátil. La reacción con base puede hidrolizar un disolvente éster no volátil tal como estearato de octilo, pero se ha encontrado que esto no perjudica a la eficacia del control de espuma.

La composición contiene también una carga hidrófoba (A)(iii). Las cargas hidrófobas para agentes de control de espuma son bien conocidas y pueden ser materiales tales como sílice, preferiblemente con una superficie específica medida por el método de BET de al menos 50 m²/g, dióxido de titanio, cuarzo molido, óxidos de aluminio, aluminosilicatos, ceras orgánicas, por ejemplo, ceras de polietileno y ceras microcristalinas, óxido de zinc, óxido de magnesio, sales de ácidos carboxílicos alifáticos, productos de reacción de isocianatos con ciertos materiales, por ejemplo, ciclohexilamina, o alquilamidas, por ejemplo, etilenbisestearamida o metilenebisestearamida. También son aceptables las mezclas de uno o más de estos.

Algunas de las cargas mencionadas anteriormente no son de naturaleza hidrófoba, pero pueden usarse si se les confiere naturaleza hidrófoba. Esto podría llevarse a cabo tanto *in situ* (es decir, cuando se dispersa en el material de organopolisiloxano (A)(i)) o por pretratamiento de la carga antes de mezclarla con el material (A)(i). Una carga preferida es sílice a la que se ha conferido naturaleza hidrófoba. Esto puede llevarse a cabo, por ejemplo, por

tratamiento con un ácido graso, pero se logra preferiblemente por el uso de materiales de organosilicio sustituidos con metilo. Entre los agentes hidrofobizantes adecuados se incluyen polidimetilsiloxanos, polímeros de dimetilsiloxano que están bloqueados en sus extremos con silanol o grupos alcoxi unidos a silicio, hexametildisilazano, hexametildisiloxano y resinas de organosilicio que comprenden grupos $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ monovalentes y grupos SiO_2 tetravalentes en una relación de 0,5-1,1:1 (resinas MQ). La hidrofobización se lleva a cabo generalmente a una temperatura de al menos 80°C. Se pueden usar resinas MQ similares como resina de organosilicio (A)(ii) y como agente hidrofobizante para la carga de sílice (A)(iii).

Los materiales de sílice preferidos son los que se preparan por calentamiento, por ejemplo, sílice de pirólisis, o por precipitación, aunque son también aceptables otros tipos de sílice como, por ejemplo, los obtenidos por formación de gel. La carga de sílice puede tener, por ejemplo, un tamaño medio de partículas de 0,5 a 50 μm , preferiblemente de 2 a 30 μm , más preferiblemente de 5 a 25 μm . Dichos materiales son bien conocidos y son comercializados tanto en forma hidrófila como en forma hidrófoba.

La cantidad de carga (A)(iii) en el agente de control de espuma de la invención es preferiblemente de 0,5 a 50% en peso total del antiespumante (componente (A)), particularmente de 1 a 15%, más preferiblemente de 1 a 15% y, más preferiblemente, de 2 a 8%. También se prefiere que la relación entre el peso de resina (A)(ii) y el peso de carga (A)(iii) sea de 1:10 a 20:1, preferiblemente de 1:5 a 10:1, más preferiblemente de 1:2 a 6:1.

El antiespumante de silicona según la presente invención puede obtenerse por cualquier modo conveniente, pero preferiblemente se obtiene mezclando con cizalladura los diferentes ingredientes. La cantidad de cizalladura es preferiblemente suficiente para proporcionar buena dispersión de los componentes (A)(ii) y (A)(iii) en el material (A)(i), pero no tan elevada como para que se rompan las partículas (A)(ii) y/o (A)(iii), haciéndolas posiblemente menos eficaces, o volviendo a exponer superficies que no son hidrófobas. Si se necesitara hacer hidrófoba la carga (A)(iii) *in situ*, el proceso de fabricación incluiría una etapa de calentamiento, preferiblemente bajo presión reducida, en la que la carga y el agente de tratamiento se mezclan conjuntamente en parte o en su totalidad con el material de organopolisiloxano (A)(i), posiblemente, cuando se requiera, en presencia de un catalizador adecuado.

En una realización preferida, la composición de control de espuma está prácticamente exenta de polidimetilsiloxano (o realmente de cualquier polidialquilsiloxano), o contiene menos de 20% en peso de polidimetilsiloxano (o de cualquier polidialquilsiloxano), con respecto al peso total de la composición.

El agente de control de espuma contiene también (B) un agente de dispersión de silicona. Dichos agentes se describen, por ejemplo, en la Patente de EE.UU. 3.865.544 (véase desde la columna 3, línea 43 hasta la columna 4, línea 26). El agente de dispersión de silicona es una resina de organopolisiloxano que tiene al menos un grupo polioxialquileno en el que la resina de organopolisiloxano comprende unidades de siloxano tetrafuncionales que tienen la fórmula $\text{SiO}_{4/2}$ y unidades de siloxano monofuncionales que tienen la fórmula $\text{R}^2_3\text{SiO}_{1/2}$, en la que el número total de unidades de siloxano tetrafuncionales en la resina es al menos 50%, más preferiblemente al menos 70%, con respecto al número total de unidades de siloxano, y R^2 representa un grupo hidrocarbonado.

Este componente mantiene el agente de control de espuma (A) dispersado en el medio de la composición antiespumante, tal como el aceite orgánico (D). El componente (B) es una resina de organopolisiloxano que tiene al menos un grupo polioxialquileno. El grupo polioxialquileno está unido al átomo de silicio por un enlace silicio-carbono. Es un grupo colgante de la cadena principal de polisiloxano. El grupo alquileno puede tener de 1 a 4 átomos de carbono, pero es preferiblemente etileno o propileno. La resina está basada en unidades de siloxano tetrafuncionales que tienen la fórmula $\text{SiO}_{4/2}$ y unidades de siloxano monofuncionales que pueden estar representadas por las fórmulas $\text{R}^2_3\text{SiO}_{1/2}$ y $\text{QR}^2_2\text{SiO}_{1/2}$, en donde Q es un grupo polioxialquileno, por ejemplo, un radical polímero de polioxipropileno o un radical copolímero de polioxipropileno-polioxietileno, preferiblemente con pesos moleculares en el intervalo de 500 a 6000. Preferiblemente, la relación entre unidades de siloxano tetrafuncionales y unidades de siloxano monofuncionales es 1:0,4-1,2. R^2 representa un grupo hidrocarbonado, preferiblemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y más preferiblemente metilo. Pueden incluirse también unidades de siloxano difuncionales y trifuncionales ($\text{R}^2_2\text{SiO}_{2/2}$ y $\text{R}^2\text{SiO}_{3/2}$, respectivamente), pero están típicamente presentes a niveles inferiores a 10% para cada unidad. El número total de unidades de siloxano monofuncionales en la resina es preferiblemente al menos 20%, más preferiblemente al menos 30%, con respecto al número total de unidades de siloxano.

La resina se prepara preferiblemente co-hidrolizando y condensando una mezcla de R^2_3SiCl , HR^2_2SiCl y SiCl_4 y a continuación acoplándole un polímero de polioxialquileno terminado en aliloxi (por ejemplo, polímero de polioxipropileno o copolímero de polioxipropileno-polioxietileno que tienen pesos moleculares en el intervalo de 500 a 6000) con ayuda de un catalizador de platino. Véase la Patente de EE.UU. 3.511.788, particularmente los Ejemplos 5 a 6, para obtener más detalles.

La resina puede también obtenerse haciendo reaccionar una resina que contiene las unidades de siloxano tetrafuncionales de fórmula $\text{SiO}_{4/2}$ y las unidades de siloxano monofuncionales de fórmula $\text{R}^2_3\text{SiO}_{1/2}$ con un polímero de polioxialquileno que contiene hidroxilo (como se ha descrito anteriormente en la presente memoria). La reacción se lleva a cabo simplemente calentando una mezcla de los dos ingredientes durante aproximadamente dos horas a reflujo, preferiblemente en presencia de un catalizador de condensación de siloxano tal como hidróxido potásico u

octoato de estaño. Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que los grupos hidroxilo residuales sobre los átomos de silicio del siloxano se condensan con los grupos hidroxilo del polímero de polioxialquileno formando un enlace silicio-oxígeno-carbono entre los dos reaccionantes.

5 El componente (B), tal y como se obtiene habitualmente, contiene un disolvente tal como xileno o tolueno. Este componente puede usarse tal y como se obtiene o puede eliminarse el disolvente del producto antes de incorporarlo en la composición. No se tiene constancia de que exista diferencia alguna en términos de eficacia entre una u otra opción. Si el disolvente no se elimina antes de añadir este componente, la etapa correspondiente queda eliminada y el producto final se produce más económicamente. La composición de esta invención puede contener, por lo tanto, de 0 a 10 por ciento en peso de un disolvente.

10 El agente de control de espuma contiene también preferiblemente (C) un polímero de organopolisiloxano reticulado que tiene al menos un grupo polioxialquileno, en el cual el polímero de organopolisiloxano reticulado comprende unidades de siloxano difuncionales que tienen la fórmula $R^3_2SiO_{2/2}$ y opcionalmente unidades de siloxano monofuncionales que tienen la fórmula $R^3SiO_{1/2}$, en la que el número total de unidades de siloxano difuncionales es al menos 60%, preferiblemente al menos 70%, con respecto al número total de unidades de siloxano, y R^3 representa un grupo hidrocarbonado. Dichos agentes se describen, por ejemplo, en la EP-0663225 (véase desde la página 5, línea 37 hasta la página 10, línea 40), las patentes de EE.UU. 4.853.474 y 5.136.068. Pueden incluirse también unidades de siloxano trifuncionales y tetrafuncionales ($R^3SiO_{3/2}$ y $SiO_{4/2}$, respectivamente), si bien típicamente están presentes a un nivel inferior a 10% para cada unidad. El número total de unidades de siloxano monofuncionales en la resina es preferiblemente al menos 0,5% y preferiblemente no superior a 10%, más preferiblemente no superior a 2%, con respecto al número total de unidades de siloxano.

Entre los compuestos adecuados como componente (C) se incluyen moléculas de polímero de organopolisiloxano-polioxialquileno. Dichas moléculas están reticuladas por enlaces no hidrolizables y están prácticamente exentas de enlaces hidrolizables internos. La reticulación proporciona una estructura reticulada tridimensional en la que al menos dos cadenas de organopolisiloxano están unidas entre sí por al menos un puente.

25 El componente (C) puede obtenerse preparando un polímero de organopolisiloxano reticulado y combinando con el mismo un grupo polioxialquileno o preparando un poliorganosiloxano lineal que tiene un grupo polioxialquileno combinado con el mismo y reticulando el mismo.

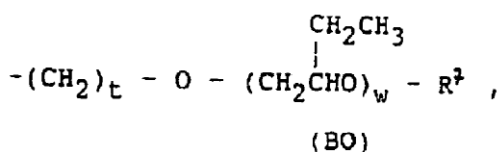
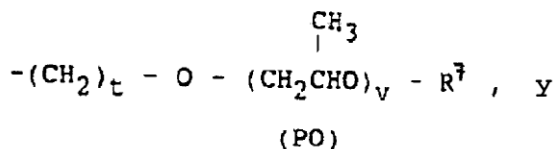
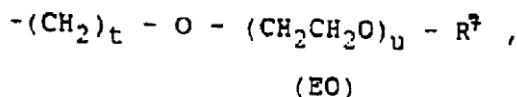
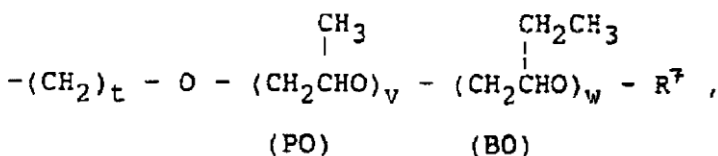
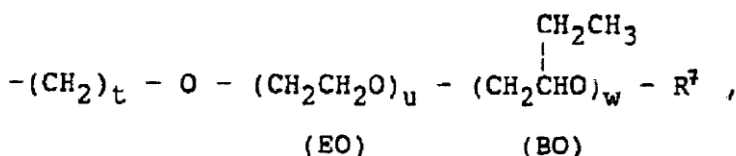
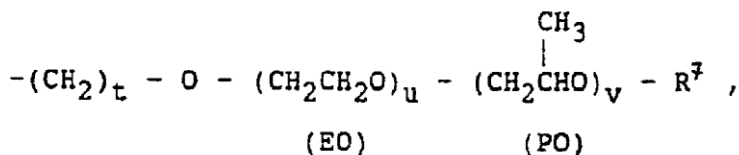
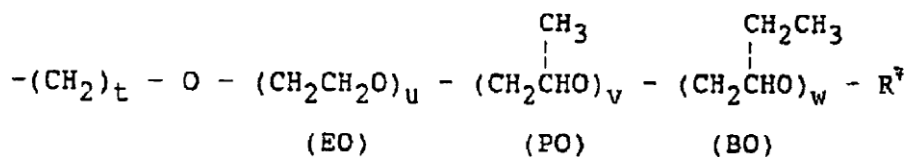
La reticulación puede lograrse por diversos mecanismos. El experto en la técnica fácilmente reconocerá los sistemas en los que los componentes requeridos son mutuamente compatibles para llevar a cabo el método de preparación del componente (C). A modo de ilustración, se proporciona una bibliografía extensiva de química de polímeros de siloxano en *Siloxane Polymers*, S.J. Clarson y J.A. Semlyen eds., PTR Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J., (1993).

35 Se prefiere que los enlaces de reticulación y los enlaces a las moléculas de organopolisiloxano-polioxialquileno sean no hidrolizables y que el puente de reticulación no contenga enlaces hidrolizables. Se reconoce que emulsionantes similares en los que las unidades de polioxialquileno están unidas a las unidades de organopolisiloxano por enlaces SiOC son útiles en aplicaciones en las que no se requiere una estabilidad prolongada en condiciones en las que se puede producir hidrólisis. Se reconoce además que dichos emulsionantes que contienen reticulaciones formadas por enlaces SiOC ofrecen ventajas en términos de mejores estabilidad de emulsión y consistencia en dichas aplicaciones en las que no se requiere una estabilidad prolongada en condiciones en las que se puede producir hidrólisis.

40 Preferiblemente, el polímero de siloxano reticulado (C) se obtiene por reacción de adición entre los siguientes componentes: (i) un organopolisiloxano que tiene un grupo Si-H en cada uno de sus grupos terminales y un organopolisiloxano que tiene al menos dos grupos alilo en las cadenas laterales de cada una de sus moléculas o (ii), más preferiblemente, un organopolisiloxano que tiene al menos dos grupos Si-H en las cadenas laterales de cada una de sus moléculas y un poliorganopolisiloxano que tiene cada uno de sus grupos terminales bloqueados con un grupo alilo o con un grupo silanol.

El radical de reticulación preferido es un organosiloxano que tiene un grupo terminado en vinilo utilizado junto con una cadena principal que contiene enlaces Si-H. Este puente de organosiloxano no debe contener sitios reactivos para los restos de polioxialquileno. Un puente de organosiloxano coopera con las cadenas principales de siloxano con las que enlaza formando un retículo de siloxano en la interfase del agua con el antiespumante de silicona. Se cree que este retículo es importante para alcanzar las propiedades y las características de estabilización de la presente invención. El puente de siloxano actúa con otros tipos de antiespumantes. Otros tipos de puente pueden ser más adecuados para antiespumantes que no son siliconas (por ejemplo, un puente alcano para antiespumantes a base de aceites minerales).

55 El número exacto de moléculas de polímero de organopolisiloxano-polioxialquileno unidas entre sí con puentes variará para cada compuesto. Una limitación de dicha reticulación es que el peso molecular global no debe llegar a ser tan grande que provoque que el material forme un sistema de gel. El grado de reticulación debe por lo tanto ser regulado también atendiendo al peso molecular de cada molécula de polímero individual que se reticula, puesto que el peso molecular global debe mantenerse también lo suficientemente bajo como para evitar la gelificación. En el

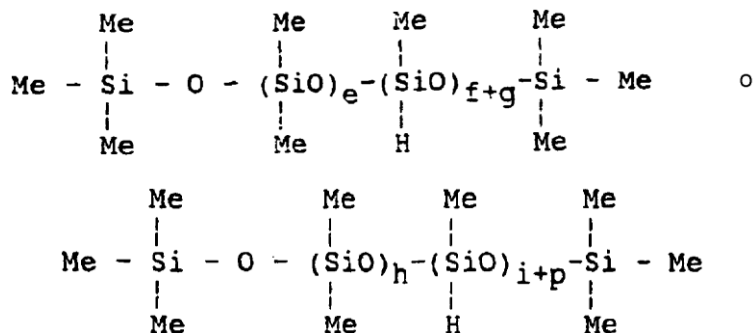


- 5 en la que R⁷ se selecciona de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo arilo o un grupo acilo, t tiene un valor de 0 a 6, u tiene un valor de más de cero (por ejemplo 1) a 150, v tiene un valor de más de cero (por ejemplo 1) a 150 y w tiene un valor de más de cero (por ejemplo 1) a 150, e tiene un valor de 1 a 1000, f tiene un valor de más de cero (por ejemplo 1) a 30, g tiene un valor de 1 a 1000, h tiene un valor de 1 a 1000, i tiene un valor de más de cero (por ejemplo 1) a 30, p tiene un valor de 1 a 1000. En las fórmulas anteriores EO, PO y BO denotan grupos óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno, respectivamente. Los grupos R⁴ y R⁶ pueden ser idénticos o diferentes, según se desee y son preferiblemente grupos alquilo o grupos arilo y es muy preferido que ambos sean metilo.
- 10 En las fórmulas anteriores se prefiere que e tenga un valor de 1 a 500 y es muy preferido que e tenga un valor de 1 a 250; se prefiere que f tenga un valor de más de cero (por ejemplo 1) a 20 y es muy preferido que f tenga un valor de 1 a 15; se prefiere que g tenga un valor de 1 a 100 y es muy preferido que g tenga un valor de 1 a 50; se prefiere que h tenga un valor de 1 a 500 y es muy preferido que h tenga un valor de 1 a 250; se prefiere que i tenga un valor de más de cero (por ejemplo 1) a 20 y es muy preferido que i tenga un valor mayor que 1 a 15; se prefiere que p tenga un valor de 1 a 100 y es muy preferido que p tenga un valor de 1 a 50; se prefiere que q tenga un valor de 2 a 6; se prefiere que r tenga un valor de 1 a 2500 y es muy preferido que r tenga un valor de 20 a 1000; se prefiere que

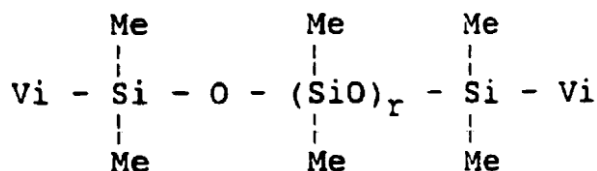
s tenga un valor de 2 a 6; se prefiere que t tenga un valor de 0 a 3; se prefiere que u tenga un valor de 1 a 100 y es muy preferido que u tenga un valor de 5 a 50; se prefiere que v tenga un valor de 1 a 100 y es muy preferido que v tenga un valor de 5 a 50; se prefiere que w tenga un valor de 1 a 100 y es muy preferido que w tenga un valor de 1 a 50. Se prefiere que el polímero de organopolisiloxano reticulado del componente (C) esté bloqueado en cada uno de los extremos del polímero con triorganosiloxi y es muy preferido que el polímero esté bloqueado en cada uno de sus extremos del polímero reticulado con trimetilsiloxi.

A continuación, se describe un ejemplo específico del método de producción de polímeros de organopolisiloxano reticulados. Se llevó a cabo la preparación de un polímero de organopolisiloxano reticulado por las siguientes etapas: (I) una etapa de carga en la que se introdujeron en un reactor un polisiloxano lineal con átomos de hidrógeno en sus cadenas laterales, un polisiloxano con grupos vinilo y un catalizador para promover la reacción, particularmente catalizadores de platino como, por ejemplo, una solución en isopropanol de $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ con una solución en metanol al 2% de acetato sódico, (II) una etapa de agitación/calentamiento en la que se produjo agitación, por ejemplo, a 40°C durante 30 minutos, (III) una etapa de alimentación en la que se introdujeron en el reactor polioxialquileno y un disolvente (isopropanol), (IV) una etapa de reflujo en la que se llevó a cabo un reflujo de isopropanol, por ejemplo, a 80°C durante 1,5 a 2 horas mientras se controlaba la velocidad de reacción de Si-H, (V) una etapa de separación por arrastre en la que se separó el isopropanol, por ejemplo, a 130°C a presión reducida de 3,32 kPa (25 mm de Hg) y (VI) una etapa final en la que se liberó el estado de presión reducida de la etapa (V) y en la que se enfrió la mezcla de reacción a 60°C para obtener un producto final.

Un ejemplo de polisiloxano lineal con átomos de hidrógeno en su cadena lateral adecuado para la etapa (I) es un polisiloxano cuya fórmula se selecciona de:



en donde Me representa en adelante metilo y las letras e, f, g, h, i, p son según se han definido anteriormente. Un ejemplo de polisiloxano con grupos vinilo adecuado para la etapa (I) es un polisiloxano que tiene la fórmula:



en la que Me representa metilo, Vi representa en adelante vinilo y r es según se ha definido anteriormente. La reacción de estos dos compuestos en la etapa (II) da lugar a un polímero de siloxano reticulado que tiene la fórmula:

preferiblemente, 30-60% en peso del componente (A), 0,1-5% en peso del componente (B) y 40-90% en peso del componente (D), con respecto al peso total de la composición de control de la espuma.

5 En la composición que comprende mezclas de componentes (A), (B), (C) y (D), la composición comprende 10-90% en peso del componente (A), 0,1-50% en peso del componente (B), 0,1-50% en peso del componente (C) y 0,1-90% en peso del componente (D); más preferiblemente, 10-50% en peso del componente (A), 0,1-5% en peso del componente (B), 0,1-5% en peso del componente (C) y 40-90% en peso del componente (D), con respecto al peso total de la composición de control de espuma.

10 La composición de control de espuma de la presente invención puede contener también los siguientes ingredientes adicionales: un ajustador de la densidad; un conservante del color, tal como un maleato o fumarato, por ejemplo, maleato de bis(2-metoxi-1-etilo) o maleato de dialilo, un alcohol acetilénico, por ejemplo, metilbutinol, ciclooctadieno o metilvinilsiloxano cíclico que reacciona con catalizador de Pt residual presente; un agente espesante adicional tal como carboximetilcelulosa o poli(alcohol vinílico); un agente colorante tal como un pigmento o colorante; o un material céreo orgánico tales como los descritos en la patente EP-1528954.

15 La composición de la presente invención se añade a bajas concentraciones (por ejemplo, menos de 1% en peso) a líquidos potencialmente espumantes para controlar la cantidad de espuma producida. Esto elimina de la superficie la espuma no atractiva y problemática, lo que mejora la filtración, la dilución, el lavado y el drenaje de dichos líquidos. Los agentes de control de espuma han encontrado aplicación tradicionalmente en campos tales como la industria papelería y de la pasta papelería, pinturas y látex, procesos de recubrimiento, fertilizantes, la industria textil, procesos de fermentación, mecanización de metales, fabricación de adhesivos, material para calafateo y polímeros, la industria de la remolacha azucarera, el cemento para pozos petrolíferos, compuestos de limpieza, detergentes, torres de refrigeración, y en procesos químicos diversos, tales como los tratamientos primarios y secundarios de aguas residuales en plantas municipales e industriales. Por tanto, la presente invención también proporciona el uso de la composición definida en la presente memoria para reducir o eliminar la formación de espuma en un líquido. La composición de la presente invención es particularmente adecuada para usar en detergentes líquidos de limpieza intensiva (HDL). Dichos detergentes son bien conocidos en la técnica.

20 Un detergente HDL se basa en una formulación que contiene tensioactivos y agua. Los tensioactivos humedecen la superficie del material textil y la suciedad, ayudan a eliminar las manchas y estabilizan las partículas de suciedad y las gotitas de aceite. Los tensioactivos son típicamente un tensioactivo aniónico que puede estar presente a 5-20%, por ejemplo, alquilbencenosulfonato, y un tensioactivo no iónico que puede estar presente a 5-30%, por ejemplo, etoxilatos de 7-EO. El detergente también contiene un controlador de espuma y opcionalmente un jabón, que puede estar presente a 5-20%. El detergente puede contener opcionalmente los siguientes ingredientes adicionales: hidrótrofos (por ejemplo, sales de bencenosulfonatos de cadena corta tales como xileno-sulfonato, cumeno-sulfonato o tolueno-sulfonato); aditivos mejoradores de la detergencia que secuestran la dureza del agua y dispersan las manchas y las partículas de suciedad en el agua de lavado (ejemplos de los cuales incluyen citrato de Na, sales con Na de tartrato y de monosuccinato y disuccinato, STPP, silicatos, carbonatos, aluminosilicatos y zeolitas); alcoholes (por ejemplo, a 5-10%); enzimas y estabilizante de enzima (por ejemplo, formiato de sodio y CaCl_2); coadyuvante de limpieza (por ejemplo bórax y peróxido de hidrógeno); abrillantadores ópticos; fragancia; opacificantes y una base para ajustar el pH (por ejemplo, alcanolamina, tal como trietanolamina). Todos los porcentajes son en peso y se basan en el peso total del detergente, siendo el resto agua.

40 Esta formulación de detergente HDL típica puede ser modificada también para ser transformada en un detergente líquido para aplicaciones especiales previstas de lavado, tales como lavado de prendas de lana (los tensioactivos aniónicos serán reemplazados por tensioactivos catiónicos) o formulaciones para la protección del color, incluyendo inhibidores de la transferencia de tinte.

45 Se incluyen más detalles en "*Liquid detergents*", ed. Kuo-Yann Lai, Surfactant Sciences Serie, volume 67, Marcel Dekker Inc., 1997.

50 A continuación se indican ejemplos de detergentes que pueden usarse con el agente de control de espuma de la presente invención. Unilever: "*Liquid detergent composition*" solicitud de patente de EE.UU. 2005/0130864, "*Liquid laundry detergent composition*" solicitud de patente de EE.UU. 2005/0130859, "*Softening Laundry detergent*" solicitud de patente de EE.UU. 2005/0124528, "*Liquid detergent compositions*" patente de EE.UU. 6.894.017 y "*Liquid cleaning compositions and their use*" solicitud de patente de EE.UU. 2002/0198127; P&G: "*Laundry and cleaning compositions*" solicitud de patente de EE.UU. 2005/0043205, "*Aqueous liquid laundry detergent compositions with visible beds*" solicitud de patente de EE.UU. 2005/0043200 y "*Liquid laundry detergent compositions*" solicitud de patente de EE.UU. 2005/0009721; y Henkel: "*Textile cleaning agent which is gentle on textiles*" solicitud de patente de EE.UU. 2005/0119151.

55 La composición de control de espuma se añade preferiblemente al detergente a menos de 5% en peso, con respecto al peso total de la combinación de detergente y composición de control de espuma. La cantidad de composición de control de espuma añadida al detergente es preferiblemente 0,01-0,5%, más preferiblemente 0,03-0,25% y, más preferiblemente, 0,05-0,1% en peso. El detergente es preferiblemente un detergente HDL. La composición de control

de espuma se añade típicamente antes del uso al líquido potencialmente espumante tal como el detergente. La composición de control de espuma se añade y el líquido se agita para dispersar el agente de control de espuma.

Ejemplos

Ejemplo 1

5 Se preparó un agente antiespumante de silicona mezclando los siguientes componentes:

85% de fluido de poliorganosiloxano

4,5% de resina MQ en estearato de octilo al 2,2%

8% de sílice hidrofobizada (6% Sipernat[®] D10 y 2% Aerosil[®] R972, ambas de Evonik Industries)

10 como se describe en el Ejemplo 1 de la patente EP 1075864, que explica que se preparó un agente de control de espuma (FCA 1) cargando un matraz de 1 litro equipado con un agitador con 85% en peso de un copolímero (A) de un grado de polimerización de 60 y que comprendía 80% en moles de grupos metiletilsiloxano, 20% en moles de grupos metil- α -metilestirenosiloxano y 1% en moles de grupos reticulantes divinílicos y 8% de una mezcla de sílice precipitada tratada y de sílice de pirólisis. Se agitó la mezcla hasta la completa dispersión de la sílice. A
15 continuación, se añadió 7% de una resina de organosiloxano (B) que tenía unidades de trimetilsiloxano y unidades de SiO_{4/2} en una relación M/Q de 0,65/1, disuelta en estearato de octilo (70% de sólidos). Se homogeneizó la mezcla utilizando un mezclador de alta cizalladura. La resina de organosilicio (B) se disolvió en el copolímero de siloxano (A).

La composición resultante se designó "antiespumante de silicona 1". A continuación, se preparó la composición antiespumante combinando los siguientes ingredientes:

20 30% de antiespumante de silicona 1

2% de poliéter de silicona reticulado

2% de resina MQ que ha reaccionado con glicol

24% de copolímeros de bloques basados en óxido de etileno y óxido de propileno que tienen un peso molecular medio de 3000 a 5000 y un balance hidrófilo-lipófilo (BHL) de 1 a 7, comercializados como Pluronic[®] por BASF

25 43% de polipropilenglicol P2000 comercializado como Sannix[®] PP-2000 o P-2000 por Sanyo Japan o Dow Chemicals.

El poliéter de silicona reticulado es un polímero de polidiorganosiloxano reticulado que tiene al menos un grupo polioxialquilenos obtenido por el método descrito en la patente EP 0663225, del siguiente modo:

30 Se preparó el polidiorganosiloxano añadiendo 12,8 partes de un polisiloxano lineal de fórmula Me₃SiO-(Me₂SiO)₁₀₈-(MeHSiO)₁₀-SiMe₃, 2,6 partes de un polisiloxano de fórmula ViMe₂SiO-(Me₂SiO)_i-SiMe₂Vi con un peso molecular de aproximadamente 11.000 en un reactor, mezclando y calentando a 80°C. A continuación, se añadieron 0,001 partes de una solución al 2% en isopropanol de H₂PtCl₆.6H₂O y se hizo reaccionar la mezcla durante 60 minutos. Se añadieron entonces 60,2 partes de un polioxialquilenos de fórmula C₂H₄(EO)_u(PO)_vOH en donde la relación u:v es 1:1 y con un peso molecular de aproximadamente 3100 y 24,4 partes de isopropanol. La mezcla se calentó a 90°C y se
35 añadieron 0,001 partes adicionales de una solución al 2% en isopropanol de H₂PtCl₆.6H₂O. Se hizo reaccionar la mezcla a 90°C durante 2 horas, seguido de una arrastre a vacío para separar el isopropanol. La mezcla se enfrió y se filtró.

40 La resina MQ que ha reaccionado con glicol es un copolímero que es el producto de reacción obtenido por calentamiento de una mezcla de un copolímero de siloxano que consiste esencialmente en unidades de SiO_{4/2} y en unidades de (CH₃)₃SiO_{1/2}, en donde la relación entre las unidades de SiO_{4/2} y las unidades de (CH₃)₃SiO_{1/2} está en el intervalo de 1:0,4 a 1:1,2, y un polímero de polioxipropileno hidroxilado que tiene pesos moleculares en el intervalo de 500 a 6000.

45 El producto se obtuvo calentando a reflujo durante 30 minutos una mezcla de 100 g de una solución al 50% en xileno (sólidos) de un copolímero de siloxano que consiste esencialmente en unidades de SiO_{4/2} y unidades de (CH₃)₃SiO_{1/2} en donde la relación entre las unidades de SiO_{4/2} y las unidades de (CH₃)₃SiO_{1/2} está en el intervalo de 1:0,4 a 1:1,2, 100 g de xileno, 200 g de un polímero de polioxipropileno hidroxilado que tiene un peso molecular de aproximadamente 4100 (Voranol CP4100) en xileno y 14 gotas de una solución alcohólica de KOH 1N.

Ejemplo 2

50 Se preparó una composición antiespumante del modo descrito en el Ejemplo 1, salvo que el antiespumante de silicona se reemplazó por antiespumante de silicona 2:

77% de fluido de poliorganosiloxano

13,3% de resina MQ en estearato de octilo al 6,6%

2% de sílice hidrofobizada (Cab-o-sil® TS-720) con KOH

5 como se describe en el Ejemplo 12 de la patente EP 1075864 que explica que se dispersó 2%, en peso de sílice de pirólisis tratada hidrófoba Cab-o-sil TS-720 en 78% del copolímero de siloxano del Ejemplo 1 y se añadió 12% en peso de la resina MQ utilizada en el Ejemplo 1 disuelta en 8% de estearato de octilo, seguido por 0,5% de una solución acuosa de KOH al 20%. La mezcla se hizo reaccionar a 80°C durante 6 horas y se calentó a continuación a vacío a 140°C durante una hora para formar el antiespumante de silicona 2. La reacción facilitó la condensación de la resina y posiblemente algo de reacción de la resina con la sílice.

10 **Ejemplo 3**

Se preparó una composición antiespumante del modo descrito en el Ejemplo 1, salvo que el antiespumante de silicona se reemplazó por antiespumante de silicona 3:

89% de fluido de poliorganosiloxano

8% de resina MQ

15 2% de sílice hidrofobizada (Cab-o-sil® TS-530) con KOH

El antiespumante de silicona 3 se produce del mismo modo que el antiespumante de silicona 2, salvo que la resina MQ se dispersa en el copolímero de siloxano.

Ejemplo comparativo 1

20 Se preparó una composición antiespumante como se describe en el Ejemplo 1, salvo que el antiespumante de silicona se reemplazó por 30% en peso de compuesto antiespumante PDMS ramificado. El compuesto antiespumante PDMS ramificado usado en este ejemplo comparativo se preparó según el método descrito en el Ejemplo 1 de la patente de EE.UU. 4.639.489. Las cantidades de los ingredientes usados fueron las siguientes: 59,2 partes en peso de un polidimetilsiloxano terminado en trimetilsiloxi que tenía una viscosidad de 1000 mm²/s a 25°C, 28,2 partes en peso de un polidimetilsiloxano terminado en hidroxilo que tenía una viscosidad de 12.500 mm²/s a 25°C, 2,8 partes en peso de polisilicato de etilo ("Silicate 45" de Tama Kagaku Kogyo Co., Ltd., Japón), 1,3 partes en peso de un catalizador de silanolato de potasio, 2,8 partes de sílice Aerosil 200 (sílice que tenía una superficie específica de 200 m²/g de Degussa-Huls Corporation) y 4,8 partes en peso de polidimetilsiloxano terminado en hidroxilo que tenía una viscosidad de 40 mm²/s a 25°C. Además de los ingredientes anteriores, esta formulación también incluía 0,625 partes en peso de agua, 0,005 partes en peso de Silwet® L-77 Silicone Glycol y 0,09 partes en peso de L-540 Silicone Glycol (un copolímero de bloques de poliéter de silicona en donde los bloques de poliéter están constituidos por 50/50% en moles de polioxitileno/polioxiopropileno), ambos de Momentive Performance Materials.

Ejemplo comparativo 2

El antiespumante de silicona 1 se usó tal cual.

35 **Ejemplo comparativo 3**

Se emulsionó el antiespumante de silicona 1 con los siguientes agentes emulsionantes convencionales: etoxilato de alcohol estearílico (EO)2 y etoxilato de alcohol estearílico (EO)20 al 20% de compuesto activo en agua.

Ejemplo comparativo 4

40 Se combinó fluido PDMS terminado en trimetilsiloxi que tenía una viscosidad de 1000 mm²/s (Dow Corning 200 Fluid) con 4% de sílice hidrófoba (Sipernat® D10)

Ejemplo comparativo 5

El antiespumante de silicona 3 se usó tal cual.

Ensayos de estabilidad

45 Se llevó a cabo un ensayo visual de estabilidad de la dispersión antiespumante en HDL mezclando 1% de las composiciones antiespumantes con el detergente durante 20 segundos usando un *Speedmixer* a 3000 rpm. Se utilizó un sistema modelo de HDL junto con un número de detergentes HDL comerciales. El detergente HDL modelo contenía: 7% de lauriletersulfato sódico (SLES), 7% de dodecilbenzeno-sulfonato (LAS), 7% de Dehydol LT7, 5% de tripolifosfato sódico, 5% de glicerina y agua.

A continuación, se introdujeron en una botella las composiciones antiespumantes/detergentes. La botella se mantuvo en una estufa a 37°C y se controló visualmente el aspecto de la dispersión a lo largo del tiempo. Se registró el número de días transcurridos hasta la aparición de señales de degradación (por ejemplo, un anillo gelatinoso en el interior de la botella de vidrio en la superficie del líquido o sedimentación). Los resultados se recogen en las tablas siguientes.

5

Tabla 1. Resultados utilizando el detergente HDL modelo

Composición antiespumante	Tiempo transcurrido a 37°C antes de la degradación observada visualmente (días)
Ejemplo 1	21
Ejemplo comparativo 2	1
Ejemplo comparativo 3	17
Ejemplo 2	13
Ejemplo 3	>68
Ejemplo comparativo 1	5
Ejemplo comparativo 4	0
Ejemplo comparativo 5	6

Tabla 2. Resultados usando detergentes HDL comerciales

Composición antiespumante	Tiempo transcurrido a 37°C antes de la degradación observada visualmente (días)				
	Ecover "Lessive liquide"	W5 Formil Active Colours	Dixan Gel	Persil "Touch of Silan"	Dash "Liquid Detergent"
Ejemplo comparativo 1	12	12	9	9	23
Ejemplo 1	11	21	21	21	28
Ejemplo 2	13	13	13	31	16
Ejemplo 3	24	31	68	39	39

10 Ensayos en lavadora de ropa (eficacia antiespumante)

Se lavaron cargas de 1,7 kg de toallas usando 60 g de la formulación HDL modelo junto con 0,075% de las composiciones antiespumantes descritas anteriormente en la presente memoria. Una lavadora Miele W934 de carga frontal se cargó con las toallas y con 13 litros de agua blanda a la que se añadieron 12 mL de una solución acuosa de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con una concentración de 262 g/L y 25 mL de una solución acuosa de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con una concentración de 72 g/L.

15

El lavado se llevó a cabo utilizando un programa a 40°C. Se registró el perfil de la altura de la espuma durante el ciclo de lavado y los resultados se recogen en la Fig. 1. La figura muestra que las formulaciones de realizaciones de la presente invención muestran, además de una estabilidad mejorada, excelentes propiedades antiespumantes (equivalentes a los valores de referencia).***

20

REIVINDICACIONES

1. Una composición de control de espuma que comprende: (A) un antiespumante de silicona que comprende (i) un organopolisiloxano que tiene al menos un sustituyente unido a silicio de fórmula X-Ar, en la que X representa un grupo alifático divalente unido a silicio por un átomo de carbono y Ar representa un grupo aromático, (ii) una resina de organosilicio que tiene la fórmula $R^1_aSiO_{(4-a)/2}$, en donde R^1 representa un grupo hidrocarbonado, hidrocarbonoxi o hidroxilo y tiene un valor medio de 0,5 a 2,4, y (iii) una carga hidrófoba; y (B) una resina de organopolisiloxano que tiene al menos un grupo polioxialquileo en el que la resina de organopolisiloxano comprende unidades de siloxano tetrafuncionales que tienen la fórmula $SiO_{4/2}$ y unidades de siloxano monofuncionales que tienen la fórmula $R^2_3SiO_{1/2}$, en donde el número total de unidades de siloxano tetrafuncionales en la resina es al menos 50% con respecto al número total de unidades de siloxano, y R^2 representa un grupo hidrocarbonado.
2. Una composición de control de espuma según la reivindicación 1, que comprende además (C) un polímero de organopolisiloxano reticulado que tiene al menos un grupo polioxialquileo, en donde el polímero de organopolisiloxano reticulado comprende unidades de siloxano difuncionales que tienen la fórmula $R^3_2SiO_{2/2}$ en la que el número total de unidades de siloxano difuncionales es al menos 60% con respecto al número total de unidades de siloxano, y R^3 representa un grupo hidrocarbonado.
3. Una composición de control de espuma según la reivindicación 1 ó 2, que comprende además (D) un aceite orgánico.
4. Una composición de control de espuma según la reivindicación 3, que comprende 10-50% en peso del componente (A), 0,1-5% en peso del componente (B), 0,1-5% en peso del componente (C) y 40-90% en peso del componente (D), con respecto al peso total de la composición de control de espuma.
5. Una composición de control de espuma según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el número total de unidades de siloxano tetrafuncionales en la resina de organopolisiloxano (B) es al menos 70% con respecto al número total de unidades de siloxano.
6. Una composición de control de espuma según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la relación entre las unidades de siloxano tetrafuncionales y las unidades de siloxano monofuncionales en la resina de organopolisiloxano (B) es 1:0,4-1,2.
7. Una composición de control de espuma según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6, en la que el número total de unidades de siloxano difuncionales en el polímero de organopolisiloxano reticulado (C) es al menos 70% con respecto al número total de unidades de siloxano.
8. Uso de la composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, para reducir o eliminar la formación de espuma en un líquido.
9. Una composición detergente líquida que comprende uno o más tensioactivos, agua y la composición de control de espuma según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
10. Un detergente líquido según la reivindicación 9, en donde el detergente es un detergente HDL.
11. Un detergente líquido según la reivindicación 9 ó 10, en el que la composición de control de espuma está presente a 0,01-0,5% en peso con respecto al peso total del detergente.

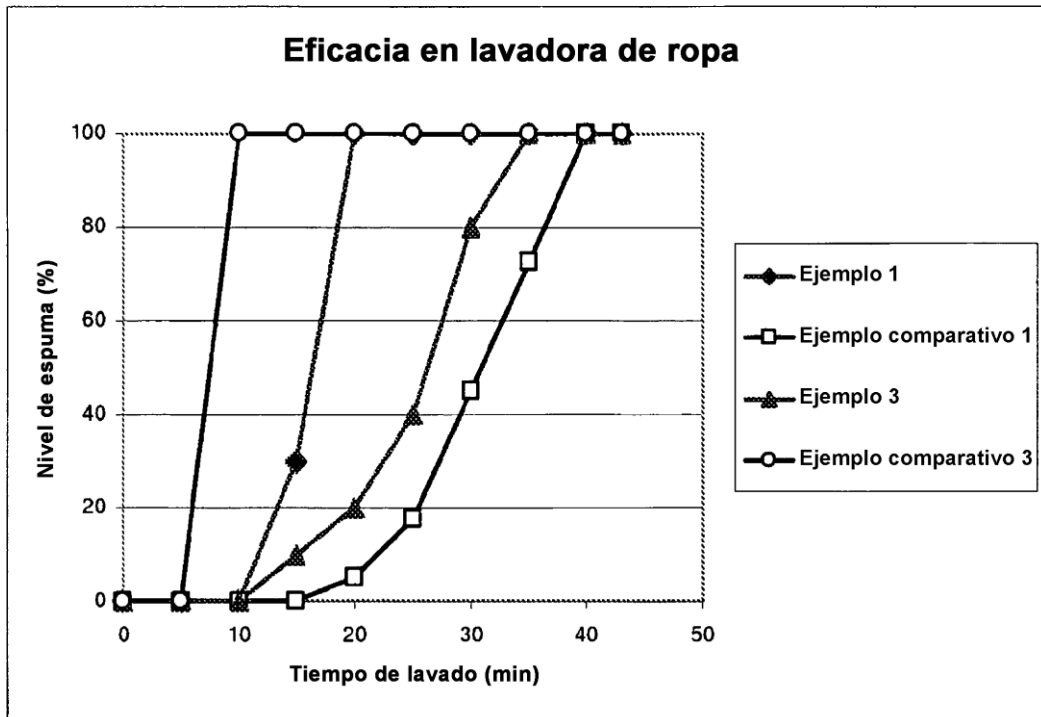


Fig. 1