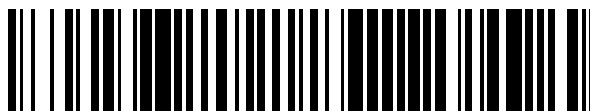


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 602 067**

51 Int. Cl.:

B01D 19/04 (2006.01)

C11D 3/37 (2006.01)

C11D 3/02 (2006.01)

C11D 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.12.2011 PCT/CN2011/083984**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.01.2013 WO13000249**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.12.2011 E 11868592 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.08.2016 EP 2732862**

54 Título: **Proceso para preparar un desespumante en forma de partículas**

30 Prioridad:

29.06.2011 CN 201110178460
20.09.2011 CN 201110290327

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.02.2017

73 Titular/es:

**NANJING SIXIN SCIENTIFIC-TECHNOLOGICAL
APPLICATION RESEARCH INSTITUTE CO. LTD.**
(100.0%)

**Room D11, Zijin, Xiaguan, Technology Incubation
Special Park No. 199, MuFu East Road
Nanjing, 210027 Jiangsu, CN**

72 Inventor/es:

CHI, YUEQIN;
WU, FEI;
CAO, TIAN;
ZHANG, QIANG;
SUI, HUALAN y
HUANG, WEI

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 602 067 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

Proceso para preparar un desespumante en forma de partículas

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un método para la preparación de un desespumante granular. Los desespumantes pertenecen a los aditivos de química fina; por lo tanto, la presente invención pertenece al campo técnico de los productos de la química fina.

10

Antecedentes de la invención

Los agentes limpiadores industriales se usan en un proceso de limpieza industrial para retirar la suciedad y reducir la tensión superficial aceite-agua. Los agentes limpiadores contienen una gran cantidad de tensioactivo. En el proceso de agitación, el tensioactivo se absorberá alrededor de las burbujas para estabilizar las burbujas y, de esta manera, producir una gran cantidad de espumas. Tal fenómeno es predominante en procesos industriales tales como limpieza de botellas de cerveza, limpieza de equipos de intercambio de calor, calderas y tuberías de intercambio de calor, limpieza de chapas de acero, limpieza de máquinas y formación de cemento y pasta de almidón, etc. La existencia de espumas provocará una reducción en la productividad, residuos de materias primas y productos, periodo de reacción prolongado, calidad de producto degradada y contaminación del entorno, etc. Por lo tanto, la eliminación de la espuma es de gran importancia. En los procesos industriales, a menudo se añaden desespumantes para eliminar las espumas.

15

20

Los desespumantes se clasifican principalmente en desespumantes de silicio orgánicos y desespumantes de silicio no orgánicos, según el componente activo. La mayoría de desespumantes en detergente en polvo de altas prestaciones y productos detergentes líquidos de altas prestaciones para máquinas lavadoras de tipo tambor son desespumantes de silicio orgánicos, y los desespumantes de siloxano se consideran muy eficaces respecto a su aplicación, porque pueden usarse a una baja dosificación y no se ven afectados por la dureza del agua; a diferencia de esto, las composiciones desespumantes convencionales, tales como jabones, tienen ciertos requisitos para la dureza del agua. La mayoría de los desespumantes de silicio orgánicos que mejor se venden en el mercado son productos líquidos, y tienen inconvenientes tales como una pobre compatibilidad con los productos que se van a desespumar y una estrecha aplicabilidad, etc., debido al hecho de que no pueden añadirse a productos sólidos porque tienen un alto contenido de agua. En la industria de la limpieza, los desespumantes sólidos tienen ventajas únicas.

25

30

35

Se han realizado grandes esfuerzos de investigación y desarrollo para desespumantes sólidos: los documentos de patente EP0496510A1 y EP1070526A2 introducen ácido graso, alcohol graso, ácido alquil fosfórico y aditivos de hidrocarburo no polares con un punto de fusión de 30~100 como ingredientes antiespumantes; aunque estos ingredientes pueden formar un revestimiento ceroso intermitente para encapsular las sustancias activas, no pueden resolver completamente el problema de la distribución no uniforme de las sustancias activas desespumantes; en los documentos EP1075863 y WO2005058454, el rendimiento desespumante se ve potenciado introduciendo un líquido orgánico hidrófobo; en el documento WO2005058455, la eliminación de espuma y el rendimiento de supresión se ven potenciados introduciendo un aditivo no polar con un punto de fusión 35~100 °C y un líquido orgánico que no es de silicio; en el documento EP1118655A1, el rendimiento de supresión de espuma de un componente de control de espuma de silicona mejora añadiendo alcohol oleílico; los documentos EP1075864A2 y WO2008043512 introducen principalmente la sustancia activa de silicio orgánico y no imponen ninguna restricción sobre el tamaño de partícula del soporte, tal como carbonato sódico, sulfato sódico, tripolisofato sódico y borato sódico. La partícula no puede absorber suficientes sustancias activas y no puede conseguir el efecto desespumante esperado si el tamaño de partícula es demasiado pequeño; además, estos documentos de patente no describen cómo hacer que las sustancias activas se dispersen más fácilmente y se aglomeren uniformemente en el soporte; los documentos EP0636685A2, EP0718018A2, EP0995473A1, EP329842, USP5861368, USP6165968, WO 9716519A1, y US6610752 describen desespumantes con zeolita como el soporte; vista desde el punto de vista de la composición y la estructura, la zeolita es una estructura "tipo jaula" porosa, que puede "atrapar" fácilmente las sustancias activas desespumantes y no dará lugar completamente al efecto desespumante de la sustancia activa. Un gran número de referencias bibliográficas han mostrado que: la actividad de los desespumantes con zeolita como soporte se reducirá a medida que aumenta el tiempo de almacenamiento. Hay muchas contramedidas frente a este problema: por ejemplo, encapsular las sustancias activas con una película protectora; introducir poliéter de silicona de manera que el poliéter de silicona se absorba en el soporte por adelantado para bloquear la estructura porosa de la zeolita, o añadir una sustancia cerosa que puede formar un revestimiento intermitente, etc.; sin embargo, estas tres medidas no pueden resolver completamente el problema de descomposición de los desespumantes. El documento CN1177630A describe un desespumante granular basado en soporte sólido que puede producir un pH alcalino cuando se expone a agua, pero el desespumante tiende a absorber humedad cuando se deja a un lado; el documento EP142910 divulga la aplicación de un soporte orgánico soluble en agua o dispersable en agua, que contiene un primer componente de soporte orgánico con un punto de fusión a 38~90 °C y un segundo componente de soporte seleccionado entre tensioactivo no iónico oxietilado, que consigue un equilibrio hidrófilo-lipófilo a 9,5~13,5 °C y tiene un punto de fusión a 5~36 °C. El documento US4894177 describe un desespumante granular

40

45

50

55

60

65

con celulosa modificada como el soporte; el documento US2003211961 describe un desespumante con polímero, copolímero o mezcla de una o más resinas acrílicas como el soporte. Además, el rendimiento desespumante de todos los desespumantes tiene que mejorarse adicionalmente.

- 5 El documento EP997180 describe un método para la preparación de un agente de control de espuma en forma de partículas mezclando juntos dos soportes de zeolita, preparándose cada uno depositando un antiespumante de silicona, un tensioactivo y un aglutinante sobre los soportes, teniendo el primer y segundo aglutinantes una solubilidad diferente en cada soporte.
- 10 La mayoría de los desespumantes sólidos descritos en los documentos de patente anteriores utilizan una selección de soporte o utilizan una combinación de grasa de silicona y otros agentes auxiliares para conseguir el equilibrio de eliminación y supresión de espuma. Sin embargo, estos desespumantes no pueden conseguir un efecto de control de espuma ideal en la fase temprana y la fase tardía del lavado, y no pueden asegurar una estabilidad de desespumación del producto, porque es difícil conseguir una distribución uniforme de la grasa de silicona en el
- 15 soporte, si la grasa de silicona no se ha emulsionado y dispersado por adelantado. Es una gran preocupación de muchos especialistas y expertos cómo conseguir un alto rendimiento de control de espuma en la fase temprana y la fase tardía del lavado, mientras se mantiene la estabilidad desespumante del producto.

El inventor utiliza un emulsionante de silicona para reemplazar la grasa de silicona y controla la emulsión de silicona para que se aglomere al soporte en etapas, formando dos "capas" de adsorción de grasa de silicona, en este sentido, los problemas de gradiente de concentración extremadamente alta de grasa de silicona y distribución no uniforme de la grasa de silicona resultantes de la aglomeración en una única operación se alivian y existe suficiente componente desespumante en la parte exterior y la parte interior de las partículas desespumantes, consiguiendo un efecto de liberación lenta; de esta manera, la eliminación de espuma y el rendimiento de supresión y la estabilidad del producto mejoran. El desespumante granular sólido preparado consigue una eliminación de espuma preferible y un efecto de supresión en procesos de limpieza, tales como limpieza de botellas de cerveza, limpieza de equipos de intercambio de calor, calderas y tuberías de intercambio de calor, limpieza de chapas de acero, limpieza de máquinas, formación de cemento y pasta de almidón y la industria detergente en polvo.

30 **Sumario de la invención**

Problema técnico a resolver: la presente invención proporciona un método para la preparación de un desespumante granular sólido, con el que puede obtenerse un desespumante granular sólido con eliminación de espuma mejorada y rendimiento de supresión y estabilidad mejoradas. El desespumante descrito en la presente invención puede

35 mantener una eliminación de espuma y efecto de supresión favorables en la fase temprana y la fase tardía del proceso de lavado, cuando se usa en detergentes en polvo. Además, el producto tiene una estabilidad desespumante superior.

40 **Solución técnica:**

La presente invención proporciona un método para la preparación de un desespumante granular: se forman dos "capas" de adsorción de grasa de silicona controlando que la emulsión de silicona se aglomere al soporte en etapas; de esta manera, los problemas de gradiente de concentración extremadamente alta de las sustancias activas y la distribución no uniforme de la grasa de silicona resultantes de la aglomeración en una única etapa se alivian, y la

45 eliminación de espuma y el rendimiento de supresión y la estabilidad del producto mejoran.

El desespumante granular comprende los siguientes componentes:

50 A. Soporte

El soporte se selecciona de sulfato, carbonato, fosfato, polifosfato, almidón, celulosa o aluminosilicato, que son sólidos a temperatura ambiente; preferentemente, el soporte es almidón, sulfato o carbonato, con un tamaño de malla de partícula de malla 300 (48 micrómetros); no se recomiendan sulfato y carbonato con un tamaño de malla de partícula menor de malla 300 (48 micrómetros) para el soporte en la presente invención, debido a su baja fuerza de

55 adsorción. Pueden usarse por separado o en una mezcla, dosificados al 55-75 % de la masa total del desespumante granular.

El soporte de la presente invención se añade en dos partes, que se denotan A1 y A2 respectivamente; la relación en masa de A1 a A2 es 4:1-15:1.

60 B. Emulsión de silicona

La emulsión de silicona se prepara a partir de grasa de silicona, poliéter de silicona, agente emulsionante y agua desionizada; el método de preparación puede encontrarse en la bibliografía profesional existente. La emulsión de

65 silicona se dosifica al 15-35 % de la masa total del desespumante granular.

(1) Grasa de silicona: obtenida de la reacción de organopolisiloxano, resina de silicona, dióxido de silicio, agente de tratamiento hidrófobo y catalizador básico. El método de preparación puede encontrarse en la bibliografía profesional existente. La grasa de silicona se dosifica al 20-40 % de la masa total de la emulsión de silicona.

5 (2) Poliéter de silicona: preparado a partir de la reacción del aditivo de polisiloxano que contiene hidrógeno y poliéter saturado mediante la acción de un catalizador ácido; el método de preparación puede encontrarse en la bibliografía profesional existente. El poliéter de silicona tiene una viscosidad cinemática de 10~30.000 mPa·s a 25 °C, preferentemente de 60~5.000 mPa·s a 25 °C. Se dosifica al 5 %-10,5 % de la masa total de la emulsión de silicona.

10 (3) Agente emulsionante: un tensioactivo no iónico. Se dosifica al 2 %-7,5 % de la masa total de la emulsión de silicona.

(4) Agua desionizada: se dosifica al 3 %-80 % de la masa total de la emulsión de silicona. La emulsión de silicona se añade en dos partes que se denotan B1 y B2, respectivamente; la relación en masa de B1 a B2 es 4:1-10:1.

15 C. Agente de textura

Los agentes de textura usados habitualmente incluyen: (1) polímero acrílico, que incluye ácido poliacrílico y poliacrilato sódico y copolímero de ácido maleico y ácido acrílico; (2) éter de celulosa, que se refiere a éter de celulosa soluble en agua o hinchable con agua, que incluye carboximetil celulosa sódica; (3) ácido cítrico o citrato, incluyendo citrato sódico y citrato potásico; (4) polivinilpirrolidona.

20 Tales agentes de textura pueden usarse por separado, o usarse en una mezcla a cualquier relación de mezcla. El agente de textura se dosifica al 3-10 % de la masa total del desespumante granular.

25 D. Disolvente

La evaporación del disolvente creará cavidades en las partículas sólidas, aumentando de esta manera el área superficial específica de las partículas sólidas. Los disolventes comprenden alcohol y agua, tal como metanol, etanol o isopropanol, preferentemente etanol y agua. Pueden usarse por separado o pueden usarse en una mezcla en cualquier relación de mezcla. El disolvente se dosifica al 2-10 % de la masa total del desespumante granular.

El método para la preparación del desespumante granular comprende las siguientes etapas:

35 (1) añadir el soporte A1 a la mezcladora y después añadir la emulsión de silicona B1 a la mezcladora y agitar uniformemente;

(2) añadir el componente de soporte A2 en la mezcla obtenida en la etapa (1) y agitar uniformemente;

(3) añadir la emulsión de silicona B2 a la mezcla obtenida en la etapa (2) y después de agitar uniformemente, añadir el agente de textura y agitar uniformemente, y añadir el disolvente y agitar uniformemente;

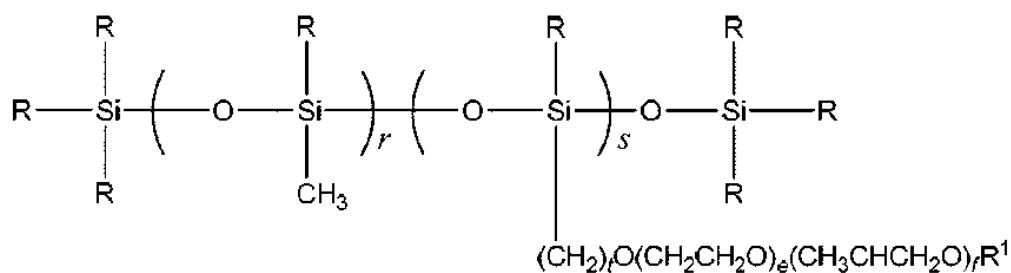
40 (4) granular y secar la mezcla obtenida en la etapa (3) y la mezcla obtenida es el desespumante granular preparado.

Efectos beneficiosos: en la presente invención, puesto que la grasa de silicona se emulsiona en una emulsión de silicona por adelantado, los problemas de dificultad en la dispersión de la grasa de silicona y distribución no uniforme después de la aglomeración hacia el soporte se alivian, y se asegura la homogeneidad de la calidad del desespumante; además, puesto que la emulsión de silicona se añade al soporte en etapas, se resuelve el problema de un gradiente de concentración extremadamente alta de la grasa de silicona resultante de la aglomeración en una única operación, y las espumas pueden eliminarse completamente en la fase temprana, y las sustancias activas pueden liberarse durante un tiempo prolongado a lo largo de todo el proceso; por lo tanto, la eliminación y supresión de espuma se completa en todo el proceso de lavado y, de esta manera, se mejora la estabilidad de desespumación continua del producto.

Descripción detallada de las realizaciones

55 Las sustancias activas desespumantes obtenidas con el método de preparación descrito en el Ejemplo 1 y en el Ejemplo 2 en ZL200610040821.3 son una mezcla de grasa de silicona de alta viscosidad G1 y una mezcla de grasa de silicona de alta viscosidad G2, respectivamente.

Preparar poliéter de silicona E₁, E₂, E₃, E₄, E₅ y E₆; la fórmula estructural es:



Donde los valores de R, R¹, r, s, e, f y t se muestran en la Tabla 1:

5 Tabla 1. Poliéter de silicona E₁, E₂, E₃, E₄, E₅ y E₆

Poliéter de silicona	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄	E ₅	E ₆
R	—CH ₃	—C ₂ H ₅	—CH ₃	—C ₃ H ₇	—C ₂ H ₅	—CH ₃
R ¹	—H	—CH ₃	—C ₂ H ₅	—CH ₃	—C ₂ H ₅	—H
r	2	152	84	195	22	10
s	3	45	26	38	24	5
e	48	22	2	15	25	44
f	30	24	46	3	4	28
t	3	4	2	6	3	4

1. Preparación de la emulsión de silicona

(1) Preparación de la emulsión de silicona S1:

10 A temperatura ambiente, mezclar 20 partes de G1, 1,5 partes de Pregelal O-25, 0,5 partes de monooleato de sorbitán, 3 partes de poliéter de silicona E₂ y 3 partes de poliéter de silicona E₁ y calentar hasta 70 °C mientras se agita, y dejar que emulsione y se mezcle completamente durante 35 min; después, mantener la temperatura del sistema a 70 °C, añadir agua lentamente y aumentar la velocidad de agitación para invertir la emulsión de agua en aceite hasta una emulsión de aceite en agua, continuar añadiendo agua hasta la concentración en masa requerida (50 %). Emulsionar adicionalmente la mezcla en un molino coloidal para obtener la emulsión de silicona requerida S1.

(2) Preparación de la emulsión de silicona S2:

20 A temperatura ambiente, mezclar 30 partes de G2, 4,5 partes de Pregelal O-15, 3 partes de monooleato de sorbitán, 2,5 partes de poliéter de silicona E₁ y 4 partes de poliéter de silicona E₃ y calentar hasta 80 °C mientras se agita, y dejar que emulsione y se mezcle completamente durante 40 min a 80 °C; después, mantener la temperatura del sistema, añadir agua lentamente y aumentar la velocidad de agitación para invertir la emulsión de agua en aceite hasta una emulsión de aceite en agua, continuar añadiendo agua hasta la concentración en masa requerida (60 %). Emulsionar adicionalmente la mezcla en un molino coloidal para obtener la emulsión de silicona requerida S2.

(3) Preparación de la emulsión de silicona S3:

30 A temperatura ambiente, mezclar 20 partes de G2, 20 partes de G1, 4,5 partes de Pregelal O-15, 3 partes de monooleato de sorbitán, 4,5 partes de poliéter de silicona E₃ y 6 partes de poliéter de silicona E₄ y calentar hasta 80 °C mientras se agita, y dejar que se mezcle completamente durante 40 min a 80 °C; después, mantener la temperatura del sistema, añadir agua lentamente y aumentar la velocidad de agitación para invertir la emulsión de agua en aceite hasta una emulsión de aceite en agua, continuar añadiendo agua hasta la concentración en masa requerida (70 %). Emulsionar adicionalmente la mezcla en un molino coloidal para obtener la emulsión de silicona S3 requerida.

(4) Preparación de la emulsión de silicona S4:

40 A temperatura ambiente, mezclar 20 partes de G2, 20 partes de G1, 4,5 partes de Pregelal O-15, 3 partes de polioxietileno éter (6) de ácido oleico, 4,5 partes de poliéter de silicona E₅ y 6 partes de poliéter de silicona E₆ y calentar hasta 80 °C mientras se agita, y dejar que se mezcle completamente durante 40 min a 80 °C; después, mantener la temperatura del sistema, añadir agua lentamente y aumentar la velocidad de agitación para invertir la emulsión de agua en aceite hasta una emulsión de aceite en agua, continuar añadiendo agua hasta la concentración

en masa requerida (60 %). Emulsionar adicionalmente la mezcla en un molino coloidal para obtener la emulsión de silicona S4 requerida.

(5) Preparación de la emulsión de silicona S5:

5 A temperatura ambiente, mezclar 20 partes de G2, 20 partes de G1, 4,5 partes de Pregel O-20, 3 partes de monoestearato de sorbitán, 4,5 partes de poliéter de silicona E₁ y 6 partes de poliéter de silicona E₅ y calentar hasta 80 °C mientras se agita, y dejar que se mezcle completamente durante 40 min a 80 °C; después, mantener la temperatura del sistema, añadir agua lentamente y aumentar la velocidad de agitación para invertir la emulsión de agua en aceite hasta una emulsión de aceite en agua, continuar añadiendo agua hasta la concentración en masa requerida (50 %). Emulsionar adicionalmente la mezcla en un molino coloidal para obtener la emulsión de silicona S5 requerida.

2. Preparación del desespumante granular sólido

15 Realización 1

Añadir 70 g de almidón en una mezcladora, añadir 12,5 g de la emulsión de silicona S2 a la mezcladora y agitar uniformemente; después, añadir 5 g de almidón y agitar uniformemente, y añadir 2,5 g de la emulsión de silicona S4 y agitar uniformemente. A continuación, añadir 2 g de carboximetil celulosa sódica y 3 g de ácido poliacrílico y continuar agitando; después de agitar uniformemente, añadir 5 g de alcohol etílico absoluto y agitar uniformemente y después granular y secar la mezcla obtenida, de manera que se obtiene una realización 1 de desespumante granular.

25 Realización 2

Añadir 60 g de sulfato sódico (malla 800) (15 micrómetros) a una mezcladora, añadir 16,5 g de la emulsión de silicona S2 a la mezcladora, y agitar uniformemente; después, añadir 9 g de sulfato sódico (malla 800) (15 micrómetros) y agitar uniformemente, y añadir 3,5 g de la emulsión de silicona S5 y agitar uniformemente. A continuación, añadir 2 g de citrato sódico y 3 g de copolímero de ácido maleico y ácido acrílico y continuar agitando; después de agitar uniformemente, añadir 3 g de alcohol etílico absoluto y 3 g de agua desionizada, y agitar uniformemente; después granular y secar la mezcla obtenida, de manera que se obtiene una realización 2 de desespumante granular.

35 Realización 3

Añadir 50 g de sulfato sódico (malla 1.250) (10 micrómetros) a una mezcladora, añadir 29 g de la emulsión de silicona S3 a la mezcladora, y agitar uniformemente; después, añadir 9 g de carbonato sódico (malla 300) (48 micrómetros) y agitar uniformemente, y añadir 2 g de la emulsión de silicona S1 y 4 g de la emulsión de silicona S2 y agitar uniformemente. A continuación, añadir 3 g de ácido poliacrílico y continuar agitando; después de agitar uniformemente, añadir 3 g de agua desionizada y agitar uniformemente; después granular y secar la mezcla obtenida, de manera que se obtiene una realización 3 de desespumante granular.

45 Realización 4

Añadir 63 g de sulfato sódico (malla 300) (48 micrómetros) a una mezcladora, añadir 14 g de la emulsión de silicona S1 a la mezcladora, y agitar uniformemente; después, añadir 10 g de almidón catiónico y agitar uniformemente, y añadir 3 g de la emulsión de silicona S2 y agitar uniformemente. A continuación, añadir 8 g de ácido poliacrílico y continuar agitando; después de agitar uniformemente, añadir 2 g de agua desionizada y agitar uniformemente; después granular y secar la mezcla obtenida, de manera que se obtiene una realización 4 de desespumante granular.

Realización 5

55 Añadir 65 g de sulfato sódico (malla 800) (15 micrómetros) a una mezcladora, añadir 17 g de la emulsión de silicona S1 a la mezcladora, y agitar uniformemente; después, añadir 7 g de almidón catiónico y agitar uniformemente, y añadir 1,5 g de la emulsión de silicona S3 y 1,5 g de la emulsión de silicona S4 y agitar uniformemente. A continuación, añadir 3 g de carboximetil celulosa sódica y 3 g de polímero de ácido maleico y ácido acrílico y continuar agitando; después de agitar uniformemente, añadir 2 g de alcohol etílico absoluto y agitar uniformemente y después granular y secar la mezcla obtenida, de manera que se obtiene una realización 5 de desespumante granular.

Realización 6

65 Añadir 60 g de sulfato sódico (malla 1.250) (10 micrómetros) a una mezcladora, añadir 18 g de la emulsión de silicona S2 a la mezcladora, y agitar uniformemente; después, añadir 5 g de sulfato sódico (malla 1.250) (10

micrómetros) y agitar uniformemente, y añadir 2 g de emulsión de silicona S3 y agitar uniformemente. A continuación, añadir 3 g de carboximetil celulosa sódica, 3 g de citrato sódico y 4 g ácido poliacrílico y continuar agitando; después de agitar uniformemente, añadir 2 g de alcohol etílico absoluto y 3 g de agua desionizada y agitar uniformemente; después granular y secar la mezcla obtenida, de manera que se obtiene una realización 6 de desespumante granular.

Realización 7

Añadir 50 g de sulfato sódico (malla 1.250) (10 micrómetros) a una mezcladora, añadir 12,6 g de la emulsión de silicona S1 y 12 g de la emulsión de silicona S2 a la mezcladora, y agitar uniformemente, después, añadir 5 g de carbonato sódico (malla 1.250) (10 micrómetros) y agitar uniformemente, y añadir 2 g de la emulsión de silicona S4 y 3,4 g de la emulsión de silicona S5 y agitar uniformemente. A continuación, añadir 2 g de carboximetil celulosa sódica, 5 g de citrato sódico y 3 g ácido poliacrílico y continuar agitando; después de agitar uniformemente, añadir 5 g de alcohol etílico absoluto y agitar uniformemente; después granular y secar la mezcla obtenida, de manera que se obtiene una realización 7 de desespumante granular.

Realización 8

Añadir 55 g de carbonato sódico (malla 800) (15 micrómetros) a una mezcladora, añadir 13 g de la emulsión de silicona S2 a la mezcladora, y agitar uniformemente; después, añadir 10 g de almidón catiónico y agitar uniformemente, y añadir 2 g de emulsión de silicona S5 y agitar uniformemente. A continuación, añadir 10 g de polímero de ácido maleico y ácido acrílico y continuar agitando; después agitar uniformemente y añadir 10 g de agua desionizada y agitar uniformemente; después granular y secar la mezcla obtenida, de manera que se obtiene una realización 8 de desespumante granular.

Realización 9

Añadir 47 g de carbonato sódico (malla 800) (15 micrómetros) a una mezcladora, añadir 10 g de la emulsión de silicona S1 y 12 g de la emulsión de silicona S2 a la mezcladora, y agitar uniformemente; después, añadir 10 g de almidón catiónico y agitar uniformemente, y añadir 3 g de emulsión de silicona S3 y agitar uniformemente. A continuación, añadir 5 g de carboximetil celulosa sódica, 2 g de citrato sódico y 3 g de ácido poliacrílico y continuar agitando; después de agitar uniformemente, añadir 10 g de agua desionizada y agitar uniformemente y después granular y secar la mezcla obtenida, de manera que se obtiene una realización 9 de desespumante granular.

Realización 10

Añadir 50 g de carbonato sódico (malla 800) (15 micrómetros) a una mezcladora, añadir 12 g de la emulsión de silicona S1 y 18 g de la emulsión de silicona S2 a la mezcladora, y agitar uniformemente; después, añadir 5 g de carbonato sódico (malla 800) (15 micrómetros) y agitar uniformemente, y añadir 5 g de emulsión de silicona S3 y agitar uniformemente. A continuación, añadir 4 g de ácido poliacrílico, y continuar agitando; después de agitar uniformemente, añadir 6 g de agua desionizada y agitar uniformemente; después granular y secar la mezcla obtenida, de manera que se obtiene una realización 10 de desespumante granular.

Realización 11

Añadir 60 g de carbonato sódico (malla 1.250) (10 micrómetros) a una mezcladora, añadir 13 g de la emulsión de silicona S2 a la mezcladora, y agitar uniformemente; después, añadir 5 g de carbonato sódico (malla 1.250) (10 micrómetros) y agitar uniformemente, y añadir 2 g de la emulsión de silicona S3 y agitar uniformemente. A continuación, añadir 3 g de carboximetil celulosa sódica, 3 g de citrato de sódico y 1 g de polímero de ácido maleico y ácido acrílico y continuar agitando; después de agitar uniformemente, añadir 5 g de agua desionizada y 5 g de alcohol etílico absoluto, y agitar uniformemente; después granular y secar la mezcla obtenida, de manera que se obtiene una realización 11 de desespumante granular.

Realización comparativa 1

Añadir 75 g de almidón a una mezcladora, añadir 10 g de la mezcla de grasa de silicona de alta viscosidad G1 y 5 g de la mezcla de grasa de silicona de alta viscosidad G2 y mezclar uniformemente; después añadir 2 g de carboximetil celulosa sódica y 3 g de ácido poliacrílico. Después agitar uniformemente, añadir 5 g de alcohol etílico absoluto y agitar uniformemente; granular y secar la mezcla obtenida, de manera que se obtiene una realización comparativa 1 de desespumante granular.

Realización comparativa 2

Añadir 25 g de almidón, 25 g de sulfato sódico (malla 1.250) (10 micrómetros) y 25 g de carbonato sódico (malla 800) (15 micrómetros) a una mezcladora, añadir 5 g de la mezcla de grasa de silicona de alta viscosidad G1 y 10 g de la mezcla de grasa de silicona de alta viscosidad G2, y mezclar uniformemente; después, añadir 2 g de

ES 2 602 067 T3

carboximetil celulosa sódica y 3 g de ácido poliacrílico. Después de agitar uniformemente, añadir 3 g de alcohol etílico absoluto y 2 g de agua desionizada y agitar uniformemente; granular y secar la mezcla obtenida, de manera que se obtiene una realización comparativa 2 de desespumante granular.

5 3. Ensayo de eliminación de espuma y rendimiento de supresión

Ensayar las realizaciones de desespumante granular, realizaciones comparativas de desespumante granular y muestras de un desespumante sólido externo con el siguiente método.

10 (1) Ensayar en lavadora

Método de ensayo: añadir 50 g de detergente en polvo disponible en el mercado y 0,3 g de desespumante granular sólido en una lavadora de tipo tambor con capacidad de 6 kg, y ensayar mediante procedimientos de lavado convencionales. Hay cinco ajustes de medición en la puerta de la lavadora. Esos ajustes indican 0,25 %, 50 %, 75 %, y 100 % de la altura de la puerta y se denotan como "0", "1", "2", "3", y "4" respectivamente. El ajuste "0" es el punto de inicio e indica "sin espuma" mientras que la marca "4" indica "espuma total". Registrar la altura de la espuma una vez cada 5 min. Cuando se para la lavadora. Un valor más alto indica que la altura de la espuma en la lavadora es mayor y que el rendimiento de supresión de espuma es más pobre; dentro de la misma duración, una altura de espuma menor indica que el rendimiento de supresión de espuma del producto es mejor. El resultado del ensayo es el siguiente:

Tabla 3 Resultado del ensayo en lavadora

n.º	Tiempo (min)									
		0	5	10	15	20	25	30	35	40
Realización 1	M	0	0	< 1	<2	≤2	<2	<3	>3	4
	N	0	0	< 1	<2	>2	>2	>3	4	
Realización 2	M	0	0	< 1	< 1	> 1	<2	>2	<3	<3
	N	0	0	1	> 1	> 1	≤2	>2	>3	>3
Realización 3	M	0	0	< 1	< 1	<2	≤2	>2	2	<3
	N	0	0	> 1	< 1	≤2	>2	>3	3	>3
Realización 4	M	0	0	< 1	≤2	<2	<3	>3	>3	4
	N	0	0	> 1	> 1	>2	>3	>3	4	
Realización 5	M	0	0	< 1	≤1	<2	<3	>3	>3	4
	N	0	0	< 1	1	>2	<3	>3	4	
Realización 6	M	0	0	< 1	< 1	<2	<2	>2	<3	≤3
	N	0	0	< 1	<2	<2	<3	<3	≤3	4

Realización 7	M	0	0	< 1	< 1	< 1	<2	2	<3	≤3
	N	0	0	< 1	< 1	<2	≤2	2	<3	<3
Realización 8	M	0	0	< 1	≤2	<2	<2	>3	>3	>3
	N	0	0	1	≤2	<2	<3	>3	3	4
Realización 9	M	0	0	< 1	1	<2	<2	2	<3	<3
	N	0	0	< 1	1	<2	<3	3	>3	3
Realización 10	M	0	0	< 1	< 1	> 1	<2	<2	<3	<3
	N	0	0	< 1	< 1	≤2	≤2	≤2	<3	≤3
Realización 11	M	0	0	< 1	<2	2	<2	<3	>3	>3
	N	0	0	< 1	2	>2	>2	>3	>3	4
Realización comparativa 1	M	0	≤2	<2	<3	>3	<3	>3	4	
	N	0	≤2	2	<3	>3	>3	4		
Realización comparativa 2	M	0	1	<2	<3	<3	<3	>3	4	
	N	0	1	2	<3	<3	>3	4		
Muestra externa	M	0	≤2	>2	<3	>3	4			
	N	0	2	3	4					

Nota: en la Tabla anterior, "M" indica ensayo en tiempo real; "N" indica que la muestra se ha ensayado después de mantenerla a 40 °C durante cuatro semanas.

5 (2) Método de formación de burbuja circular horizontal:

Método de ensayo: se marcan cuatro ajustes de medición 0, 1, 2, y 3 en el espejo de ensayo de vidrio de un instrumento de formación de burbuja circular horizontal (producido por Nanjing Sixin Scientific-Technological Application Research Institute Co., Ltd.). El ajuste "0" es el punto de inicio e indica "sin espuma" mientras que el ajuste "3" indica "espuma total". Añadir 14 g de la solución acuosa al 0,3 % de dodecil bencenosulfonato sódico (pH de 13) al instrumento de formación de burbuja circular horizontal, conectar el interruptor de control de temperatura, calentar el líquido formador de espuma hasta una temperatura de ensayo de 80 °C, iniciar el bombeo de aire y esperar que las espumas suban hasta una altura específica (el tiempo requerido para que las espumas suban a la altura es el tiempo en blanco) y después añadir 0,5 g de desespumante al líquido; registrar el cambio de la altura de la espuma con el tiempo. Cuanto mayor es el tiempo requerido para que las espumas suban a la misma altura, mayor es el rendimiento de supresión de espuma. El resultado del ensayo se muestra en la Tabla 4:

Tabla 4 Resultado del ensayo en el instrumento de formación de burbuja circular horizontal

Altura de la espuma		Blanco	0	1	2	3
Tiempo de la supresión de la espuma	Realización 1	3'03"	2'40"	6'24"	28'30"	32'26"
	Realización 2	3'07"	2'25"	6'37"	26'54"	34'36"
	Realización 3	3'09"	2'20"	5 '5 8 "	25'21"	34'46"
	Realización 4	3'06"	2'42"	5 '3 0 "	22'21"	33'40"
	Realización 5	3'07"	2'33"	6'30"	23'21"	33'40"
	Realización 6	3'03"	2'27"	4'30"	25'21"	35'45"
	Realización 7	3'06"	2'29"	6'01"	24'23"	36'43"
	Realización 8	3'05"	2'25"	6'04"	28'32"	32'40"
	Realización 9	3'04"	2'15"	6'42"	29'30"	34'06"
	Realización 10	3'03"	2'20"	6'50"	30'23"	3 8'43"
	Realización 11	3'06"	2'35"	5'25"	25'21"	30'10"
	Realización Comparativa 1	3'09"	1'40"	5'40"	15 '01"	17'46"
	Realización Comparativa 2	3'05"	1'45"	4'40"	14'07"	18'23"
	Muestra externa	3'07"	1'13"	4'18"	9'45"	13'32"

Se observa a partir del ensayo anterior que: el desespumante granular preparado controlando la emulsión de silicona para que se aglomere al soporte en etapa es homogéneo y tiene un rendimiento desespumante estable. Puede conseguir un efecto desespumante satisfactorio en la fase temprana y la liberación prolongada de las sustancias activas en todo el proceso a una baja dosificación, y asegurar una eliminación y supresión de espumas satisfactoria en todo el proceso de lavado. Además, después de que mantenerlo durante cuatro semanas a 40 °C, su rendimiento de eliminación y supresión de espuma no cambia mucho; en otras palabras, tiene una característica anti-descomposición preferible.

5

10

REIVINDICACIONES

1. Un método de preparación de desespumante granular, en el que el desespumante granular comprende:

- 5 A. Un soporte seleccionado de sulfato, carbonato, fosfato, polifosfato, almidón, celulosa o aluminosilicato que pueden usarse por separado o en una mezcla, dosificado al 55-75 % de la masa total del desespumante granular, y dividido en dos partes A1 y A2, con una relación en masa de A1 a A2 igual a 4:1-15:1;
- 10 B. una emulsión de silicona preparada a partir de grasa de silicona, poliéter de silicona, agente emulsionante y agua desionizada, dosificada al 15-35 % de la masa total del desespumante granular, y dividida en dos partes B1 y B2, con una relación en masa de B1 a B2 igual a 4:1-10:1;
- C. un agente de textura seleccionado de polímero acrílico, éter de celulosa, ácido cítrico, citrato o polivinil pirrolidona, que pueden usarse por separado o en una mezcla en cualquier relación de mezcla, dosificado al 3-10 % de la masa total del desespumante granular;
- 15 D. un disolvente preparado a partir de alcohol y agua, que pueden usarse por separado o en una mezcla a cualquier relación de mezcla, dosificado al 2-10 % de la masa total del desespumante granular;

el método de preparación comprende:

- 20 (1) añadir el soporte A1 a una mezcladora, y después añadir la emulsión de silicona B1 a la mezcladora y agitar uniformemente;
- (2) añadir el componente de soporte A2 a la mezcla obtenida en la etapa (1) y agitar uniformemente;
- (3) añadir la emulsión de silicona B2 a la mezcla obtenida en la etapa (2) y después de agitar y mezclar uniformemente, añadir el agente de textura y agitar uniformemente, y después añadir el disolvente y agitar uniformemente;
- 25 (4) granular y secar la mezcla obtenida en la etapa (3).

2. El método de preparación de desespumante granular de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el soporte es sulfato, carbonato o almidón, cada uno con un tamaño de malla de partícula mayor de malla 300 (48 micrómetros).

30 3. El método de preparación de desespumante granular de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el disolvente es etanol y/o agua.

4. El método de preparación de desespumante granular de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las dos partes A1 y A2 del soporte pueden tener una composición idéntica o composiciones diferentes.

35 5. El método de preparación de desespumante granular de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las dos partes B1 y B2 de la emulsión de silicona tienen una composición idéntica o composiciones diferentes.