

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 362 090 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
13.09.2006 Patentblatt 2006/37

(21) Anmeldenummer: **02722070.6**

(22) Anmeldetag: **13.02.2002**

(51) Int Cl.:

C11D 17/06 (2006.01)	C11D 17/00 (2006.01)
C11D 3/00 (2006.01)	C11D 11/00 (2006.01)
C11D 3/10 (2006.01)	C11D 3/16 (2006.01)
C11D 3/18 (2006.01)	C11D 3/37 (2006.01)

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2002/001458

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2002/074894 (26.09.2002 Gazette 2002/39)

(54) **SCHAUMREGULATORGRANULAT**

FOAM REGULATING GRANULATES

GRANULES REGULATEURS DE MOUSSE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB IT

(30) Priorität: **22.02.2001 DE 10108459**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.11.2003 Patentblatt 2003/47

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft
auf Aktien**
40589 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:
• **BLANK, Volker**
51375 Leverkusen (DE)

- **ARTIGA GONZALEZ, René-Andres**
40589 Düsseldorf (DE)
- **PEGELow, Ulrich**
40597 Düsseldorf (DE)
- **HAMMELSTEIN, Stefan**
40591 Düsseldorf (DE)
- **WICHE, Adolf**
40764 Langenfeld (DE)
- **STURM, Mario**
40599 Düsseldorf (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

WO-A-93/01269	DE-A- 4 004 687
DE-A- 4 325 881	DE-A- 19 505 690
DE-A- 19 828 080	DE-A- 19 857 204
US-A- 3 933 672	US-A- 6 093 218

EP 1 362 090 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft in Wasch- oder Reinigungsmitteln einsetzbare teilchenförmige Schaumregulierungsmittel sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

[0002] Die schaumregulierende Wirkung von Kombinationen aus Paraffinen mit Bisfettsäureamiden in wäßrigen tensidhaltigen Systemen ist bekannt. So beschreibt zum Beispiel die europäische Patentschrift EP 0 309 931 B1 zur Verwendung in Wasch- und Reinigungsmitteln geeignete teilchenförmige Schaumregulierungsmittel, die aus einem wasserlöslichen tensidfreien Trägermaterial und einem daran adsorbierten siloxanfreien Entschäumergemisch aus 5-60 Gew.-% Weich- und/oder Hartparaffin, 20-90 Gew.-% mikrokristallinem Paraffinwachs mit bestimmtem Schmelzbereich und 5-20 Gew.-% eines von C₂₋₇-Diaminen und C₁₂₋₂₂-Fettsäuren abgeleiteten Diamids in feinverteilter Form. Die Herstellung solcher teilchenförmiger Schaumregulierungsmittel erfolgt mittels Sprühtrocknung einer wäßrigen Aufschlämmung, welche das Trägermaterial und das Entschäumergemisch enthält. Die Entschäumerleistung des Entschäumergemisches wird als unzureichend angegeben, wenn man es auf ein teilchenförmiges Waschmittel aufsprüht.

[0003] Die Verwendung schaumregulierender homogener Gemische aus nichtionischem Tensid und einem Schaumregulatorsystem, das Paraffinwachs und Bisfettsäureamide enthält, zur Verbesserung der Herstellbarkeit und der Produkteigenschaften extrudierter Wasch- und Reinigungsmittel ist aus der internationalen Patentanmeldung WO 96/26258 bekannt.

[0004] Gegenstand der deutschen Offenlegungsschrift DE 23 38 468 ist ein Waschmittel mit einem Gehalt an einem Silikonentschäumer, der gegen Wechselwirkungen mit den Waschmittelbestandteilen geschützt ist. Zu seiner Herstellung werden wäßrige Schmelzen, die den Silikonentschäumer sowie eine Trägersubstanz, zum Beispiel Polyglykol, enthalten, zunächst sprühgetrocknet und die erhaltenen Partikel in einem fluidisierten Bett eines festen, wasserlöslichen Hüllmaterials mit einem Überzug versehen. Als Überzugsmaterial können übliche in Waschmitteln verwendete Salze, insbesondere Tripolyphosphat oder Carboxymethylcellulose verwendet werden. Ein solches mehrstufiges Herstellungsverfahren ist vergleichsweise technisch aufwendig.

[0005] Die deutsche Offenlegungsschrift DE 3128 631 beschreibt die Herstellung von schaumgedämpften Waschmitteln mit einem Gehalt an Silikonentschäumern, die mikroverkapselt sind. Dabei wird das Silikon in einer wäßrigen Lösung eines filmbildenden Polymeren dispergiert und die Dispersion - getrennt von den übrigen in Wasser gelösten beziehungsweise dispergierten Waschmittelbestandteilen - über eine besondere Leitung der Sprühtrocknungsanlage zugeführt. Die Vereinigung der beiden Teilströme erfolgt im Bereich der Sprühdüse. Als filmbildende Polymere kommen zum Beispiel Celluloseether, Stärkeether oder synthetische wasserlösliche Polymere sowie deren Gemische in Frage. Die Bildung der Mikrokapseln erfolgt spontan in der Sprühdüse oder durch vorheriges Ausfällen durch Zugabe von Elektrolytsalzen zur Silikondispersion. Das beschriebene Verfahren ist zwangsläufig an die Herstellung sprühgetrockneter Waschmittel gebunden. Eine Übertragung auf anderweitig, zum Beispiel durch Granulierung hergestellte Wasch- und Reinigungsmittel oder auch auf andere Einsatzgebiete, ist bei dieser Arbeitsweise nicht möglich.

[0006] Die europäische Patentanmeldung EP 097 867 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung mikroverkapselter Entschäumeröle durch Mischen einer Silikonemulsion mit einer wäßrigen Lösung von Carboxymethylcellulose und Ausfällen der Mikrokapseln durch Zusatz von Elektrolyten, insbesondere mehrwertiger Salze oder organischer Lösungsmittel. Es bereitet erhebliche Schwierigkeiten, die für eine ausreichende Schaumdämpfung erforderlichen geringen Mengen an Silikon-Mikrokapseln in einer vergleichsweise großen Waschpulvermenge homogen zu verteilen.

[0007] Die deutsche Offenlegungsschrift DE 34 36 194 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines schüttfähigen Entschäumergranulats durch Sprühtrocknen einer wäßrigen, filmbildende Polymere enthaltenden Entschäumerdispersion. Zwecks Herstellung eines Granulates der Zusammensetzung 1 bis 10 Gew.-% wasserunlöslicher Entschäumerwirkstoff, 0,2 bis 2 Gew.-% eines Gemisches aus Natriumcarboxymethylcellulose und Methylcellulose im Gewichtsverhältnis 80 : 20 bis 40 : 60, 70 bis 90 Gew.-% an anorganischen, in Wasser löslichen oder dispergierbaren Trägersalzen, Rest Wasser, läßt man eine 0,5 bis 8 Gew.-% des Celluloseethergemisches enthaltende wäßrige Lösung bei einer Temperatur von 15 bis 60 °C so lange quellen, bis die Viskosität der Lösung mindestens 75 % der Viskosität beträgt, die bei vollständiger Quellung der Celluloseether-Lösung gemessen wird, worauf man in dieser Lösung den Entschäumerwirkstoff dispergiert und nach Zusatz der Trägersalze und gegebenenfalls Wasser die homogenisierte Dispersion sprühtrocknet. Als Entschäumerwirkstoffe werden Organopolysiloxane, Paraffine sowie Gemische aus Organopolysiloxanen und Paraffinen eingesetzt. Der Entschäumerwirkstoffgehalt beträgt 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-%. Das Trägersalz besteht vorzugsweise aus einem Gemisch von Natriumsilikat, Natriumtripolyphosphat und Natriumsulfat.

[0008] Aus der europäischen Patentschrift EP 0 337 523 B1 ist ein Verfahren zur Herstellung pulverförmiger Waschmittel bekannt, die mindestens 5 Gew.-% anionisches Tensid, 20-80 Gew.-% Alumosilikat und in Wasser sowie anionischen und nichtionischen Tensiden im wesentlichen unlösliches Paraffinwachs enthalten, welches das Mitversprühen oder nachträgliche Aufsprühen des Paraffins auf das vorgefertigte Waschmittelteilchen als wesentlichen Verfahrensschritt umfaßt. Das Paraffinwachs kann dabei auch in Form einer Mischung mit nichtionischen Tensiden eingesetzt werden.

[0009] Die in dem letztgenannten Dokument offenbarte Variante des Aufsprühens des Paraffins auf ein vorgefertigtes pulverförmiges Waschmittel läßt sich nur unter Schwierigkeiten anwenden, wenn man das Paraffinwachs nicht alleine, sondern in Kombination mit einem bekanntlich seine Schaumregulatorwirkung verstärkenden Bisfettsäureamid einsetzen will. Derartige Bisfettsäureamide sind in der Regel bei Raumtemperatur fest und weisen einen relativ hohen Schmelzpunkt auf, so daß man sie beziehungsweise ihre Kombination mit dem Paraffin nur bei erhöhter Temperatur von beispielsweise etwa 140 °C in flüssiger und versprühbarer Form handhaben kann. Bei Unterschreitung dieser Temperatur droht die Verstopfung der verwendeten Rohrleitungen und Düsen durch die Verfestigung des Bisfettsäureamids. Weiterhin nachteilig ist, daß es durch derartig hohe Temperaturen des Aufsprühmaterials zu unerwünschten Wechselwirkungen mit thermisch empfindlichen Bestandteilen des Waschmittels kommen kann. Zudem ist eine gleichmäßige Verteilung des Schaumregulatorsystems im Waschmittel gefährdet, wenn es als hochoverhitztes Aufsprühmaterial nach dem Auftreffen auf das Waschmittelpulver rasch abkühlt.

[0010] In der internationalen Patentanmeldung WO 00/36063 wurde vorgeschlagen, dieses Problem durch die Verwendung einer wäßrigen Schaumregulatoremulsion, die 16 Gew.-% bis 70 Gew.-% Schaumregulatorwirkstoff auf Paraffinwachs- und/oder Silikonölbasis, 2 Gew.-% bis 15 Gew.-% nichtionischen und/oder anionischen Emulgator sowie nicht mehr als 80 Gew.-% Wasser enthält, zu lösen. Durch Aufsprühen derartiger Emulsionen auf feste Trägermaterialien erhält man sehr gut wirksame Schaumregulatoren in Teilchenform.

[0011] Allerdings ist die Stabilität der so erhältlichen Teilchen nicht immer zufriedenstellend hoch. Vielmehr kann es bei der Förderung und dem Transport der Schaumregulatorpartikel zu deren Zerfall in kleinere Teilchen oder Pulver kommen, die zwar immer noch eine gute schaumregulierende Wirkung haben, aber sich nicht ohne weiteres gleichmäßig in teilchenförmige Wasch- oder Reinigungsmittel einarbeiten lassen.

[0012] Das Problem mangelhafter Teilchenstabilität wird mit der vorliegenden Erfindung durch die Anpassung des Trägermaterials gelöst.

[0013] Gegenstand der Erfindung ist ein in Wasch- oder Reinigungsmitteln einsetzbares teilchenförmiges Schaumregulierungsmittel, enthaltend Schaumregulatorwirkstoff auf Paraffinwachs- und/oder Silikonölbasis, nichtionischen und/oder anionischen Emulgator und festes Trägermaterial, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial Alkalicarbonat und eine Brønsted-Säure enthält.

[0014] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung teilchenförmiger Schaumregulatorgranulate durch Aufsprühen einer wäßrigen Schaumregulatoremulsion, die 16 Gew.-% bis 70 Gew.-% Schaumregulatorwirkstoff auf Paraffinwachs- und/oder Silikonölbasis, 2 Gew.-% bis 15 Gew.-% nichtionischen und/oder anionischen Emulgator sowie nicht mehr als 80 Gew.-% Wasser enthält, auf ein festes Trägermaterial, woran sich gegebenenfalls ein Trocknungsschritt anschließt, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß das Trägermaterial Alkalicarbonat und eine Brønsted-Säure enthält.

[0015] Es ist bevorzugt, daß die Brønsted-Säure bei 25 °C in fester Form vorliegt. Sie weist bei 25 °C eine Wasserlöslichkeit von vorzugsweise mindestens 100 g/l auf. Vorzugsweise wird sie aus den Di- und Tricarbonsäuren, deren sauren Salzen, den sauren Salzen von anorganischen Säuren, insbesondere NaHSO_4 , Na_2HPO_4 und NaH_2PO_4 , und deren Mischungen ausgewählt. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei der Brønsted-Säure um Citronensäure.

[0016] Das in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Trägermaterial enthält Alkalicarbonat und eine Brønsted-Säure vorzugsweise in Gewichtsverhältnissen von 1:1 bis 100:1, insbesondere von 20:3 bis 80:3. Das Trägermaterial weist vorzugsweise 40 Gew.-% bis 90 Gew.-%, insbesondere 60 Gew.-% bis 80 Gew.-% Alkalicarbonat und 1-20 Gew.-%, insbesondere 3 Gew.-% bis 9 Gew.-% einer Brønsted-Säure auf.

[0017] Das Trägermaterial kann dabei allein aus Alkalicarbonat und der Brønsted-Säure bestehen oder zusätzlich weitere teilchenförmige Bestandteile enthalten, wobei feste und/oder in fester Form konfektionierte Wasch- oder Reinigungsmittelbestandteile in Frage kommen. Dazu gehören beispielsweise übliche durch Sprühtrocknung wäßriger Aufschlämmungen ihrer Inhaltsstoffe hergestellte Pulver, feste Bleichmittel auf Sauerstoffbasis, beispielsweise Alkalipercarbonate oder Alkaliperborate, die als sogenannte Monohydrate oder Tetrahydrate vorliegen können, pulverförmig konfektionierte Bleichaktivatoren, beispielsweise ein nach dem Verfahren des europäischen Patentes EP 0 037 026 hergestelltes Tetraacetylenethyldiamin-Granulat, nicht durch konventionelles Sprühtrocknen hergestellte Aniontensidcompounds gemäß der internationalen Patentanmeldung WO 93/04162 mit einem Gehalt von über 80 Gew.-%, insbesondere über 90 Gew.-% an Alkylsulfat mit Alkylkettenlängen im Bereich von C_{12} bis C_{18} , wobei der Rest im wesentlichen aus anorganischen Salzen und Wasser besteht, in granularer Form vorliegende Enzyme, beispielsweise ein nach dem Verfahren der internationalen Patentanmeldung WO 92/11347 hergestelltes Enzymextrudat oder ein nach dem Verfahren der deutschen Patentanmeldung DE 43 29 463 hergestelltes Mehrenzymgranulat, pulverförmig, beispielsweise nach dem Verfahren der deutschen Patentanmeldung DE 44 08 360, konfektionierte Soil release-Wirkstoff, pulverförmige Polycarboxylat-Cobuilder, beispielsweise Alkalizitrat, feste anorganische Buildermaterialien, wie Zeolith-A, Zeolith-P, Zeolith-X und kristalline Schichtsilikate, und sonstige anorganische Salze wie Alkalisulfat, Alkalihydrogencarbonat und Alkalisilikat sowie deren Mischungen. Vorzugsweise weist das Trägermaterial eine Kombination aus Alkalihydrogencarbonat und Alkalicarbonat auf, wobei deren Gewichtsverhältnis vorzugsweise 99:1 bis 10:90, insbesondere 95:5 bis 50:

50, beträgt. Bevorzugtes Alkalimetall in den genannten Salzen wie auch im Alkalicarbonat ist dabei Natrium.

[0018] In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens führt man im wesentlichen wie in der internationalen Patentanmeldung WO 00/36063 beschrieben in einem Granulationsmischer eine Aufbaugranulation derart durch, daß man eine Menge von 40 bis 110 Gewichtsteilen, insbesondere 60 bis 90 Gewichtsteilen an Trägermaterial, das vorzugsweise zusätzlich Alkalisulfat und/oder Alkalihydrogencarbonat enthalten kann, intensiv mischt und unter Granulieren eine Menge von 15 bis 50 Gewichtsteilen, insbesondere 25 bis 35 Gewichtsteilen der gegebenenfalls auf eine Temperatur im Bereich von 70 °C bis 180 °C erwärmten Schaumregulatoremulsion zusetzt. Geringe Mengen Wasser, vorzugsweise nicht mehr als 10 Gewichtsteile, insbesondere 1 bis 5 Gewichtsteile Wasser können, nach oder vorzugsweise vor dem Zusatz der Schaumregulatoremulsion, gewünschtenfalls ebenfalls zugesetzt werden.

[0019] Unter einer Paraffinwachsbasis wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung insbesondere eine Kombination aus Paraffinwachs und Bisfettsäureamid verstanden. Vorzugsweise enthält eine erfindungsgemäß brauchbare Schaumregulatoremulsion 15 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 30 Gew.-% bis 50 Gew.-% Paraffinwachs oder einer Mischung aus Paraffinwachs und Silikonöl, 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 3 Gew.-% bis 8 Gew.-% sich von C₂₋₇-Diaminen und C₁₂₋₂₂-Fettsäuren ableitendem Bisfettsäureamid, 2 Gew.-% bis 15 Gew.-%, insbesondere 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% nichtionischen und/oder anionischen Emulgator sowie nicht mehr als 80 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 20 Gew.-% bis 50 Gew.-% Wasser.

[0020] Eine erfindungsgemäß brauchbare Schaumregulatoremulsion auf Paraffinwachsbasis wird vorzugsweise durch Aufschmelzen des Paraffinwachses und des Bisfettsäureamides in Gegenwart des Emulgators, gegebenenfalls Abkühlen der Schmelze auf höchstens ca. 100 °C und Einrühren in Wasser hergestellt. Falls Mischungen aus nichtionischem Emulgator und anionischem Emulgator eingesetzt werden, ist es dabei bevorzugt, den nichtionischen Emulgator wie beschrieben in die Schmelze aus Paraffinwachs und Bisfettsäureamid einzuarbeiten und den anionischen Emulgator nicht der Schmelze, sondern vor dem Einrühren der Schmelze dem Wasser zuzusetzen. Wenn man Paraffinwachs und Bisfettsäureamid in geschmolzener, nicht abgekühlter Form einsetzt, ist es bevorzugt, kaltes Wasser mit einer höchstens Raumtemperatur entsprechenden Temperatur zu verwenden. Falls die Schmelze vor dem Einrühren in Wasser auf eine Temperatur von höchstens ca. 100 °C abgekühlt wird, ist es bevorzugt, Wasser mit einer Temperatur von ca. 50 °C bis 80 °C einzusetzen. Übliche Rührvorrichtungen sind normalerweise ausreichend, um die gleichmäßige Verteilung aller Komponenten zu erzielen und somit die erfindungsgemäß brauchbare wäßrige Emulsion zu erzeugen; der Einsatz von Hochgeschwindigkeitsmischern oder Homogenisatoren (zum Beispiel Ultra Turrax®) ist in der Regel nicht erforderlich. Die zusätzliche Einarbeitung von Silikonöl ist an jeder Stelle dieses Verfahrens möglich. Falls Schaumregulatoremulsionen hergestellt werden sollen, die Silikonöl als alleinigen Schaumregulatorwirkstoff oder in im Vergleich zur Menge des Paraffinwachses höherer Menge enthalten, vermischt man vorzugsweise zuerst das Silikonöl mit dem nichtionischen und/oder anionischen Emulgator, gibt unter Rühren einen Teil der Wassermenge so zu, daß eine Emulsion vom Typ Wasser in Silikon entsteht, gibt so lange weiteres Wasser zu, bis es zu einer Inversion der Emulsion kommt, rührt intensiv und gibt anschließend unter Rühren das restliche Wasser zu. Die so erhältliche Emulsion kann gegebenenfalls teilweise multiplen Charakter aufweisen, das heißt in der äußeren Wasserphase können sich auch Tröpfchen der ursprünglichen Kernemulsion vom Typ Wasser in Silikon befinden.

[0021] Die so erhältlichen, im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Schaumregulatoremulsionen sind stabil und weisen bei 60 °C vorzugsweise Viskositäten unterhalb von 2500 mPa.s, insbesondere im Bereich von 100 mPa.s bis 500 mPa.s, gemessen beispielsweise mit einem Brookfield-Rotationsviskosimeter, Spindel Nr.2, 5 Umdrehungen pro Minute, auf.

[0022] Die erfindungsgemäß in Frage kommenden Paraffinwachse sind im allgemeinen komplexe Stoffgemische ohne scharfen Schmelzpunkt. Zur Charakterisierung bestimmt man üblicherweise ihren Schmelzbereich durch Differential-Thermo-Analyse (DTA), wie in "The Analyst" 87 (1962), 420, beschrieben, und/oder ihren Erstarrungspunkt. Darunter versteht man die Temperatur, bei der das Wachs durch langsames Abkühlen aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeht. Erfindungsgemäß sind sowohl bei Raumtemperatur vollständig flüssige Paraffine, das heißt solche mit einem Erstarrungspunkt unter 25 °C, als auch bei Raumtemperatur feste Paraffine brauchbar. Vorzugsweise ist das Paraffinwachs bei Raumtemperatur fest und liegt bei 100 °C in vollständig flüssiger Form vor. Eingesetzt werden können beispielsweise die aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 309 931 bekannten Paraffinwachsgemische aus beispielsweise 26 Gew.-% bis 49 Gew.-% mikrokristallinem Paraffinwachs mit einem Erstarrungspunkt von 62 °C bis 90 °C, 20 Gew.-% bis 49 Gew.-% Hartparaffin mit einem Erstarrungspunkt von 42 °C bis 56 °C und 2 Gew.-% bis 25 Gew.-% Weichparaffin mit einem Erstarrungspunkt von 35 °C bis 40 °C. Vorzugsweise werden Paraffine beziehungsweise Paraffingemische verwendet, die im Bereich von 30 °C bis 90 °C erstarren. Dabei ist zu beachten, daß auch bei Raumtemperatur fest erscheinende Paraffinwachsgemische unterschiedliche Anteile an flüssigem Paraffin enthalten können. Bei den erfindungsgemäß brauchbaren Paraffinwachsen liegt der Flüssiganteil bei 40 °C möglichst hoch, ohne bei dieser Temperatur schon 100 % zu betragen. Bevorzugte Paraffinwachsgemische weisen bei 40 °C einen Flüssiganteil von mindestens 50 Gew.-%, insbesondere von 55 Gew.-% bis 80 Gew.-%, und bei 60 °C einen Flüssiganteil von mindestens 90 Gew.-% auf. Die Temperatur, bei der ein Flüssiganteil von 100 Gew.-% des Paraffinwachses erreicht wird, liegt bei besonders bevorzugten Paraffinwachsgemischen noch unter 85 °C, insbesondere bei 75 °C bis 82 °C. Außerdem ist

darauf zu achten, daß die Paraffine möglichst keine flüchtigen Anteile enthalten. Bevorzugte Paraffinwachse enthalten weniger als 1 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,5 Gew.-% bei 110 °C und Normaldruck verdampfbare Anteile. Erfindungsgemäß brauchbare Paraffinwachse können beispielsweise unter den Handelsbezeichnungen Lunaflex® der Firma Fuller sowie Deawax® der DEA Mineralöl AG bezogen werden. Anstelle des Paraffinwachses können auch schaumregulierendes Silikonöl oder insbesondere Gemische aus Paraffinwachs mit schaumregulierendem Silikonöl eingesetzt werden. Die Bezugnahme auf Silikonöl bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung immer auch dessen Abmischung mit feinteiligen Füllstoffen, beispielsweise hydrophilem oder hydrophobem Siliciumdioxid, sogenannter hochdisperser Kieselsäure. Dabei ist pyrogenes oder gefälltes, insbesondere hydrophobisiertes Siliciumdioxid mit einer Oberfläche von mindestens 50 m²/g besonders bevorzugt, wie es beispielsweise unter den Bezeichnungen Aerosil® oder Sipernat® im Handel erhältlich ist. In einer Ausführungsform der Erfindung wird Silikonöl, beispielsweise Polydimethylsiloxan, in Mischungen aus Paraffinwachs und Silikonöl vorzugsweise in solchen Mengen eingesetzt, daß die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Schaumregulatoremulsion einen Gehalt an Silikonöl im Bereich von 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% aufweist. In einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung enthält die auf das Trägermaterial aufzusprühende Schaumregulatoremulsion eine Mischung aus Silikonöl und Paraffinwachs im Gewichtsverhältnis 2:1 bis 1:100, insbesondere 1:1 bis 1:10. Eine besonders bevorzugt eingesetzte Schaumregulatoremulsion enthält 10 Gew.-% bis 40 Gew.-%, insbesondere 15 Gew.-% bis 35 Gew.-% Silikonöl und 50 Gew.-% bis 80 Gew.-% Wasser.

[0023] Falls die erfindungsgemäß brauchbare Schaumregulatoremulsion Paraffinwachs enthält, wird eine zweite Komponente des Entschäumersystems vorzugsweise aus Bisfettsäureamiden gebildet. Geeignet sind Bisamide, die sich von gesättigten Fettsäuren mit 12 bis 22, vorzugsweise 14 bis 18 C-Atomen sowie von Alkyldiaminen mit 2 bis 7 C-Atomen ableiten. Geeignete Fettsäuren sind Laurin-, Myristin-, Stearin-, Arachin- und Behensäure sowie deren Gemische, wie sie aus natürlichen Fetten beziehungsweise gehärteten Ölen, wie Talg oder hydriertem Palmöl, erhältlich sind. Geeignete Diamine sind beispielsweise Ethylendiamin, 1,3-Propylendiamin, Tetramethylendiamin, Pentamethylendiamin, Hexamethylendiamin, p-Phenylendiamin und Toluylendiamin. Bevorzugte Diamine sind Ethylendiamin und Hexamethylendiamin. Besonders bevorzugte Bisamide sind Bis-myristoyl-ethylendiamin, Bis-palmitoyl-ethylendiamin, Bis-stearoyl-ethylendiamin und deren Gemische sowie die entsprechenden Derivate des Hexamethylendiamins.

[0024] Unter nichtionischen Emulgatoren, die in erfindungsgemäß brauchbaren Emulsionen zum Einsatz kommen können, werden insbesondere die Alkoxylate, vorzugsweise die Ethoxylate und/oder Propoxylate von Alkoholen, Alkylaminen, vicinalen Diolen, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureamiden, die Alkylgruppen mit 8 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen, besitzen, verstanden. Der mittlere Alkoxylierungsgrad dieser Verbindungen beträgt dabei in der Regel von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5. Sie können in bekannter Weise durch Umsetzung mit den entsprechenden Alkylenoxiden hergestellt werden. Auch Produkte, die durch Alkoxylierung von Fettsäurealkylestern mit 1 bis 4 C-Atomen im Esterteil nach dem Verfahren der internationalen Patentanmeldung WO 90/13533 herstellbar sind, kommen in Frage. Zu den in Frage kommenden Alkoholalkoxydaten gehören die Ethoxylate und/oder Propoxylate von linearen oder verzweigt-kettigen Alkoholen mit 8 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen. Geeignet sind insbesondere die Derivate der Fettalkohole, obwohl auch deren verzweigt-kettige Isomere zur Herstellung verwendbarer Alkoxylate eingesetzt werden können. Brauchbar sind demgemäß insbesondere die Ethoxylate primärer Alkohole mit linearen Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl- oder Octadecylresten sowie deren Gemische. Auch der Einsatz entsprechender Alkoxylate von ein- oder mehrfach ungesättigten Fettalkoholen, zu denen beispielsweise Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Linoleylalkohol, Linolenylalkohol, Gadoleylalkohol und Erucaalkohol gehört, ist möglich. Auch Ester beziehungsweise Partialester von Carbonsäuren entsprechender C-Kettenlänge mit Polyolen wie Glycerin oder Oligoglycerin können eingesetzt werden. Bevorzugte anionische Emulgatoren sind Alkalisalze der Alkylbenzolsulfonsäuren mit 9 bis 13 C-Atomen in der Alkylgruppe, insbesondere Natriumdodecylbenzolsulfonat. Zusätzlich zu derartigen Emulgatoren können geringe Mengen, gegebenenfalls bis zu 4 Gew.-%, anionischer und/oder nichtionischer Celluloseether wie Carboxymethylcellulose und/oder Hydroxyethylcellulose, enthalten sein.

[0025] Wesentlich zur Herstellung erfindungsgemäß brauchbarer Emulsionen ist, daß man eine homogene Mischung aus Schaumregulatorsystem und insbesondere nichtionischem Emulgator einsetzt. Diese kann man vorteilhaft in einfacher Weise durch Aufschmelzen des bei Raumtemperatur festen Bisamids in Gegenwart des Paraffins und des Emulgators, zweckmäßigerweise unter Rühren beziehungsweise Homogenisieren, erreichen. Falls das Bisamid nicht in Substanz, sondern vorkonfektioniert in Abmischung mit dem Paraffin eingesetzt wird, ist ein Erhitzen über den Schmelzpunkt des Bisamids hinaus in der Regel nicht erforderlich, da sich bereits bei niedrigeren Temperaturen in der Regel eine Lösung des Bisamids im Paraffin bildet. Anschließend an die vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 60 °C bis 150 °C, insbesondere 80 °C bis 150 °C vorgenommene Bildung des Gemisches aus Entschäumersystem und Emulgator wird dieses, gegebenenfalls nach Abkühlen, mit dem Wasser vermischt, wobei dem Wasser zuvor ein insbesondere anionischer Emulgator zugesetzt worden sein kann. In diesem Fall beträgt die Konzentration an anionischem Emulgator in Wasser vorzugsweise 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%.

[0026] Die so erhältliche Emulsion ist bei Raumtemperatur lagerstabil und man bringt vorzugsweise 3 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 15 Gew.-% bis 45 Gew.-% an ihr auf das Trägermaterial auf. Nach dem Aufsprühen der wäßrigen

Emulsion kann ein Trocknungsschritt, beispielweise unter Verwendung üblicher Wirbelschichttrockner, angeschlossen werden, oder man bringt die Emulsion unter gleichzeitiger Trocknung, zum Beispiel ebenfalls in einer Wirbelschicht, auf. Die erfindungsgemäßen beziehungsweise nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Schaumregulatorgranulate enthalten vorzugsweise 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere 8 Gew.-% bis 35 Gew.-% Schaumregulatorwirkstoff.

Beispiele

[0027] 306 Gew.-Teile einer gemäß WO 00/36063 erhaltenen Schaumregulatoremulsion, enthaltend 40 Gew.-% Paraffinwachs mit einem Erstarrungspunkt nach DIN ISO 2207 von 45 °C und einem Flüssiganteil bei 40 °C von ca. 66 Gew.-% und bei 60 °C von ca. 96 % (Lunaflex®, Hersteller DEA), 6 Gew.-% Bistearylsäureethylendiamid, 4,5 Gew.-% Silikonöl, 5,5 Gew.-% anionischen (Na-Dodecylbenzolsulfonat) und 5 Gew.-% nichtionischen (3-fach ethoxylierter C_{12/14}-Fettalkohol, Hersteller Cognis Deutschland GmbH) Emulgator, Rest Wasser, wurden in einem Mischer auf die darin vorgelegte Kombination aus Natriumcarbonat (704 Gew.-Teile) und Citronensäure (63 Gew.-Teile), die man zuvor mit 30 Gew.-Teilen Wasser versetzt hatte, aufgebracht, wobei sich ein Granulat bildete. Dieses wurde anschließend in einem Wirbelschichttrockner bei 80 - 90 °C getrocknet. Das so erhaltene Schaumregulator-Granulat wurden in einer Menge von jeweils 1 Gew.-% zu einem entschäumerfreien teilchenförmigen Waschmittel zugesetzt, was bei Waschttemperaturen von 40 °C, 60 °C und 90 °C eine Entschäumerleistung ergab, die nicht hinter derjenigen bei Einsatz auf konventionelle Art hergestellter Entschäumergranulate zurückstand. Es wies einer höhere Kornstabilität und einen geringeren Feinkornanteil auf als ein entsprechend hergestelltes Granulat, dem der Brønsted-Säure-Anteil fehlte oder bei dem dieser durch polymeres Alkalipolycarboxylat ersetzt war.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung teilchenförmiger Schaumregulatorgranulate durch Aufsprühen einer wäßrigen Schaumregulatoremulsion, die 16 Gew.-% bis 70 Gew.-% Schaumregulatorwirkstoff auf Paraffinwachs- und/oder Silikonölbasis, 2 Gew.-% bis 15 Gew.-% nichtionischen und/oder anionischen Emulgator sowie nicht mehr als 80 Gew.-% Wasser enthält, auf ein festes Trägermaterial, woran sich gegebenenfalls ein Trocknungsschritt anschließt, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Trägermaterial Alkalicarbonat und eine Brønsted-Säure enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Brønsted-Säure bei 25 °C in fester Form vorliegt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Brønsted-Säure bei 25 °C eine Wasserlöslichkeit von mindestens 100 g/l aufweist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Brønsted-Säure aus den Di- und Tricarbonsäuren, deren sauren Salzen, den sauren Salzen von anorganischen Säuren, insbesondere NaHSO₄, Na₂HPO₄ und NaH₂PO₄, und deren Mischungen ausgewählt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Trägermaterial Alkalicarbonat und eine Brønsted-Säure in Gewichtsverhältnissen von 1:1 bis 100:1, insbesondere von 20:3 bis 80:3 enthält.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Trägermaterial 40 Gew.-% bis 90 Gew.-%, insbesondere 60 Gew.-% bis 80 Gew.-% Alkalicarbonat und 1-20 Gew.-%, insbesondere 3 Gew.-% bis 9 Gew.-% einer Brønsted-Säure aufweist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Trägermaterial zusätzlich weitere feste und/oder in fester Form konfektionierte Wasch- oder Reinigungsmittelbestandteile enthält.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** man eine wäßrige Schaumregulatoremulsion, enthaltend 16 Gew.-% bis 70 Gew.-% Schaumregulatorwirkstoff auf Paraffinwachs- und/oder Silikonölbasis, 2 Gew.-% bis 15 Gew.-% nichtionischen und/oder anionischen Emulgator sowie nicht mehr als 80 Gew.-% Wasser, einsetzt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** man eine wäßrige Schaumregulatoremulsion, enthaltend 15 Gew.-% bis 60 Gew.-% Paraffinwachs oder einer Mischung aus Paraffinwachs und Silikonöl, 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% sich von C₂₋₇-Diaminen und C₁₂₋₂₂-Fettsäuren ableitendem Bisfettsäureamid,

2 Gew.-% bis 15 Gew.-% nichtionischen und/oder anionischen Emulgator sowie nicht mehr als 80 Gew.-% Wasser, einsetzt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** die wäßrige Schaumregulatoremulsion 30 Gew.-% bis 50 Gew.-% Paraffinwachs oder einer Mischung aus Paraffinwachs und Silikonöl enthält.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** die wäßrige Schaumregulatoremulsion eine Mischung aus Silikonöl und Paraffinwachs im Gewichtsverhältnis 2:1 bis 1:100, insbesondere 1:1 bis 1:10, enthält.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Paraffinwachs bei Raumtemperatur fest ist und bei 100 °C in vollständig flüssiger Form vorliegt.

13. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Paraffinwachs bei 40 °C einen Flüssiganteil von mindestens 50 Gew.-%, insbesondere von 55 Gew.-% bis 80 Gew.-%, und bei 60 °C einen Flüssiganteil von mindestens 90 Gew.-% aufweist.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** die wäßrige Schaumregulatoremulsion 3 Gew.-% bis 8 Gew.-% sich von C₂₋₇-Diaminen und C₁₂₋₂₂-Fettsäuren ableitendem Bisfettsäureamid enthält.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, daß** die wäßrige Schaumregulatoremulsion einen Gehalt an Silikonöl im Bereich von 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% aufweist.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, daß** die wäßrige Schaumregulatoremulsion 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% nichtionischen und/oder anionischen Emulgator enthält.

17. Verfahren nach Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet, daß** der nichtionische Emulgator unter den Alkoxylaten, insbesondere den Ethoxylaten und/oder Propoxylaten von Alkoholen, Alkylaminen, vicinalen Diolen und/oder Carbonsäureamiden, die Alkylgruppen mit 8 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen, besitzen, und deren mittlerer Alkoxylierungsgrad von 1 bis 10, insbesondere 2 bis 5 beträgt, ausgewählt wird.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, daß** man in einem Granulationsmischer eine Aufbaugranulation derart durchführt, daß man eine Menge von 40 bis 110 Gewichtsteilen, insbesondere 60 bis 90 Gewichtsteilen an Trägermaterial intensiv mischt und unter Granulieren eine Menge von 15 bis 50 Gewichtsteilen, insbesondere 25 bis 35 Gewichtsteilen der gegebenenfalls auf eine Temperatur im Bereich von 70 °C bis 180 °C erwärmten Schaumregulatoremulsion zusetzt.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Brønsted-Säure Citronensäure ist.

20. In Wasch- oder Reinigungsmitteln einsetzbares teilchenförmiges Schaumregulierungsmittel, enthaltend Schaumregulatorwirkstoff auf Paraffinwachs- und/oder Silikonölbasis, nichtionischen und/oder anionischen Emulgator und festes Trägermaterial, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Trägermaterial Alkalicarbonat und eine Brønsted-Säure enthält.

Claims

1. A process for the preparation of particulate foam regulating granulates by spraying an aqueous foam regulating emulsion which comprises 16% by weight to 70% by weight of foam regulating active ingredient based on paraffin wax and/or silicone oil, 2% by weight to 15% by weight of nonionic and/or anionic emulsifier, and not more than 80% by weight of water onto a solid carrier material, optionally followed by a drying step, **characterized in that** the carrier material comprises alkali metal carbonate and a Brønsted acid.

2. The process as claimed in claim 1, **characterized in that** the Brønsted acid is in solid form at 25°C.

3. The process as claimed in claim 1 or 2, **characterized in that** the Brønsted acid has a solubility in water of at least 100 g/l at 25°C.
- 5 4. The process as claimed in any of claims 1 to 3, **characterized in that** the Brønsted acid is chosen from the di- and tricarboxylic acids, their acidic salts, the acidic salts of inorganic acids, in particular NaHSO_4 , Na_2HPO_4 and NaH_2PO_4 , and mixtures thereof.
- 10 5. The process as claimed in any of claims 1 to 4, **characterized in that** the carrier material comprises alkali metal carbonate and a Brønsted acid in weight ratios of from 1:1 to 100:1, in particular from 20:3 to 80:3.
- 15 6. The process as claimed in any of claims 1 to 5, **characterized in that** the carrier material has 40% by weight to 90% by weight, in particular 60% by weight to 80% by weight, of alkali metal carbonate and 1-20% by weight, in particular 3% by weight to 9% by weight, of a Brønsted acid.
- 20 7. The process as claimed in any of claims 1 to 6, **characterized in that** the carrier material additionally comprises further detergent or cleaner constituents which are solid and/or formulated in solid form.
- 25 8. The process as claimed in any of claims 1 to 7, **characterized in that** an aqueous foam regulating emulsion comprising 16% by weight to 70% by weight of foam regulating active ingredient based on paraffin wax and/or silicone oil, 2% by weight to 15% by weight of nonionic and/or anionic emulsifier, and not more than 80% by weight of water is used.
- 30 9. The process as claimed in any of claims 1 to 8, **characterized in that** an aqueous foam regulating emulsion comprising 15% by weight to 60% by weight of paraffin wax or a mixture of paraffin wax and silicone oil, 1% by weight to 10% by weight of bis-fatty acid amide deriving from C_{2-7} -diamines and C_{12-22} -fatty acids, 2% by weight to 15% by weight of nonionic and/or anionic emulsifier, and not more than 80% by weight of water is used.
- 35 10. The process as claimed in any of claims 1 to 9, **characterized in that** the aqueous foam regulating emulsion comprises 30% by weight to 50% by weight of paraffin wax or a mixture of paraffin wax and silicone oil.
- 40 11. The process as claimed in any of claims 1 to 10, **characterized in that** the aqueous foam regulating emulsion comprises a mixture of silicone oil and paraffin wax in the weight ratio 2:1 to 1:100, in particular 1:1 to 1:10.
- 45 12. The process as claimed in any of claims 1 to 11, **characterized in that** the paraffin wax is solid at room temperature and is in completely liquid form at 100°C.
- 50 13. The process as claimed in claim 12, **characterized in that** the paraffin wax has a liquid fraction of at least 50% by weight, in particular of 55% by weight, at 40°C, and a liquid fraction of at least 90% by weight at 60°C.
- 55 14. The process as claimed in any of claims 1 to 13, **characterized in that** the aqueous foam regulating emulsion comprises 3% by weight to 8% by weight of bis-fatty acid amide deriving from C_{2-7} -diamines and C_{12-22} -fatty acids.
15. The process as claimed in any of claims 1 to 14, **characterized in that** the aqueous foam regulating emulsion has a content of silicone oil in the range from 0.1% by weight to 10% by weight, in particular 1% by weight to 5% by weight.
16. The process as claimed in any of claims 1 to 15, **characterized in that** the aqueous foam regulating emulsion comprises 3% by weight to 10% by weight of nonionic and/or anionic emulsifier.
17. The process as claimed in claim 16, **characterized in that** the nonionic emulsifier is chosen from the alkoxyates, in particular the ethoxyates and/or propoxyates of alcohols, alkylamines, vicinal diols and/or carboxamides which have alkyl groups with 8 to 22 carbon atoms, preferably 12 to 18 carbon atoms, and whose average degree of alkoxylation is from 1 to 10, in particular 2 to 5.
18. The process as claimed in any of claims 1 to 17, **characterized in that** a formulation granulation is carried out in a granulation mixer in such a way that an amount of from 40 to 110 parts by weight, in particular 60 to 90 parts by weight, of carrier material is intensively mixed and, with granulation, an amount of from 15 to 50 parts by weight, in particular 25 to 35 parts by weight, of the foam regulating emulsion, optionally heated to a temperature in the range from 70°C to 180°C, is added.

19. The process as claimed in any of claims 1 to 18, **characterized in that** the Brønsted acid is citric acid.
20. A particulate foam regulating agent which can be used in detergents or cleaners and comprises foam regulating active ingredient based on paraffin wax and/or silicone oil, nonionic and/or anionic emulsifier and solid carrier material, **characterized in that** the carrier material comprises alkali metal carbonate and a Brønsted acid.

Revendications

1. Procédé pour la préparation de granulats régulateurs de mousse sous forme de particules par pulvérisation d'une émulsion aqueuse régulatrice de mousse, qui contient 16% en poids à 70% en poids de substance active régulatrice de mousse à base de cire de paraffine et/ou d'huile de silicone, 2% en poids à 15% en poids d'un émulsifiant non ionique et/ou anionique ainsi que pas plus de 80% en poids d'eau, sur un matériau support solide, une étape de séchage étant le cas échéant consécutive, **caractérisé en ce que** le matériau support contient du carbonate de métal alcalin et un acide de Bronsted.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'acide de Bronsted se trouve sous forme solide à 25°C.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** l'acide de Bronsted présente, à 25°C, une solubilité dans l'eau d'au moins 100 g/l.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** l'acide de Bronsted est choisi parmi les acides dicarboxyliques et tricarboxyliques, leurs sels acides, les sels acides d'acides inorganiques, en particulier le NaHSO_4 , le Na_2HPO_4 et le NaH_2PO_4 , et leurs mélanges.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** le matériau support contient du carbonate de métal alcalin et un acide de Bronsted dans des rapports pondéraux de 1:1 à 100:1, en particulier de 20:3 à 80:3.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** le matériau support présente 40% en poids à 90% en poids, en particulier 60% en poids à 80% en poids de carbonate de métal alcalin et 1 à 20% en poids, en particulier 3% en poids à 9% en poids d'un acide de Bronsted.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** le matériau support contient en outre d'autres constituants d'agent de lavage et de nettoyage solides et/ou confectionnés sous une forme solide.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce qu'on** utilise une émulsion aqueuse régulatrice de mousse, contenant 16% en poids à 70% en poids de substance active régulatrice de mousse à base de cire de paraffine et/ou d'huile de silicone, 2% en poids à 15% en poids d'émulsifiant non ionique et/ou anionique ainsi que pas plus de 80% en poids d'eau.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce qu'on** utilise une émulsion aqueuse régulatrice de mousse, contenant 15% en poids à 60% en poids de cire de paraffine ou un mélange de cire de paraffine et d'huile de silicone, 1% en poids à 10% en poids de bis(amide d'acide gras) dérivé de diamines en C_2 à C_7 et d'acides gras en C_{12} à C_{22} , 2% en poids à 15% en poids d'émulsifiant non ionique et/ou anionique ainsi que pas plus de 80% en poids d'eau.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** l'émulsion aqueuse régulatrice de mousse contient 30% en poids à 50% en poids de cire de paraffine ou d'un mélange de cire de paraffine et d'huile de silicone.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** l'émulsion aqueuse régulatrice de mousse contient un mélange d'huile de silicone et de cire de paraffine dans un rapport pondéral de 2:1 à 1:100, en particulier de 1:1 à 1:10.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce que** la cire de paraffine est solide à température ambiante et se trouve sous une forme complètement liquide à 100°C.

13. Procédé selon la revendication 12, **caractérisé en ce que** la cire de paraffine présente, à 40°C, une proportion liquide d'au moins 50% en poids, en particulier de 55% en poids à 80% en poids, et à 60°C une proportion liquide d'au moins 90% en poids.

5 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, **caractérisé en ce que** l'émulsion aqueuse régulatrice de mousse contient 3% en poids à 8% en poids de bis(amide d'acide gras) dérivé de diamines en C₂ à C₇ et d'acides gras en C₁₂ à C₂₂.

10 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, **caractérisé en ce que** l'émulsion aqueuse régulatrice de mousse présente une teneur en huile de silicone dans la plage de 0,1% en poids à 10% en poids, en particulier de 1% en poids à 5% en poids.

15 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, **caractérisé en ce que** l'émulsion aqueuse régulatrice de mousse contient 3% en poids à 10% en poids d'émulsifiant non ionique et/ou anionique.

20 17. Procédé selon la revendication 16, **caractérisé en ce que** l'émulsifiant non ionique est choisi parmi les alcoxyates, en particulier les éthoxyates et/ou les propoxyates d'alcools, d'alkylamines, de diols vicinaux et/ou d'amides d'acide carboxylique, qui présentent des groupes alkyle comprenant 8 à 22 atomes de carbone, de préférence 12 à 18 atomes de carbone et dont le degré d'alcoxylation moyen est de 1 à 10, en particulier de 2 à 5.

25 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, **caractérisé en ce qu'on** réalise, dans un mélangeur à granulation, une granulation d'élaboration de telle manière qu'on mélange intensivement une quantité de 40 à 110 parties en poids, en particulier de 60 à 90 parties en poids de matériau support et on ajoute, en granulant, une quantité de 15 à 50 parties en poids, en particulier de 25 à 35 parties en poids de l'émulsion régulatrice de mousse, le cas échéant chauffée à une température dans la plage de 70°C à 180°C.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, **caractérisé en ce que** l'acide de Bronsted est l'acide citrique.

30 20. Agent régulateur de mousse sous forme de particules utilisable dans les agents de lavage et de nettoyage, contenant une substance active régulatrice de mousse à base de cire de paraffine et/ou d'huile de silicone, un émulsifiant non ionique et/ou anionique et un matériau support solide, **caractérisé en ce que** le matériau support contient un carbonate de métal alcalin et un acide de Bronsted.

35

40

45

50

55