



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 295 572**

51 Int. Cl.:  
**C11D 3/37** (2006.01)  
**C11D 11/00** (2006.01)  
**C08L 83/14** (2006.01)  
**C08L 83/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03717217 .8**  
86 Fecha de presentación : **19.03.2003**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1490467**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **29.12.2004**

54 Título: **Composición que contiene organopolisiloxanos, procedimiento para su producción y su uso.**

30 Prioridad: **22.03.2002 DE 102 13 020**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.04.2008**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.04.2008**

73 Titular/es:  
**Momentive Performance Materials GmbH**  
**Building V 7**  
**51368 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es: **Nienstedt, Sabine;**  
**Lange, Horst;**  
**Schnering, Albert y**  
**Kropfgans, Martin**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

**ES 2 295 572 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 que contiene organopolisiloxanos, procedimiento para su producción y su uso.

5 Las formulaciones para los productos de limpieza de superficies duras tales como cerámica, azulejos, vidrio, materiales plásticos, superficies esmaltadas, metales y revestimientos de suelos se conocen desde hace tiempo. Una recopilación general de las materias primas usadas y su acción se encuentra por ejemplo en el Jahrbuch für den Praktiker (aus der Öl-, Fett-, Seifen-, Körperpflegemittel-, Wachs- und sonstigen chem.-techn. Industrie), 22ª edición, 1979. Hollemann-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 81-90ª edición, 1976 describe por ejemplo el uso de peróxidos como blanqueadores y su acción desinfectante para los fines médicos y cosméticos. El documento US 4.005.030 describe formulaciones de limpieza aniónicas para superficies duras que contienen tensioactivo y organoalcoxisilanos catiónicos. En este sentido los organosilanos mejoran las propiedades antiadherentes de la superficie frente a las partículas de suciedad. El documento US 4.337.166 describe el uso de un siloxano cíclico en una formulación para la limpieza de superficies duras. El documento US 4.689.168 describe el uso de un polidimetilsiloxano cíclico en una formulación de 2 fases para la limpieza de superficies duras. El documento WO 99/31212 describe una formulación para la limpieza de superficies duras, que contiene una combinación sinérgica de tres materiales, compuesta por tensioactivo de acción humectante (superhumectante), silicona-glicol que reduce la tensión superficial y un componente orgánico de acción desengrasante. El documento DE 4 032 126 A1 da a conocer el uso de peróxido de hidrógeno como componente de un producto de limpieza junto con jugo de ruibarbo y tensioactivos aniónicos así como no iónicos para superficies duras. El documento US 5.962.388 describe composiciones para la limpieza de superficies, que contienen ácidos policarboxílicos, más de dos tensioactivos aniónicos, peróxido de hidrógeno, poliéteres de cadena corta y un polímero hidrófilo seleccionado adicional. El documento US 6.136.766 da a conocer composiciones de productos de limpieza acuosos y no acuosos, que están compuestos por siloxanos cíclicos de bajo peso molecular y disolventes hidrófilos, tales como por ejemplo polieterpolisiloxanos. El documento US 4.960.533 reivindica el uso de un polieterpolisiloxano junto con un polidimetilsiloxano cíclico así como ácido pentadecarboxílico en una formulación para la eliminación de restos de suciedad de superficies duras. El documento US 5.439.609 reivindica una composición de limpieza acuosa, que contiene un polieterpolisiloxano, un etoxilato de alquilo, un éter de glicerina así como agentes quelantes. Esta formulación permitirá simultáneamente una limpieza y evitará el reensuciamiento. En "Silicone - Chemie und Technologie", Vulkan-Verlag Essen, 1989 y en W. Noll, Chemie und Technologie der Silicone, Verlag Chemie, Weinheim, 1968, se describen la producción, estructura, uso de polieterpolisiloxanos así como su propiedad reductora de la tensión superficial. Especialmente, la reducción de la tensión superficial como propiedad típica de los polieterpolisiloxanos puede conducir, tras su precipitación sobre la superficie dura, a un agravamiento del reensuciamiento junto con una repelencia al agua igualmente mejorada a una reducción de la formación de residuos de cal. Las composiciones de limpieza que contienen compuestos de peróxido descritos en el estado de la técnica presentan básicamente el problema de la inestabilidad de los compuestos de peróxido, lo que conduce a una estabilidad de almacenamiento reducida especialmente a temperaturas elevadas.

Por tanto el objetivo de la presente invención consiste en proporcionar un producto de limpieza que contiene compuestos de peróxido estables en almacenamiento con una destacada acción de limpieza, especialmente una capacidad reducida de reensuciamiento. Sorprendentemente se descubrió que las composiciones que contienen compuestos de peróxido pueden estabilizarse mediante la adición de compuestos de polieterpolisiloxano y a este respecto puede mejorarse simultáneamente la acción de las composiciones sobre el impedimento del reensuciamiento. La estabilización es especialmente acentuada, cuando se sometieron los polieterpolisiloxanos usados a un procedimiento de limpieza especial.

La invención se basa en la observación sorprendente de que la adición de un polieterpolisiloxano a un solución acuosa de peróxido de hidrógeno retarda su descomposición oxidativa y por otro lado además el conocimiento de que puede retardarse la descomposición de soluciones acuosas ácidas de peróxido de hidrógeno, cuando se utiliza un polieterpolisiloxano purificado de metales y otras sustancias trazas que favorecen la descomposición de peróxido. Por consiguiente la presente invención propone una composición, que puede obtenerse mediante la adición conjunta de:

- a) agua
- b) al menos un compuesto de peróxido,
- c) al menos un ácido,
- d) al menos un organopolisiloxano con al menos un grupo alquilo, conteniendo el grupo alquilo al menos un grupo éter y dado el caso al menos un grupo OH,
- e) dado el caso al menos un siloxano de bajo peso molecular y
- f) dado el caso al menos un excipiente.

En el caso del componente a) se trata de agua.

## ES 2 295 572 T3

El agua utilizada para la producción de la composición para el componente a) incluye agua corriente limpia o preferiblemente agua desionizada, que se purificó con una combinación de un intercambiador de iones convencional aniónico y catiónico. Preferiblemente se trata de agua desionizada.

5 El compuesto de peróxido como componente b) incluye además del peróxido de hidrógeno cualquier peróxido orgánico e inorgánico. Una descripción amplia de peróxidos inorgánicos se encuentra en Hollemann-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 81-90ª edición, 1976, que están incluidos en este documento, inclusive los perboratos. Peróxidos orgánicos se describen en Morrison-Boyd, Lehrbuch der Organischen Chemie 2., edición corregida, 1984, y están incluidos también inclusive los hidroperóxidos y perácidos en la presente invención. Es posible usar mezclas  
10 de compuestos de peróxido. Se prefiere especialmente el peróxido de hidrógeno.

El contenido del compuesto de peróxido se selecciona de convenientemente, de modo que se ajusta un contenido en oxígeno (activo) presente de manera peroxídica de desde el 0,001 hasta el 10% en peso, preferiblemente del 0,1 al 3 con respecto al peso total de la composición tras la producción inmediata (< 1 h) de la mezcla. A este respecto, el  
15 contenido en oxígeno presente de manera peroxídica se refiere a un átomo de oxígeno que se encuentra en el grupo -O-O-.

El contenido molar en peróxido supera convenientemente el contenido molar en otros componentes presentes que pueden oxidarse, excipientes o subproductos presentes, tales como por ejemplo alcoholes o tensioactivos que pueden oxidarse. El contenido en oxígeno activo o peroxídico se determina fotométricamente mediante una medición de absorción a 508 nm con un fotoespectrómetro UV mediante la formación de tiocianato de hierro (III).

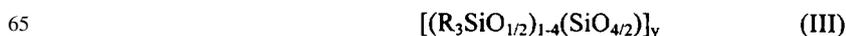
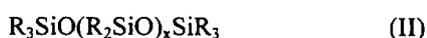
A este respecto está claro para el experto que durante la producción de la composición según la invención pueden formarse nuevos peroxocompuestos.

25 Por ejemplo pueden formarse perácidos a partir de la reacción de los peróxidos con los ácidos de los componentes c). A este respecto el contenido en oxígeno activo incluye el contenido total en oxígeno peroxídico de la composición, o sea también del oxígeno de los compuestos de peróxido que no se forman hasta la adición conjunta de los componentes.

30 El ácido usado como componente c) puede incluir cualquier ácido orgánico o inorgánico, especialmente un ácido de Brönstedt. Los ácidos orgánicos incluyen por ejemplo: ácidos carboxílicos polibásicos con hasta 8 átomos de carbono, tales como ácido tartárico, ácido málico, ácido glutárico, tal como se describen por ejemplo en el documento US 5.439.609, columna 3, y tal como están autorizados o son habituales en las composiciones de limpieza. Se usan preferiblemente según la invención ácidos minerales, tales como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico o ácido fosfórico o  
35 ácidos seleccionados, tal como se describen por ejemplo en el documento EP 336 878 S.2. Se prefiere especialmente el ácido sulfúrico. Es posible usar varios ácidos en combinación. La cantidad del ácido usado según la invención en la composición se selecciona convenientemente de modo que se ajusta un valor de pH de desde aproximadamente 0 hasta 7, preferiblemente de desde 0 hasta 6, especialmente preferible desde 0 hasta 5. La cantidad del ácido como componente c) se selecciona de manera adecuada dependiendo del compuesto de peróxido usado y de la acción de  
40 limpieza deseada. En una variante preferida el contenido molar en peróxido no supera el contenido molar de los aniones ácido. Por tanto, la cantidad del ácido usado según la invención asciende convenientemente a aproximadamente  $10^{-7}$  - 1 mol/litro, preferiblemente a aproximadamente de  $10^{-5}$  a 1 mol/litro de un ácido, con respecto al equivalente  $[H^+]$ . Es decir pueden usarse aproximadamente  $10^{-7}$  - 1 mol/litro de un ácido monobásico, en el caso de un ácido dibásico la mitad de las cantidades molares mencionadas. De ese modo pueden usarse por ejemplo aproximadamente  $5 \times 10^{-7}$   
45 - 4,8% en peso de  $H_2SO_4$ .

En el caso del polieterpolisiloxano usado como componente d) según la invención se trata de un compuesto, que al menos presenta un resto polisiloxano y al menos un resto poliéter. Las moléculas de siloxano pueden estar formadas principalmente por todas las unidades siloxilo, es decir unidades  $R_3SiO_{1/2}$ ,  $R_2SiO$ ,  $RSiO_{3/2}$  o  $SiO_{4/2}$ . O sea, los restos polisiloxanos pueden presentar porcentaje reducido de unidades T y Q. Se prefieren en este caso siloxanos volátiles. De manera especialmente preferible se trata de restos polisiloxanos lineales o cíclicos. El grado de polimerización medio del promedio en peso  $M_w$  se obtiene de los índices mencionados a continuación r, x e y.

55 De manera especialmente preferible se trata en el caso de los polieterpolisiloxanos según la invención de al menos un polieterpolisiloxano que se selecciona del grupo que está compuesto por polieterpolisiloxanos de fórmulas (I), (II) y (III) generales:



siendo

## ES 2 295 572 T3

r = 3-10 y preferiblemente de 3 a 5,

x = 0-200, preferiblemente de 1 a 100

5 y = 1-1000, preferiblemente 1, es decir  $[(R_3SiO_{1/2})_4(SiO_{4/2})]_1$

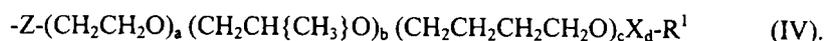
pudiendo ser los sustituyentes R iguales o diferentes y seleccionándose del grupo que está compuesto por:

10 cicloalquilo C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> de cadena lineal o ramificado, fenilo, fenilalquilo, tal como por ejemplo feniletilo (estirilo)  $-(CH_2)_n C_2 F_{2z+1}$ , siendo n = 1-12 y z = 1-12, y un grupo alquilo, conteniendo el grupo alquilo al menos un grupo éter y dado el caso al menos un grupo OH, con la condición de que al menos un sustituyente R en cada molécula de polisiloxano represente el grupo alquilo mencionado, que contiene al menos un grupo éter y dado el caso al menos un grupo OH. Preferiblemente R es alquilo, de manera especialmente preferible metilo. Es decir se prefieren especialmente hidroxialquileter- y polieter-poli(dimetilsiloxanos). Se prefiere que este resto esté unido mediante un átomo de carbono al átomo de silicio del resto polisiloxano.

20 El resto mencionado que contiene unidades de poli(óxido de alquileo) presenta estadísticamente al menos una unidad de alquilenoxilo sucesiva, especialmente una unidad etilenoxilo, propilenoxilo y/o butilenoxilo. Se prefieren especialmente unidades de etilenoxilo. A este respecto las unidades de poli(óxido de alquileo) pueden presentar unidades de terpolímeros o copolímeros de bloque de los óxidos de alquileo mencionados, o puede tratarse de unidades estadísticas de terpolímeros o copolímeros.

Los polieterpolisiloxanos usados según la invención pueden presentar restos que contienen una o varias dado el caso diferentes unidades de poli(óxido de alquileo).

25 De manera especialmente preferible el resto mencionado que contiene unidades de poli(óxido de alquileo) representa al menos una cadena lateral de las unidades R<sub>2</sub>SiO, RSiO<sub>3/2</sub> del resto polisiloxano mencionado, habiéndose sustituido de manera formal un grupo metilo en estas unidades de siloxilo. Un resto especialmente preferido que presenta unidades de poli(óxido de alquileo) como sustituyente R en las fórmulas (I), (II) y (III) presenta la fórmula (IV):



35 En ésta Z es un resto cicloalquilo o alquilo de cadena lineal o ramificado, que en cada caso puede estar interrumpido por -O-, y/o -CO- y dado el caso puede estar sustituido con al menos un grupo OH. Z presenta preferiblemente desde 1 hasta 22 átomos de carbono. Estos restos se producen a partir de reacciones de alcoholes alquénlicos, tal como alcohol alílico, alqueniloxirano éteres tales como alilglicidil éter, óxido de vinilciclohexeno, alilglicósidos, éteres parciales de alqueniolpoliol. Las reacciones incluyen por ejemplo la hidrosililación y la reacción de oxiranos con alcoholes en cualquier orden. Se prefieren un resto  $-(CH_2)_{1-6}-O-$  o un resto  $-(CH_2)_{1-6}-O-CH_2CHOH-CH_2O-$ . Se prefiere especialmente Z =  $-CH_2-CH_2-CH_2-O-$ , de modo que resulta una unión  $SiCH_2-CH_2-CH_2-O-$ .

45 El grupo X presente de manera opcional se selecciona de -CO-, -COO- y -CONR<sup>2</sup>-, siendo R<sup>2</sup> H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, (la unión al poli(óxido de alquileo) tiene lugar de modo que no resulta ningún enlace -O-O- o -O-N-).

a = de 0 a 2000,

b = de 0 a 2000,

50 c = de 0 a 100, y

a+b+c ≥ 0

d = 0 o 1,

55 se prefiere d y c = 0.

Además a es preferiblemente de 1 a 100 y b es preferiblemente de 0 a 20.

60 R<sup>1</sup> =

H,

alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>,

65 aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>,

## ES 2 295 572 T3

alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>)-polialquilenoxi(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>,

hidropolialquilenoxi(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>,

5 aminopolialquilenoxi(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>,

arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>,

arilo(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)-alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, y

10

-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>C<sub>z</sub>F<sub>2z+1</sub>, siendo n = 1-12 y z = 1-12,

15 pudiendo estar sustituidos en los restos R mencionados anteriormente dado el caso de uno a tres grupos -CH<sub>2</sub>- por X, que es tal como se definió anteriormente, -O- o -NR<sup>3</sup>-, siendo R<sup>3</sup> H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

15

A este respecto los índices a a c son los grados de polimerización medios obtenidos a partir del promedio en peso.

20 Se prefiere R<sup>1</sup> = hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>, especialmente metilo. De manera especialmente preferiblemente R<sup>1</sup> es hidrógeno.

20

25 Los polieterpolisiloxanos usados según la invención del componente d) son convenientemente solubles en agua a 25°C o al menos pueden emulsionarse por sí mismos en agua. Es decir que una mezcla de agua y el polieterpolisiloxano tras el mezclado con un agitador durante más de 30 días forma una emulsión estable, caracterizada porque no puede observarse ninguna separación de fases. A este respecto la solubilidad de los polieterpolisiloxanos d) usados según la invención puede aumentarse mediante la longitud del resto poliéter, el tipo de las unidades de óxido de alquileno usadas, la longitud de la cadena de siloxano así como la razón de unidades de diorganosiloxilo con respecto a las unidades de polietersiloxilo, de modo que se ajusta la solubilidad deseada. De ese modo la razón de unidades de diorganosiloxilo con respecto a las unidades de polietersiloxilo ya no asciende preferiblemente a 10:1. Para el caso en el que se utilizan poliéteres con grupos OH libres, se selecciona el porcentaje molar de estos polieterpolisiloxanos preferiblemente inferior al porcentaje molar de peróxido en la composición de limpieza.

30

35 La producción de los polieterpolisiloxanos que se usan como componente d) según la invención tiene lugar de manera en sí conocida (por ejemplo los documentos US 5.986.122, US 4.857.583, EP 069338, EP 985698). Tiene lugar por ejemplo mediante hidrosililación de una o múltiples etapas del correspondiente siloxano hidrogenofuncional con un precursor adecuado insaturado del sustituyente que va a introducirse con ayuda de un catalizador de metal de transición adecuado homogéneo o heterogéneo.

35

40 Los precursores preferidos con los que el resto mencionado, que contiene unidades de poli(óxido de alquileno), se adhiere a los polisiloxanos tienen un doble enlace terminal C=C. Se prefieren especialmente alilpoliéteres con la siguiente estructura (V) o (VI):

40

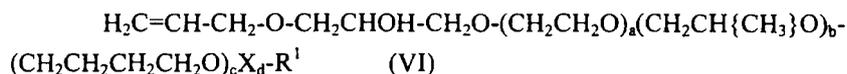


45

Estos alilpoliéteres pueden producirse de manera en sí conocida a partir de alcohol alílico y oxiranos tales como especialmente óxido de etileno, óxido de propileno y/u óxido de butileno. El aumento de los índices a, b y c mencionados anteriormente, tiene lugar mediante la selección de las correspondientes razones molares. Por lo demás puede obtenerse de manera en sí conocida mediante el orden seleccionado de restos de poli(óxido de alquileno) de bloque distintos de los oxiranos o restos de poli(óxido de alquileno) estadísticamente distribuidos. Alternativamente pueden producirse los grupos poliéter de los polisiloxanos mediante una hidrosililación del correspondiente siloxano hidrogenofuncional con epóxidos insaturados tales como alilglicidil éter, óxido de vinilhexeno o alilglicósidos y posterior apertura de anillo del anillo de epóxido con un poliéter con hidrógeno reactivo.

50

55



60

En general se conocen catalizadores de metales de transición adecuados para la hidrosililación. En este punto se mencionan a modo de ejemplo complejos de metales de transición de platino, paladio, rutenio y rodio así como formas coloidales de estos complejos de metales de transición. Se prefieren complejos de metales de transición de platino en el estado de oxidación (0), (II), (IV) y metal platino coloidal. Se prefieren especialmente el catalizador de Speier (ácido hexacloroplatínico en isopropanol o alcohol) y complejos de platino con tetrametildivinildisiloxanos (catalizador de Karstedt).

65

Una estabilización especial acentuada, del compuesto de peróxido contenido en la composición se consigue cuando se somete el polieterpolisiloxano obtenido anteriormente a una etapa de purificación adicional. Para esta etapa de purificación limpieza sirve especialmente la separación de los catalizadores metálicos que permanecen a partir de la

reacción de adición (hidrosililación) de hidrogenosiloxanos/silanos y otras impurezas del polieterpolisiloxano producido. Se encontró que la velocidad de descomposición del oxígeno peroxídico se influye por el contenido en metal, es decir, por regla general por el contenido en platino y por el contenido en otros compuestos a menudo coloreados en el polieterpolisiloxano. Entonces es válida una purificación adecuada especialmente cuando se utilizan agentes de adsorción, que permiten tanto reducir el contenido en metal de los metales de transición o metales pesados como simultáneamente separar de los catalizadores de polieterpolisiloxanos otros compuestos de color o enturbiamiento que catalizan la descomposición u otras impurezas. Una etapa de purificación esencial se refiere a la separación de compuestos metálicos, que se utilizan para la adición de alquencilpoliéteres a hidrogenosiloxanos en la producción de polieterpolisiloxanos y los soportes de catalizador. En la bibliografía se conocen procedimientos para la fijación, separación o recuperación de catalizadores de Pt o Rh. El documento EP 546 716 da a conocer un catalizador de Pt fijado sobre soportes. El documento US 5.536.860 menciona otros ejemplos de catalizadores de rodio fijados para la hidrosililación. Catalizadores similares se encuentran en el documento US 5.187.134. El documento US 5.237.019 da a conocer catalizadores de hidrosililación fijados con grupos amino como grupo complejante, que deben evitar una transición del metal en la solución del producto de reacción. El documento US 4.156.689 enseña la purificación de clorosilanos antes de la hidrosililación, el documento US 5.986.122 la separación de peróxidos mediante adición de ácido antes de la hidrosililación. Sin embargo no se encuentra ninguna referencia de cómo se separan metales y otras impurezas después de la hidrosililación para minimizar la descomposición de peróxido. El documento US 4.935.550 reivindica la extracción de rodio usando disolventes polares y no polares así como formadores de complejos que contienen P. El documento US 5.342.526 menciona un agente de extracción para la separación de platino o paladio de las soluciones de reacción. El documento US 4.900.520 describe la separación de platino con resinas de intercambio iónico básicas de los polieterpolisiloxanos.

Los inventores de la presente invención encontraron un nuevo procedimiento preferido para la purificación de polieterpolisiloxanos, que es especialmente ventajoso. En este procedimiento se tratan los polieterpolisiloxanos con carbón activo. Los polieterpolisiloxanos así purificados se usan en las composiciones de limpieza de la presente invención.

Preferiblemente, el tratamiento de los polieterpolisiloxanos producidos mediante la reacción de hidrosililación tiene lugar mediante agitación con carbón activo seleccionado o una mezcla de carbón activo y agua o una mezcla de carbón activo y alcohol y posterior filtración, para eliminar las impurezas que favorecen la descomposición. La temperatura aplicada según esto se encuentra entre 0° y 150°C.

Este procedimiento es especialmente adecuado para la separación de todos los catalizadores de la hidrosililación, es decir catalizadores de la hidrosililación solubles, tal como en general los complejos de platino, tales como por ejemplo el catalizador de Speier (ácido hexacloroplatínico en isopropanol o alcohol), complejos de platino con tetrametildivinildisiloxanos (catalizador de Karstedt) como también catalizadores de Pt sobre diversos soportes, tal como se describen en el estado de la técnica. Para la separación de impurezas y catalizadores que favorecen la descomposición de peróxido, se mezcla el correspondiente polieterpolisiloxano con un 0,1-5% en peso de carbón activo, un 0-60% en peso de disolvente, tal como etanol, isopropanol y un 0-5% en peso de agua. Después se agita esta mezcla durante 1 hora a 20-150°C, preferiblemente a 70-100°C. Después se elimina a vacío el disolvente mediante evaporación en ese momento o dado el caso más tarde, en caso de viscosidad elevada del polieterpolisiloxano, tras la filtración. A continuación se enfría esta dispersión, se mezcla con el 0-5% en peso de agente auxiliar de filtración (por ejemplo tierras diatomeas, silicatos, óxidos orgánicos, agentes adsorbentes porosos, tales como gel de sílice, carbonos activos, resinas porosas, tejidos o polvos de celulosa) y se filtra a través de un filtro de lecho profundo de tipo Seitz EK o EKS. Ahora se elimina a vacío el disolvente mediante evaporación, en caso de que no se haya ya realizado antes de la filtración. En una mezcla de polieterpolisiloxano, que contiene de 5 a 10 ppm de platino de un catalizador de la hidrosililación, puede conseguirse en una única etapa de adsorción y filtración, dependiendo del tipo de carbón activo, un contenido en platino que permanece en la cantidad de carbón activo de desde 0,2 hasta 1,5 ppm de platino. La determinación de platino tiene lugar con ICP-EM (espectrometría de masas de plasma acoplado por inducción - límite de identificación de Pt: 0,003 ppm). Como carbón activo pueden utilizarse casi todos los tipos (Norit, Jacobi, Chemviron) con superficies BET de 100-2000 m<sup>2</sup>/g, valores de pH de 1-10 y diámetros de partícula de 5-1000 mμ o productos granulados mayores. Sin embargo se prefieren superficies BET de 800-2000 m<sup>2</sup>/g, valores de pH de 2-8 y diámetros de partícula de 35-100 mμ. En la elección del carbón activo debe alcanzarse un compromiso de la capacidad de adsorción y la cantidad de carbón activo añadida, para conseguir de manera óptima el objetivo de un contenido en metal reducido así como índice colorimétrico reducido, es decir grandes cantidades de carbón activo y con esto elevada viscosidad, en el caso de aplicación del procedimiento lo más reducida posible, es decir con un etapa de filtración.

Simultáneamente tiene lugar con ayuda de este procedimiento de purificación una reducción de impurezas colorantes o de enturbiamiento que favorecen la descomposición de peróxido. La clasificación de estas impurezas adicionales tiene lugar por ejemplo con la medición de un índice colorimétrico mediante un fotómetro según el Dr. Lange Köln con un aparato del tipo Lico 200/300 en cubetas rectangulares de 50 mm. El resultado se identifica o bien según el sistema CIE como valor L\*, a\*, b\*, o bien el índice colorimétrico de Hazen o de yodo. Para la clasificación en el presente documento se prefiere el índice colorimétrico de yodo.

Preferiblemente los polieterpolisiloxanos usados según la invención, especialmente que se producen según el procedimiento descrito anteriormente o se purifican tras la hidrosililación, presentan un contenido en los catalizadores de la hidrosililación mencionados anteriormente, especialmente un contenido en platino de 10 ppm como máximo, de manera más preferible de 5 ppm como máximo, de manera especialmente preferible de 1,2 ppm como máximo y de manera aún más preferible de 1 ppm como máximo. El índice colorimétrico de yodo se encuentra entre 0 y 5,

## ES 2 295 572 T3

preferiblemente entre 0,1 y 1. El contenido en platino en la composición de limpieza se encuentra por consiguiente por debajo de 0,75 ppm de Pt, preferiblemente por debajo de 0,08, de manera especialmente preferible por debajo de 0,003 ppm de Pt.

5 Alternativamente también puede realizarse la reacción de hidrosililación en presencia de tales catalizadores, que pueden separarse mediante una única separación tras la reacción de nuevo en su mayor parte de los polieterpolisiloxanos. Tales catalizadores de metales de transición, son por ejemplo aquéllos que se aplican sobre un material de soporte insoluble en la mezcla de reacción y sólido. A continuación pueden separarse mediante filtración o decantación simple hasta dar un contenido residual en metal de transición de hasta menos de 1 ppm. Ejemplos de catalizadores de este tipo  
10 son metales de transición tales como platino, rodio y paladio que se aplican sobre materiales de soporte tales como gel de sílice, óxido de aluminio, dióxido de titanio, carbón activo u otros materiales minerales. Este procedimiento ofrece entonces sólo ventajas cuando no es necesaria ninguna filtración fina adicional debido al tipo de soporte de catalizador. Por lo tanto este procedimiento se prefiere entonces cuando la filtración mediante un soporte de catalizador adecuado o un agente de complejación o de adsorción añadido posteriormente, no requiere ninguna filtración fina, tal como se  
15 necesita en el caso de la separación de muchos carbonos activos.

La producción de las composiciones según la invención tiene lugar convenientemente mediante la adición conjunta de los componentes a) a d) así como dado el caso de los componentes e) y f). Preferiblemente se somete el polieterpolisiloxano usado previamente al tratamiento de purificación con carbón activo. En una variante especialmente preferida,  
20 para la producción de la composición según la invención se mezclan entre sí en primer lugar los componentes a), una cantidad parcial de c), b) y d) así como dado el caso los componentes e) y f) y a continuación se añade el resto de componente c). Preferiblemente se selecciona la cantidad del componente c) de modo que resulte un valor de pH de desde 0 hasta 7.

25 Una composición según la invención preferida se obtiene mediante la adición conjunta de

- a) agua,
- al menos un compuesto b) de peróxido, en una cantidad, de modo que resulta el 0,001 - 10% en peso de  
30 oxígeno peroxídico en la composición,
- al menos un ácido c), en una cantidad, de modo que resulta un valor de pH de la composición de desde 0 hasta 7, preferiblemente de 0 a 5,
- 35 - del 0,01 - 7,5% en peso, preferiblemente del 0,05 - 5% en peso de al menos un polieterpolisiloxano d),
- del 0 - 7,5% en peso, preferiblemente del 0,05 - 5% en peso de al menos un siloxano e) de bajo peso molecular,
- 40 - del 0 - 20% en peso, preferiblemente del 0 - 15% en peso de al menos un excipiente f),

refiriéndose los datos en peso en cada caso a la cantidad total de la composición.

La composición según la invención puede contener opcionalmente el componente e) al menos un siloxano de bajo peso molecular, tal como por ejemplo poliorganosiloxanos cíclicos, ramificados o lineales con un peso molecular, convenientemente, inferior a 1000 Dalton. Se prefieren siloxanos cíclicos, tales como el octametilciclotetrasiloxano, dexametilciclopentasiloxano y siloxanos lineales tales como dexametiltetrasiloxano, pentametilalquildisiloxano, heptametilalquiltrisiloxano. Se prefieren siloxanos cíclicos y lineales con un punto de ebullición inferior a 230°C.

50 La utilización de estos siloxanos de bajo peso molecular sirve para evitar que se adhiera de nuevo suciedad y para la conservación de la superficie.

Además, las composiciones según la invención contienen dado el caso al menos un excipiente f). A este respecto se trata especialmente de componentes habituales para productos de limpieza de productos de limpieza habituales en el  
55 comercio tales como por ejemplo sustancias olorosas, tensioactivos, disolventes, tales como alcoholes, solubilizantes, agentes secuestrantes (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, sexta edición 2002 Electron. Rel.) colorantes, conservantes, biocidas y espesantes. Una amplia recopilación de posibles componentes se encuentra en, por ejemplo, el Jahrbuch für den Praktiker (aus der Öl-, Fett-, Seifen-, Körperpflegemittel-, Wachs- und sonstigen chem.-techn. Industrie) 22ª edición, 1979. Se prefieren sustancias olorosas, tensioactivos, agentes secuestrantes, espesantes). El  
60 uso de alcoholes o disolventes como componente f) es ventajoso por ejemplo cuando han de solucionarse problemas difíciles de limpieza o se desea la rápida evaporación del componente f). El alcohol o los disolventes deben estar libres de sustancias que descomponen peróxido. Preferiblemente la proporción molar de los alcoholes no debe superar a la del peróxido. Alcohol incluye alcoholes lineales, ramificados y/o cíclicos con hasta ocho átomos de carbono. Alcoholes cíclicos incluyen especialmente aquéllos con 5 o 6 átomos de carbono. Se prefieren monoalcoholes lineales, tales  
65 como etanol y propanol. Según la invención pueden usarse también mezclas de agua-alcohol.

Las composiciones según la invención son adecuadas especialmente para el tratamiento de limpieza, conservación y/o desinfección de superficies de sustratos, tales como las superficies de sustratos minerales, metálicos, de plástico

## ES 2 295 572 T3

termoendurecible o termoplásticos, tales como cerámica, azulejos, vidrio, materiales plásticos, superficies esmaltadas, metales y revestimientos del suelo. Las composiciones según la invención sirven de manera especialmente preferible como composición de limpieza. Con ellas es posible reducir la adhesión de partículas de suciedad a una superficie tratada, mejorar el paso del agua, agua sucia así como otras soluciones acuosas de superficies tratadas, reducir la formación de residuos tales como cal, jabones de cal, incrustación de orina y restos de aguas residuales en la superficie tratada así como desinfectar las superficies tratadas con ellas.

### Ejemplos

#### 10 Ejemplo 1

##### *Producción de un polieterpolisiloxano mediante hidrosililación*

Se disuelven 1483,8 g de alilpoliéter  $H_2C=CH-CH_2-O-(CH_2CH_2O)_{11}CH_2-CH_2OH$  en 314 g de isopropanol bajo gas nitrógeno y se calienta hasta 80-95°C a reflujo. En primer lugar se añaden entonces en el calor 89 mg de solución de catalizador de platino (12% de Pt, correspondientemente 4,3 ppm de Pt de la mezcla) de un complejo  $Pt^0$ -diviniltetrametil-disiloxano y se proporcionan a continuación 612,7 g de un polímero, polímero de SiH de la composición  $Me_3SiO(Me_2SiO)_{15}(MeHSiO)_5SiMe_3(M-D_{15}-D^H_5-M)$ . Este polímero tiene un contenido de 3,2 mmol/g de SiH. La reacción de hidrosililación se manifiesta mediante un aumento de la temperatura y reflujo más fuerte. Después de tres horas a 82-95°C se separa mediante destilación el disolvente.

Se obtiene un polieterpolisiloxano coloreado con un rendimiento del 98% de SiH según el contenido en SiH residual de una valoración volumétrica alcalina. El contenido en Pt del producto filtrado se encuentra a 5,1 ppm, el índice colorimétrico de yodo a 6,5.

#### 25 Ejemplo 2

##### *Producción de un polieterpolisiloxano con un bajo contenido en Pt*

Se disuelven 1483,8 g de alilpoliéter  $H_2C=CH-CH_2-O-(CH_2-CH_2O)_{11}CH_2-CH_2OH$  en 314 g de isopropanol bajo gas nitrógeno y se calientan hasta 80-95°C. En primer lugar se añaden entonces en el calor 52 mg de solución de catalizador de platino (12% de Pt, correspondiente a 2,6 ppm de Pt) de un complejo de  $Pt^0$ -diviniltetrametil-disiloxano y se proporcionan a continuación 612,7 g de un polímero, polímero de SiH de composición  $Me_3SiO(Me_2SiO)_{15}(MeHSiO)_5SiMe_3(M-D_{15}-D^H_5-M)$ . Este polímero tiene un contenido de 3,2 mmol/g de SiH. La reacción de hidrosililación se manifiesta mediante un aumento de la temperatura y reflujo más fuerte. Después de tres horas a 82-95°C se separa mediante destilación el disolvente. Se obtiene un polieterpolisiloxano coloreado con un rendimiento del 98% de SiH según el contenido en SiH residual de la valoración volumétrica alcalina. El contenido en Pt del producto filtrado se encuentra a 3 ppm, el índice colorimétrico de yodo a 4.

#### 40 Ejemplo 3

##### *Purificación de un polieterpolisiloxano*

Se mezclan 75 g del polieterpolisiloxano del ejemplo 1 con 25 g de isopropanol con aproximadamente 0,2 partes en peso de carbón activo Norit del tipo CA 1 (superficie BET = 1400 m<sup>2</sup>/g, pH = 2, d50% = 41 μm) así como aproximadamente, una parte en peso de agua. Se agita entonces esta mezcla durante 1 hora a 82-85°C bajo una atmósfera de N<sub>2</sub> a reflujo. A continuación se evapora a vacío el isopropanol así como los componentes de poliéter de bajo punto de ebullición y se enfría hasta 25°C. Se mezcla el polieterpolisiloxano restante con 0,2 partes en peso de un agente auxiliar para filtración (tierra diatomea Dicalite WF) y se filtra a través de un filtro de lecho profundo de Seitz de tipo EKS. Se obtiene un líquido incoloro claro con un índice colorimétrico de yodo de 1 y un contenido en platino, según ICP-EM, de 1,2 ppm.

#### Ejemplo 4

##### 55 *Purificación de un polieterpolixilosano*

Se mezclan 75 g del polieterpolisiloxano del ejemplo 1 con 25 g isopropanol con una parte en peso de carbón activo Norit del tipo CA 1 (superficie BET = 1400 m<sup>2</sup>/g, pH = 2, d50% = 41 μm) así como aproximadamente una parte en peso de agua. Se agita entonces esta mezcla durante 1 hora a 82-85°C bajo una atmósfera de N<sub>2</sub> a reflujo. A continuación se evapora a vacío el isopropanol así como los componentes de poliéter de bajo punto de ebullición y se enfría hasta 25°C. Se mezcla el polieterpolisiloxano restante con una parte en peso de un agente auxiliar para filtración (tierra diatomea Dicalite WF) y se filtra a través de un filtro de lecho profundo de Seitz de tipo EKS. Se obtiene un líquido incoloro claro con un índice colorimétrico de yodo de 0,2 y un contenido en platino, según ICP-EM, de 0,24 ppm.

65

## ES 2 295 572 T3

### Ejemplo 5

#### *Evaluación de la estabilidad en almacenamiento a 25 y 50°C*

5 Se mezclan entre sí 96 g de ácido sulfúrico 0,1 M, 1 g de solución de peróxido de hidrógeno (aproximadamente al 35%) y 3 g de los polieterpolisiloxanos obtenidos en los ejemplos 1 a 4 (M-D<sub>15</sub>-D<sup>R</sup><sub>5</sub>-M con R = -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>11</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH) para dar una composición de limpieza de manera que para ello se utilizan en cada caso los polieterpolisiloxanos de los ejemplos 3 a 4 con diferente contenido en platino e índice colorimétrico de yodo reducido o aquéllos del ejemplo 1 y 2 con elevado contenido en platino y con elevado índice colorimétrico. La influencia del contenido en platino y del índice colorimétrico se reproduce, para un almacenamiento de la composición de limpieza a 25°C, en la tabla 1, así como a 50°C en la tabla 2. Se mezcla con esto el contenido restante en oxígeno peroxídico (activo) (absorción fotométrica a 508 nm del tiocianato de hierro (III) formado). Para la determinación de la estabilidad en almacenamiento en condiciones extremas se cubrieron las muestras con un vidrio de reloj, pero no se cerraron herméticamente, se almacenaron en una estufa de secado a una temperatura de 50°C y se examinaron a intervalos regulares para determinar el contenido en oxígeno peroxídico, activo. Los resultados están representados en la tabla 1 y 2.

#### Ensayo comparativo V1

20 Se mezclan 96 g de ácido sulfúrico 0,1 M, 1 g de solución de peróxido de hidrógeno (aproximadamente al 35%) sin una adición de un polieterpolisiloxano a una composición de limpieza y se evalúa la descomposición del oxígeno peroxídico durante la duración del almacenamiento a 25°C y 50°C (véanse la tabla 1 y 2). El contenido en platino de esta composición de limpieza se encontraba por debajo de 0,03 ppm.

TABLA 1

*Oxígeno activo en almacenamiento a 25°C*

| Ejemplo | V1      | 4       | 3       | 2       | 1       |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| [Día]   | O [ppm] |
| 0       | 1654    | 1711    | n.d.    | 1629    | 1600    |
| 7       | 1565    | 1724    | n.d.    | 1519    | 1526    |
| 15      | 1508    | 1708    | n.d.    | 1483    | 1479    |
| 19      | 1513    | 1795    | n.d.    | 1544    | 1532    |
| 21      | 1493    | 1751    | n.d.    | 1513    | 1503    |
| 28      | 1422    | 1743    | n.d.    | 1491    | 1502    |

La tabla 1 muestra que el oxígeno peroxídico en la composición de limpieza, que además contiene un polieterpolisiloxano, se descompone más lentamente que aquél en la del ensayo comparativo V1 sin un polieterpolisiloxano.

La tabla 2 reproduce la estabilidad en almacenamiento para un almacenamiento extremo o de mayor duración, en los que se eleva la temperatura hasta 50°C. A este respecto la tabla 2 muestra que se ralentiza la descomposición con una pureza creciente del polieterpolisiloxano. Ha de destacarse especialmente que la muestra con un contenido en platino de 0,24 ppm de Pt e índice colorimétrico reducido no presenta descomposición detectable de peróxido de hidrógeno a 25°C.

TABLA 2

*Oxígeno peroxídico activo en [ppm] en almacenamiento a 50°C*

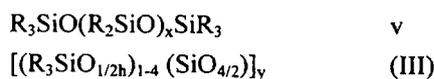
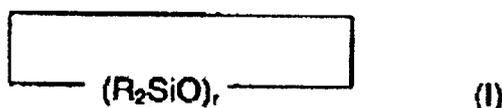
| Ejemplo | V1      | 4       | 3       | 2       | 1       |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| [Día]   | O [ppm] |
| 0       | 1627    | 1734    | 1466    | 1664    | 1664    |
| 6       | 1105    | 1632    | 1217    | 1387    | 1454    |
| 16      | 651     | 1376    | 1065    | 989     | 948     |
| 20      | 510     | 1332    | 1034    | 918     | 936     |
| 29      | 304     | 1136    | 906     | 689     | 734     |

REIVINDICACIONES

1. Composición, que puede obtenerse mediante la adición conjunta de:

- a) agua,
- b) al menos un compuesto de peróxido,
- c) al menos un ácido,
- d) al menos un organopolisiloxano con al menos un grupo alquilo, conteniendo el grupo alquilo al menos un grupo éter y dado el caso al menos un grupo OH,
- e) dado el caso al menos un siloxano de bajo peso molecular y
- f) dado el caso al menos un excipiente.

2. Composición según la reivindicación 1, en la que el organopolisiloxano d) es al menos un compuesto de fórmulas (I), (II) y/o (III) generales:



siendo

$$r = 3-10 \text{ y}$$

$$x = 0-200,$$

$$y = 1-1000$$

pudiendo ser los sustituyentes R iguales o diferentes y seleccionándose del grupo que está compuesto por:

cicloalquilo C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> de cadena lineal o ramificado, fenilo, feniletilo, -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>C<sub>z</sub>F<sub>2z+1</sub>, siendo n = 1-12 y z = 1-12, y un grupo alquilo conteniendo el grupo alquilo al menos un grupo éter y dado el caso al menos un grupo OH,

con la condición de que al menos un sustituyente R de cada molécula de polisiloxano represente el grupo alquilo mencionado, que contiene al menos un grupo éter y dado el caso al menos un grupo OH.

3. Composición según la reivindicación 1 o 2, en la que el grupo alquilo, que al menos contiene un grupo éter y dado el caso al menos un grupo OH, presenta como sustituyente R la fórmula (IV):



siendo:

Z = un resto cicloalquilo o alquilo de cadena lineal o ramificado, que en cada caso puede estar interrumpido por -O-, y/o -CO- y dado el caso puede estar sustituido con al menos un grupo OH,

X = -CO-, -COO-, -CONR<sup>2</sup>-, siendo R<sup>2</sup> H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>,

a = de 0 a 2000,

b = de 0 a 2000,

c = de 0 a 100, y

## ES 2 295 572 T3

$$a + b + c \geq 0$$

$$d = 0 \text{ o } 1, \text{ y}$$

5  $R^1 =$

H,

alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>,

10

aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>,

alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>)-polialquilenoxi(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>,

15

hidropolialquilenoxi(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>,

aminopolialquilenoxi(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>,

20

arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>,

arilo(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)-alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, y

-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>C<sub>z</sub>F<sub>2z+1</sub>, siendo n = 1-12 y z = 1-12,

25

pudiendo estar sustituidos en los restos R mencionados anteriormente dado el caso de uno a tres grupos -CH<sub>2</sub>- por X, que es tal como se definió anteriormente, -O- o -NR<sup>3</sup>-, siendo R<sup>3</sup> H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

4. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el compuesto b) de peróxido es peróxido de hidrógeno.

30

5. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 4, que puede obtenerse mediante la adición conjunta de

- agua a),

35

- al menos un compuesto b) de peróxido, en una cantidad, de modo que resulta el 0,001 - 10% en peso de oxígeno peroxídico en la composición,

- al menos un ácido c), en una cantidad, de modo que resulta un valor de pH de la composición de desde 0 hasta 7,

40

- del 0,01 - 7,5% en peso de al menos un organopolisiloxano d),

- del 0 - 7,5% en peso de al menos un siloxano e) de bajo peso molecular,

- del 0 - 4,1% en peso de al menos un excipiente f),

45

refiriéndose los datos en peso en cada caso a la cantidad total de la composición.

6. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada** porque el organopolisiloxano d) es al menos soluble en agua a 25°C o al menos puede emulsionarse por sí mismo.

50

7. Procedimiento para la producción de la composición según una de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende la adición conjunta de los componentes a) a d) así como dado el caso de los componentes e) y f).

55

8. Procedimiento para la producción de la composición según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque se mezclan entre sí los componentes a), una cantidad parcial de c), b) y d) así como dado el caso los componentes e) y f) y a continuación se añade la cantidad parcial restante de los componentes c).

9. Procedimiento según la reivindicación 7 u 8, **caracterizado** porque comprende el tratamiento previo del/de los organopolisiloxano(s) d) con carbón activo.

60

10. Procedimiento según la reivindicación 7 u 8, **caracterizado** porque la cantidad de los componentes c) se selecciona de modo que resulta un valor de pH de desde 0 hasta 7.

65

11. Uso de las composiciones según una de las reivindicaciones 1 a 6 para el tratamiento de limpieza, conservación y/o desinfección de superficies de sustrato.

12. Uso de las composiciones según una de las reivindicaciones 1 a 6 como composición de limpieza.