



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 399 477

51 Int. Cl.:

C01B 15/037 (2006.01) **C11D 3/39** (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- (96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 12.12.2007 E 07862861 (7)
 (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 12.12.2012 EP 2225175
- (54) Título: Disoluciones de peróxido de hidrógeno estabilizadas
- (45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 01.04.2013

(73) Titular/es:

AKZO NOBEL N.V. (100.0%) VELPERWEG 76 POSTBUS 9300 6800 SB ARNHEM, NL

(72) Inventor/es:

BONISLAWSKI, DAVID, J. y LOVETRO, DAVID, C.

(74) Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

DESCRIPCIÓN

Disoluciones de peróxido de hidrógeno estabilizadas.

Campo de la invención

5

10

35

El campo de la invención se refiere a la estabilización de peróxido de hidrógeno. Más en particular, se refiere a disoluciones de peróxido de hidrógeno que contienen estabilizantes específicos y a procedimientos para preparar formulaciones que contienen un peróxido de hidrógeno estabilizado.

Antecedentes de la invención

Normalmente se añaden estabilizantes a disoluciones de peróxido de hidrógeno para combatir la descomposición debido a las impurezas en trazas, principalmente metales disueltos. Estos compuestos normalmente son agentes secuestrantes y pueden tener muchas formas. Se han usado muchos tipos de compuestos para cumplir esta función, tales como dioles, quinonas, sales de estannato, pirofosfatos, diferentes compuestos aromáticos y sales de ácidos aminocarboxílicos. Sin embargo, muchos de los compuestos previamente sugeridos tienen diferentes problemas y dificultades asociados con ellos, tales como toxicidad, impacto medioambiental y un resultado pobre.

Los ejemplos de compuestos específicos que se han sugerido para usar en disoluciones para proteger contra la descomposición del peróxido de hidrógeno incluyen fenolsulfato de sodio; estannato de sodio; N,N-(alquil inferior)-anilina, ácido sulfámico, sulfolona y sulfonas y sulfóxidos de di(alquilo inferior normal); ácidos fosfónicos y sus sales; polímeros de ácido acrílico; polifosfatos; poliamino-poli(ácidos fosfónicos) y/o sus sales; y combinaciones (o mezclas) de dichos compuestos. Sin embargo, además de las cuestiones de toxicidad y de impacto medioambiental, muchos de estos compuestos o mezclas sugeridos tienen otros inconvenientes. Por ejemplo, el uso del o de los estabilizantes específicos requiere condiciones específicas para proporcionar la estabilidad adecuada del peróxido de hidrógeno, tales como niveles de pH específicos, p. ej., condiciones ácidas o concentraciones de peróxido de hidrógeno relativamente bajas, o tienen un resultado bajo de estabilidad. El resultado bajo de estabilidad puede ser resultado bajo de estabilidad en general o resultado bajo de estabilidad en formulaciones específicas que contienen otros componentes desestabilizantes, p. ej., tensioactivos.

Además, el peróxido de hidrógeno se ha usado ampliamente como ingrediente en diferentes disoluciones de limpieza. Muchas de dichas disoluciones de limpieza requieren un pH alcalino y otros ingredientes diferentes, que tienen un efecto desestabilizantes en el peróxido de hidrógeno, para lograr el resultado de limpieza deseado. Por consiguiente, sería conveniente proporcionar dicha disolución de limpieza en la que se minimice la descomposición de peróxido de hidrógeno.

30 A pesar de los considerables esfuerzos que se han hecho con compuestos estabilizantes disponibles para resolver el problema, todavía existe una necesidad de proporcionar disoluciones de peróxido de hidrógeno que sean muy estables, sin los inconvenientes mencionados antes.

Sumario de la invención

La presente invención se dirige a una disolución de peróxido de hidrógeno estabilizada que contiene estabilizantes que evitan los inconvenientes asociados con otros estabilizantes, como se ha discutido antes. La presente disolución de peróxido de hidrógeno estabilizada mantiene la estabilidad del peróxido de hidrógeno relativamente alta tanto en forma concentrada como cuando se formula en una disolución de limpieza que tiene un pH de 6 o superior y contiene componentes que normalmente tendrían un efecto desestabilizante en el peróxido de hidrógeno.

En un primer aspecto, la invención se dirige a una disolución de peróxido de hidrógeno estabilizada que incluye: (a)
peróxido de hidrógeno en una cantidad de aproximadamente 20 a aproximadamente 70% en peso, basado en la
disolución total; (b) un primer compuesto estabilizante ácido aminometanodifosfónico cíclico; (c) un segundo
estabilizante basado en ácido fosfónico, diferente del compuesto estabilizante ácido aminometanodifosfónico cíclico;
y (d) agua, en la que la relación en peso de (b) a (c) es al menos aproximadamente 2:1. Como se define más
específicamente a continuación, debe entenderse que el compuesto estabilizante ácido aminometanodifosfónico
cíclico incluye tanto sales como productos de descomposición del compuesto descrito.

Preferiblemente, el compuesto estabilizante ácido aminometanodifosfónico cíclico corresponde a la siguiente fórmula

$$\begin{array}{c|cccc} OX_1 & R_1 & OX_3 \\ \hline & & & \\ O=P & C & P=O \\ \hline & & & \\ OX_2 & N & OX_4 \\ \hline & & & \\ H_2C & CH_2 \\ \hline & & & \\ \end{array}$$

en la que R₁ se selecciona de hidrógeno, alquilo C₁-C₄ y fenilo; Q representa los átomos o enlaces químicos necesarios para completar un anillo de 6 miembros; y X₁ a X₄, independientemente entre sí, se seleccionan de hidrógeno, metal alcalino y amonio. El compuesto estabilizante ácido aminometanodifosfónico cíclico preferiblemente es una sal del ácido morfolinometanodifosfónico.

5

15

20

25

30

35

40

45

En una realización el estabilizante basado en ácido fosfónico (diferente del compuesto estabilizante ácido aminometanodifosfónico cíclico) contiene nitrógeno en su estructura. Preferiblemente, este estabilizante basado en ácido fosfónico es un compuesto basado en ácido aminofosfónico. En una realización, el estabilizante basado en ácido fosfónico contiene tres o más grupos ácido fosfónico.

10 En una realización, el estabilizante basado en ácido fosfónico se selecciona del grupo que consiste en ácido dietilentriaminopenta(metilenfosfónico), ácido aminotri(metilenfosfónico) y ácido hexametilendiaminotetra(metilenfosfónico), sus sales, sus productos de degradación y combinaciones de los mismos.

En una realización, el peróxido de hidrógeno está presente en una cantidad de aproximadamente 30 a aproximadamente 60% en peso, basado en la disolución total. En otra realización, el peróxido de hidrógeno está presente en una cantidad de aproximadamente 35 a aproximadamente 55% en peso, basado en la disolución total.

El compuesto estabilizante ácido aminometanodifosfónico cíclico preferiblemente está presente en una cantidad de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10% en peso, más preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5% en peso, y lo más preferiblemente de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 1,5% en peso, basado en la cantidad de peróxido de hidrógeno. La relación del primer estabilizante al segundo estabilizante está preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 100.000:1, más preferiblemente de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 5:1 a aproximadamente 5:000:1, y lo más preferiblemente de aproximadamente 500:1.

Preferiblemente, el primer y segundo estabilizantes están presentes en cantidades suficientes para proporcionar una disolución de ensayo con una estabilidad del peróxido de hidrógeno de al menos aproximadamente 50% después de 16 h a aproximadamente 97°C y un pH de aproximadamente 9,5 a aproximadamente 9,6. La disolución de ensayo se prepara combinando la disolución de peróxido de hidrógeno estabilizada, en una cantidad suficiente para proporcionar la disolución de ensayo con un contenido inicial de peróxido de hidrógeno de aproximadamente 3 a 3,5% en peso, con una mezcla de tensioactivos no iónico/catiónico en una cantidad de aproximadamente 5% en peso, basado en el peso de la disolución de ensayo, y sosa cáustica en una cantidad para llevar el pH de la disolución de ensayo a aproximadamente de 9,5 a 9,6. Preferiblemente, la estabilidad del peróxido de hidrógeno es al menos aproximadamente 60% y más preferiblemente al menos aproximadamente 65%.

En una realización, la disolución de peróxido de hidrógeno estabilizada contiene menos de 10 ppm de metales.

En otro aspecto, la invención se dirige a una disolución de limpieza que contiene: (a) peróxido de hidrógeno; (b) un primer compuesto estabilizante ácido aminometanodifosfónico cíclico; (c) un segundo estabilizante basado en ácido fosfónico, diferente del compuesto estabilizante ácido aminometanodifosfónico cíclico; y (d) un tensioactivo; en la que el pH de la disolución de limpieza es aproximadamente 6 y la relación en peso de (b) a (c) es al menos aproximadamente 2:1.

El compuesto estabilizante ácido aminometanodifosfónico cíclico y el estabilizante basado en ácido fosfónico (diferente del compuesto estabilizante ácido aminometanodifosfónico cíclico) preferiblemente son los descritos anteriormente, con respecto a la disolución de peróxido de hidrógeno estabilizada.

El peróxido de hidrógeno preferiblemente está presente en una cantidad de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20% en peso, más preferiblemente de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 15% en peso, y lo más preferiblemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 8% en peso, basado en la disolución de limpieza total. El compuesto estabilizante ácido aminometanodifosfónico cíclico y el estabilizante basado en ácido fosfónico están presentes preferiblemente en las cantidades descritas antes con respecto a la disolución de peróxido

de hidrógeno estabilizada.

5

10

15

20

35

El tensioactivo puede ser de un tipo seleccionado del grupo que consiste en aniónico, no iónico, catiónico y combinaciones de los mismos. En una realización, el tensioactivo es un tipo seleccionado del grupo que consiste en un tensioactivo no iónico, un tensioactivo catiónico y combinaciones de los mismos. En otra realización, el tensioactivo es un tensioactivo aniónico, preferiblemente un tensioactivo aniónico que tiene una estructura fenilsulfónica, solo o en combinación con un tensioactivo no iónico.

La disolución de limpieza también puede incluir otros aditivos seleccionados del grupo que consiste en mejoradores, fragancias, colorantes y combinaciones de los mismos. En una realización, los mejoradores se seleccionan del grupo que consiste en sales orgánicas e inorgánicas, tales como, pero sin limitar, EDTA, cloruro sódico, polifosfatos y similares.

En una realización, la disolución de limpieza contiene menos de 10 ppm de metales.

Preferiblemente, el pH de la disolución de limpieza está en el intervalo de al menos 6 a aproximadamente 10,5, más preferiblemente de al menos 7 a aproximadamente 10,5 y lo más preferiblemente de aproximadamente 8 a aproximadamente 10. Preferiblemente, el primer y segundo estabilizantes están presentes en cantidades suficientes para proporcionar la disolución de limpieza con una estabilidad del peróxido de hidrógeno de al menos aproximadamente 50%, más preferiblemente al menos aproximadamente 60%, y lo más preferiblemente al menos aproximadamente 65%, después de 16 h a aproximadamente 97°C.

En una realización preferida, el peróxido de hidrógeno está presente en una cantidad de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20% en peso, basado en la disolución de limpieza total; el primer compuesto estabilizante ácido aminometanodifosfónico cíclico es una sal del ácido morfolinometanodifosfónico y está presente en una cantidad de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10% en peso, basado en la cantidad de peróxido de hidrógeno; y el segundo estabilizante basado en ácido fosfónico se selecciona del grupo que consiste en ácido dietilentriaminopenta(metilenfosfónico), ácido aminotri(metilenfosfónico) y ácido hexametilendiaminotetra(metilenfosfónico), sus sales, sus productos de degradación y combinaciones de los mismos.

En otro aspecto más, la invención se dirige a un procedimiento para preparar una disolución de limpieza. El procedimiento incluye combinar una disolución de peróxido de hidrógeno estabilizada (como se ha descrito antes) con un tensioactivo, agua y un agente alcalino en una cantidad para llevar el pH de la disolución de limpieza a al menos 6, para proporcionar una disolución de limpieza que contiene de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 20% en peso de peróxido de hidrógeno.

30 Los objetos adicionales, ventajas y nuevas características serán evidentes para los expertos en la materia tras examinar la siguiente descripción.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se dirige a una disolución de peróxido de hidrógeno estabilizada que contiene estabilizantes que mantienen la estabilidad del peróxido de hidrógeno relativamente alta tanto en forma concentrada como formulada en una disolución de limpieza que tiene un pH superior a 6 y contiene componentes que normalmente tendrían un efecto desestabilizante en el peróxido de hidrógeno.

La presente invención usa un compuesto estabilizante ácido aminometanodifosfónico cíclico en combinación con un estabilizante basado en ácido fosfónico, distinto del compuesto estabilizante ácido aminometanodifosfónico cíclico.

Por la expresión "compuesto estabilizante ácido aminometanodifosfónico cíclico" se pretende incluir compuestos que tienen una estructura de ácido aminometanodifosfónico cíclico, incluyendo compuestos en su forma ácida o sus sales, así como los productos de descomposición de dichos compuestos.

Igualmente, por la expresión "estabilizante basado en ácido fosfónico" se pretende incluir compuestos que tienen al menos un grupo ácido fosfónico en su estructura, incluyendo compuestos en su forma ácida o sus sales, así como productos de descomposición de dichos compuestos.

45 El compuesto estabilizante ácido aminometanodifosfónico cíclico de acuerdo con la invención preferiblemente corresponde a la siguiente fórmula:

$$\begin{array}{c|cccc}
OX_1 & R_1 & OX_3 \\
 & & & & & \\
O=P & & C & P=O \\
OX_2 & N & OX_4 \\
 & & & & \\
H_2C & CH_2 & & & \\
\end{array}$$

en la que R_1 se selecciona de hidrógeno, alquilo C_1 - C_4 y fenilo; Q representa los átomos o enlaces químicos necesarios para completar un anillo de 6 miembros; y X_1 a X_4 , independientemente entre sí, se seleccionan de hidrógeno, metal alcalino y amonio. El anillo de 6 miembros preferiblemente incluye oxígeno en la estructura del anillo, preferiblemente el oxígeno está situado directamente en frente del nitrógeno.

5

10

15

20

25

30

35

El estabilizante basado en ácido fosfónico puede incluir compuestos disponibles en el comercio que incluyen un grupo ácido fosfónico en su estructura. Los ejemplos no limitantes de dichos estabilizantes incluyen 1-hidroxi-1,1etilidendifosfonato disponible en el comercio como DEQUEST 2010, ácido aminotri(metilenfosfónico) disponible como DEQUEST 2000 y DEQUEST 2000LC; sal de pentasodio del ácido aminotri(metilenfosfónico) disponible como DEQUEST 2006; ácido 1-hidroxietilen-1,1,-difosfónico disponible en el comercio como DEQUEST 2010; sal de tetrasodio del ácido 1-hidroxietilen-1,1,-difosfónico disponible como DEQUEST 2016 y DEQUEST 2016D; ácido 2041; sal de pentasodio del etilendiaminotetra(metilenfosfónico) disponible como DEQUEST ácido etilendiaminotetra(metilenfosfónico) **DEQUEST** 2046; disponible como sal de potasio del ácido hexametilendiaminotetra(metilenfosfónico) disponible **DEQUEST** 2054; como ácido dietilentriaminopenta(metilenfosfónico) DEQUEST disponible como 2060S; sal de trisodio ácido del dietilentriaminopenta(metilenfosfónico) disponible como DEQUEST 2066A; sal de pentasodio del dietilentriaminopenta(metilenfosfónico) disponible como DEQUEST 2066; sal de pentasodio del ácido dietilentriaminopenta(metilenfosfónico) disponible en el comercio como DEQUEST 2066C2; sal de cloruro del ácido bis-hexametilentriaminopenta(metilenfosfónico) disponible en el comercio como DEQUEST 2090A: sal de tetrasodio del ácido 1-hidroxietiliden(1,1-difosfónico) disponible en el comercio como DEQUEST SPE 9528, así como otros materiales vendidos con el nombre comercial DEQUEST, en particular DEQUEST 2086, DEQUEST 3000S, así como DEQUEST 6004.

En una realización, el estabilizante basado en ácido fosfónico contiene nitrógeno en su estructura. Preferiblemente, este estabilizante basado en ácido fosfónico es un compuesto basado en ácido aminofosfónico. En una realización, el estabilizante basado en ácido fosfónico contiene tres o más grupos ácido fosfónico. Preferiblemente, el estabilizante basado en ácido fosfónico contiene tanto nitrógeno como tres o más grupos ácido fosfónico en su estructura.

En una realización preferida, el estabilizante basado en ácido fosfónico se selecciona del grupo que consiste en ácido dietilentriaminopenta(metilenfosfónico), ácido aminotri(metilenfosfónico), y ácido hexametilendiaminotetra(metilenfosfónico), sus sales, sus productos de degradación y combinaciones de los mismos.

La disolución de peróxido de hidrógeno estabilizada de acuerdo con la invención, preferiblemente incluye una sal de ácido (amino cíclico)metilenfosfónico en combinación con al menos una sal de ácido fosfónico (como se ha descrito antes), en cantidades suficientes para lograr una estabilidad potenciada del peróxido de hidrógeno en formulaciones con pH superior a 7. Se cree que la estructura de anillo de las sales de ácido aminometilenfosfónico cíclico da a estos compuestos características estabilizantes similares a los fenoles sin el impacto negativo medioambiental y de toxicidad que los acompaña.

El compuesto estabilizante ácido aminometanodifosfónico cíclico preferiblemente es una sal de ácido morfolinometanodifosfónico que corresponde a la siguiente fórmula:

Esta sal de ácido morfolinometanodifosfónico (MMDA) también es preferida debido a que no es tóxica.

5

10

15

20

25

30

35

La disolución de peróxido de hidrógeno estabilizada, que se puede usar como disolución de peróxido de hidrógeno concentrada o se puede usar para preparar disoluciones de limpieza (concentración menor) según la invención, contiene preferiblemente hidróxido de hidrógeno en una cantidad de aproximadamente 20 a aproximadamente 70% en peso, más preferiblemente de aproximadamente 30 a aproximadamente 60% en peso, y lo más preferiblemente de aproximadamente 35 a aproximadamente 55% en peso, basado en la disolución total. Está contemplado que el peróxido de hidrógeno se puede introducir en forma de un peroxihidrato u otro agente que libere peróxido de hidrógeno en disolución. Preferiblemente, el peróxido de hidrógeno se introduce directamente para formar disoluciones de acuerdo con la invención.

El compuesto estabilizante ácido aminometanodifosfónico cíclico y el estabilizante basado en ácido fosfónico preferiblemente están presentes en cantidades y en una relación suficientes para proporcionar una disolución de ensayo con una estabilidad del peróxido de hidrógeno de al menos aproximadamente 50% después de 16 h a aproximadamente 97°C, y un pH de aproximadamente 9,5 a aproximadamente 9,6. La disolución de ensayo se prepara combinando la disolución de peróxido de hidrógeno estabilizada, en una cantidad suficiente para proporcionar una disolución de ensayo con un contenido inicial de peróxido de hidrógeno de aproximadamente 3 a 3,5% en peso, con una mezcla de tensioactivos no iónico/catiónico en una cantidad de aproximadamente 5% en peso, basado en el peso de la disolución de ensayo, y sosa cáustica en una cantidad para llevar el pH de la disolución de ensayo a aproximadamente de 9,5 a 9,6. Preferiblemente, la estabilidad del peróxido de hidrógeno es al menos aproximadamente 65% y más preferiblemente al menos aproximadamente 65%.

El compuesto estabilizante ácido aminometanodifosfónico cíclico preferiblemente está presente en una cantidad de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10% en peso, más preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5% en peso, y lo más preferiblemente de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 1,5% en peso, basado en la cantidad de peróxido de hidrógeno. La relación del compuesto estabilizante ácido aminometanodifosfónico cíclico al estabilizante basado en ácido fosfónico está preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 100.000:1, más preferiblemente de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 5:00:1.

La disolución de peróxido de hidrógeno estabilizada (descrita antes) se puede usar para preparar una disolución de limpieza que contiene peróxido de hidrógeno, para proporcionar una disolución de limpieza que tiene una estabilidad del peróxido de hidrógeno relativamente alta, sin necesidad de añadir estabilizantes adicionales a la disolución de limpieza. La disolución de peróxido de hidrógeno estabilizada preferiblemente se añade a la disolución de limpieza en una cantidad para proporcionar una disolución de limpieza que tiene una concentración inicial de peróxido de hidrógeno de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20% en peso, más preferiblemente de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 15% en peso, y lo más preferiblemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 8% en peso, basado en la disolución de limpieza total.

La disolución de limpieza preferiblemente se prepara combinando la disolución de peróxido de hidrógeno con al menos un tensioactivo, agua y un agente alcalino en una cantidad para llevar el pH de la disolución de limpieza a al

menos 6.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Se contempla que el tensioactivo puede ser de un tipo seleccionado del grupo que consiste en no iónico, catiónico, aniónico, de ion híbrido, y combinaciones de los mismos. El tensioactivo está presente de forma adecuada en una cantidad de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 15% en peso, preferiblemente de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 10% en peso, más preferiblemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 8% en peso, basado en el peso total de la disolución de limpieza.

En una realización, el tensioactivo es preferiblemente de un tipo seleccionado del grupo que consiste en no iónico, catiónico y combinaciones de los mismos. En general, se puede usar cualquier tensioactivo no iónico en las composiciones de la invención. Prácticamente cualquier compuesto hidrófobo que tenga un grupo carboxi, hidroxi, amido o amino con un hidrógeno libre unido al nitrógeno se puede condensar con un óxido de alquileno, en especial óxido de etileno o con su producto de polihidratación, un polialquilenglicol, en especial polietilenglicol, para formar un compuesto tensioactivo no iónico soluble en agua o dispersable en agua. A modo de ejemplos no limitantes, los tensioactivos no iónicos adecuados que se pueden usar en la presente invención incluyen condensados de poli(óxido de alquileno) de alquilfenoles; los productos de condensación de alcoholes alifáticos con un óxido de alquileno, p. ej., un óxido de etileno; alcoholes etoxilados, lineales y ramificados, primarios y secundarios; y copolímeros de bloques de alcoxi, y en particular, compuestos basados en copolímeros de bloques de etoxi/propoxi. Otros ejemplos de tensioactivos no iónicos adecuados incluyen tensioactivos vendidos con los nombres comerciales Berol® 260, Berol® 505, y Berol® 508 (todos de Akzo Nobel).

Un tensioactivo se puede considerar catiónico si la carga en la parte hidrófila de la molécula es positiva. Los tensioactivos en los que la parte hidrófila no lleva carga salvo que el pH se disminuya a cerca de la neutralidad o inferior, siendo entonces catiónicos (p. ej., alquilaminas), también están incluidos en este grupo. Los tensioactivos catiónicos los puede determinar fácilmente el experto en la técnica. A modo de ejemplos no limitantes, los tensioactivos catiónicos adecuados pueden incluir compuestos que contienen al menos un grupo hidrófobo de cadena de carbonos larga y al menos un nitrógeno con carga positiva. Además, los tensioactivos catiónicos adecuados pueden contener uniones complejas que tienen más de un átomo de nitrógeno catiónico. El tensioactivo catiónico puede incluir un tensioactivo de amonio cuaternario tal como un tensioactivo de sebo-amonio cuaternario, tal como un compuesto de amonio cuaternario de seboamina etoxilado. Un tensioactivo catiónico adecuado para la presente invención se vende con el nombre comercial Berol® 563SA (de Akzo Nobel). También están contempladas las mezclas de tensioactivos no iónicos y catiónicos. Los ejemplos de dichas mezclas incluyen tensioactivos vendidos con los nombres comerciales Berol® 226SA y Berol® EZ-1 (de Akzo Nobel).

En otra realización, el tensioactivo es un tensioactivo aniónico. En general, se puede usar cualquier material tensioactivo aniónico en las composiciones de la invención. A modo de ejemplo no limitante, los tensioactivos aniónicos particularmente adecuados incluyen: sales de metales alcalinos, sales de amonio, sales de amina o sales de aminoalcohol de uno o más de los siguientes compuestos (lineales y secundarios): alcohol-sulfatos y sulfonatos, alcohol-fosfatos y fosfonatos, alquilsulfatos, alquil-éter-sulfatos, ésteres de sulfato y un alquilfenoxi-polioxietilenetanol, alquil-monoglicérido-sulfatos, alquil-sulfonatos, olefina-sulfonatos, parafina-sulfonatos, beta-alcoxialcanosulfonatos, alguilamidoéter-sulfatos, alguilaril-poliéter-sulfatos, monoglicérido-sulfatos, alguil-éter-sulfonatos, alguilsulfonatos etoxilados, alquilaril-sulfonatos, alquilbenceno-sulfonatos, alquilamida-sulfonatos, alquil-monoglicéridosulfonatos, alquil-carboxilatos, alquil-sulfoacetatos, alquil-éter-carboxilatos, alquil-alcoxi-carboxilatos que tienen de 1 a 5 moles de óxido de etileno, alquil-sulfosuccinatos, alquil-éter-sulfosuccinatos, alquil-éter-sulfosuccinatos, alquilsulfosuccinamatos, octoxinol o nonoxinol-fosfatos, alquilfosfatos, alquil-éter-fosfatos, tauratos, N-acil-tauratos, tauridos grasos, (amida de ácido graso)-sulfatos polioxietilénicos, isetionatos, acil-isetionatos, y sarcosinatos, acilsarcosinatos, o mezclas de los mismos. En general, el radical alquilo o acilo en estos diferentes compuestos puede incluir una cadena de carbonos que contiene de 12 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos de tensioactivos aniónicos específicos adecuados para la invención incluyen tensioactivos de xileno-sulfonato de sodio, así como tensioactivos de naftaleno-sulfonato vendidos con los nombres comerciales Petro BA, Petro AA y Petro ULF (de Akzo Nobel). En una realización preferida, el tensioactivo aniónico tiene una estructura fenilsulfónica, tal como Petro AA.

El pH de la disolución de limpieza se puede ajustar usando un agente alcalino seleccionado del grupo que consiste en hidróxido de sodio, diferentes etanolaminas, hidróxido amónico y mezclas de los mismos, siendo preferido el hidróxido de sodio. Preferiblemente, el pH de la disolución de limpieza está en el intervalo de al menos 7 a aproximadamente 10,5, y más preferiblemente de aproximadamente 8 a aproximadamente 10.

Las disoluciones de la presente invención también pueden incluir opcionalmente uno o más constituyentes adicionales dirigidos a mejorar las características estéticas o funcionales de las composiciones de la invención. A modo de ejemplo no limitante, dichos constituyentes adicionales incluyen uno o más mejoradores, agentes colorantes, fragancias y solubilizantes de fragancias, agentes modificadores de la viscosidad, otros tensioactivos, otros agentes de ajuste del pH y tampones de pH incluyendo sales orgánicas e inorgánicas, abrillantadores ópticos, agentes opacificantes, hidrotropos, agentes antiespumantes, enzimas, agentes antimanchas, antioxidantes, conservantes y agentes anticorrosión. Cuando se añaden uno o más de los constituyentes opcionales, es decir, fragancia y/o agentes colorantes, con frecuencia mejora favorablemente la estética y el atractivo del producto para el

consumidor. El uso y selección de estos constituyentes opcionales es bien conocido para los expertos en la materia. Cuando están presentes, el uno o más constituyentes opcionales presentes en las composiciones de la invención en general no superan aproximadamente 20% en peso, preferiblemente no superan 15% en peso, y lo más preferiblemente no superan 10% en peso.

- Algunos constituyentes opcionales que, no obstante, es conveniente que estén presentes en las composiciones de la invención, son agentes de ajuste del pH y en especial tampones de pH. Dichos tampones de pH incluyen muchos materiales que son conocidos en la técnica y que se usan convencionalmente en composiciones de limpieza de superficies duras y/o composiciones desinfectantes de superficies duras. A modo de ejemplo no limitante, los agentes de ajuste del pH incluyen compuestos que contienen fósforo, sales monovalentes y polivalentes tales como 10 silicatos, carbonatos y boratos, algunos ácidos y bases, tartratos y algunos acetatos. Otros agentes de ajuste del pH de ejemplo incluyen ácidos minerales, composiciones básicas y ácidos orgánicos, que normalmente son necesarios solo en cantidades minoritarias. A modo de ejemplo no limitante adicional, las composiciones de tamponamiento del pH incluyen fosfatos, polifosfatos, pirofosfatos, trifosfatos, tetrafosfatos, silicatos, metasilicatos, polisilicatos, carbonatos, hidróxidos de metales alcalinos, y mezclas de los mismos. Algunas sales, tales como fosfatos, carbonatos, hidróxidos alcalinotérreos, también pueden funcionar como tampones. También puede ser adecuado 15 usar como tampones materiales tales como aluminosilicatos (zeolitas), boratos, aluminatos y algunos materiales orgánicos tales como gluconatos, succinatos, maleatos y sus sales de metales alcalinos. Cuando está presente, el agente de ajuste del pH, en especial los tampones de pH están presentes en una cantidad eficaz con el fin de mantener el pH de la composición de la invención dentro de un intervalo de pH objetivo.
- Los ejemplos de mejoradores adecuados incluye cloruro sódico, EDTA y diferentes agentes quelantes biodegradables. En una realización, los mejoradores se seleccionan del grupo que consiste en sales orgánicas e inorgánicas. Los mejoradores preferidos incluyen cloruro sódico y un quelato biodegradable, GL-38S (de Akzo Nobel).

En una realización, la disolución de limpieza contiene menos de 10 ppm de metales.

Los ejemplos expuestos a continuación tienen el propósito de ilustrar y describir realizaciones del mejor modo de la invención en este momento. El alcance de la invención no está limitado de ninguna forma por los ejemplos expuestos a continuación.

Ejemplos

30

35

45

Los siguientes ejemplos se han llevado a cabo para ilustrar realizaciones preferidas de la invención. Estos ejemplos incluyen la preparación de disoluciones de ensayo y ensayos de estabilidad del peróxido de hidrógeno llevados a cabo en las disoluciones de ensayo.

Ejemplos 1-7:

Las disoluciones de ensayo se prepararon usando los siguientes compuestos estabilizantes: sal del ácido 1-hidroxietanodifosfónico (HEDP) (Dequest 2010), sal del ácido dietilentriaminopenta(metilenfosfónico) (DTPMP) (Dequest 2060 como ácido, Dequest 2066A como la sal parcialmente neutralizada), sal del ácido aminotris(metilenfosfónico) (ATMP) (Dequest 2000LC) y sal del ácido morfolinometanodifosfónico (MMDA) (Budex 5103, fabricado por Buddenheim Chemical como una sal de sodio parcialmente neutralizada (50%)). Las disoluciones de peróxido de hidrógeno que contenían aproximadamente 35% de peróxido de hidrógeno se prepararon usando los estabilizantes y las combinaciones de estabilizantes de acuerdo con la siguiente tabla 1.

40 Tabla 1: Combinaciones de estabilizantes (todas las concentraciones en mg/l en H₂O₂ al 35%)

Ensayo no	HEDP	DTPMP	ATMP	MMDA
1	250	_	_	_
2	_	_	250	_
3	_	250	_	_
4	250	_	_	3000
5	_	_	250	3000
6	_	250	_	3000
7	_	_	250 + 3000	_

Cada una de las disoluciones de peróxido de hidrógeno de la tabla 1, después se formularon en una disolución de ensayo que comprendía de 3 a 3,5% de H_2O_2 , 5% de mezcla de tensioactivos no iónico/catiónico (Berol® 226SA de Akzo Nobel), y suficiente sosa cáustica para llevar el pH de 9,5 a 9,6. Después, las muestras de cada formulación se sometieron a un ensayo de estabilidad acelerado que simulaba un año a temperatura ambiente (típicamente 16 h a 97°C). El porcentaje de oxidante inicial que queda se registra como "% de estabilidad".

Tabla 2: Ensayos de estabilidad

5

10

Experimento nº	Combinación de estabilizantes	% de estabilidad	
1	HEDP	3,90%	
2	ATMP	4,50%	
3	DTPMP	16,2%	
4	HEDP + MMDA	45,0%	
5	ATMP + MMDA	68,1%	
6	DTPMP + MMDA	66,1%	
7	ATMP + ATMP	13,9%	

Una revisión de la tabla 2 pone de manifiesto que en condiciones alcalinas con la carga añadida de una mezcla de tensioactivos orgánicos (no iónico/catiónico), el ensayo de estabilidad acelerado muestra una ventaja definida en el resultado de la estabilidad de las disoluciones de ensayo con el MMDA. También se observó (comparando los experimentos 4-6) que el experimento que usa un compuesto de ácido fosfónico que carece de nitrógeno en su estructura (HEDP) no va tan bien como los otros experimentos.

Por lo tanto, aunque se ha descrito lo que actualmente se cree que son las realizaciones preferidas de la invención, los expertos en la técnica apreciarán que se pueden hacer otros y más cambios y modificaciones sin salirse del alcance de la invención, y se pretende que todos dichos otros cambios y modificaciones estén incluidos en el alcance de la invención como se describe en las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

- 1.- Una disolución de peróxido de hidrógeno estabilizada que comprende
 - (a) peróxido de hidrógeno en una cantidad de 20 a 70% en peso, basado en la disolución total;
 - (b) un primer compuesto estabilizante ácido aminometanodifosfónico cíclico:
 - (c) un segundo estabilizante basado en ácido fosfónico, diferente de dicho primer compuesto estabilizante ácido aminometanodifosfónico cíclico; y
 - (d) agua,

5

20

35

en la que la relación en peso de (b) a (c) es al menos 2:1.

2.- Una disolución según la reivindicación 1, en la que dicho compuesto estabilizante ácido aminometanodifosfónico
 10 cíclico corresponde a la siguiente fórmula:

$$OX_1 R_1 OX_3$$

$$O=P C P=O$$

$$OX_2 N OX_4$$

$$H_2C CH_2$$

en la que R_1 se selecciona de hidrógeno, alquilo C_1 - C_4 y fenilo; Q representa los átomos o enlaces químicos necesarios para completar un anillo de 6 miembros; y X_1 a X_4 , independientemente entre sí, se seleccionan de hidrógeno, metal alcalino y amonio.

- 15 3.- Una disolución según la reivindicación 1 ó 2, en la que dicho compuesto estabilizante ácido aminometanodifosfónico cíclico es una sal del ácido morfolinometanodifosfónico.
 - 4.- Una disolución según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que dicho segundo estabilizante basado en ácido fosfónico contiene nitrógeno en su estructura.
 - 5.- Una disolución según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que dicho segundo estabilizante basado en ácido fosfónico es un compuesto basado en ácido aminofosfónico.
 - 6.- Una disolución según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que dicho segundo estabilizante basado en ácido fosfónico se selecciona del grupo que consiste en ácido dietilentriaminopenta(metilenfosfónico), ácido aminotri(metilenfosfónico) y ácido hexametilendiaminotetra(metilenfosfónico), sus sales, sus productos de degradación y combinaciones de los mismos.
- 25 7.- Una disolución según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que dicho segundo estabilizante basado en ácido fosfónico contiene tres o más grupos ácido fosfónico en su estructura.
 - 8.- Una disolución según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que dicho primer compuesto estabilizante ácido aminometanodifosfónico cíclico está presente en una cantidad de 0,01 a 10% en peso, basado en la cantidad de peróxido de hidrógeno.
- 30 9.- Una disolución según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que la disolución contiene menos de 10 ppm de metales.
 - 10.- Una disolución según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 9, en la que (b) y (c) están presentes en cantidades suficientes para proporcionar una disolución de ensayo con una estabilidad del peróxido de hidrógeno de al menos 50% después de 16 h a aproximadamente 97°C y pH de 9,5 a 9,6, en la que dicha disolución se prepara combinando dicha disolución de peróxido de hidrógeno estabilizada, en una cantidad suficiente para proporcionar dicha disolución de ensayo con un contenido inicial de peróxido de hidrógeno de 3 a 3,5% en peso, con una mezcla de tensioactivos no iónico/catiónico en una cantidad de aproximadamente 5% en peso basado en el peso total de la disolución de ensayo, y sosa cáustica en una cantidad para llevar el pH de la disolución de ensayo de 9,5 a 9,6.
- 11.- Una disolución de limpieza que comprende la disolución de peróxido de hidrógeno estabilizada según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, y un tensioactivo, en la que el pH de dicha disolución de limpieza es

ES 2 399 477 T3

superior a 6.

15

- 12. Una disolución de limpieza de acuerdo con la reivindicación 11, en la que dicho peróxido de hidrógeno está presente en una cantidad de 0,1 a 20% en peso, basado en la disolución de limpieza total, y el pH de la disolución de limpieza está en el intervalo de 7 a 10,5.
- 5 13.- Una disolución de limpieza de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 ó 12, en la que el tensioactivo es un tipo seleccionado del grupo que consiste en un tensioactivo no iónico, un tensioactivo aniónico y combinaciones de los mismos, preferiblemente un tensioactivo aniónico que tiene una estructura fenilsulfónica.
- 14.- Una disolución de limpieza de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, en la que (b) y
 (c) están presentes en cantidades suficientes para proporcionar una estabilidad del peróxido de hidrógeno de al menos 50%, después de 16 h a aproximadamente 97°C.
 - 15.- Un procedimiento para preparar una disolución de limpieza que comprende combinar una disolución de peróxido de hidrógeno estabilizada según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, con un tensioactivo, agua y un agente alcalino en una cantidad para llevar el pH de la disolución de limpieza a al menos 6; en la que dicha disolución de limpieza comprende de 0,5 a 20% en peso de peróxido de hidrógeno.