



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: 2 790 625

51 Int. Cl.:

C08G 77/26 (2006.01) C08L 83/08 (2006.01) D06M 15/643 (2006.01) D06M 15/647 (2006.01) C11D 3/37 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 27.09.2011 E 11182859 (6)
 Fecha y número de publicación de la concesión europea: 25.03.2020 EP 2444447
 - (54) Título: Polisiloxanos con grupos con contenido en nitrógeno
 - (30) Prioridad:

25.10.2010 DE 102010042861 30.11.2010 DE 102010062156

Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: **28.10.2020**

(73) Titular/es:

EVONIK GOLDSCHMIDT GMBH (100.0%) Goldschmidtstrasse 100 45127 Essen, DE

(72) Inventor/es:

HENNING, FRAUKE, DR.; FERENZ, MICHAEL, DR.; KNOTT, WILFRIED, DR.; SILBER, STEFAN, DR.; WENK, HANS HENNING, DR.; KUPPERT, DIRK, DR. y KOENIG, FRANK

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

DESCRIPCIÓN

Polisiloxanos con grupos con contenido en nitrógeno

Campo de la invención:

La presente invención se refiere a polisiloxanos modificados con funciones amino en posición lateral y al menos otro grupo funcional en posición lateral en relaciones definidas, al procedimiento para la preparación de estos polisiloxanos multifuncionales, a preparados que contienen polisiloxanos multifuncionales de este tipo y al uso de estos polisiloxanos multifuncionales o de sus preparados.

Estado de la técnica:

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

Siloxanos amino-funcionales encuentran una amplia aplicación como componentes de composiciones para el cuidado de productos textiles, en particular de composiciones plastificantes para los productos textiles, como componentes de detergentes o productos de limpieza para productos textiles y agentes hidrofobizantes. Una pluralidad de variaciones estructurales de este grupo de sustancias se encuentra descrita en el estado de la técnica y es accesible a través de diferentes rutas de preparación. En este caso, polidimetilsiloxanos modificados en posición terminal con grupos amino, puramente lineales, no son variables en su grado de modificación. Esto es desventajoso, en la medida en que tanto el número como el tipo de los grupos amino ejercen una gran influencia sobre la sustantividad, es decir, sobre la capacidad de unión sobre soportes, tales como, p. ej., sustancias queratínicas, o también sobre productos textiles, del aminopolisiloxano. Así, el contenido total en nitrógeno de un aminosiloxano es un índice importante que se correlaciona directamente con su sustantividad.

Con el fin de prolongar la cadena polimérica sin reducir las funcionalidades amino, se describen copolímeros multibloque de ABn. Con la longitud creciente de la cadena, los copolímeros lineales se vuelven, sin embargo, muy altamente viscosos y, con ello, difícilmente manipulables. Los documentos US 5.807.956 y US 5.981.681 enseñan copolímeros de bloque no hidrolizables del tipo (AB)_nA con unidades alternantes consistentes en polisiloxano y amino-óxido de polialquileno. Aquí, mediante hidrosililación catalizada por metales nobles, α, ω -dihidrogenopolidimetilsiloxanos se enlazan en términos de SiC con olefinas portadoras de grupos epóxido, y los siloxanos terminados en epoxi, así obtenidos, se hacen reaccionar con óxidos de polialquileno terminados en amino. Alternativamente, se orienta también al enlace hidrosililante de α, ω -dihidrogenopolidimetilsiloxanos con alquilpoliéteres terminados en epoxi y a la subsiguiente reacción de los siloxanos funcionalizados con epoxi, así obtenidos, con diaminas.

Polisiloxanos con elevados grados de modificación en el caso de una longitud de cadena ajustable de manera variable independientemente del contenido de nitrógeno, son accesibles mediante la funcionalización en posición lateral de un polisiloxano con sustituyentes orgánicos con contenido en grupos amino.

El estado de la técnica da a conocer una pluralidad de documentos de aminosiloxanos modificados en posición lateral. La preparación de aminosiloxanos modificados en posición lateral puede tener lugar de forma catalizada por bases o ácidos. El equilibrado catalizado por bases para la preparación, tal como se expone, por ejemplo, en el documento EP 1 972 330 en los párrafos [0154] y [0155], puede conducir, en función de los eductos utilizados, a polisiloxanos dihidroxi-funcionales en posición terminal y amino-modificados en posición lateral o conducir a polisiloxanos amino-modificados en posición lateral, cuyos extremos de las cadenas están rematados con grupos trimetilsililo. Polisiloxanos rematados en los extremos de este tipo presentan, en comparación con sus análogos estructurales provistos de grupos SiOH libres, no solo una mejor estabilidad al almacenamiento en masa, sino que también impiden en el caso de la manipulación de emulsiones acuosas de polisiloxanos de este tipo precipitaciones y acumulaciones a modo de gel. Estos depósitos de gel son particularmente indeseados en el caso de aplicaciones en el sector textil.

La polimerización por condensación catalizada por ácidos conduce, de acuerdo con el estado de la técnica, tal como se describe, por ejemplo, en el documento US 7.238.768 B2, a polisiloxanos amino-modificados con grupos hidroxi o grupos alcoxi en los extremos de la cadena. Ciertamente, el proceso es ventajoso en virtud de las bajas temperaturas de la reacción y de tiempos de reacción más cortos en comparación con equilibrados catalizados por bases, pero el proceso de preparación más económico condiciona, en virtud de los grupos extremos trimetilsililo ausentes, la carencia de la estabilidad a la hidrólisis reducida de estos siloxanos no rematados en los extremos.

Polisiloxanos amino-funcionales son constantemente mejorados con el fin de proporcionar efectos ventajosos a las estructuras planas textiles tratadas con los mismos, tales como, por ejemplo, un efecto plastificante de los productos textiles, una resistencia a las arrugas o bien los efectos nocivos o negativos que pueden manifestarse durante la limpieza y/o el acondicionamiento y/o la portabilidad, tales como, por ejemplo, reducir la pérdida de color, el engrisamiento, etc. Además de ello, debe alcanzarse en el caso de un buen tacto suave del tejido también una hidrofilia suficiente. Un inconveniente de formulaciones plastificantes de productos textiles a base de polisiloxanos

del estado de la técnica es, además, que la propiedad plastificante de una estructura plana dotada de los mismos puede perderse, en el caso más desfavorable, ya después de un único lavado. Por lo tanto, existe la demanda de polisiloxanos plastificantes de productos textiles que muestren tanto en el primer apresto durante el acabado textil como en la limpieza y el cuidado, por ejemplo en el ciclo de lavado-suavizado, una permanencia incrementada sobre productos textiles.

Con ello, crece el requisito del proceso de fabricación de producir polímeros definidos estructuralmente con precisión, cuyo contenido en nitrógeno, tipo y cantidad de los grupos amino y su longitud de la cadena se puedan ajustar, independientemente entre sí, por un lado de manera variable a través de la receta. Al mismo tiempo, el proceso de preparación ha de asegurar la composición constante y la calidad reproducible de los polímeros con contenido en grupos amino con miras a la aplicación respectiva.

Así, el documento US 6.171.515 B1 describe aminopolisiloxanos rematados en los extremos, así como dialcoxifuncionales, que en una etapa de la síntesis dispuesta a continuación de la polimerización de los siloxanos, experimentan una funcionalización de los grupos amino primarios y secundarios con monómeros epoxi-funcionales, tales como, por ejemplo, glicidol. Una funcionalización similar de aminosiloxanos con óxidos de alquileno la describe el documento EP 0399706. Otras funcionalizaciones de polisiloxanos amino-funcionales con carbonato de glicerol o gluconolactona se describen en el documento EP 1 972 330 o bien en J. Phys. Chem. B 2010, 114, 6872-6877.

Para el aumento de la sustantividad, el documento JP 2002-167437-A describe polisiloxanos funcionalizados en posición lateral con restos guanidino, que se preparan por reacción de los correspondientes aminopolisiloxanos con cianamida. El documento WO 2006/081927 describe la copolimerización por condensación de un polidimetilsiloxano dihidroxi-funcional con un silano con contenido en grupos guanidino y un silano con contenido en grupos amino. Aun cuando de este modo es posible una funcionalización del polisiloxano con grupos con contenido en nitrógeno diferentes en el tipo y la cantidad, el documento WO 2006/081927 no da a conocer acceso alguno a polisiloxanos multiamino-funcionales rematados en los extremos.

Descripción de la invención:

5

10

15

20

30

Misión de la presente invención es proporcionar aminopolisiloxanos funcionalizados alternativos que tanto en el primer apresto durante el acabado del producto textil como en la limpieza y el cuidado, por ejemplo en los ciclos de lavado-suavizado, muestren una permanencia y/o sustantividad incrementada sobre los productos textiles.

Sorprendentemente, el problema se resuelve mediante nuevos polisiloxanos rematados en los extremos con funciones amino en posición lateral y al menos otro grupo funcional en posición lateral y/o en posición extrema modificados en relaciones definidas.

Objeto de la presente invención son, por lo tanto, polisiloxanos rematados en los extremos y modificados con funciones amino en posición lateral y al menos otro grupo funcional en posición lateral y/o en posición extrema en relaciones definidas y su preparación.

Objeto de la presente invención son polisiloxanos de acuerdo con la fórmula 1,

 $M_a \; D_b \; D^A_c \; D^B_d \; D^c_e \; T_f \; Q_g \;$

(Fórmula 1)

 $\begin{array}{lll} M & = [R^2R^1_2SiO_{1/2}] \\ D & = [R^1_2SiO_{2/2}] \\ D^A & = [R^1Si(R^7NHR^3)O_{2/2}] \\ 40 & D^B & = [R^1SiR^4O_{2/2}] \\ D^C & = [R^1SiR^5O_{2/2}] \end{array}$

T = $[R^1SiO_{3/2}]$ Q = $[SiO_{4/2}]$

en donde se cumple que

- 45 R¹ son, independientemente uno de otro, radicales hidrocarbonados con 1 a 30 átomos de carbono, iguales o diferentes, lineales o ramificados, saturados o insaturados, o también radicales hidrocarbonados aromáticos con 6 a 30 átomos de carbono, preferiblemente metilo o fenilo, en particular metilo;
 - R² son, independientemente uno de otro, igual a R₁, un radical alcoxi o un grupo hidroxi, preferiblemente R¹, en particular metilo;
- 50 R³ son, independientemente uno de otro, hidrógeno o un radical hidrocarbonado sustituido con átomos de nitrógeno, por ejemplo un radical aminoetilo, en particular hidrógeno;

son, independientemente uno de otro, radicales hidrocarbonados con 8 a 30 átomos de carbono, iguales o R^4 diferentes, lineales o ramificados, saturados u olefínicamente insaturados, por ejemplo decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo, en particular hexadecilo y octadecilo;

son, independientemente uno de otro, sustituyentes iguales o diferentes elegidos del grupo de los sustituyentes de las fórmulas 1a a 1f

$$---R^{7}--N-(CH_{2})_{2}-N-C-O-CH_{2}-C-C-H_{2}-C-CH_{2}-OH$$
| (1c)

en donde

 R^5

5

10

15

20

30

35

son, independientemente uno de otro, grupos hidrocarbonados divalentes con 1 a 20, preferiblemente 1 a 6 R7 átomos de carbono, iguales o diferentes, lineales o ramificados, saturados o insaturados y, en particular, un grupo -(CH₂)₃-,

= 2 - 20; preferiblemente 2 a 10, en particular 2; а

= 10 a 5000; preferiblemente 20 a 2000, en particular 20-1000; b

= 1 a 500, preferiblemente 1 a 10, en particular 1 a 30;

С = 0 a 500, preferiblemente 0 a 100, en particular 0 a 30;

= > 0 a 500, preferiblemente 1 a 100, en particular 1 a 30;

f = 0 a 20, preferiblemente 0 a 10, en particular 0;

= 0 a 20, preferiblemente 0 a 10, en particular 0;

o sus aductos iónicos con reaccionantes próticos H⁺A⁻,

25 con la condición de que al menos el 50 %, preferiblemente al menos el 70 % de los radicales R² sean = R¹.

Una forma de realización preferida de los polisiloxanos de acuerdo con la invención contiene, como radical R5 en la Fórmula 1, al menos un sustituyente elegido de las Fórmulas 1a a 1f, con la condición de que el índice c en la Fórmula 1 sea mayor que el índice e.

Las distintas unidades monoméricas de las cadenas de siloxano indicadas en las fórmulas pueden estar constituidas a modo de bloque entre sí con un número arbitrario de bloques y una secuencia arbitraria o someterse a una distribución estadística. Los índices utilizados en las fórmulas se han de considerar valores medios estadísticos.

Otro objeto de la invención son los aductos iónicos de los polisiloxanos de acuerdo con la invención con grupos con contenido en nitrógeno con ácidos de la fórmula general H+A-. Los aniones A- son contraiones iguales o diferentes a las cargas positivas, elegidos de aniones inorgánicos u orgánicos de los ácidos H+A-, así como a sus derivados. Aniones preferidos son, por ejemplo, cloruro, sulfato o hidrógeno-sulfatos, carbonato o hidrógeno-carbonato, fosfato o hidrógeno-fosfatos, acetato o carboxilatos homólogos con cadenas alquilo lineales o ramificadas, saturadas u olefínicamente insaturadas, carboxilatos aromáticos, carboxilatos formados a partir de aminoácidos, citratos, malonatos, fumaratos, maleatos, succinatos sustituidos y no sustituidos y carboxilatos formados a partir de ácidos L-

ES 2 790 625 T3

hidroxicarboxílicos, tales como, por ejemplo, lactato. Los aminosiloxanos de acuerdo con la invención y sus aductos iónicos pueden presentarse, en función de la estabilidad del aducto formado, en equilibrios de disociación.

Otro objeto de la presente invención son composiciones y preparados, así como el uso de estos polisiloxanos multifuncionales que garantizan una formulación sencilla en agentes de acondicionamiento textiles para el primer apresto y en composiciones para el cuidado de productos textiles para la limpieza y el cuidado repetidos y buenas propiedades de aplicación de estos productos textiles y tejidos.

5

10

15

30

35

40

45

50

Objeto de la invención son, además, composiciones que contienen los siloxanos multifuncionales de acuerdo con la invención y otros coadyuvantes de formulación y del proceso, tales como, por ejemplo, disolventes alifáticos y aromáticos, próticos y apróticos, co-tensioactivos, betaínas, emulsionantes, alcoxilatos de alcoholes grasos, mono-, di- y tri-glicéridos, aceites de origen sintético y natural.

Por una composición acondicionadora de productos textiles se entiende a este respecto toda composición que en el ennoblecimiento de los productos textiles producidos se emplea antes de la venta al consumidor final.

Por una composición para el cuidado textil se entiende a este respecto toda composición que proporciona a las estructuras planas textiles tratadas con la misma un efecto ventajoso, tal como, por ejemplo, un efecto plastificante del producto textil, resistencia a las arrugas o bien a los efectos nocivos o negativos que pueden manifestarse durante la limpieza y/o el acondicionamiento y/o la portabilidad, tales como, por ejemplo, se reduce la pérdida de color, el engrisamiento, etc. Particularmente preferido es que la composición para el cuidado del material textil sea una composición plastificante textil (suavizante). Además de ello, la invención se refiere también a detergentes o productos de limpieza que contienen los polisiloxanos multifuncionales.

Objeto de la invención es también un procedimiento en el que diferentes silanos funcionales pueden hacerse reaccionar en un procedimiento de condensación con polidimetilsiloxanos hidroxi-funcionales en posición extrema para dar polisiloxanos multifuncionales, rematados en los extremos. En una primera etapa del procedimiento de acuerdo con la invención, aminoalquil-dialcoxisilanos pueden continuar siendo funcionalizados en el grupo amino y, en una segunda etapa, se co-condensan en relaciones preestablecidas entre sí con polidimetilsiloxanos hidroxifuncionales en presencia de reactivos que liberan grupos trimetilsililo. Es inesperado y sorprendente para el experto en la materia que los grupos trimetilsililo rematen en los extremos de manera selectiva la cadena de silicona, sin sililar a los grupos amino o grupos hidroxi de las modificaciones orgánicas en posición lateral, tal como se describe, por ejemplo, en el documento WO 99/17615.

Objeto de la invención es, además, el uso de los siloxanos multifuncionales de acuerdo con la invención en composiciones acondicionadoras de productos textiles y para el cuidado de productos textiles, en particular en composiciones plastificantes de productos textiles (suavizantes). Suavizantes que se encuentran en el mercado son formulaciones acuosas que, como componente de efecto principal, contienen uno o varios compuestos plastificantes de productos textiles catiónicos, que presentan uno o varios grupos alquilo de cadena larga en una molécula. Compuestos plastificantes de productos textiles catiónicos ampliamente difundidos comprenden, por ejemplo, compuestos de metil-N-(2-hidroxietil)-N,N-di(seboaciloxietil)amonio o compuestos de N,N-dimetil-N,N-di(seboaciloxietil)amonio. Otros compuestos de amonio adecuados los da a conocer el documento US 2010/0184634 en los párrafos [0027] a [0068], cuyo contenido de divulgación explícito al respecto es parte de esta divulgación como referencia. Los suavizantes pueden contener, además de ello, otros aditivos y coadyuvantes, en particular perfume, colorantes, reguladores de la viscosidad, antiespumantes, agentes conservantes, disolventes orgánicos, polímeros sin contenido en siloxano y otros polímeros con contenido en siloxano no de acuerdo con la invención. En particular, las composiciones de acuerdo con la invención pueden contener entre 0,001 y 25, de manera particularmente preferida de 0,01 a 15 % en peso de uno o varios aditivos o coadyuvantes diferentes.

Como perfume pueden emplearse todas las sustancias aromatizantes o mezclas de sustancias aromatizantes conocidas como adecuadas para suavizantes acuosos del estado de la técnica, preferiblemente en forma de un aceite perfumado. Ejemplo de sustancias aromatizantes o bien fragancias se dan a conocer, entre otros, en el documento DE 197 51 151 A1, página 4, líneas 11 – 17. En particular, las composiciones de acuerdo con la invención pueden contener entre 0,01 y 10, de manera particularmente preferida de 0,1 a 5 % en peso de una o varias sustancias aromatizantes o mezclas de sustancias aromatizantes.

Como colorantes pueden emplearse todos los colorantes conocidos como adecuados para suavizantes acuosos del estado de la técnica, siendo preferidos colorantes hidrosolubles. Ejemplos de colorantes usuales en el comercio hidrosolubles adecuados son SANDOLAN® Walkblau NBL 150 (fabricante Clariant) y Sicovit® Azorubin 85 E122 (fabricante BASF). En particular, las composiciones de acuerdo con la invención pueden contener entre 0,001 y 0,1 % en peso, de manera particularmente preferida de 0,002 a 0,05 % en peso de uno o varios colorantes o mezclas de colorantes.

Como regulador de la viscosidad para reducir la viscosidad el suavizante acuoso puede contener una sal de metal alcalino o de metal alcalinotérreo, preferiblemente cloruro de calcio, en una cantidad de 0,05 – 2 % en peso.

Como regulador de la viscosidad para el aumento de la viscosidad, el suavizante acuoso puede contener un espesante conocido como adecuado del estado de la técnica, siendo preferidos los espesantes de poliuretano conocidos del documento WO 2007/125005. Ejemplos de espesantes adecuados son TEGO® Visco Plus 3030 (fabricante Evonik Tego Chemei), Acusol® 880 y 882 (fabricante Rohm & Haas), Rheovis® CDE (fabricante BASF), Rohagit® KF 720 F (fabricante Evonik Röhm GmbH) y Polygel® K 100 de Neochem GmbH.

Como antiespumantes pueden emplearse todos los antiespumantes conocidos como adecuados para suavizantes acuosos del estado de la técnica. Ejemplos de antiespumantes usuales en el comercio adecuados son Dow Corning[®] DB-110A y TEGO[®] Antifoam[®] 7001 XP. En particular, las composiciones de acuerdo con la invención pueden contener entre 0,0001 y 0,05, de manera particularmente preferida de 0,001 a 0,01 % en peso de uno o varios antiespumantes diferentes.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Como agente conservante, el suavizante acuoso puede contener sustancias activas bactericidas y/o fungicidas conocidas como adecuadas del estado de la técnica, siendo preferidas sustancias activas hidrosolubles. Ejemplos de bactericidas usuales en el comercio son metilparabeno, 2-bromo-2-nitro-1,3-propanodiol, 2-metil-4-isotiazolin-3-ona y 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona. Asimismo, el suavizante acuoso puede contener como agente conservante un inhibidor de la oxidación. Ejemplos de inhibidores de la oxidación usuales en el comercio, adecuados son ácido ascórbico, 2,6-di-terc.-butil-4-metilfenol (BHT), butilhidroxianisol (BHA), tocoferol y galato de propilo. En particular, las composiciones de acuerdo con la invención pueden contener entre 0,0001 y 0,5, de manera particularmente preferida de 0,001 a 0,2 % en peso de uno o varios agentes conservantes diferentes. En particular, las composiciones de acuerdo con la invención pueden contener entre 0,001 y 0,1, de manera particularmente preferida de 0,001 a 0,01 % en peso de uno o varios inhibidores de la oxidación diferentes.

Como disolventes orgánicos, el suavizante puede contener alcoholes de cadena corta, glicol y glicolmonoéteres, siendo preferidos etanol, 2-propanol, 1,2-propanodiol y dipropilenglicol. En particular, las composiciones de acuerdo con la invención pueden contener entre 0,1 y 10, de manera particularmente preferida de 0,2 a 5 % en peso de uno o varios disolventes orgánicos diferentes.

El suavizante puede contener uno o varios polímeros que no contienen siloxano. Ejemplos de ellos son carboximetilcelulosa, polietilenglicol, poli(alcohol vinílico), poli(met)acrilatos, polietileniminas o polisacáridos. En particular, las composiciones de acuerdo con la invención pueden contener entre 0,01 y 25, de manera particularmente preferida de 0,1 a 10 % en peso de uno o varios polímeros que no contienen siloxano diferentes.

Otro objeto de la invención es el uso de los siloxanos multifuncionales de acuerdo con la invención en detergentes o productos de limpieza. Mediante la incorporación en un detergente o producto de limpieza, al usuario se le proporciona un detergente o producto de limpieza para el cuidado del producto textil (detergente o producto de limpieza "2 en 1") y no necesita dosificar dos agentes (detergente o producto de limpieza y suavizante), así como no necesita un ciclo de aclarado separado. Adicionalmente a la composición para el cuidado del producto textil y los tensioactivos, los detergentes o productos de limpieza pueden contener otras sustancias constitutivas que mejoran adicionalmente las propiedades técnicas de aplicación y/o estéticas del detergente o producto de limpieza. Detergentes o productos de limpieza preferidos contienen adicionalmente una o varias sustancias del grupo de los tensioactivos, adyuvantes, agentes de blanqueo, activadores del blanqueo, enzimas, perfumes, portadores de perfume, agentes fluorescentes, colorantes, inhibidores de la espuma, aceites de silicona, agentes anti-redeposición, abrillantadores ópticos, inhibidores del engrisamiento, agentes que impiden el encogimiento, agentes antiarrugas, inhibidores de la transferencia del color, sustancias activas antimicrobianas, germicidas, fungicidas, antioxidantes, agentes conservantes, inhibidores de la corrosión, antiéstaticos, agentes amargantes, adyuvantes para el planchado, agentes fobizantes e impregnantes, agentes resistentes a la expansión y al desplazamiento, sales de carga neutras, así como absorbedores UV. En particular, las composiciones de acuerdo con la invención pueden contener entre 0,001 y 90, de manera particularmente preferida de 0,01 a 45 % en peso de una o varias de las sustancias constitutivas adicionales aquí mencionadas.

Ejemplos de tensioactivos empleables se describen en el documento WO 2007/115872, página 17, línea 28 a página 21, línea 24. Ejemplos de adyuvantes, mejoradores de la detergencia, agentes de blanqueo, activadores de blanqueo, catalizadores de blanqueo y enzimas se describen en el documento WO 2007/115872, página 22, línea 7 a página 25, línea 26. Agentes anti-redeposición, abrillantadores ópticos, inhibidores del engrisamiento, inhibidores de la transferencia de color se describen a modo de ejemplo en el documento WO 2007/115872 en la página 26, línea 15 a la página 28, línea 2. Ejemplos de agentes antiarrugas, sustancias activas antimicrobianas, germicidas, fungicidas, antioxidantes, agentes conservantes, antiestáticos, adyuvantes para el planchado, absorbedores de UV se describen a modo de ejemplo en el documento WO 2007/115872 en la página 28, línea 14 a la página 30, línea

Procedimiento de preparación de los siloxanos de acuerdo con la invención:

El procedimiento para la preparación de los polisiloxanos de acuerdo con la invención se basa en el uso de los siguientes compuestos mencionados a modo de ejemplo, en el que se hacen reaccionar entre sí

- a) polisiloxanos hidroxi-funcionales en posición terminal, lineales o ramificados, y sus mezclas con dimetildialcoxisilanos o metiltrialcoxisilanos o tetraetoxisilano, preferiblemente polisiloxanos dihidroxi-funcionales en posición terminal lineales:
- b) hexametildisilazano o disilazanos sustituidos con diferentes radicales carbonados, tales como, por ejemplo, diviniltetrametildisilazano, preferiblemente hexametildisilazano;
- c) 3-aminopropilmetildialcoxisilanos, N-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildialcoxisilanos u otros dialcoxisilanos funcionales, que contienen radicales hidrocarbonados lineales o ramificados, saturados o insaturados, que están sustituidos con amidas hidroxi-sustituidas y/o estructuras de carbamato hidroxi-sustituidas y/o aminas etoxiladas y/o estructuras de quanidina o de alguilenguanidina o se eligen del grupo de las sustancias de las fórmulas 2a-2f, 2i

$$(R_9O)_2Si - R^7 - N - (CH_2)_2 - N - C - O - CH_2 - C - CH_2OH$$

$$R_1 + H$$
(2c)

5

10

15

20

25

30

35

en donde R_1 y R_4 tienen el significado de la Fórmula 1 antes mencionado, $R_8 = R_6$, preferiblemente un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un grupo carboxilo, preferiblemente H o acetilo y R_9 es un radical alquilo o acilo, en particular metilo, etilo o acetilo. Los silanos se emplean convenientemente en forma de monómero. En la medida en que sea ventajoso para la posterior aplicación, los silanos pueden ser precondensados bajo condiciones hidrolíticamente ácidas antes de que se inicie la constitución del polímero mediante la adición de los polisiloxanos dihidroxi-funcionales.

Puede ser ventajoso utilizar al silazano utilizado no estequiométricamente, sino en un ligero exceso. Los dialcoxisilanos utilizados se preparan con métodos de síntesis conocidos en el estado de la técnica. Así, la guanidación de silanos amino-funcionales tiene lugar análogamente a la guanidación de aminosiloxanos descrita en el documento JP 2002 167437. La reacción de siloxanos amino-funcionales con carbonato de glicerol o gluconolactona tiene lugar basándose en el documento EP 1 972 330 A1 y J. Phys. Chem. B. 2010, Vol. 114, págs. 6872-6877.

Como catalizadores para la reacción de hidrólisis y condensación se utilizan ácidos carboxílicos, tales como, por ejemplo, ácido acético, ácido propiónico, ácido isononanoico o ácido oleico. La reacción puede llevarse a cabo bajo la adición de pequeñas cantidades de agua para acelerar la hidrólisis, a menudo en los reactivos utilizados de forma no secada está presente suficiente humedad. La reacción puede llevarse a cabo en masa o en presencia de disolventes tales como, por ejemplo, en disolventes alifáticos y aromáticos, próticos y apróticos, glicoles, éteres,

alcoxilatos de alcoholes grasos, mono-, di- y tri-glicéridos o aceites de origen sintético o natural. El uso de disolventes es por ejemplo ventajoso cuando las longitudes de cadena de las estructuras deseadas condicionan elevadas viscosidades. El disolvente puede aportarse dosificadamente antes, durante o después de la reacción. La reacción puede llevarse a cabo a temperaturas en el intervalo de la temperatura ambiente hasta 150°C, preferiblemente a 50-100°C. Los alcoholes liberados en la hidrólisis se separan por destilación en vacío durante o después de la reacción. Opcionalmente, pueden tener lugar una etapa de neutralización y una etapa de filtración.

Ejemplos de realización:

5

10

20

25

30

35

40

45

50

La recogida e interpretación de los espectros de RMN es conocida por el experto en la materia. Como referencia se indica con ello el libro "NMR Sprectra of Polymers and Polymer Additives" de A. Brandolini y D. Hills, aparecido en el año 2000 en la editorial Marcel Dekker Inc.

Las relaciones molares de los sustituyentes de los polisiloxanos entre sí se pueden determinar por espectroscopía de RMN, en particular por métodos espectroscópicos de ¹³C-RMN cuantitativos, y de manera complementaria mediante determinación selectiva del nitrógeno de las estructuras amino primarias junto a secundarias junto a terciarias.

15 Ejemplos de síntesis:

Ejemplo comparativo 1: Preparación de un gluconolactamapropil-dietoximetilsilano conforme a la Fórmula 2b

En un matraz de cuatro bocas de 250 ml con agitador KPG incorporado, embudo de goteo, refrigerador de reflujo y termómetro interno se suspenden 35,62 g de δ -lactona del ácido D-(+)-glucónico (al 99 %, Sigma Aldrich) en 35 g de 2-propanol a 70°C y se agita durante 1 hora. A 75 °C se añaden gota a gota, en el espacio de 5 minutos, 38,62 g de 3-aminopropilmetildietoxisilano (Dynasylan® 1505, Evonik Degussa GmbH). Se continúa agitando durante otras 4 horas a 75°C. Se obtiene un producto transparente y ligeramente amarillento con 64,8% de contenido de cuerpos sólidos. La determinación del contenido de cuerpos sólidos tiene lugar mediante separación por destilación durante dos horas del disolvente en el evaporador rotatorio a 60°C y 20 mbar y subsiguiente pesada. El espectro de 13 C-RMN muestra una reacción completa con la gluconolactona, ya que no se encuentran señales a 45 ppm que significarían cantidades residuales de un grupo CH₂-NH₂.

Ejemplo 2: Preparación de una solución etanólica que contiene 3-guanidinopropilmetildietoxisilano conforme a la Fórmula 2c y 3-aminopropilmetildietoxisilano

En un matraz de cuatro bocas de 500 ml con agitador KPG incorporado, embudo de goteo, refrigerador de reflujo y termómetro interno se disponen 95,67 g de 3-aminopropilmetildietoxisilano (Dynasylan® 1505, Evonik Degussa GmbH) y 70 g de etanol. Bajo agitación se añaden gota a gota, en el espacio de 15 minutos, a temperatura ambiente, 27 g de ácido acético (al 99-100 %, J. T. Baker). Se calienta hasta 79°C y bajo agitación se añaden gota a gota, a lo largo de un espacio de tiempo de 2 horas, 10,51 g de Cyanamid F 1000 (Alzchem Trostberg GmbH) disueltos en 30 g de etanol. Se agita durante otras 4 horas a 79°C. Se obtiene un producto incoloro transparente con un contenido en cuerpos sólidos de 54,9%. La relación molar determinada mediante ¹³C-RMN de aminopropilsilano a guanidinopropilsilano es 3:2.

Ejemplo Comparativo 3: Preparación de un polisiloxano gluconolactampropil- y aminopropil-funcional

En un matraz de cuatro bocas de 500 ml con agitador KPG incorporado, embudo de goteo, refrigerador de reflujo y termómetro interno se calientan a 85°C, bajo agitación, 200 g de polidimetilsiloxano dihidroxi-funcional con una longitud de cadena de 47,2 unidades de dimetilsiloxano, 6,52 g de 3-aminopropilmetildietoxisilano (Dynasylan® 1505, Evonik Degussa GmbH) y 6,48 g de la solución de silano 2-propanoica al 64,8% del Ejemplo 1. Se añaden 0,68 g de ácido acético (al 99-100%, J. T. Baker) y se aplica vacío. Se agita durante una hora 85°C y 20 mbar. El vacío se interrumpe y después de la adición de 1,28 g de hexametildisilazano (al 98,5%, ABCR GmbH) se agita durante 1 hora a 85°C y a la presión ambiente. A continuación, se destila durante 1 hora a 85°C y 20 mbar. Se añaden 53,57 g de Tegosoft® P (Evonik Goldschmidt GmbH) y se destila durante otras 2 horas. Se obtiene un producto transparente, ligeramente amarillento de viscosidad 320.000 mPa*s a 25°C. La porción determinada mediante ²⁹Si-RMN de los extremos de cadena rematados con grupos trimetilsililo asciende a 65%, referido a la suma de todos los extremos de las cadenas.

Ejemplo 4: Preparación de un polisiloxano guanidinopropil- y aminopropil-funcional

En un matraz de cuatro bocas de 1000 ml con agitador KPG incorporado, embudo de goteo, refrigerador de reflujo y termómetro interno se calientan a 85°C, bajo agitación, 656,3 g de polidimetilsiloxano dihidroxi-funcional con una longitud de cadena de 47,6 unidades de dimetilsiloxano, 10,62 g de 3-aminopropilmetildietoxisilano (Dynasylan[®]

1505, Evonik Degussa GmbH) y 26,95 g de la solución de silano etalónica al 54,9% del Ejemplo 2. Se agita durante una hora 85°C y 20 mbar. El vacío se interrumpe y después de la adición de 4,18 g de hexametildisilazano (al 98,5%, ABCR GmbH) se agita durante 1 hora a 85°C y a la presión ambiente. A continuación, se destila durante 3 horas a 85°C y 20 mbar. Se obtiene un producto turbio, incoloro, con una viscosidad de 41.500 mPa*s a 25°C. La porción determinada mediante ²⁹Si-RMN de los extremos de cadena rematados con grupos trimetilsililo asciende a 80%, referido a la suma de todos los extremos de las cadenas. La titulación potenciométrica del producto con dos grupos con contenido en nitrógeno, de diferente basicidad, presenta dos puntos finales de tritaje.

Ejemplo Comparativo 5: Preparación de un aminosiloxano modificado con octadecilo

En un matraz de cuatro bocas de 500 ml con agitador KPG incorporado, embudo de goteo, refrigerador de reflujo y termómetro interno se calientan a 85°C, bajo agitación, 246,6 g de polidimetilsiloxano dihidroxi-funcional con una longitud de cadena de 47,2 unidades de dimetilsiloxano, 9,64 g de 3-aminopropilmetildietoxisilano (Dynasylan® 1505, Evonik Degussa GmbH), 2,01 g de octadecilmetildimetoxisilano (Wacker AG) y 1,18 g de ácido acético (al 99-100%, J. T. Baker). Se agita durante una hora 85°C y se destila a 20 mbar. El vacío se interrumpe y después de la adición de 1,28 g de hexametildisilazano (al 98,5%, ABCR GmbH) se agita durante 1 hora a 85°C y a la presión ambiente. A continuación, se destila durante 3 horas a 85°C y 20 mbar. Se obtiene un producto incoloro, ligeramente turbio de viscosidad 1520 mPa*s a 25°C. La porción determinada mediante ²⁹Si-RMN de los extremos de cadena rematados con grupos trimetilsililo asciende a 75%, referido a la suma de todos los extremos de las cadenas.

Ejemplos de aplicación del acondicionamiento textil

Formulación general:

5 a 50 % en peso de los siloxanos de acuerdo con la invención o bien de sus soluciones se añaden a un vaso de precipitados con agitador de hélice bajo agitación a una mezcla a base de 1,25 a 12,5 % en peso de un etoxilato de alcohol laurílico con un grado de etoxilación de 6-10 o una mezcla con diferentes grados de etoxilación, ácido acético concentrado al 0,05 a 0,5 % en peso y 37,0 a 93,7 % en peso de agua.

Ejemplo de formulación 1 – de acuerdo con la invención:

25 20 % en peso del producto del Ejemplo de síntesis 1 se añaden a un vaso de precipitados con agitador de hélice bajo agitación a una mezcla a base de 8,0 % en peso de un etoxilato de alcohol laurílico con un grado de etoxilación de 6 y 2,0 % en peso con un grado de etoxilación de 10, 0,4 % en peso de ácido acético concentrado y 69,6 % en peso de agua. Se obtiene una formulación blanca poco viscosa.

Análogamente a la preparación de la formulación general se prepararon las formulaciones recogidas en la Tabla 1. En el caso del producto comparativo Biosoft 09 de la razón social BT Biotex SDN BHD Malasia se trata de un fluido de silicona amino-funcional que puede aplicarse como agente para la suavidad al tacto de fibras y productos textiles.

Tabla 1:

Formulaciones preparadas		
Ejemplo de Formulación	Producto utilizado	De acuerdo con la invención
1	Ejemplo de síntesis 4	sí
2	Biosoft 09	no

35 Ejemplos de aplicación:

30

Para verificar el tacto, así como la hidrofilia de los productos de acuerdo con la invención, productos consistentes en fibras naturales se aprestaron con el siguiente procedimiento:

Procedimiento de foulardado:

Para examinar la suavidad al tacto de las emulsiones respectivas se fularizaron género de tejido de punto de algodón (160 g/m²) y género de rizo de algodón (400 g/m²) con un baño de tratamiento que contenía en cada caso 12,5 g/l de la emulsión correspondiente, se aplastaron hasta aprox. el 100 % de la absorción del baño de tratamiento y se secaron a 100 °C durante tres minutos.

Para la verificación de la hidrofilia, artículo de género de punto de algodón (200 g/m²) se fularizó con un baño de tratamiento que contenía en cada caso 150 g/l de la emulsión correspondiente y se aplastó a aprox. 100 % de la absorción del baño de tratamiento y se secó a 130 °C durante tres a cinco minutos.

Proceso de alargamiento:

Para examinar la suavidad al tacto, género de malla de algodón (160 g/m²) y género de rizo de algodón (400 g/m²) se sumergieron en un baño de tratamiento al 0,025 % en peso (basado en la sustancia activa de silicona) con una relación del baño de tratamiento de 1 a 12 durante 20 min bajo ligera mezcladura a fondo, se escurrieron ligeramente y se secaron a 100 °C en la estufa. Para examinar la hidrofilia, género tejido de algodón (200 g/m²) se sumergió en un baño de tratamiento al 0,025 % en peso (basado en la sustancia activa de silicona) con una relación del baño de tratamiento de 1 a 120 durante 20 min bajo ligera mezcladura a fondo y se secaron a 100 °C en la estufa.

Métodos de ensayo:

Evaluación del tacto:

Para evaluar el tacto del género se reunió a un equipo experimentado que evaluó el modelo de tacto de manera anónima de los géneros de punto y de rizo aprestados con las emulsiones, con ayuda de un ensayo de panel manual. En el caso de los modelos del tacto a base de género de malla se añadió adicionalmente una muestra no tratada no caracterizada de manera evidente.

Proceso de lavado:

20

25

30

35

Los procesos de lavado se realizaron en la lavadora usual en el comercio Miele Novotronic W 918 con ropa de color sin prelavado a 40 °C con detergente estándar wfk IECA-Base y 3 kg de tejido de lastre de algodón. Finalmente, el tejido así tratado se secó durante 12 horas a la temperatura ambiente.

Examen de la hidrofilia:

Para examinar la hidrofilia se utilizó el método de ensayo interno basado en la Norma DIN 53924 para la medición de la altura de subida del agua. En este caso, el tejido de ensayo de algodón con apresto se cortó en cada caso en cinco tiras de 25 cm de longitud y 1,5 cm de anchura, se marcó con un rotulador hidrosoluble y se fijó en un soporte de forma tirante perpendicularmente, pero sin tensión. El soporte se dispuso a continuación durante cinco minutos en una pila de modo que 2 cm de las tiras se sumergían en el agua. Después de mantener al soporte durante 10 minutos fuera de la pila, se lee la altura de subida en cm y se determina frente al valor ciego (altura de subida de las tiras de algodón no tratadas x cm = 100 %) y se indica en % del valor ciego.

Los resultados del ensayo en relación con la suavidad al tacto se recogen en las Tablas 2, 3 y 4 y en relación con la hidrofilia en la Tabla 5.

Tabla 2:

Evaluación de la suavidad al tacto en género de rizo de algodón después de la aplicación a través de foulard				
Formulación empleada	Antes del lavado	Después del 1 ^{er} lavado	Después del 3 ^{er} lavado	Después del 5º lavado
1	+++	+++	++	++
2	++	++	+	+
No tratado	-	-	-	-
+++ excelente, ++ muy bueno, + bueno, o satisfactorio, - malo				

Tabla 3:

Evaluación de la suavidad al tacto en género de punto de algodón o bien género de rizo de algodón después de la aplicación mediante foulard en comparación con aminosiloxano hidrófilo usual en el comercio

Formulación empleada	Género de punto de algodón	Género de rizo de algodón
1 (conforme a la invención)	+++	+++
2 (no conforme a la invención)	++	++
No tratado	-	-

+++ excelente, ++ muy bueno, + bueno, o satisfactorio, - malo

Tabla 4:

	Foulard		Proceso de alargamiento	
Formulación empleada	Género de punto de algodón	Género de rizo de algodón	Género de punto de algodón	Género de rizo de algodón
1 (conforme a la invención)	+++	+++	+++	+++
2 (no conforme a la invención)	++	++	++	++
No tratado	-	-	-	-

T-1-1- F:

Tabla 5:

Comportamiento de humectación posterior en tejido de algodón en % de la altura de subida de la tira de algodón no tratada después de la aplicación con foulard

Formulación 1 (conforme a la invención)	85
Formulación 2	75
(conforme a la invención)	
No tratado	100

Resumen de la evaluación:

5

Resulta un tacto suave muy mullido y sedoso del tejido aprestado con los productos de acuerdo con la invención (por ejemplo, Formulación 1, Tablas 3 y 4). Además de ello, el género aprestado de esta manera presentaba una elevada resiliencia y propiedades de supresión de arrugas mejoradas. En particular, se puede reconocer que el efecto suavizante del Ejemplo de Formulación 1 después de la aplicación mediante procesos de alargamiento es superior al Ejemplo de Formulación 2 (Tabla 4). A ello se añade una mejor absorción de agua del tejido que se reproduce por el valor de humectación posterior más elevado (Tabla 5). Una mejor permanencia se confirma mediante los resultados en la Tabla 2.

Ejemplos de aplicación para el cuidado del producto textil:

Para la determinación del efecto suavizante de los siloxanos de acuerdo con la invención sobre tejidos textiles se trataron con ello paños de algodón. Para ello se prepararon a partir de los siloxanos emulsiones según la siguiente prescripción:

20 partes de un polisiloxano de acuerdo con la invención calentado hasta 40°C a 80°C se disponen bajo agitación en un vaso de precipitados con agitador de hélice. A continuación, se añaden a ello sucesivamente 5 a 25 partes en peso de dipropilenglicol, 5 a 25 partes en peso de un etoxilato de alcohol graso con un grado de etoxilación de 6. Finalmente, se completa con agua hasta 100 partes en peso y se continúa agitando hasta que la mezcla se haya enfriado a la temperatura ambiente, por lo menos durante 15 min.

25 Tratamiento previo del tejido de algodón:

Tejido de rizo de algodón de 80 cm sobre 50 cm con un peso por unidad de superficie de aprox. 350 g/m² se lavaron dos veces con polvo detergente de gran potencia, se aclaró dos veces, se centrifugó y se colgó de una sola capa para secarse al aire.

Tratamiento del tejido de algodón:

Una formulación tal como ha descrito arriba de un siloxano de acuerdo con la invención se diluyó con agua del grifo fría para formar una solución de aclarado que contenía 0,025 % en peso de siloxano de acuerdo con la invención. Los paños de algodón se sumergieron durante 10 min en dos litros de la solución de aclarado. En este caso, se ha de tener en cuenta que los paños se han humedecido uniformemente por la solución de aclarado. A continuación,

los paños se centrifugaron y se secaron a temperatura ambiente individualmente, colgados de la cuerda. Los paños de rizo de algodón tratados, se cortaron en 10 trozos iguales de 16 cm por 25 cm.

Para evaluar la suavidad al tacto se reunió a un equipo experimentado a base de 9 personas de ensayo, el cual evaluó el modelo de tacto anonimizado del tejido de algodón aprestado con las emulsiones, con ayuda de un ensayo de panel manual.

En este caso, cada una de las personas de ensayo recibe un paño de algodón propio. La evaluación tiene lugar en este caso en una escala del 0 (duro y de tacto desagradable) a 5 (suave y de tacto agradable) con la posibilidad de valores intermedios de números enteros.

Para la evaluación de la suavidad al tacto se suman las evaluaciones individuales, de modo que en el caso de 9 personas de ensayo puede resultar un tacto suave máximo de 45.

En el caso de los modelos de tacto se añadió adicionalmente siempre una muestra (valor ciego) no tratada y no caracterizada evidentemente.

Ejemplo Comparativo:

10

15

Una microemulsión usual en el comercio de un siloxano funcionalizado con grupos amino, por ejemplo TEGOSIVIN® IE 11/59 con un contenido en sólidos de 20 % en peso que corresponde al estado de la técnica.

Tabla 6

Resumen de los resultados de la suavidad al tacto		
Ejemplo	Tejido de algodón tratado con siloxano del Ejemplo de síntesis	Suavidad al tacto
6	3 (Ejemplo Comparativo)	25
7	4	42
8	5 (Ejemplo Comparativo)	30
9	Ejemplo Comparativo	20
10	Sin siloxano ("valor ciego")	0

A partir de los datos en la Tabla 1 se puede reconocer claramente que los siloxanos modificados de acuerdo con la invención consiguen un tacto suave mejorado hasta fuertemente mejorado con respecto a un siloxano del estado de la técnica.

REIVINDICACIONES

1. Polisiloxanos de acuerdo con la fórmula 1,

 $M_a D_b D^A_c D^B_d D^c_e T_f Q_g$

(Fórmula 1)

 $\begin{array}{lll} 5 & M & = [R^2R^1{}_2SiO_{1/2}] \\ & D & = [R^1{}_2SiO_{2/2}] \\ & D^A & = [R^1Si(R^7NHR^3)O_{2/2}] \\ & D^B & = [R^1SiR^4O_{2/2}] \\ & D^C & = [R^1SiR^5O_{2/2}] \\ 10 & T & = [R^1SiO_{3/2}] \end{array}$

 $Q = [SiO_{4/2}]$

15

20

25

R¹, independientemente uno de otro, radicales hidrocarbonados con 1 a 30 átomos de carbono, iguales o diferentes, lineales o ramificados, saturados o insaturados, o también radicales hidrocarbonados aromáticos con 6 a 30 átomos de carbono,

R², independientemente uno de otro, igual a R¹, un radical alcoxi o un grupo hidroxi,

R³, independientemente uno de otro, hidrógeno o un radical hidrocarbonado sustituido con átomos de nitrógeno,

R⁴, independientemente uno de otro, radicales hidrocarbonados con 8 a 30 átomos de carbono, iguales o diferentes, lineales o ramificados, saturados u olefínicamente insaturados, por ejemplo decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo,

R⁵, independientemente uno de otro, sustituyentes iguales o diferentes elegidos del grupo de los sustituyentes de las Fórmulas 1a a 1f

(1c)

30 en donde

35

R⁷ son, independientemente uno de otro, grupos hidrocarbonados divalentes con 1 a 20 átomos de carbono, iguales o diferentes, lineales o ramificados, saturados o insaturados,

a = 2 - 20,

b = 10 a 5000, c = 1 a 500,

d = 0 a 500

e = > 0 a 500

$$f = 0 a 20,$$

 $q = 0 a 20,$

con c > 0,5*e

o sus aductos iónicos con reaccionantes próticos H⁺A⁻,

- con la condición de que al menos el 50 %, preferiblemente al menos el 70 % de los radicales R² sean = R¹.
 - 2. Aductos iónicos según la reivindicación 1, caracterizados por que aniones A- son contraiones iguales o diferentes a las cargas positivas en los grupos protonados y con contenido en nitrógeno, elegidos de aniones inorgánicos u orgánicos de los ácidos H⁺A⁻, así como a sus derivados.
 - 3. Composiciones que contienen polisiloxanos según una de las reivindicaciones precedentes.
- 4. Composiciones que contienen polisiloxanos según la reivindicación 3 y otros coadyuvantes de formulación y del 10 proceso, tales como, por ejemplo, disolventes alifáticos y aromáticos, próticos y apróticos, co-tensioactivos, betaínas, emulsionantes, alcoxilatos de alcoholes grasos, mono-, di- y tri-glicéridos, aceites de origen sintético y
- 5. Uso de composiciones según la reivindicación 3 o 4 como agentes de acondicionamiento textiles para el primer apresto y como composiciones para el cuidado de productos textiles para la limpieza y el cuidado repetidos de 15 productos textiles y tejidos.
 - 6. Uso de composiciones según la reivindicación 3 o 4 en detergentes y productos de limpieza.
 - 7. Procedimiento para la preparación siloxanos según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que diferentes silanos funcionales se hacen reaccionar en un procedimiento de condensación con polidimetilsiloxanos hidroxifuncionales en posición extrema para dar polisiloxanos multifuncionales, rematados en los extremos, en el que en una primera etapa del procedimiento aminoalquil-dialcoxisilanos son funcionalizados en el grupo amino y, en una segunda etapa, se co-condensan con polidimetilsiloxanos hidroxi-funcionales en presencia de reactivos que liberan grupos trimetilsililo.
- 8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por que grupos trimetilsililo rematan selectivamente los 25 extremos de la cadena de silicona sin sililar lo grupos amino o los grupos hidroxi de las modificaciones orgánicas en posición lateral.
 - 9. Procedimiento según la reivindicación 7 u 8, caracterizado por que se hacen reaccionar entre sí
- a) polisiloxanos hidroxi-funcionales en posición terminal, lineales o ramificados, y sus mezclas con 30 dimetildialcoxisilanos o metiltrialcoxisilanos o tetraetoxisilano.
 - b) hexametildisilazano o disilazanos sustituidos con diferentes radicales carbonados, y
- c) 3-aminopropilmetildialcoxisilanos o N-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildialcoxisilanos con sustancias de las 35 fórmulas 2ª-f y 2i

$$(R_9O)_2Si - R^7 - N - (CH_2)_2 - N - C - O - CH_2 - C - CH_2OH$$
 R_1
 $(R_9O)_2Si - R^7 - N - (CH_2)_2 - N - C - O - CH_2 - C - CH_2OH$
 R_1
 $(2c)$

40

20

$$(R_{9}O)_{2}Si - R^{7} - N - C - NH_{2}$$

$$R_{1} \qquad (R_{9}O)_{2}Si - R^{7} - N - C - C^{2} - N - C - NH_{2}$$

$$R_{1} \qquad (2e) \qquad (R_{9}O)_{2}Si - R^{7} - N - C - C^{2} - N - C - NH_{2}$$

$$R_{1} \qquad (2f)$$

$$(R_9O)_2Si$$
 R_4 R_1 (2i)

5

en donde R_1 y R_7 tienen el significado correspondiente a la Fórmula 1 antes mencionado, R_8 es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un grupo carboxilo y R_9 es un radical alquilo o acilo.