

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 444 787**

51 Int. Cl.:

**C01B 17/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.06.2012 E 12171414 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2013 EP 2543630**

54 Título: **Utilización de unos siloxanos hidrófilos modificados con radicales orgánicos como agentes auxiliares de tratamiento para la granulación de masas fundidas**

30 Prioridad:

**05.07.2011 DE 102011078624**

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

**26.02.2014**

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)  
Rellinghauser Strasse 1-11  
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**HAENSEL, RENE;  
GIESSLER-BLANK, SABINE, DR. y  
KEMPKA, STEFAN**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 444 787 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

Utilización de unos siloxanos hidrófilos modificados con radicales orgánicos como agentes auxiliares de tratamiento para la granulación de masas fundidas

5 El presente invento está dirigido a la utilización de unos polisiloxanos modificados con radicales orgánicos, que tienen por lo menos tres radicales de poliéteres diferentes unos de otros, diferenciándose por lo menos uno de estos radicales de poliéteres en su proporción de unidades de óxido de etileno en por lo menos 9 % en masa con respecto al peso total del radical de poliéter, como agentes de separación o como componentes de agentes de separación en un procedimiento de granulación de masas fundidas.

10 En muchos procesos químicos industriales resultan unas masas fundidas. En grandes cantidades resulta p.ej. en las refineries azufre líquido procedente del denominado proceso de Clauss. Están disponibles hoy en día diferentes procesos, que llevan a la masa fundida líquida a una forma sólida y manipulable. Los productos fundidos se llevan en tal caso, con un dispositivo de alimentación, a unas formas apropiadas, tales como las de bolas, escamas, pastillas u otras formas, de manera preferida a unas formas uniformes, de manera preferida a unas formas uniformes lo más esféricas que sea posible (en unas instalaciones de cinta transportadora de refrigeración). En el caso de los procesos con frecuencia continuos, la industria presta atención en particular a la limpieza de las disposiciones de transporte, que de manera preferible son unas cintas transportadoras de acero, y a una buena separación de los cuerpos moldeados desde las disposiciones de transporte, para que el proceso pueda transcurrir continuamente de un modo duradero y permanente. Además se solicitan una buena dosificabilidad de los productos y un envasado barato y limpio de los productos. En particular, son importantes una forma y un tamaño uniformes de los cuerpos moldeados, esto presupone una buena separación de los productos desde las cintas transportadoras, para que estos productos más tarde se puedan transportar ulteriormente y dosificar de un modo exacto. Si la forma de los granulados obtenidos a partir de masas fundidas tienen esquinas y aristas, entonces éstas pueden romperse y, en particular en el caso de la nodulización de azufre, pueden provocarse de esta manera unos polvos finos. Por lo demás, tales cuerpos son indeseados, puesto que éstos no se pueden dosificar con exactitud en procesos sucesivos.

25 En el caso de esta solidificación de las masas fundidas, los refrigeradores de cintas transportadoras de acero constituyen una tecnología frecuentemente empleada. En este caso la masa fundida es refrigerada y solidificada continuamente. Mediante diferentes tecnologías se pueden conformar las más diferentes formas con un determinado tamaño. En este caso las placas perforadas son una tecnología más antigua (compárese Aufbereitungstechnik [Técnica de tratamiento] 1970 nº 5, página 278). En este caso, una masa fundida de azufre procedente del proceso de Clauss se conduce a través de una o varias placas perforadas a un recipiente de granulación relleno con agua (documento de patente de los EE.UU. US-PS 3 637 361).

30 En el documento de publicación para llamamiento a oposiciones de patente alemana DE-OS 2928401 se describe un procedimiento para la nodulización de azufre, en el que el azufre fundido se lleva sobre un soporte metálico y se enfría hasta la solidificación, siendo aplicada, antes de la aplicación del azufre fundido sobre el soporte metálico, una composición, que contiene un disolvente, un titanato orgánico y unos siloxanos con funciones carboxilo.

35 Una tecnología hoy en día ampliamente propagada es la solidificación de masas fundidas de azufre mediante unos refrigeradores de cinta de acero y el denominado Rotoformer® (sistema Rotoform), tal como se ofrece p.ej. por la entidad Sandvik Process Systems. En este caso, el azufre fundido es aportado a un Rotoformer® con una temperatura de 125 °C hasta 145 °C y a través de éste se alimenta uniformemente en forma de gotas sobre una cinta de acero, cuya cara inferior es refrigerada p.ej. mediante unas toberas de atomización por medio de agua o se conduce a través de un baño de agua. También en este proceso se presta atención a una buena separación de los cuerpos moldeados y una forma uniforme lo más esférica que sea posible de los granulados obtenidos a partir de masas fundidas. El principio de este procedimiento se describe p.ej. en los documentos de patentes de los EE.UU. 40 US 6398989 y US 4279579 así como en los folletos "Sandvik - Ihr Partner in der Schmelzengranulierung = Sandvik – su socio en la granulación de masas fundidas", PS-442/GER 10.2003 y "Sandvik Process Systems - Ihr Partner in industrieller Verfahrenstechnik" = Sandvik Process Systems – su socio en la técnica de procedimientos industriales", PS-400 GER 2.2011, en cada caso editados por el grupo Sandvik ([www.smt.sandvik.com](http://www.smt.sandvik.com)).

45 En particular, en el caso de la granulación de azufre con los diferentes procedimientos para la producción de determinados granulados obtenidos a partir de masas fundidas, tales como p.ej. pastillas, se deben de emplear unos agentes de separación, con el fin de impedir la posible adherencia a cintas de acero u otras disposiciones de transporte. Además de ello, los agentes de separación influyen positivamente sobre la forma de los granulados obtenidos a partir de masas fundidas, lo cual mejora un envasado y una reutilización subsiguientes (una dosificación exacta). Un agente de separación empleado frecuentemente es p.ej. un aceite de silicona. En el documento de patente británica GB 1 537 888, se describe el empleo de unos aceites de siliconas con una viscosidad de 20 - 50 cSt de p.ej. Dow Corning. Este fluido es comercializado bajo el nombre comercial DOW CORNING® 200 FLUID, 20 cSt. El agente de separación es dispersado en tal caso en el azufre fundido y simplifica la nodulización, que se efectúa sobre una cinta de acero refrigerada. Una desventaja de esta tecnología consiste en que el aceite de

silicona, para ello, tiene que ser incorporado en la dispersión de azufre. Puesto que el aceite de silicona es un líquido completamente incompatible con un agua, que se emplea para la refrigeración y la limpieza de las cintas de acero, se llega a unos ensuciamientos y a unos residuos untuosos en la instalación, que influyen negativamente sobre la separación de los cuerpos moldeados desde el refrigerador de cinta de acero. Un mejoramiento se podía conseguir con el empleo de emulsiones de aceites de siliconas. La aplicación de la emulsión por atomización o también por inmersión de las cintas de acero facilita el proceso, pero los residuos de siliconas que se adhieren sobre las cintas ya no son reemulsionables y conducen por lo tanto también a ensuciamientos. Otra desventaja adicional de las emulsiones es su estabilidad. La separación del aceite de silicona desde la fase acuosa se inicia con frecuencia ya a 35 °C, lo cual dificulta su empleo en refinerías que trabajan en países de clima templado, puesto que el aceite de silicona, con frecuencia, se separa ya en los recipientes de almacenamiento o de reserva o en las disposiciones de transporte.

La desventaja de los productos empleados hasta ahora pudo ser reducida mediante el empleo de unos siloxanos hidrófilos modificados con radicales orgánicos. Un producto empleado con frecuencia p.ej. también por la entidad Sandvik, es el Tegopren® 5863 comercializado por la entidad Evonik Goldschmidt GmbH. Éste es soluble en agua, y está modificado junto a la cadena del siloxano con dos poliéteres de diferentes masas moleculares, ambos de los cuales tienen el mismo contenido en masa de óxido de etileno, de aproximadamente 40 % de óxido de etileno y de aproximadamente 60 % de óxido de propileno. El producto es aplicado en una solución acuosa, y desaparecen las desventajas de la estabilidad de las emulsiones a una temperatura más elevada. Una desventaja de esta clase de productos es, sin embargo, el hecho de que la buena separación de los granulados obtenidos a partir de masas fundidas no permanece constante, sino que se hace algo más difícil en dependencia del tiempo.

Además, la forma de los granulados obtenidos a partir de masas fundidas puede desviarse con facilidad de la óptima forma esférica. Se obtienen unos granulados abombados a partir de masas fundidas, de los cuales los cuerpos moldeados más aplanados causan los descritos problemas de la rotura de las aristas más delgadas y causan problemas de dosificación.

El azufre solidificado es movido con frecuencia entre la producción y la reutilización (transporte, almacenamiento, manipulación, etc.) de manera tal que se prefieren un pequeño desprendimiento de polvo fino y una pequeña susceptibilidad a la rotura.

Fue una misión del presente invento, por lo tanto, la puesta a disposición de unos agentes de separación para su utilización en un procedimiento destinado a la producción de partículas de azufre, que eviten una o varias de las desventajas del estado de la técnica.

En particular, la misión del presente invento consistía en la puesta a disposición de un componente separador muy bien soluble en agua, que procure una separación duradera y permanente de los granulados de azufre y que también de manera duradera y permanente no suministre sobre la cinta de acero unos residuos, que influyen negativamente sobre la separación o el transcurso del proceso. De manera preferida, los granulados obtenidos a partir de masas fundidas deberían proporcionar unas formas uniformes, en lo posible esféricas, que no tengan por consiguiente ningunas aristas frágiles.

Sorprendentemente, se encontró que unos polisiloxanos modificados con radicales orgánicos, tal como se definen en la reivindicación 1, resuelven el problema planteado por esta misión. Los polisiloxanos modificados con radicales orgánicos se adsorben sobre los granulados de azufre y de esta manera procuran una muy buena separación de los granulados obtenidos a partir de masas fundidas.

La utilización conforme al invento tiene la ventaja de que sobre la cinta de acero no quedan residuos de ningún tipo. El invento tiene además la ventaja de que los granulados obtenidos a partir de masas fundidas presentan una forma esférica uniforme o por lo menos una forma de "hamburguesa", y por consiguiente no posean aristas ni zonas aplanadas frágiles de ningún tipo, que puedan romperse al efectuar el tratamiento ulterior o el envasado. Se evitan por consiguiente los polvos finos y los cuerpos conformados de manera irregular y se hacen posibles un proceso de tratamiento más limpio y una dosificación más exacta de los granulados obtenidos a partir de masas fundidas.

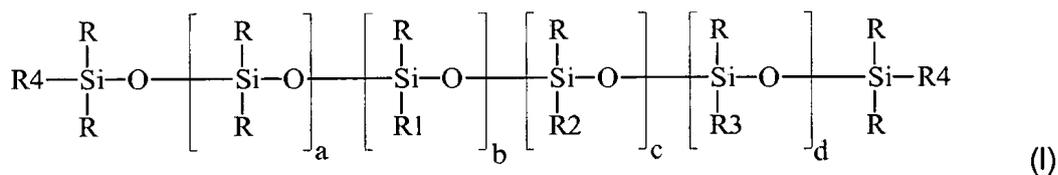
Otra ventaja adicional del presente invento consiste en que mediante la solubilidad en agua de los polisiloxanos modificados con radicales orgánicos se simplifican considerablemente el uso y la limpieza de los equipos de granulación. Mediante la solubilidad en agua se consigue, además de ello, que el agente de separación se pueda aplicar en un espesor casi arbitrario sobre la cinta de acero, haciendo variar la concentración del polisiloxano modificado con radicales orgánicos en la solución acuosa y la cantidad de la solución aplicada como agente de separación sobre la cinta de acero.

Los objetos conformes al invento se describen seguidamente a modo de ejemplo, sin que el invento deba de estar restringido a estas formas de realización dadas a modo de ejemplo. Si seguidamente se indican unos intervalos, unas fórmulas generales o unas clases de compuestos, entonces éstos/éstas deben de abarcar no solamente los

correspondientes intervalos o conjuntos de compuestos que se mencionan explícitamente, sino también todos los intervalos parciales y conjuntos parciales de compuestos, que se pueden obtener por quita de algunos valores (intervalos) individuales o compuestos individuales. Si en el marco de la presente descripción se citan unos documentos, entonces su contenido, en particular en lo que se refiere al estado de cosas, en conexión con el que se había citado el documento, debe de pertenecer completamente al contenido de divulgación del presente invento. Si en el presente invento se utilizan unas fórmulas (empíricas) químicas, entonces los índices indicados deben de constituir tanto unos números absolutos como también unos valores medios. En el caso de compuestos poliméricos, los índices constituyen de manera preferida unos valores medios. En el caso de unos datos porcentuales, se trata, cuando no se indica otra cosa distinta, de datos en tanto por ciento en peso. Si a continuación se indican unos valores medidos, entonces estas mediciones, cuando no se indica otra cosa distinta, se han llevado a cabo en condiciones normales (25 °C y 1.013 mbar). Si a continuación se indican unos valores medios, entonces se trata, cuando no se indica otra cosa distinta, de unas medias ponderadas.

Los conceptos de granulado obtenido a partir de masas fundidas, granulado y nódulo (pellet) se entienden como conceptos sinónimos dentro del marco del presente invento. También las briquetas deben de entenderse en el marco del presente invento como granulados o respectivamente como materia granular. Los conceptos de granulación desde el estado fundido, de granulación a partir de masas fundidas, de nodulización desde el estado fundido y de nodulización de masas fundidas deben de estar cubiertos seguidamente dentro del marco del presente invento por el concepto recopilativo "granulación de masas fundidas".

La utilización conforme al invento se distingue por el hecho de que como agentes de separación o como componentes de agentes de separación se emplean en la granulación de masas fundidas unos polisiloxanos modificados con radicales orgánicos de la fórmula (I)



siendo

**N** = a + b + c + d + 2 = de 20 a 210, de manera preferida de 30 a 100, en particular de 40 – 60,

**a** = de 15 a 205, de manera preferida de 35 a 45,

**b** = de 1 a 12, de manera preferida 1 a 8, en particular de 2 a 6,

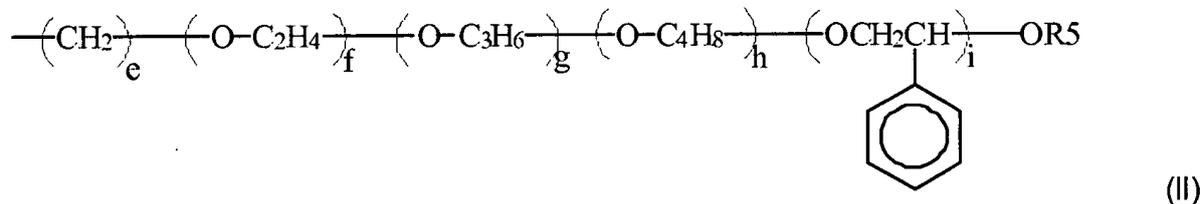
**c** = de 1 a 12, de manera preferida 1 a 8, en particular de 2 a 6,

**d** = de 1 a 12, de manera preferida 1 a 8, en particular de 2 a 6,

los radicales **R**, independientemente unos de otros, son radicales hidrocarbilo alifáticos o aromáticos con 1 hasta 10 átomos de C, iguales o diferentes, de manera preferida radicales metilo,

los radicales **R4**, independientemente unos de otros, son radicales **R**, **R1**, **R2** o **R3** iguales o diferentes,

los radicales **R1**, **R2** y **R3**, independientemente unos de otros. son diferentes radicales de poliéteres de la fórmula general (II)



con

**e** de 3 a 11, de manera preferida 3,

**f** de 6 a 30, de manera preferida de 10 a 30,

**g** de 0 a 15, de manera preferida de 0 a 10,

**h** de 0 a 5, de manera preferida 0,

**i** 0 a 5, de manera preferida 0,

los **R5** independientemente unos de otros, son iguales o diferentes y significan un radical metilo, acetilo o de hidrógeno, de manera preferida un radical de hidrógeno o metilo, de manera especialmente preferida un radical de hidrógeno, de manera preferida con las condiciones de que el peso molecular del radical de poliéter de la fórmula (II) ha de ser mayor que 200 g/mol, de manera preferida desde mayor que 400 g/mol hasta 2.000 g/mol y la proporción de óxido de etileno ha de ser mayor que 45 % en masa en el poliéter, y de que por lo menos dos de estos radicales

de poliéter se han de diferenciar en por lo menos 9 % en masa en su proporción de unidades de óxido de etileno en el peso total del radical de poliéter, siendo la proporción porcentual en masa de óxido de etileno en el radical de poliéter **R2** de manera preferida por lo menos 9 % en masa mayor que la proporción ponderal de óxido de etileno en el radical de poliéter **R1**, en cada caso referido a los radicales de poliéter de la fórmula (II),

5 pudiendo los radicales de la fórmula (II) estar constituidos en cada caso de un modo estadístico, a modo de gradientes o a modo de bloques.

En la fórmula (II) las unidades caracterizadas con el índice **g** representan las que han procedido de óxido de propileno, las unidades caracterizadas con el índice **h** representan las que han procedido de óxido de butileno y las unidades caracterizadas con el índice **i** representan las que han procedido de óxido de estireno.

10 En el caso de los índices **a** hasta **d** y **e** hasta **i** se trata de unos números enteros naturales o de unos valores de medias ponderadas. De manera preferida los índices son unos valores de medias ponderadas.

Los polisiloxanos modificados con radicales orgánicos conformes al invento se pueden obtener p.ej. por hidrosililación a partir de los correspondientes poliéteres insaturados y de los correspondientes siloxanos que tienen funciones SiH. El procedimiento utilizado de manera preferente para la preparación de los polisiloxanos modificados con radicales orgánicos conformes al invento es una hidrosililación, catalizada por metales de transición, de los poliéteres olefínicamente insaturados con polisiloxanos que tienen funciones SiH mediando formación de uniones de Si-C, tal como se describen p.ej. en los documentos de patentes europeas EP 1 520 870, EP 1439200, EP 1544235, en los documentos US 4.147.847, US 4.025.456, EP 0493836 o US 4.855.379 y en los documentos que allí se citan. De manera preferida se emplea un catalizador de platino para la catálisis de la hidrosililación.

20 La preparación de los poliéteres insaturados utilizados, en los que basan los radicales de la fórmula (II), de manera preferida alil-poliéteres, se puede efectuar asimismo de acuerdo con el estado conocido de la técnica. Así, por ejemplo en el documento EP 1 360 223 y en los documentos allí citados se describe la preparación de poliéteres olefínicos con y sin una derivatización de la funcionalidad OH. En el documento US 5877268 (y en el US 5856369) se describe la preparación de poliéteres iniciados con alilo con una catálisis por DMC. El documento de patente alemana DE 19940797 describe la preparación y la utilización de poli(óxidos de etileno) mediando utilización de metanolato de potasio como catalizador. Otros procedimientos se describen en los documentos US 3957843, US 4059605, US 3507923, DE 102005001076 y DE 3121929.

30 De manera preferida, la preparación de los poliéteres se efectúa mediante reacción de un alcohol de partida, que es de manera preferida alcohol alílico, con óxido de etileno y/u óxido de propileno. La polimerización de los óxidos de alquileno se puede llevar a cabo en estado puro o en mezclas arbitrarias. El orden de sucesión de las etapas de reacción por adición puede efectuarse de una manera arbitraria, por lo que, dependiendo del modo de proceder, se obtienen poliéteres insaturados de un modo estadístico, a modo de bloques o a modo de gradientes.

35 La preparación de un siloxano modificado con radicales orgánicos, utilizado conforme al invento, puede efectuarse p.ej. de la siguiente manera: Se dispone previamente una mezcla de 28 % en peso de un poli(dimetilsiloxano) que tiene funciones SiH (con **N** = aproximadamente 50 y 0,27 % en peso de hidrógeno). A ésta se le añade 22,5 % en peso de un copolímero iniciado con alcohol alílico, que contiene 48 % en peso de unidades de óxido de etileno y 46 % en peso de unidades de óxido de propileno, que se ha preparado de acuerdo con el estado de la técnica, mediando una reacción catalizada por KOH. Además, se añaden a esto 36 % en peso de un copolímero iniciado con alcohol alílico, que contiene 73 % en peso de unidades de óxido de etileno y 24 % en peso de unidades de óxido de propileno, y 13,5 % en peso de un copolímero iniciado con alcohol alílico, que contiene 91 % en peso de óxido de etileno. Mediando agitación se calienta a 90 °C. Se añaden 5 ppm (partes por millón) de platino en forma de un catalizador de platino. El control de la conversión química por determinación del valor de SiH (determinación por volumetría de gases) proporciona después de 5 h un grado de conversión de SiH de 99,5 %.

45 Los compuestos de la fórmula (I) conformes al invento se pueden emplear por sí mismos como agentes de separación o sino como componentes de agentes de separación de un agente de separación. Si los compuestos de la fórmula (I) se emplean como componentes de agentes de separación, entonces el agente de separación empleado es de manera preferida una mezcla o una solución de los polisiloxanos modificados con radicales orgánicos de la fórmula (I) en un disolvente. El disolvente puede ser agua o un disolvente orgánico, en particular un alcohol, de manera preferida etanol. De manera especialmente preferida, los polisiloxanos modificados con radicales orgánicos de la fórmula (I) se utilizan en forma de soluciones acuosas. Las soluciones acuosas empleadas como agentes de separación tienen de manera preferida de 0,5 a 50 % en peso, de manera más preferida de 1 a 25 % en peso, y de manera muy especialmente preferida de 3 a 18 % en peso de polisiloxanos modificados con radicales orgánicos de la fórmula (I).

55 Los polisiloxanos de la fórmula (I) modificados con radicales orgánicos, que se emplean, tienen de manera preferida un punto de enturbiamiento de 30 a 70 °C, de manera preferida de 35 °C hasta 60 °C. El punto de enturbiamiento se determina de manera preferida apoyándose en la norma DIN EN 1890. De los procedimientos que allí se indican se emplea de manera preferida aquél en el que se miden 1 g de una muestra con 100 g de agua. Una solución

correspondientemente formulada es calentada en un vaso de reactivos o un vaso de boca ancha hasta que aparezca un enturbiamiento manifiesto. Al enfriar en presencia de aire mediando agitación se determina con el termómetro la temperatura, a la que la solución es transparente o respectivamente es solo ligeramente opalescente.

5 Como posibles sustancias que se han de granular se pueden emplear p.ej. las que aparecen en la página 18 del folleto "Sandvik - Ihr Partner in der Schmelzengranulierung", PS-442/GER 10.2003. Unas sustancias preferidas se seleccionan en particular a partir de un alcanosulfonato, sulfato de aluminio, nitrato de amonio, fosfato de amonio, antraceno, agentes antioxidantes, un agente antiozonante, asfalto, ácido benzoico, tereftalato de bis-hidroxietilo (BHET), bisfenol A, betún, caprolactama, carbazol, ácido crotonico, diaminodifenilmetano (DMA), agentes emulsionantes, unos productos químicos grasos, unas fotogelatinas, urea, unas resinas tales como p.ej. una resina acrílica, una colofonia, una resina epoxídica, una resina hidrocarbonada, una resina fenólica, una resina de poliamida, una resina de poliéster, una resina de silicona, una resina de aceite de tall, estearato de calcio, naftenato de cobalto, estearato de cobalto, lactama 12, unas grasas, una masa de cacao, queso, chocolate, unas gelatinas, una masa de base para gomas de mascar, unas salsas, unos concentrados de sopas, unas tandas patrón, naftaleno, acetato de sodio, neopentilglicol (NPG), paradiclorobenceno, una pez, unos plaguicidas, un poli(etilenglicol), un poli(tereftalato de etileno) (PET), un poliestireno, un poli(acetato de vinilo), unos barnices en polvo, unos aditivos para PVC (poli(cloruro de vinilo)), unos agentes estabilizadores de PVC, unos agentes de limpieza, unos jabones, unos pegamentos fusibles sintéticos, p.ej. constituidos sobre la base de etileno y acetato de vinilo, un poliuretano, una poliamida o un poliéster, unos pegamentos fusibles reactivos, azufre, azufre + bentonita, sorbitol, unos agentes estabilizadores, ácido esteárico, unos agentes tensioactivos, diisocianato de tolueno (TDI), triazol (BTA,TTA), anhídrido de ácido trimelítico (TMA), fosfato de trifenilo (TPP), masas fundidas subenfriadas, unos agentes estabilizadores de rayos UV, unas ceras tales como p.ej. una parafina, una cera de AKD, una microcera, una cera de PE, una cera de PP, una cera de abejas, una cera rellena, una cera perfumada, unas pinturas y tintas cerosas, una cera montánica o una cera de revestimiento, unos aditivos para agentes de lavado, nitrato de zinc o estearato de zinc. Se prefiere muy especialmente la utilización conforme al invento en el caso del empleo de azufre como sustancia que se ha de granular.

30 Mediante la utilización preferida de un polisiloxano modificado con radicales orgánicos como agente de separación de acuerdo con la fórmula (I), la temperatura de fusión del azufre de  $> 125^{\circ}\text{C}$  da lugar a la separación de los polisiloxanos modificados con radicales orgánicos por evaporación del agua. En el entorno más próximo de la masa fundida de azufre caliente, los polisiloxanos modificados con radicales orgánicos, a causa del punto de enturbiamiento situado de modo preferido en el intervalo de  $30$  a  $70^{\circ}\text{C}$ , precipitan a partir de la solución acuosa y se adsorben sobre las superficies del azufre y de la cinta de acero en unas capas extremadamente delgadas, y procuran la separación de los granulados e influyen sobre la forma de los granulados obtenidos a partir de masas fundidas de tal manera que éstos tienen de manera preferida una forma esférica y por consiguiente tienen también el más pequeño contacto con la superficie de la cinta de acero.

35 La granulación de una masa fundida se efectúa de manera preferida tal como se ha descrito en los documentos US 6398989 y US 4279579 así como en los folletos "Sandvik - Ihr Partner in der Schmelzengranulierung", PS-442/GER 10.2003 y "Sandvik Process Systems - Ihr Partner in industrieller Verfahrenstechnik", PS-400 GER 2.2011, en cada caso editados por el grupo Sandvik ([www.smt.sandvik.com](http://www.smt.sandvik.com)), de manera especialmente preferida mediando utilización de los equipos indicados en estos documentos. De manera muy especialmente preferida, la utilización conforme al invento se efectúa con una máquina representada como en la representación esquemática que aparece en la página 13 del folleto "Sandvik - Ihr Partner in der Schmelzengranulierung", PS-442/GER 10.2003. A los documentos antes mencionados se hace referencia en lo que se refiere a los equipos utilizados y se remite expresamente a los modos de procedimiento de principio.

45 En el caso de la utilización conforme al invento se emplea de manera preferida un refrigerador de cinta de acero. Una masa fundida de la sustancia que se ha de granular se aplica de manera preferida sobre la cinta de acero, siendo enfriada la masa fundida sobre la cinta de acero, mediante una refrigeración preferida de la cinta de acero desde abajo por medio de un agente de refrigeración, de manera preferida agua, por debajo de la temperatura de fusión o respectivamente la temperatura de solidificación, y por consiguiente se solidifica.

50 De manera preferida, el agente de separación conforme al invento, antes de la aplicación de la masa fundida, es aplicado sobre la cinta de acero. La aplicación del agente de separación puede efectuarse p.ej. mediante aplicación del agente de separación sobre la cinta de acero. La cantidad del agente de separación se puede escoger libremente dentro de unos amplios intervalos.

55 En los Ejemplos seguidamente expuestos se describe a modo de ejemplo el presente invento, sin que el invento, cuya amplitud de uso se establece a partir de la descripción completa y de las reivindicaciones, tenga que estar restringido a las formas de realización que se mencionan en los Ejemplos.

**Ejemplos**

El modo de acción del presente invento se comprobó en un ensayo cercano a la práctica y se comparó con unos siloxanos modificados con radicales orgánicos y con unas emulsiones de aceites de siliconas, que se emplean habitualmente. En este caso se trabajó con una instalación de laboratorio (de la entidad SANDVIK), que contenía un Rotoformer® y una cinta de acero refrigerada por agua (sistema Rotoform). A partir del componente de agente de separación que se empleó se produjo una (mezcla de) solución acuosa al 14 % en peso como agente de separación, que se atomizó de un modo continuo sobre la cinta de acero. Las sustancias empleadas y la descripción del rendimiento de separación pueden tomarse de la Tabla 1.

**Preparación de un siloxano modificado con radicales orgánicos, conforme al invento**

Se dispuso previamente una mezcla de 28 % en peso de un poli(dimetilsiloxano) con funciones SiH (con N = aproximadamente 50 y 0,27 % en peso en peso de hidrógeno). A esto se añadió 22,5 % en peso de un copolímero iniciado con alcohol alílico, que se componía de 48 % en peso de unidades de óxido de etileno y de 46% en peso de unidades de óxido de propileno, preparado de acuerdo con el estado de la técnica mediante una reacción catalizada por KOH. Además, se añadió a esto 36 % en peso de un copolímero iniciado con alcohol alílico, que se componía de 72 % en peso en peso de unidades de óxido de etileno y de 24 % en peso de unidades de óxido de propileno, y se añadió a esto 13,5 % en peso de un copolímero iniciado con alcohol alílico, que se componía de 91 % en peso de óxido de etileno. Mediando agitación se calentó a 90 °C. Se añadieron 5 ppm de platino en forma de un catalizador de platino (ácido hexacloroplatinico). El control de la conversión química por determinación del valor de SiH (determinación por volumetría de gases) estableció después de 5 h un grado de conversión de SiH de 99,5 %.

**Condiciones de ensayo**

Velocidad de la cinta transportadora: 11,25 m/min  
 Velocidad del Rotoformer: 12 m/min  
 Temperatura del azufre: 145 °C  
 Temperatura del agua de refrigeración: 22,2 °C  
 Anchura de la cinta de acero: 150 mm  
 Longitud de la refrigeración de la cinta transportadora: 2,4 m  
 Agente de separación: Consumo de aproximadamente 0,02 g de sustancia activa, que está diluida al 14 % por cada kg de azufre.

Tabla1: Componente de agente de separación y resultados de los ensayos

Componente de agente de separación	Descripción del rendimiento de separación
Una emulsión acuosa de aceite de silicona al 14 % en peso, a base de un poli(dimetil-siloxano) de Dow Coming con la denominación de DC 200 y con una viscosidad de 20 cSt.	Ninguna separación fácil, los granulados son unos cuerpos moldeados en forma de elipses, cuyas aristas se rompen con facilidad. Los residuos del agente de separación se acumulan
Una emulsión acuosa diluida al 14 % en peso del agente de separación IPAC SRB PLUS de la entidad Sabah. (El producto IPAC SRB PLUS constituye una emulsión de un poli(dimetilsiloxano) al 75 %)	Ninguna separación fácil, los granulados son unos cuerpos moldeados en forma de elipses, cuyas aristas se rompen con facilidad. Los residuos del agente de separación se acumulan
Una solución acuosa al 14 % en peso de un poliéter-siloxano conforme al invento de acuerdo con el estado de la técnica, TEGOPREN® 5863, de la entidad Evonik Goldschmidt GmbH que tiene la estructura de la fórmula (I) con N = 48, a = 46, b = 2, c = 2, d = 0, R1 es un radical de poliéter de la fórmula (II), iniciado con alcohol alílico, con f = 11 y g = 14, y R2 es un radical de poliéter de la fórmula (II), iniciado con alcohol alílico con f = 36 y g = 38	Al principio una fácil separación, que es dificultada después de 5 minutos. Con frecuencia se obtienen más frecuentemente unos cuerpos aplanados, granulados a partir de masas fundidas, que se desvían de una forma esférica.
Producto conforme al invento de la fórmula (I) con N = 50, a = 40, b = 3, c = 4, d = 3, R1 es un radical de poliéter iniciado con alcohol alílico de la fórmula (II) con f = 11 y g = 8, R2 es un radical de poliéter iniciado con alcohol alílico de la fórmula (II) con f = 20 y g = 5 y R3 es un radical de poliéter iniciado con alcohol alílico de la fórmula (II) con f = 13 y g = 0.	Separación muy fácil, ningún empeoramiento del rendimiento de separación después de 5 minutos, ningún residuo. Aparecen unos granulados que tienen una forma esférica uniforme

Tal como puede deducirse de la Tabla 1, los polisiloxanos modificados con radicales orgánicos de acuerdo con el invento tienen unas propiedades de separación manifiestamente mejores que las de los agentes de separación o respectivamente componentes de agentes de separación que se han conocido hasta ahora a partir del estado de la técnica.



6. Utilización de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizada por que en el caso de la granulación de masas fundidas se emplea un refrigerador de cinta de acero.

7. Utilización de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizada por que se emplea una cinta de acero, y el agente de separación, antes de la aplicación de la masa fundida sobre la cinta de acero, es aplicado sobre la cinta de acero.

5