

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 614 028**

51 Int. Cl.:

C08L 83/12 (2006.01)

C08L 83/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.01.2013 E 13152144 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.11.2016 EP 2628771**

54 Título: **Composiciones que contienen polímeros y átomos o iones de metales y su uso**

30 Prioridad:

20.02.2012 DE 102012202527

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

29.05.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FIEDEL, MICHAEL;
FERENZ, MICHAEL;
KNOTT, WILFRIED;
EISSMANN, INGRID y
WIECHERS, SUSANN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 614 028 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

Composiciones que contienen polímeros y átomos o iones de metales y su uso

5 La presente invención se refiere a composiciones que contienen los componentes A, un polímero obtenible mediante reacción en el sentido de una hidrosililación de un siloxano que presenta funciones SiH y funciones vinilo con un compuesto insaturado, y D, átomos o iones de metales, distintos de silicio, a un procedimiento para la preparación de estas composiciones, así como al uso de las composiciones para la preparación de o como antiespumantes de líquidos, así como para la supresión o bien reducción de la formación de espuma de líquidos espumantes, así como para la desestabilización de la espuma.

Estado de la técnica

10 Los siloxanos organo-modificados, enlazados con silicio-carbono, especialmente polietersiloxanos, representan con su comportamiento tensioactivo ampliamente ajustable una clase de sustancias industrialmente muy importante. El camino establecido para la preparación de estas sustancias se encuentra en la reacción por adición, catalizada por metal platino, de siloxanos portadores de grupos SiH a compuestos olefínicamente funcionalizados (hidrosililación).
 15 Compuestos olefínicamente funcionalizados, empleados a menudo, son, por ejemplo, alilpoliéteres. La hidrosililación puede tener lugar en presencia de un disolvente o libre de disolventes. Además, la hidrosililación puede llevarse a cabo también en presencia de agua, tal como se da a conocer en el documento de patente EP 1754740. Éste describe la preparación de disoluciones acuosas mediante la reacción de siloxanos o silanos con contenido en SiH con compuestos que tienen al menos un doble enlace, en presencia de agua como medio de reacción. Los siloxanos con contenido en SiH allí descritos no contienen otros grupos funcionales, p. ej., grupos vinilo, de modo que los
 20 polietersiloxanos resultantes están sin reticular y poseen el comportamiento conocido del estado de la técnica. Además, este método es exclusivamente adecuado para la preparación de productos solubles en agua y, por consiguiente, es limitado.

25 La topología de organosiloxanos influye esencialmente en sus propiedades. Esto se demuestra en las más diversas aplicaciones, en donde, sin embargo, a menudo no es previsible o sólo lo es con dificultad en qué medida las propiedades estructurales influyen sobre el comportamiento de un polímero de siloxano. Por norma general, requiere de un experimento, con el fin de correlacionar entre sí propiedades estructurales y materiales.

30 Una topología especial la poseen siloxanos cuya cadena principal polimérica está ramificada o bien que están reticulados. Las redes de polímeros se diferencian no sólo en la densidad de reticulación, sino también en relación con la regularidad de la estructura química y de la longitud de la cadena entre los puntos de reticulación, así como en la red superpuesta. De ello resulta una gran pluralidad de productos, y es posible influir de manera preestablecida, mediante el ajuste de estos parámetros, en las propiedades de organosiloxanos.

35 De gran importancia comercial son elastómeros de siloxano. A ellos se puede acceder mediante masas endurecibles en las que, por norma general, se trata de sistemas de 2 componentes, consistiendo un componente en siloxanos vinil-funcionales en posición terminal y el otro en siloxanos portadores de grupos SiH en posición lateral, y seguidamente se endurecen bajo condiciones catalíticas.

Sistemas de dos componentes clásicos para la preparación de elastómeros de silicona son suficientemente conocidos y se pueden adquirir comercialmente para un amplio espectro de aplicaciones. Como ejemplos se pueden mencionar ELASTOSIL® P 7684-40 A/B (Wacker Chemie, Burghausen) y Albisil® A-1129 A&B o bien Albisil® A-3018 A&B (ambos de Hanse Chemie, Geesthacht).

40 La preparación de siloxanos portadores de grupos vinilo en posición terminal es asimismo suficientemente conocida por el experto en la materia y puede llevarse a cabo, entre otros, mediante el equilibrado de tetrametildivinilsiloxano con siloxanos cíclicos tales como ortometilciclotetrasiloxano o siloxanos terminados en silanol. Un equilibrio de este tipo se describe, entre otros, en T. Smith - Origin of the self-reinforcement in poly(dimethylsiloxane) bimodal networks (Rubber Chemistry and Technology, 1990, 63, 2, pág. 256). El documento EP 1319680 describe el equilibrado de
 45 siloxanos terminados en vinildimetilo con siloxanos terminados en silanol con NaOH (página 5, Ejemplo 3).

El documento WO 2010/080755 describe la preparación de elastómeros de polietersiloxano para el almacenamiento y la liberación preestablecida de sustancias de asistencia o de acción médica (los denominados sistemas de suministro de fármacos) mediante la reacción de siloxanos SiH en posición lateral con mono- y di-alilpoliéteres en

medios hidrofóbicos y subsiguiente desmenuzamiento mecánico en partículas más pequeñas, así como posterior dispersión.

5 Un inconveniente de este principio de reticulación se encuentra, por una parte, en la accesibilidad limitada y costosa de los dialilpoliéteres orgánicos y, por otra parte, en la topología predeterminada que resulta de ello. Así, la cadena principal de los siloxanos está siempre interrumpida por segmentos de poliéter, estando enlazadas entre sí las distintas cadenas de siloxano a través de segmentos de poliéter.

Por norma general, el carácter del siloxano es tanto más acusado cuanto menos modificado esté el siloxano a lo largo de la cadena principal. Esta es una ventaja de muchas aplicaciones en las que se desea una elevada proporción de siloxano.

10 Del estado descrito de la técnica resulta claro que hasta la fecha, el acceso sencillo a organosiloxanos de elevado peso molecular, y reticulados, sólo se da, de manera limitada. En particular, los geles o bien elastómeros de elevado peso molecular obtenidos deben ser introducidos de manera compleja en un molde manipulable o se preparan con el empleo de un disolvente.

15 Si, como se ha mencionado antes, se preparan siloxanos reticulados mediante reacción de siloxanos con contenido en SiH con alfa, omega-divinilsiloxanos, entonces, en virtud de la escasa sustantividad de los alfa, omega-divinilsiloxanos, se ha de contar con que una parte de este material no reaccione en la red y, por lo tanto, permanezca como material susceptible de migración en el producto. En muchas aplicaciones, esto representa un inconveniente importante, dado que los siloxanos restantes son llevados a la superficie y allí pueden influir negativamente, por ejemplo, en las propiedades de aplicación. Esto se daría mediante la denominada sudación de
20 componentes de bajo peso molecular a partir de la matriz del polímero.

El documento DE 199 18 361 describe composiciones líquidas y su uso como antiespumantes. Las composiciones contienen un polisiloxano que se prepara a partir de un polisiloxano con restos SiH, un polisiloxano con restos alqueno y un alilpoliéter.

25 Misión de la presente invención era, por tanto, preparar siloxanos organo-modificados reticulados que superen al menos uno de los inconvenientes descritos en el estado de la técnica. En particular, debería crearse un acceso rentablemente más atractivo y técnicamente fácil de realizar a los siloxanos reticulados, el cual permita preferiblemente ajustar de manera preestablecida el perfil de propiedades de las porciones de elevado peso molecular.

Descripción de la invención

30 Sorprendentemente, se encontró que composiciones que contienen los componentes A y D y, opcionalmente, B y/o C tal como se define seguidamente, resuelven este problema.

Objeto de la presente invención son, por lo tanto, composiciones que contienen los componentes A y D y, opcionalmente, B y/o C tal como se describe en las reivindicaciones.

35 Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de composiciones de acuerdo con la invención, el cual se caracteriza porque al menos un compuesto de la fórmula (I) se hace reaccionar, bajo condiciones de hidrosililación, con compuestos de la fórmula (I) y/o con otros compuestos C que presentan un múltiple enlace C-C y no corresponden a la fórmula (I).

40 Procedimiento para la preparación de composiciones que contienen los componentes A y D y, opcionalmente, B y/o compuestos C, en el que un compuesto de la fórmula (I) y, opcionalmente, un compuesto de la fórmula (II) se hace reaccionar, eventualmente, con compuestos insaturados que contienen uno o varios enlaces múltiples bajo condiciones de hidrosililación y en presencia de un catalizador que cataliza la hidrosililación.

45 Asimismo, objeto de la presente invención es el uso de las composiciones de acuerdo con la invención, así como de los productos del procedimiento de acuerdo con la invención, para la preparación de y como antiespumante de líquidos, así como para la supresión o bien reducción de la formación de espuma de líquidos espumantes, así como para la desestabilización de la espuma.

Las composiciones de acuerdo con la invención tienen la ventaja de que están en condiciones, con una elevada efectividad, de eliminar la espuma de líquidos. La elevada eficacia se refiere en este caso a un tiempo de descomposición de la espuma acortado.

5 Otra ventaja de las composiciones de acuerdo con la invención consiste en que éstas presentan una porción en peso de silicio fuertemente reducida con respecto a antiespumantes actuales a base de siloxano puro.

Una ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención es obtener las composiciones de acuerdo con la invención directamente en su preparación en una forma bien manipulable. Estas formas manipulables son, por ejemplo, emulsiones o dispersiones. Es particularmente ventajoso que incluso productos a modo de gel hasta sólidos de elevado peso molecular en emulsión sean fácilmente manipulables y agitables.

10 Otra ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención es que los productos, que fueron preparados en emulsión, son fácilmente formulables y no tienen que emulsionarse o bien dispersarse posteriormente de forma compleja. Estas formulaciones posteriores son a menudo destructivas en relación con la estructura química, es decir, los polímeros se modifican en su identidad estructural de una manera no obligatoriamente previsible. Variaciones de este tipo que se forman, p. ej., mediante cizallamiento incrementado, no son objeto de esta
15 invención.

Las composiciones y los procedimientos para la preparación de las composiciones, así como su uso se describen en lo que sigue a modo de ejemplo, sin que la invención se deba limitar a estas formas de realización a modo de ejemplo. Si en lo que sigue o en lo que antecede se proporcionan datos de contenido (ppm o %), entonces se trata, si no se indica de otro modo, de datos en % en peso o ppm en peso (wppm). En el caso de las composiciones, los
20 datos de contenido se refieren, si no se indica de otro modo, a la composición total. Si en lo que sigue se indican valores medios, entonces se trata, si no se indica de otro modo, del número promedio. Si se utilizan masas molares, se trata, si no se apunta expresamente al contrario, de masas molares medias ponderales M_w con la unidad g/mol. Si en lo que sigue se indican valores de medición, estos valores de medición se determinaron, si no se indica de otro modo, a una presión de 1013,25 hPa y una temperatura de 23°C.

25 Las definiciones siguientes contienen, entre otros, otros términos y expresiones que se utilizan de forma equivalente y sinónima con respecto al término o expresión definido.

El fragmento de palabra "poli" comprende, en relación con esta invención, no sólo exclusivamente compuestos con al menos 3 unidades repetitivas de uno o varios monómeros en la molécula, sino, en particular, también aquellas
30 composiciones de compuestos que presentan una distribución del peso molecular y, con ello, poseen un peso molecular medio de al menos 200 g/mol. En el caso de esta definición, se considera que en el sector de la técnica considerado es habitual denominar a este tipo de compuestos ya como polímeros, aun cuando no parezcan satisfacer una definición de polímero análogamente a las directrices de OECD o REACH.

Los diferentes fragmentos en las siguientes fórmulas (I), (II), (III) y (IV) pueden estar distribuidos estadísticamente. Distribuciones estadísticas pueden estar constituidas a modo de bloques con un número arbitrario de bloques y una
35 secuencia arbitraria, o pueden someterse a una distribución aleatorizada, también pueden estar constituidos de forma alternante o también pueden formar un gradiente a lo largo de la cadena, en particular pueden formar también todas las formas mixtas, en las que se suceden eventualmente grupos de diferentes distribuciones. Las fórmulas (I), (II), (III) y (IV) describen polímeros que presentan una distribución del peso molecular. Por lo tanto, los índices representan la media numérica a lo largo de todas las unidades monoméricas.

40 Los índices utilizados en las fórmulas a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, k, l, m, n, o, p, q y r, así como los intervalos de valores de los índices indicados pueden entenderse como valores medios de la posible distribución estadística de las estructuras realmente presentes y/o de sus mezclas. Esto es válido también para fórmulas estructurales reproducidas en sí exactamente como tales, por ejemplo para las fórmulas (I), (II), (III) y (IV).

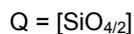
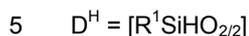
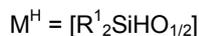
Las composiciones de acuerdo con la invención se distinguen porque contienen los componentes A y D, con

45 A que contiene un polímero obtenible mediante reacción en el sentido de una hidrosililación de compuestos de la fórmula (I)



con

ES 2 614 028 T3



a = 0 a 42, preferiblemente 0 a 22, en particular preferiblemente mayor que 0 a 2,

10 b = 0 a 42, preferiblemente igual o mayor que 1 a 22, de manera particularmente preferida mayor que 1 a menor que 2,

c = 0 a 42, preferiblemente 0 a 22, de manera particularmente preferida 0,

d = 5 a 600, preferiblemente 10 a 400, más preferiblemente 20 a 300, de manera particularmente preferida 50 a 200,

15 e = 0 a 50, preferiblemente mayor que 0 a 25, más preferiblemente 0,5 a 10, de manera particularmente preferida 0,7 a 1,5,

f = 0 a 50, preferiblemente 0 a 25, de manera particularmente preferida 0,

g = 0 a 20, preferiblemente mayor que 0 a 10, de manera particularmente preferida 1 a 5,

h = 0 a 20, preferiblemente 0 a 10, de manera particularmente preferida 0,

20 con la condición de que se cumplan las siguientes condiciones

a + b + c mayor que o igual a 2,

b + f mayor que 0, preferiblemente mayor que o igual a 1,2 y menor que 2,

c + e mayor que 0, preferiblemente mayor que 0,8, más preferiblemente mayor que 1 a 8, de manera particularmente preferida de 1,2 a menor que 6 y 0,24* (a + b + c + d + e + f + g) mayor que (c + e),

25 R^1 independientemente uno de otro, radicales alquilo con 1 a 30 átomos de carbono, iguales o diferentes, o radicales arilo con 6 a 30 átomos de carbono, iguales o diferentes, o radicales -OH u -OR², iguales o diferentes, preferiblemente metilo, fenilo, -OH u -OR², en particular metilo o fenilo,

30 R^2 , independientemente uno de otro, radicales alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, iguales o diferentes o radicales arilo con 6 a 12 átomos de carbono iguales o diferentes, preferiblemente metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec.-butilo, iso-butilo, fenilo, en particular metilo o etilo,

R^3 , independientemente uno de otro, radicales orgánicos iguales o diferentes con un doble enlace C-C en posición terminal o un triple enlace C-C terminal o interno, preferiblemente radicales orgánicos con un doble enlace terminal, en particular vinilo (es decir, -CH=CH₂) o alilo (es decir, -CH₂CH=CH₂),

con compuestos de la fórmula (I) y/o con otros compuestos C que presentan un enlace C-C múltiple, y que no corresponden a la fórmula (I)

y

5 D átomos y/o iones de metales del grupo del platino, preferiblemente átomos de platino, rodio y rutenio, en particular átomos de platino,

en donde el componente A contiene un polímero que se puede obtener mediante reacción en el sentido de una hidrosililación de compuestos de la fórmula (I) con uno o varios compuestos C insaturados.

10 Los compuestos de la fórmula (I) pueden designarse como siloxanos autorreticulantes. Se caracterizan porque junto a funciones SiH de la hidrosililación presentan múltiples enlaces accesibles y, por consiguiente, dos o más compuestos de la fórmula (I) pueden reaccionar entre sí en el marco de una hidrosililación.

Las composiciones de acuerdo con la invención pueden contener como componente A, junto a un polímero adicional, un polímero que se puede obtener mediante reacción en el sentido de una hidrosililación de compuestos de la fórmula (I) y compuestos de la fórmula (II)

15 $M_i M_j^H D_k D_l^H T_m Q_n$ fórmula (II)

con

i = 0 a 34, preferiblemente 0 a 18, de manera particularmente preferida mayor que 0 a 2,

j = 0 a 34, preferiblemente 0 a 18, de manera particularmente preferida mayor que 0 a 2,

20 k = 5 a 600, preferiblemente 10 a 400, más preferiblemente 20 a 200, de manera particularmente preferida 50 a 150,

l = 0 a 50, preferiblemente mayor que 0 a 35, más preferiblemente 1 a 26, de manera particularmente preferida 1 a 10,

m = 0 a 16, preferiblemente 0 a 8, en particular 0,

25 n = 0 a 16, preferiblemente 0 a 8, en particular 0,

i + j mayor o igual a 2 y

j + l mayor o igual a 2.

30 Las composiciones presentan un componente A que contiene un polímero que se puede obtener mediante reacción en el sentido de una hidrosililación de compuestos de la fórmula (I) con uno o varios compuestos C insaturados. Preferiblemente, las composiciones de acuerdo con la invención presentan un componente A que contiene un polímero que se puede obtener mediante reacción en el sentido de una hidrosililación de compuestos de la fórmula (I) con un compuesto de la fórmula (II) y uno o varios compuestos C insaturados.

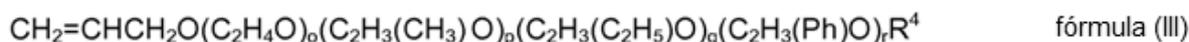
35 Puede ser ventajoso que las composiciones de acuerdo con la invención contengan un componente B, obtenible mediante reacción en el sentido de una hidrosililación de compuestos de la fórmula (II) tal como se define arriba y compuestos C insaturados.

Las composiciones de acuerdo con la invención pueden contener uno o varios compuestos C, éstos pueden añadirse posteriormente a la composición o pueden permanecer en la composición como reaccionante que no ha reaccionado en la preparación de la composición.

Los compuestos C arriba mencionados son preferiblemente olefinas o poliéteres que presentan uno o varios múltiples enlaces carbono-carbono, preferiblemente poliéteres que presentan uno o varios enlaces múltiples carbono-carbono.

5 Olefinas preferidas son olefinas con dobles enlaces en posición extrema, p. ej. alfa-olefinas, alfa, omega-olefinas, mono-oles y polioles portadores de grupos alilo o compuestos aromáticos portadores de grupos alilo. Olefinas particularmente preferidas son eteno, etino, propeno 1-buteno, 1-hexeno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno, 1,3-butadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, estireno, eugenol, alilfenol, éster metílico del ácido undecilénico, alcohol alílico, aliloxietanol, 1-hexenol-5-ol, alilamina, alcohol propargílico, cloruro de propargilo, propargilamina o 1,4-butinodiol.

10 Poliéteres preferidos con uno o varios múltiples enlaces son, por ejemplo, poliéteres alil-funcionales o poliéteres iniciados con 1,4-butinodiol. Poliéteres particularmente preferidos que presentan enlaces múltiples carbono-carbono son preferiblemente los de la fórmula (III)



con

15 R^4 , independientemente uno de otro, radicales orgánicos iguales o diferentes que no portan un múltiple enlace accesible para la hidrosililación, o hidrógeno, preferiblemente hidrógeno, radicales alquilo o radicales carboxi, de manera particularmente preferida hidrógeno, metilo, butilo o acetilo, de manera particularmente preferida hidrógeno,

$o =$ 0 a 200, preferiblemente mayor que 0 a 150, de manera particularmente preferida mayor que o igual a 3 a 150, en particular de manera preferida igual o mayor que 3 a 100,

20 $p =$ 0 a 200, preferiblemente 0 a 150, de manera particularmente preferida mayor que 0 a 100, en particular igual a 1 a 50,

$q =$ 0 o mayor que 0 a 100, preferiblemente 0 o mayor que 0 a 30, de manera particularmente preferida 0 o mayor que 0 a 1, en particular 0,

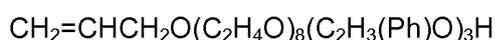
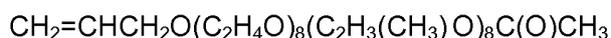
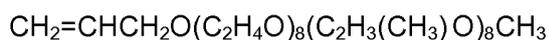
$r =$ 0 o mayor que 0 a 100, preferiblemente 0 o mayor que 0 a 30, de manera particularmente preferida 0 o mayor que 0 a 1, en particular 0,

25 y con las condiciones

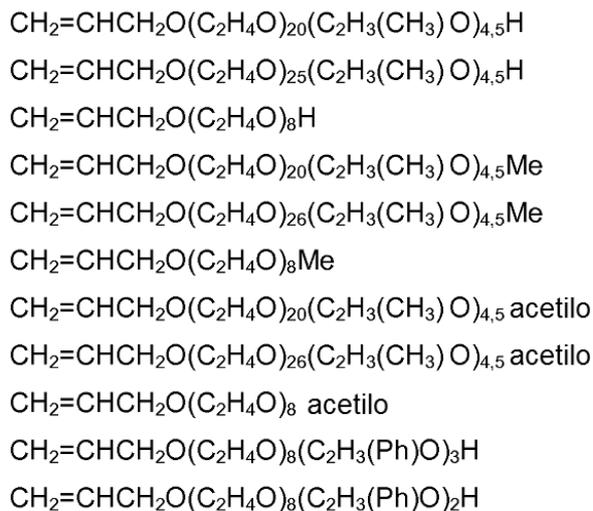
$o + p + q + r$ mayor que 3, preferiblemente p es mayor que 0.

30 Puede ser ventajoso que los índices del poliéter de acuerdo con la fórmula (III) cumplan las siguientes condiciones: o es mayor que 0, preferiblemente o es mayor que $p + q + r$, de manera particularmente preferida o es mayor que p , de manera muy particularmente preferida o es mayor que $1,5 * p$. El índice p del poliéter de acuerdo con la fórmula (III) es preferiblemente mayor que 0, en el caso de $p = 0$, o es al menos 4, preferiblemente al menos 8; en el caso de $p = 0$ y $q + r$ igual o mayor que 2, o es al menos $2 * (q + r)$. Cuando $q + r$ es menor que 2 y p es mayor que 0, entonces o es mayor que $4 * p$.

Poliéteres muy particularmente preferidos son, por ejemplo:



35 Poliéteres adicionalmente preferidos son, por ejemplo:



Poliéteres de este tipo están adquiribles en el comercio en una gran variedad, p. ej., bajo los nombres de marca Pluriol® (BASF) o Polyglicol AM® (Clariant).

Preferiblemente, las composiciones de acuerdo con la invención presentan

- 5 el componente A con una proporción de 1 a 90% en peso, preferiblemente mayor que 1 a 30% en peso, de preferencia 1 a 15% en peso,
- el componente B con una proporción de 0 a 70% en peso, preferiblemente mayor que 0 a 40% en peso, de preferencia de 1 a 30% en peso,
- 10 los compuestos C con una proporción de 0 a 95%, preferiblemente 5 a 90%, de preferencia de 10 a menor que 90% en peso, y
- el componente D con una proporción mayor que 0 a 50 ppm en peso, en cada caso referido a la masa de la composición total.

Preferiblemente, las composiciones presentan

- el componente A con una proporción de 1 a 15% en peso,
- 15 el componente B con una proporción de 1 a 30% en peso,
- los compuestos C con una proporción de 10 a menor que 90% en peso, y
- el componente D con una proporción mayor que 0 a 50 ppm en peso, en cada caso referido a la masa de la composición total.

- 20 En las composiciones de acuerdo con la invención, el polímero del componente A se presenta en más de 90% en peso, referido a los componentes A con una masa molar media ponderal menor que 2500000 g/mol.

En las composiciones de acuerdo con la invención, el componente B se presenta en más de 90% en peso referido al componente B, con una masa molar media ponderal de hasta 1000000 g/mol. Un componente B de este tipo está presente preferiblemente en la composición con menos de 5% en peso, referido a la composición total.

- 25 Composiciones preferidas se distinguen porque el componente A está presente con más de 90% en peso, referido a los polímeros con componentes A con una masa molar media ponderal menor que 2500000 g/mol, y

el componente B está presente con más de 90% en peso, referido al componente B con una masa molar media ponderal de hasta 1000000 g/mol, y los componentes B en la composición están presentes con menos de 5% en peso, referido a la composición total.

5 Las composiciones de acuerdo con la invención son preferiblemente líquidas a 20°C y 1013 mbar. Líquidas en el sentido de la invención son sustancias, mezclas homogéneas y/o heterogéneas que, a temperatura ambiente, preferiblemente a 20°C y a presión normal 1013 mbar, poseen una viscosidad menor que 120 Pa*s, preferiblemente menor que 100 Pa*s, y de manera particularmente preferida menor que 10 Pa*s. Composiciones preferidas presentan de manera correspondiente, preferiblemente una viscosidad respectiva, determinada con se indica en los ejemplos.

10 Las composiciones de acuerdo con la invención presentan preferiblemente un contenido menor que 25% en peso, preferiblemente menor que 20% en peso, de manera particularmente preferida menor que 15% y de manera muy particularmente preferida de 0,01 a 10% en peso de silicio referido a la suma de las masas de los componentes A, B y D y el compuesto C de la composición de acuerdo con la invención.

15 El contenido en átomos y/o iones de metales del grupo del platino asciende en la composición de acuerdo con la invención preferiblemente a mayor que 0 a 50 wppm (ppm en masa), preferiblemente de 1 a 40 wppm, de manera particularmente preferida a 3 a 30 wppm, de manera muy particularmente preferida a 5 a 20 wppm y de manera especialmente preferida a 8 a 10 wppm, referido a la masa total de la composición. Preferiblemente, en la composición se presentan platino, rutenio y/o rodio en estas concentraciones.

20 Las composiciones de acuerdo con la invención son preferiblemente incoloras o bien ligeramente amarillentas y pueden ser transparentes o turbias.

Las composiciones de acuerdo con la invención pueden contener, eventualmente, otros aditivos. Aditivos preferidos son aceites alifáticos y/o aromáticos, disolventes, agua y/o emulsionantes. Aditivos particularmente preferidos son agua y emulsionantes.

25 Disolventes preferidos son, p. ej., alcoholes e hidrocarburos alifáticos. Alcoholes preferidos pueden ser, p. ej., metanol, etanol, etilenglicol, n-propanol, iso-propanol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, n-butanol, 2-butanol y terc.-butanol. Hidrocarburos preferidos son, en particular, hidrocarburos con un punto de ebullición a presión normal (1013 mbar) menor que 250°C.

30 Como emulsionante en el sentido de la invención se consideran sustancias que están en condiciones de formar una emulsión. Esta emulsión puede ser, p. ej., una emulsión de O/W, W/O o multifase. El emulsionante o bien el sistema emulsionante empleado puede elegirse, p. ej., de los grupos de los emulsionantes no iónicos, aniónicos, catiónicos o anfóteros o sus mezclas.

Ejemplos de emulsionantes aniónicos adecuados son, p. ej., jabones de metales alcalinos, sulfonatos de alquilarilo (p. ej., dodecibencilsulfonato de sodio), sulfatos de alcoholes grasos de cadena larga, monoglicéridos sulfatados, ésteres sulfatados, alcoholes sulfatados-etoxilados, sulfosuccinatos, fosfato-ésteres, sarcosinatos de alquilo.

35 Ejemplos de emulsionantes catiónicos adecuados son, entre otros, sales de amonio cuaternario, sales de sulfonio, sales de fosfonio o sales de alquilamina. Ejemplos de emulsionantes no iónicos son, p. ej., alcoxilatos de alcoholes grasos, alcoxilatos de ácidos grasos, alcoxilatos basados en aminas o amidas, alcoxilatos de glicerol o poliglicerol, alcoxilatos del sorbitol y otros alcoxilatos de azúcares. Emulsionantes no iónicos adquiribles en el comercio se pueden adquirir, p. ej., bajo el nombre de marca Breij[®] (Uniqema, ICI Surfactans), Synperonic[®] (Croda) o Tergitol[®] (Dow Chemical). Ejemplos de emulsionantes anfóteros son, p. ej. betaínas o sales de alquilaminoácidos.

40 Emulsionantes adecuados pueden ser también sólidos, los denominados emulsionantes Pickering. Así, por ejemplo el documento EP 2067811 (página 15, Ejemplo 1) da a conocer el uso de SiO₂ en nanopartículas como emulsionante adecuado para el acrilato de silicona Tego RC 726 (Evonik Goldschmidt GmbH, Essen).

45 Emulsionantes preferidos son p. ej. TEGO[®] Alkanol TD6 de Evonik Industries AG, Genapol[®] T800 (Clariant), Synperonic[®] PE F 108 de Croda.

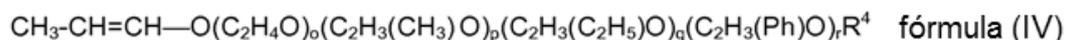
Cantidades de partida preferidas en emulsionantes ascienden preferiblemente a 0,1 hasta 49% en peso, preferiblemente a 0,5 hasta 20% en peso, de manera particularmente preferida a 1 hasta 15% en peso referido a la composición.

En otra forma de realización, puede ser ventajoso que las composiciones de acuerdo con la invención no presenten agua ni emulsionantes.

Las composiciones de acuerdo con la invención contienen eventualmente compuestos caracterizados por la estructura parcial de la fórmula (V).

5 $\text{CH}_3\text{-CH=CH-}$ Fórmula (V)

Compuestos preferidos que contienen la estructura parcial de la fórmula (V) son poliéteres de la fórmula (IV)



en donde los índices y el radical R^4 están definidos como en la fórmula (III). Los intervalos preferidos indicados allí para la fórmula (III) son válidos de igual manera también para los compuestos de la fórmula (IV).

10 Los compuestos de las fórmulas (IV) y/o (V) pueden añadirse adicionalmente a la composición o, p. ej., pueden formarse mediante reacciones de transposición en múltiples enlaces C-C en el transcurso de la preparación de la composición, en particular en el caso de la reacción bajo condiciones hidrosililantes.

La proporción de compuestos que presentan una estructura parcial de la fórmula (V), preferiblemente compuestos de la fórmula (IV), en la composición de acuerdo con la invención asciende preferiblemente a 0,0001 a 25% en peso, 15 preferiblemente a 0,01 a 20% en peso.

Puede ser ventajoso que la composición de acuerdo con la invención no presente compuestos que presentan una estructura parcial de la fórmula (V) o bien que la proporción sea tan baja que no se pueda detectar analíticamente.

Las composiciones de acuerdo con la invención que contienen los componentes A y D y, opcionalmente, B y/o el compuesto C pueden obtenerse de diferentes maneras. Preferiblemente, la preparación de los polímeros de acuerdo 20 con la invención tiene lugar según el procedimiento de acuerdo con la invención descrito en lo que sigue.

El procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de composiciones de acuerdo con la invención se distingue porque al menos un compuesto de la fórmula (I) se hace reaccionar con compuestos de la fórmula (I) y/o con otros compuestos C, que presentan un múltiple enlace C-C, y que no corresponden a la fórmula (I), bajo condiciones hidrosililantes y presencia de un catalizador que cataliza la hidrosililación.

25 Preferiblemente, en el procedimiento de acuerdo con la invención al menos un compuesto de la fórmula (I) y al menos un compuesto de la fórmula (II) se hace reaccionar con al menos un compuesto C insaturado que contiene uno o varios múltiples enlaces C-C, bajo condiciones hidrosililantes.

En general, los reaccionantes pueden añadirse al recipiente de reacción en una secuencia arbitraria.

30 El procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo bajo la adición de agua. El procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo en presencia de uno o varios disolventes. El procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo bajo la adición de uno o varios emulsionantes. Preferiblemente, en el procedimiento de acuerdo con la invención la reacción hidrosililante se lleva a cabo bajo la adición de agua, eventualmente de un disolvente y eventualmente con la adición de emulsionantes. De manera particularmente preferida, el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en una emulsión de aceite en agua (O/W).

35 Disolventes adecuados son, por ejemplo, aquellos que no inhiben ni perturban la reacción de hidrosililación. Disolventes adecuados son, por ejemplo, hidrocarburos aromáticos y alifáticos, éteres lineales o cíclicos, alcoholes, ésteres o mezclas de diferentes disolventes. Adecuados como disolventes son también muchos emolientes empleados en cosmética, p. ej. Tegosoft® de Evonik Industries AG.

40 En otra forma de realización, puede ser ventajoso preparar las composiciones de acuerdo con la invención sin agua ni emulsionantes.

En el caso de los compuestos C insaturados que se pueden hacer reaccionar en el sentido de una hidrosililación se trata preferiblemente de compuestos solubles en agua, mientras que por el contrario, los compuestos de la fórmula (I) y la fórmula (II) no son preferiblemente solubles en agua.

5 Para la preparación de emulsiones, los distintos reaccionantes de la reacción de hidrosililación se pueden mezclar entre sí, pudiendo ser en este caso diferente la secuencia de adición y los momentos de adición elegidos. P. ej., puede ser conveniente emulsionar sólo una parte de los reaccionantes y aportar dosificadamente con posterioridad los otros reaccionantes.

10 Los distintos reaccionantes pueden añadirse asimismo en porciones en diferentes momentos a la emulsión. Este modo de proceder es suficientemente conocido por el experto en la materia. Las bases teóricas para la preparación de emulsiones se describen, entre otros, en Tharwat F. Tadros – “Emulsion Science and Technology” (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; edición: 1ª edición; 18 de marzo de 2009; ISBN-10: 3527325255). Métodos para la emulsión se recogen también en los documentos US 4.476.282 y US 2001/0031792, los cuales están incluidos en todo su contexto en el intervalo de protección de la presente invención. En las referencias mencionadas se encuentran también datos con respecto a la mezclado de los reaccionantes, esto puede tener lugar de diferentes
15 maneras, pudiendo emplearse diferentes grupos de agitación.

El proceso de mezclado puede llevarse a cabo como proceso en tandas (procedimiento en un solo recipiente), proceso semi-continuo o proceso continuo.

20 En el caso de llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención preferiblemente los componentes de la reacción se aportan al recipiente de reacción, con la condición de que antes del comienzo de la adición del catalizador esté presente en el recipiente de reacción, al menos una parte alícuota del compuesto de la fórmula (I) o al menos una parte alícuota de una mezcla que contiene el compuesto (II) y un compuesto C insaturado.

25 Preferiblemente, los compuestos de la fórmula (I), eventualmente junto con compuestos de la fórmula (II), preferiblemente todos los compuestos de las fórmulas (I) y eventualmente (II) se disponen en el recipiente de reacción, se llevan a la temperatura de reacción y, a continuación, se mezclan con un catalizador de hidrosililación. A continuación pueden añadirse entonces los compuestos C.

En otra forma de realización, puede ser ventajoso que los compuestos C, eventualmente junto con compuestos de la fórmula (II), se añadan ya antes de la adición del catalizador.

En otra forma de realización puede ser ventajoso disponer los compuestos C y añadir dosificadamente los compuestos de la fórmula (I) y eventualmente (II) sucesiva o conjuntamente.

30 La secuencia de dosificación puede variarse dentro de amplios márgenes. Eventualmente, es ventajoso aportar dosificadamente de manera simultánea los reaccionantes. Además, los distintos reaccionantes pueden mezclarse previamente y aportarse como mezcla a la mezcla de reacción. También, es posible añadir determinados reaccionantes en porciones en diferentes fases de la reacción. El modo en el que se lleva a cabo la reacción puede influir claramente sobre la composición del producto.

35 La aportación de los reaccionantes y eventualmente de otros aditivos puede suceder en porciones o dosificada a lo largo del tiempo, al igual que también en formas mixtas de estas aportaciones.

El procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo tanto en un funcionamiento en tandas como continuo o bien también en realizaciones de funcionamiento mixtas imaginables. De manera preferida, el procedimiento de acuerdo con la invención se realiza en un funcionamiento en tandas.

40 La reacción hidrosililante del procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo p. ej., tal como se describe en el documento EP 1520870.

45 El procedimiento de acuerdo con la invención se lleva preferiblemente a cabo de modo que la conversión en relación con las funciones Si-H empleadas o con los múltiples enlaces C-C de los reaccionantes empleados sea completa o bien completa en la medida de lo posible. Preferiblemente, la conversión asciende a más de 99%, preferiblemente a más de 99,9% de manera particularmente preferida a más de 99,999 y de manera muy particularmente preferida a más de 99,999999%. La conversión correspondiente puede determinarse mediante la detección de los grupos SiH remanentes o bien de los múltiples enlaces C-C que no han reaccionado.

Como catalizadores para la hidrosililación pueden emplearse catalizadores de metales, preferiblemente catalizadores de metales nobles del grupo del platino, preferiblemente catalizadores con contenido en platino, rodio o rutenio, en particular complejos que son conocidos por el experto en la materia como catalizadores activos en la hidrosililación, p. ej., compuestos de platino tales como, por ejemplo, ácido hexacloroplatínico, $(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2$, cis-platino y cloruro de bis-(cicloocten)platino, carbo-platino, complejos de platino(0)-(diviniltetrametildisiloxano), los denominados catalizadores de Karstedt o también complejos de platino(0) complejados con diferentes olefinas. Además de ello, en principio se adecuan compuestos de rodio y rutenio tales como, por ejemplo, tris(trifenilfosfina)-cloruro de rodio(I) o tris(trifenilfosfina)-dicloruro de rutenio(II). En el sentido del procedimiento de acuerdo con la invención, catalizadores preferidos son complejos de platino(0). Particularmente preferidos son catalizadores de Karstedt o bien los denominados catalizadores WK que se pueden preparar conforme al documento EP 1520870. Condiciones adecuadas y preferidas para la reacción de hidrosililación se describen, p. ej., en el documento EP 1520870 (ejemplos de aplicación 1, 4-7).

El experto en la materia es conocedor que el catalizador debe elegirse de manera que no sea inhibido o inactivado por los componentes individuales utilizados de la reacción, se prefieren mezclas de catalizador-reaccionantes que no influyen sobre las propiedades, así como la reactividad del catalizador.

Los catalizadores se emplean preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 1000 wppm, más preferiblemente 1 a 100 wppm, de manera particularmente preferida 5 a 30 wppm y de manera especialmente preferida 8 a 15 wppm, referido a la masa de la tanda total de la reacción de hidrosililación.

Las composiciones de acuerdo con la invención o las composiciones preparadas de acuerdo con la invención pueden utilizarse para la preparación de antiespumantes o como antiespumantes de líquidos.

La presente invención se explica con mayor detalle con ayuda de la representación de la Fig. 1, sin que la invención, cuyo alcance de aplicación resulta de la memoria completa y de las reivindicaciones, tenga que ser limitada a la forma de realización mencionada en el dibujo. La Fig. 1 muestra una estructura esquemática de un conjunto de aparatos para llevar a cabo experimentos de desespumación, el denominado ensayo de la frita.

En los ejemplos recogidos en lo que sigue se describe a modo de ejemplo la presente invención, sin que la invención, cuyo alcance de aplicación resulta de toda la parte descriptiva y de las reivindicaciones, deba estar limitada a las formas de realización mencionadas en los ejemplos.

Ejemplos de realización

Métodos generales y materiales

30 Viscosidad:

Determinación de la viscosidad mediante un viscosímetro de husillo tipo Brookfield LV-DV-I+ viscosímetro de Brookfield son viscosímetros de rotación con conjuntos de husillos definidos como cuerpos de rotación. En el caso de los cuerpos de rotación utilizados se trataba de un conjunto de husillos LV. En virtud de la dependencia de la temperatura de la viscosidad, las temperaturas del viscosímetro y el líquido de medición se mantuvieron exactamente constantes durante la medición en $\pm 0,5^\circ\text{C}$ a 20°C . Otros materiales utilizados junto al conjunto de husillos LV eran un baño de agua termoestabilizado, un termómetro $0-100^\circ\text{C}$ (partes de escala 1°C o menor) y un instrumento cronométrico (valores de la escala no mayores que 0,1 segundos). Para la medición 100 ml de la muestra se introdujeron en un frasco de cuello ancho; se regularon en temperatura y se midieron exentos de burbujas de aire, después de haber tenido lugar un calibrado previo. Para la determinación de la viscosidad, el viscosímetro se colocó con respecto a la muestra de forma que los husillos se sumergen en producto hasta la marca. La medición se desencadena con ayuda de una tecla de inicio, teniéndose en cuenta que la medición tuvo lugar en el intervalo de medición más favorable de 50% ($\pm 20\%$) del momento de giro medible máximo. El resultado de la medición se expresó en mPas en la pantalla del viscosímetro, en donde la división por la densidad (g/ml) proporciona la viscosidad en mm^2/s .

45 Determinación del contenido en SiH

Las determinaciones de los valores SiH de los hidrógeno-siloxanos empleados, pero también de las matrices de reacción, tienen lugar en cada caso por volumetría de gases mediante la descomposición inducida por butilato de sodio de cantidades de muestra pesadas alícuotamente en una bureta de gas. Introducidos en la ecuación del gas

general, los volúmenes de hidrógeno medidos permiten la determinación del contenido de funciones SiH activas en los precursores o también en las tandas de reacción y permiten de esta forma el control de la conversión.

Determinación del contenido en múltiples enlaces C-C

5 El contenido en múltiples enlaces C-C se puede determinar, por ejemplo, mediante la determinación del índice de yodo. Un método habitual es la determinación del índice de yodo según Hanus (método DGF C-V 11 a (53) de Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft e.V.). Los valores indicados en lo que sigue se basan en este método.

Determinación del número de los grupos hidroxilo (OHZ)

10 El contenido en grupos OH se puede determinar por el método de acetilación con subsiguiente retro-titulación del ácido en exceso (método DGF C-V 17a de Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft e.V.). Los valores indicados en lo que sigue se basan en este método.

Determinación de las distribuciones de las masas molares:

15 Los análisis por cromatografía de permeación en gel (GPC) tuvieron lugar en un aparato del tipo 1100 de la razón social Hewlett-Packard utilizando una combinación de columnas SDV (1000/10000 Å, en cada caso 65 cm, diámetro interno 0,8 cm, temperatura 30°C), THF como fase móvil con un caudal de 1 ml/min y un detector RI (Hewlett-Packard). El calibrado del sistema tuvo lugar frente a un patrón de poliestireno en el intervalo de 162-2.520.000 g/mol.

Ensayo de la frita

20 El denominado ensayo de la frita es un método para la determinación de la actividad de concentrados antiespumantes o emulsiones antiespumantes. En este caso, en una probeta con pie se hace pasar una cantidad definida de aire a través de una disolución de tensioactivo con el fin de crear una cantidad constante de espuma por unidad de tiempo. Esta espuma ha de ser destruida mediante la adición de un antiespumante y se ha de impedir la formación ulterior de la espuma. Para un ensayo típico de este tipo se requieren: probeta graduada (100 ml), probeta sin pie (2000 ml), pie para probetas, matraz aforado (1000 ml), frita con prolongación de la porosidad 1, bomba de acuario, rotámetro, pipeta (10-1000 µl) con puntas de pipeta, espátula, agitador magnético con núcleo agitador, disolución tensioactiva, así como agua (dest.). La realización tiene lugar de forma que el aire de una cantidad
25 definida es conducido por medio de una frita de vidrio que es colocada en la probeta con pie, a través de la disolución de tensioactivo. El antiespumante es aportado dosificadamente desde el comienzo de la determinación y en cada caso cuando se han formado 1000 ml de espuma. Se anota el instante de cada una de las dosificaciones. Se suma el número y el volumen de las dosificaciones de antiespumante dentro de la duración del ensayo global y, por consiguiente, forman el consumo total del antiespumante. La Fig. 1 muestra una estructura esquemática de un
30 conjunto de aparatos para llevar a cabo el ensayo de la frita.

Tamaño de las gotitas:

35 La determinación de la distribución por tamaño de las emulsiones/dispersiones preparadas tuvo lugar mediante difracción láser estática en un aparato de medición LS320 de la razón social Beckman-Coulter.

Materiales:

	Material		Suministrador
	Decametilciclopentasiloxano	D ₅	ABCR (Cat.-Nº AB111012)
5	Octametilciclotetrasiloxano	D ₄	ABCR (Cat.-Nº AB111277)
	Hidrógeno-siloxano en posición lateral	Me ₃ SiO[SiMeHO] _n SiMe ₃	ABCR (Cat.-Nº HMS-993)
	Ácido trifluorometano-sulfónico	TFMSA	Aldrich (Cat.-Nº. 347817)
	Solvesso 150 (disolvente alifático)		Exxon Mobil Corporation
	Hostapur SAS		Clariant, Frankfurt a.M.
10	Marlon A 315		Sasol Germany GmbH, Hamburg
	Synperonic PE/F 108		Croda GmbH, Nettetal
	Alilpoliéter 1	Índice de yodo = 13,5 g/100g, OHZ = 35 mg KOH/g, PO al 90% en peso	
15	Alilpoliéter 2	Índice de yodo = 18,5 g/100g, OHZ = 44 mg KOH/g, PO al 23% en peso	
	Diviniltetrametildisiloxano	^{Vi} MM ^{Vi}	ABCR (Cat.-Nº AB121873)
	Polimetilfenilsiloxano (500 cSt)		ABCR (Artículo PMM-025)
20	Hidrógeno-carbonato de sodio		Aldrich (Cat.-Nº. S6297)

Las disoluciones de Karstedt empleadas son complejos de platino(0)-diviniltetrametildisiloxano en decametilciclopentasiloxano en una concentración de 0,1% en peso de platino (adquiribles de Umicore con 21,37% en peso de platino que se ajusta a 0,1% en peso de Pt con decametilciclopentasiloxano). Las dosificaciones indicadas en los siguientes ejemplos del catalizador se refieren a la suma de masa de los pesos netos de los componentes de la reacción de la hidrosililación, los disolventes añadidos no se tienen en cuenta en este cálculo.

Ejemplo 1: Preparación de las composiciones de acuerdo con la invención:

Ejemplo de síntesis E1:

En un matraz de múltiples bocas, equipado con dispositivo agitador, tubería de alimentación de nitrógeno y refrigerador de reflujo se dispusieron 48,4 g de tetrametildivinildisiloxano (^{Vi}MM^{Vi}), 96,9 g de un hidrógeno-siloxano varias veces en posición lateral (15,7 eq. de SiH/kg) de la fórmula general Me₃SiO[SiMeOH]₄₄SiMe₃ (CAS: 63148-57-2, por ejemplo adquirible de ABCR), 441,6 g de decametilciclopentasiloxano (D₅) y 0,35 ml de TFMSA y se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas. Después de un equilibrado completo, mediante la adición de 11,7 g de hidrógeno-carbonato de sodio se neutralizó en el espacio de 2 horas y seguidamente se filtró. A partir del producto equilibrado de silicona transparente incoloro obtenido se determinó una porción de 0,256% de SiH.

Ejemplo de síntesis E2:

5 En un matraz de múltiples bocas, equipado con dispositivo agitador, tubería de alimentación de nitrógeno y refrigerador de reflujo se dispusieron 6,22 g de tetrametildivinildisiloxano, 1,74 g de un hidrógeno-siloxano varias veces en posición lateral (1,58% de SiH), 389,6 g de octametilciclotetrasiloxano y 0,4 ml de TFMSA y se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas. Después de un equilibrado completo, mediante la adición de 8,0 g de hidrógeno-carbonato de sodio se neutralizó en el espacio de 2 horas y seguidamente se filtró. Se obtuvo un producto equilibrado de silicona transparente incoloro.

Ejemplo de síntesis E3:

10 En un matraz de múltiples bocas, equipado con dispositivo agitador, tubería de alimentación de nitrógeno y refrigerador de reflujo se dispusieron 3,1 g de diviniltetrametildisiloxano, 0,98 g de un hidrógeno-siloxano varias veces en posición lateral (15,7 eq./kg de SiH), 194,7 g de decametilciclopentasiloxano (D₅, ABCR) y 0,12 ml de TFMSA y se agitaron a temperatura ambiente durante 24 horas. Después de un equilibrado completo, mediante la adición de 4,0 g de hidrógeno-carbonato de sodio se neutralizó en el espacio de 2 horas y seguidamente se filtró. Se obtuvo un producto equilibrado de silicona transparente incoloro.

15 Ejemplo de síntesis E4:

20 En un matraz de múltiples bocas, equipado con dispositivo agitador, tubería de alimentación de nitrógeno y refrigerador de reflujo se dispusieron 13,33 g de un hidrógeno-siloxano varias veces en posición lateral (15,7 eq./kg de SiH), 65,05 g de D₅, 21,6 g de un polimetilfenilsiloxano (500 cSt, ABCR) y 0,1 ml de ácido trifluorometanosulfónico (Aldrich) y se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas. Después de un equilibrado completo, mediante la adición de 6,0 g de hidrógeno-carbonato de sodio se neutralizó en el espacio de 2 horas y seguidamente se filtró. Se obtuvo un producto equilibrado de silicona transparente incoloro.

Ejemplo de síntesis S1:

25 En un vaso de precipitados se dispusieron 500 mL de Synperonic PE F 108 y se agitaron mediante un dispositivo Dispermat (disco de batidora, diámetro 4 cm) a 1000 rpm. Bajo un cizallamiento continuo se añadieron, en el espacio de 10 minutos, en porciones, 313,8 g de agua. Después de un cizallamiento ulterior durante dos horas a 1000 rpm se formó una disolución transparente. En un recipiente separado se transfirieron 79,8 g de alilpoliéter 1, 24,8 g de un hidrógeno-siloxano en posición central (1,27 eq. de SiH/kg) y 4,89 g de del siloxano E3 a 500 rpm por medio de un agitador KPG en una emulsión finamente dividida. 46 g de esta emulsión se dispusieron acto seguido en otro recipiente, se calentaron hasta 70°C y asimismo se homogeneizaron 46 g de la disolución de emulsionante preparada al comienzo bajo cizallamiento con un dispositivo Dispermat (1000 rpm, disco de batidora, diámetro 4 cm) en el espacio de 30 minutos. A esta mezcla se añadieron 46 ml de un preparado de catalizador de Karstedt (Pt al 1%) y se inició la reacción de hidrosililación. Al cabo de 1 hora ya no pudo detectarse más SiH libre por volumetría de gases. Después del enfriamiento hasta la temperatura ambiente se obtuvo una pasta blanca.

Ejemplo de síntesis S2:

35 En un matraz de múltiples bocas con tubería de alimentación de nitrógeno, dispositivo agitador y termómetro interno, se dispusieron 46,2 g de alilpoliéter 1 (exceso de 30% en moles) y 17,5 g de un hidrógeno-siloxano en posición central (1,27 eq. de SiH/kg), así como 1,24 g de E3 y se calentó hasta 90°C. La adición de 32 µl de un preparado de catalizador de Karstedt (Pt al 1%) inicia la reacción de hidrosililación. Al cabo de 5 horas ya no pudo detectarse más SiH libre por volumetría de gases. El producto era transparente y mostraba una viscosidad de 1200 mPa.s/s (Brookfield, husillo 2, 12 rpm). El análisis por GPC (THF) proporcionó una distribución de la masa molar de Mn = 5.300 g/mol y Mw = 28.500 (PDI = 5,34).

Ejemplo de síntesis S3:

45 A 11,06 g de una disolución de Synperonic PE F 108 (al 10% en agua) se añadieron 9,06 g de un alilpoliéter 1, y mediante un dispositivo agitador se homogenizaron con un disco de batidora a 1000 rpm durante aprox. 5 minutos. A la emulsión obtenida, muy finamente dividida, se añadieron, en el espacio de 5 minutos, bajo constante cizallamiento (1000 rpm), 1,96 g de producto equilibrado E1. La reacción de hidrosililación se condujo mediante la adición de 10 µl de un preparado de catalizador de Karstedt (Pt al 1%), y a lo largo de 2 horas a 70°C hasta la conversión de SiH completa.

Ejemplo de síntesis S4:

5 A 25,8 g de una disolución de emulsionante al 10% en peso (Synperonic PE F 108) se homogeneizaron 9,1 g de alilpoliéter 1 mediante un dispositivo agitador con un disco de batidora a 1000 rpm durante aprox. 5 minutos. A esta emulsión se añadieron en el espacio de 5 minutos 1,9 g del producto equilibrado E1 y se emulsionaron bajo cizallamiento constante (1000 rpm). La reacción de hidrosililación se inició mediante la adición de 10 μ l de un preparado de catalizador de Karstedt (Pt al 1%), y se condujo hasta la conversión de SiH completa por medio de un agitador de paletas a 600 rpm a lo largo de 2 horas a 70°C.

Ejemplo de síntesis S5:

10 En un matraz de múltiples bocas con tubería de alimentación de nitrógeno, dispositivo agitador y refrigerador de reflujo se dispusieron 12,5 g de E1 y 57,5 g de alilpoliéter 1 y se calentaron hasta 70°C. Después de alcanzar la temperatura de reacción, se añadieron 35 μ l del preparado de catalizador de Karstedt (Pt al 1%). La reacción acompañada de una ligera exotermia y un notable aumento de la viscosidad pudo llevarse, en el espacio de 1 hora, a una conversión completa de SiH.

Ejemplo de Síntesis Ref. S6:

15 3,0 gramos de TEGO[®] Alkanol TD6 (alcohol isotridecílico, polioxietileno (6) éter, Evonik Goldschmidt GmbH), 2,0 g de Genapol[®] T800 (alcohol de sebo graso, polioxietileno (80) éter, Clariant GmbH) y 5,0 g de agua se calentaron hasta 60°C en el horno en una copa de PE de 100 mL y se agitaron con un dispositivo Dispermat (VMA-Getzmann GmbH) con un disco disolvedor (\varnothing 3 cm) a 500 rpm hasta que se formaba una disolución viscosa homogénea.

20 En el espacio de 5 minutos se incorporaron, con agitación a 1000 rpm y a la temperatura ambiente, 20,6 g del vinilhidrógeno-siloxano E2 gota a gota, en la pasta. Después, la pasta se diluyó con 18,6 g de agua. Resultó una emulsión. La medición del tamaño de las gotas antes de la reacción con ayuda de un Coulter LS320 Instruments proporcionó un diámetro medio de las gotas de 0,76 μ m. La reacción de hidrosililación se inició mediante la adición de 10 ppm de un compuesto de platino (preparado de catalizador de Karstedt) y se agitó mediante un agitador de paletas a 600 rpm a lo largo de 2 horas a 70°C hasta la conversión completa de SiH. La determinación del tamaño por medio del Coulter LS320 Instruments proporcionó un aumento significativo de los diámetros.

25

Ejemplo de síntesis Ref. S7:

30 3,0 gramos de TEGO[®] Alkanol TD6 (alcohol isotridecílico, polioxietileno (6) éter, Evonik Goldschmidt GmbH), 2,0 g de Genapol[®] T800 (alcohol de sebo graso, polioxietileno (80) éter, Clariant GmbH) y 23,5 g de agua se calentaron hasta 60°C en el horno en una copa de PE de 200 mL y se agitaron con un dispositivo Dispermat (VMA-Getzmann GmbH) con un disco disolvedor (\varnothing 3 cm) a 500 rpm hasta que se formaba una disolución viscosa homogénea. En el espacio de 5 minutos se incorporaron, con agitación a 1000 rpm y a la temperatura ambiente, 40,0 g del vinilhidrógeno-siloxano E2 gota a gota, en la pasta. Después, la pasta se diluyó con los restantes 30,6 g de agua. Resultó una emulsión. La medición del tamaño de las gotas antes de la reacción con ayuda de un Coulter LS320 Instruments proporcionó un diámetro medio de las gotas de 7,0 μ m. La reacción de hidrosililación se inició mediante la adición de 10 ppm de un compuesto de platino (preparado de catalizador de Karstedt) y se agitó mediante un agitador de paletas a 600 rpm a lo largo de 2 horas a 70°C hasta la conversión completa de SiH. La determinación del tamaño por medio del Coulter LS320 Instruments proporcionó un aumento significativo de los diámetros.

35

Ejemplo de síntesis S 8:

40 En un matraz de múltiples bocas con agitador de paletas KPG, refrigerador de reflujo, tubería de alimentación de gas inerte y sensor de temperatura se mezclaron entre sí íntimamente 14 g de un siloxano de la fórmula $M_1 M^H_1 D_{123} D^H_{25} T_0 Q_0$ ($R^I = Me$) con 69,94 g de alilpoliéter 2, 2,98 g de un siloxano $M_{0,04} M^V_{1,96} M^H_0 D_{147,1} D^H_{0,9} D^V_0 T_0 Q_0$ (E4), así como 20 g de Solvesso 150, y bajo una atmósfera de gas inerte y mediante la adición de 10 ppm de platino en forma de un catalizador de Karstedt de la mezcla de reacción turbia se inició la hidrosililación. Después se calentó hasta una temperatura de reacción de 80-90°C y la exotermia se recogió de manera que no se superara la temperatura de reacción de 90°C. Después de 2,5 horas, no pudo detectarse SiH libre alguno por volumetría de gases. El producto ligeramente amarillo mostró según el análisis por GPC una distribución de la masa molar de $M_n = 4744$ g/mol y $M_w = 164457$ ($M_w/M_n = 34,67$) y una viscosidad de 3,1 Pa*s.

45

Ejemplo de síntesis S 9:

5 En un matraz de múltiples bocas con agitador de paletas KPG, refrigerador de reflujo, tubería de alimentación de gas inerte y sensor de temperatura se mezclaron entre sí íntimamente 16,1 g de un siloxano de la fórmula $M_2 M^H_0 D_{57} D^H_{24} T_0 Q_0$ (con $R^1 = \text{Me}$ o bien fenilo) que se preparó en E4 con 59,4 g de alilpoliéter 2, 4,4 g de un siloxano $M_0 M^V_2 M^H_0 D_{350} D^H_0 D^V_0 T_0 Q_0$ (con $R^1 = \text{Me}$ y $R^3 = -\text{CH}_2\text{CH}_2$), así como 20 g de Solvesso 150, y bajo una atmósfera de gas inerte se calentó a una temperatura de reacción de 80-90°C. Después de alcanzar la temperatura de reacción se inició la hidrosililación mediante la adición de 10 ppm de platino en forma de un catalizador de Karstedt a la mezcla de reacción turbia hasta entonces. En este caso se recogió la exotermia de manera que no se superara la temperatura de reacción de 90°C. Después de 4,5 horas, no pudo encontrarse ya SiH libre alguno por volumetría de gases. El producto ligeramente amarillo mostró según el análisis por GPC (THF) una distribución de la masa molar de $M_n = 4849 \text{ g/mol}$ y $M_w = 78619$ ($M_w/M_n = 16,21$) y una viscosidad de 8,9 Pa*s.

Ejemplo de síntesis S 10:

15 En un matraz de múltiples bocas con agitador de paletas KPG, refrigerador de reflujo, tubería de alimentación de gas inerte y sensor de temperatura se mezclaron entre sí íntimamente 16,1 g de un siloxano de la fórmula $M_1 M^H_1 D_{123} D^H_{25} T_0 Q_0$ (con $R^1 = \text{Me}$) con 63,2 g de alilpoliéter 2, 2,6 g de un siloxano $M_0 M^V_6 M^H_6 D_{173} D^H_0 D^V_0 T_0 Q_5$ (con $R^1 = \text{Me}$ y $R^3 = -\text{CH}_2\text{CH}_2$), así como 20 g de Solvesso 150, y bajo una atmósfera de gas inerte se calentó a una temperatura de reacción de 80°C. Después de alcanzar la temperatura de reacción se inició la hidrosililación mediante la adición de 10 ppm de platino en forma de un catalizador de Karstedt a la mezcla de reacción turbia hasta entonces. En este caso se recogió la exotermia de manera que no se superara la temperatura de reacción de 90°C. Después de 3 horas, no pudo encontrarse ya SiH libre alguno por volumetría de gases. El producto ligeramente amarillo mostró según el análisis por GPC una distribución de la masa molar de $M_n = 3886 \text{ g/mol}$ y $M_w = 414335 \text{ g/mol}$ ($M_w/M_n = 106,83$) y una viscosidad de 13 Pa*s.

Ejemplo de síntesis S 11 (no de acuerdo con la invención):

25 En un matraz de múltiples bocas con tubería de alimentación de nitrógeno, dispositivo agitador y termómetro interno se dispusieron 435,7 g de alilpoliéter 1 (exceso de 40% en moles) y 94,3 g de un hidrógeno-siloxano en posición central (1,82 eq. SiH/kg) y se calentó hasta 90°C. La adición de 0,26 ml de un preparado de catalizador de Karstedt (Pt al 1%) inició la reacción de hidrosililación. Al cabo de 7 horas, no pudo encontrarse por volumetría de gases SiH alguno. El producto era transparente y mostraba una viscosidad de 1212 mPas/s (Brookfield, husillo 2, 12 rpm). El análisis por GPC (THF) proporcionó una distribución de la masa molar de $M_n = 5.480 \text{ g/mol}$ y $M_w = 24.592$ (PDI = 4,49).

30 Ejemplo de síntesis S 12:

35 En un matraz de múltiples bocas con tubería de alimentación de nitrógeno, dispositivo agitador y termómetro interno se dispusieron 402,8 g de alilpoliéter 1 (exceso de 40% en moles) y 90,8 g de un hidrógeno-siloxano en posición central (1,82 eq. SiH/kg), así como 36,4 g del producto equilibrado de siloxano E3 y se calentó hasta 90°C. La adición de 0,26 ml de un preparado de catalizador de Karstedt (Pt al 1%) inició la reacción de hidrosililación. Al cabo de 10 horas, no pudo encontrarse por volumetría de gases SiH alguno. El producto era ligeramente turbio y mostraba una viscosidad de 8800 mPas/s (Brookfield, husillo 2). El análisis por GPC (THF) proporcionó una distribución de la masa molar de $M_n = 5.717 \text{ g/mol}$ y $M_w = 180155$ (PDI = 31,51).

Ejemplo 2: Uso de las composiciones de acuerdo con la invención para la producción de preparados

40 a) La emulsión del preparado descrito según el Ejemplo de síntesis S 11 tuvo lugar según el método descrito en el documento EP 1132417 (Ejemplo 1). La emulsión de antiespumante al 20% en peso, así obtenida, se utilizó como referencia conforme al Ejemplo 3 (siguiente).

b) La emulsión del preparado descrito según el Ejemplo de síntesis S 12 tuvo lugar según el método descrito en el documento EP 1132417 (Ejemplo 1). La emulsión de antiespumante al 20% en peso, así obtenida, se ensayó frente a 1a conforme al Ejemplo 3 (siguiente).

45 Ejemplo 3: Uso de las composiciones de acuerdo con la invención del Ejemplo 2 como antiespumantes

Los preparados producidos según los Ejemplos 2a y 2b se examinaron en cuanto a su actividad mediante el ensayo de la frita descrito arriba. En este caso, se utilizaron dos disoluciones de tensioactivo diferentes (en cada caso al 0,2% en peso en agua). El ensayo se llevó a cabo a 60°C.

Tabla 1: Dosificación total del preparado antiespumante, producido según el Ejemplo 2a y el Ejemplo 2b, después de 60 minutos a una temperatura de 60°C utilizando dos sistemas tensioactivos diferentes.

5	Producto	Dosificación total [μl]- sistema tensioactivo 1	Dosificación total [μl]- sistema tensioactivo 2
	Ejemplo 2a	1100	300
	Ejemplo 2b	120	80
10	Reducción hasta [% en vol]	10,9	26,7

Sistema tensioactivo 1: Hostapur SAS (60°C, 0,2% en peso)

Sistema tensioactivo 2: Marlon A 315 (60°C, 0,2% en peso)

15 Los volúmenes requeridos para la reducción de la espuma estaban claramente reducidos para las muestras del Ejemplo 2b; así, en el Ejemplo 2b /tensioactivo 1 ya bastaban 120 μl del preparado antiespumante según el Ejemplo 2b con el fin de alcanzar el mismo efecto que el preparado no de acuerdo con la invención según el Ejemplo 2a (1100 μl). Esto corresponde a una reducción de 10,9% referido al volumen del preparado antiespumante empleado. El ensayo eliminación de la espuma mostró inequívocamente que los siloxanos de acuerdo con la invención (autorreticulantes) eliminan significativamente mejor la espuma que las estructuras no de acuerdo con la invención (no reticulada).

20

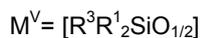
REIVINDICACIONES

1. Composiciones, caracterizadas por que contienen los componentes A y D, con

A que contiene un polímero obtenible mediante reacción en el sentido de una hidrosililación de compuestos de la fórmula (I)

5 $M_a M_b^V M_c^H D_d D_e^H D_f^V T_g Q_h$ fórmula (I)

con



10 $D = [R^1_2SiO_{2/2}]$



15 $a = 0$ a 42,

$b = 0$ a 42,

$c = 0$ a 42,

$d = 5$ a 600,

$e = 0$ a 50,

20 $f = 0$ a 50,

$g = 0$ a 20,

$h = 0$ a 20,

con la condición de que se cumplan las siguientes condiciones

$a + b + c$ mayor que o igual a 2,

25 $b + f$ mayor que 0,

$c + e$ mayor que 0 y $0,24^* (a + b + c + d + e + f + g)$ mayor que $(c + e)$,

R^1 independientemente uno de otro, radicales alquilo con 1 a 30 átomos de carbono, iguales o diferentes, o radicales arilo con 6 a 30 átomos de carbono, iguales o diferentes, u -OH u -OR²,

30 R^2 , independientemente uno de otro, radicales alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, iguales o diferentes o radicales arilo con 6 a 12 átomos de carbono iguales o diferentes,

R^3 , independientemente uno de otro, radicales orgánicos iguales o diferentes con un doble enlace C-C en posición terminal o un triple enlace C-C terminal o interno,

con compuestos de la fórmula (I) y/o con otros compuestos C que presentan un enlace C-C múltiple, y que no corresponden a la fórmula (I)

5 y

D átomos y/o iones de metales del grupo del platino,

en donde el componente A contiene un polímero que se puede obtener mediante reacción en el sentido de una hidrosililación de compuestos de la fórmula (I) con uno o varios compuestos C insaturados.

10 2. Composiciones según la reivindicación 1, caracterizadas por que el componente A presenta un polímero que se puede obtener mediante reacción en el sentido de una hidrosililación de compuestos de la fórmula (I) y compuestos de la fórmula (II)



15 con
i = 0 a 34,

j = 0 a 34,

k = 5 a 600,

l = 0 a 50,

m = 0 a 16,

20 n = 0 a 16,

i + j mayor o igual a 2 y

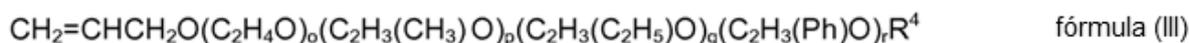
j + l mayor o igual a 2.

25 3. Composiciones según al menos una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizadas por que el componente A contiene un polímero, obtenible mediante reacción en el sentido de una hidrosililación de compuestos de la fórmula (I) con un compuesto de la fórmula (II) o uno o varios compuestos C insaturados.

4. Composiciones según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas por que contienen un componente B , obtenible mediante reacción en el sentido de una hidrosililación de compuestos de la fórmula (II) tal como se define en la reivindicación 2 y compuestos C insaturados.

30 5. Composiciones según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizadas por que contienen uno o varios compuestos C .

6. Composiciones según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizadas por que los compuestos C son poliéteres de la fórmula (III)



con

R⁴, independientemente uno de otro, radicales orgánicos iguales o diferentes que no portan un múltiple enlace accesible para la hidrosililación, preferiblemente hidrógeno, radicales alquilo o radicales carboxi, de manera particularmente preferida hidrógeno, metilo, butilo o acetilo, de manera particularmente preferida hidrógeno,

o = 0 a 200,

5 p = 0 a 200,

q = 0 o mayor que 0 a 100,

r = 0 o mayor que 0 a 100,

y con las condiciones

o + p + q + r mayor que 3, preferiblemente p es mayor que 0.

10 7. Composiciones según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizadas por que la composición presenta el componente A con una proporción 1 a 90% en peso, preferiblemente mayor que 1 a 30% en peso, de preferencia 1 a 15% en peso,

el componente B con una proporción de 0 a 70% en peso, preferiblemente mayor que 0 a 40% en peso, de preferencia de 1 a 30% en peso,

15 los compuestos C con una proporción de 0 a 95%, preferiblemente 5 a 90%, de preferencia de 10 a menor que 90% en peso, y

el componente D con una proporción mayor que 0 a 50 ppm en peso, en cada caso referido a la masa de la composición total.

20 8. Composiciones según la reivindicación 7, caracterizadas por que la composición presenta el componente A con una proporción de 1 a 15% en peso, el componente B con una proporción de 1 a 30% en peso, los compuestos C con una proporción de 10 a menor que 90% en peso, y el componente D con una proporción mayor que 0 a 50 ppm en peso, en cada caso referido a la masa de la composición total.

25 9. Composiciones según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizadas por que los componentes A se presenta en más de 90% en peso, referido a los polímeros componentes A con una masa molar media ponderal menor que 2500000 g/mol, determinada como se indica en la memoria descriptiva, y el componente B se presenta en más de 90% en peso referido al componente B, con una masa molar media ponderal de hasta 1000000 g/mol, determinada como se indica en la memoria descriptiva, y en la composición con
30 menos de 5% en peso, referido a la composición total.

10. Composiciones según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizadas por que las composiciones son líquidas a 20°C y 101300 Pa, en que presentan una viscosidad, determinada como se indica en la memoria descriptiva, menor que 120 Pa.s.

35 11. Composiciones según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizadas por que las composiciones contienen agua y/o un emulsionante.

12. Composiciones según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizadas por que las composiciones presentan una viscosidad, determinada como se indica en la memoria descriptiva, menor que 100 Pa*s.

40 13. Procedimiento para la preparación de composiciones según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que al menos un compuesto de la fórmula (I) se hace reaccionar, bajo condiciones de hidrosililación y en presencia de un catalizador que cataliza la hidrosililación, con compuestos de la fórmula (I) y/o con otros compuestos C que presentan un múltiple enlace C-C y no corresponden a la fórmula (I).

14. Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado por que se hace reaccionar, bajo condiciones hidrosililantes, al menos un compuesto de la fórmula (I) y al menos un compuesto de la fórmula (II) con al menos un compuesto C insaturado que contiene uno o varios múltiples enlaces C-C.
- 5 15. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 13 ó 14, caracterizado por que la reacción hidrosililante se lleva a cabo bajo la adición de agua, eventualmente un disolvente y eventualmente bajo la adición de emulsionantes.
- 10 16. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 13 a 15, caracterizado por que los componentes de reacción se aportan al recipiente de reacción, con la condición de que antes del comienzo de la adición del catalizador estén presentes en la mezcla de reacción en el recipiente de reacción al menos una parte alícuota del compuesto de la fórmula (I) o al menos una parte alícuota de una mezcla que contiene el compuesto (II) y el compuesto C insaturado.
- 17, Uso de composiciones según las reivindicaciones 1 a 12 para la producción de antiespumantes o como antiespumantes de líquidos.

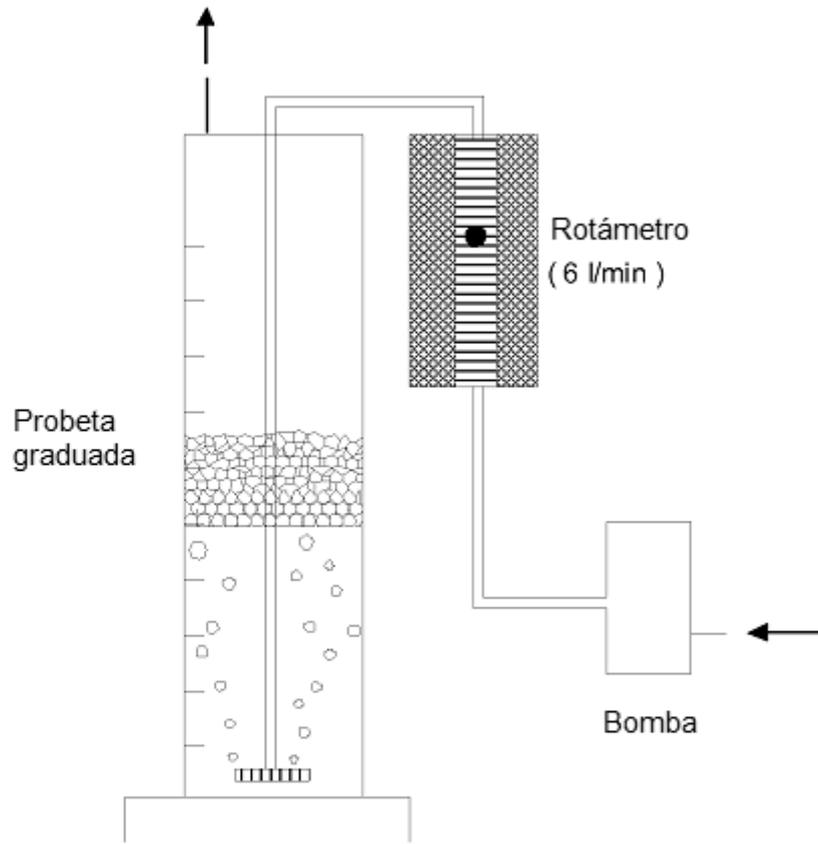


Fig. 1