

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 650 967**

51 Int. Cl.:

C08G 77/08 (2006.01)

C08G 77/46 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.11.2015 E 15194455 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.10.2017 EP 3029088**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de poliéter-siloxanos, preferiblemente de baja viscosidad**

30 Prioridad:

05.12.2014 EP 14196425

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

23.01.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FERENZ, MICHAEL;
HOFMANN, STEPHAN;
DUDZIK, HORST y
SCHILLER, CARSTEN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 650 967 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

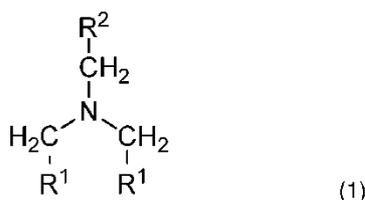
Procedimiento para la preparación de poliéter-siloxanos, preferiblemente de baja viscosidad

- 5 El invento se refiere a un procedimiento para la preparación de poliéter-siloxanos, preferiblemente de baja viscosidad, en el que se hacen reaccionar poliéteres insaturados con uno o varios siloxanos que tienen la funcionalidad SiH, en presencia de unos compuestos de Pt(0) y de aminas terciarias. El invento se refiere además a la utilización de compuestos de Pt(0) y de aminas terciarias para la preparación de poliéter-siloxanos, preferiblemente de baja viscosidad.
- 10 El procedimiento conduce particularmente a unos poliéter-siloxanos con una viscosidad comparativamente baja, puesto que se pudo encontrar una vía efectiva, en la que se reprimen reacciones secundarias que acumulan el peso molecular, lo cual simplifica la elaboración y la manipulación del poliéter-siloxano.
- 15 Pasan a emplearse poliéter-siloxanos en un gran número de procesos técnicos, por ejemplo como antiespumantes en combustibles, como aditivo para pinturas y barnices o como parte componente de formulaciones cosméticas. Por lo demás, ellos son apropiados como un estabilizador de espumas de poliuretanos. Un gran número de diferentes poliéter-siloxanos se venden por ejemplo bajo el nombre de marca Abil® de la entidad Evonik Industries AG.
- 20 Tienen importancia unos poliéter-siloxanos con radicales de poliéteres, que están unidos a través de funciones SiC a una cadena principal de siloxano. Ellos se pueden emplear por medio de la hidrosililación de poliéteres que contienen dobles enlaces CC con siloxanos que tienen la funcionalidad SiH. Unos poliéteres que contienen dobles enlaces CC se pueden preparar por ejemplo mediante la alcoxilación de alcohol alílico y se venden como aliloxipoli(etilenglicoles). Unos típicos representantes de esta clase de sustancias se describen por ejemplo con ayuda de los números de CAS: 27274-31-3, 9042-19-7 y 9041-33-2.
- 25 La preparación de poliéter-siloxanos mediante hidrosililación es un proceso conocido y se describe múltiplemente en la bibliografía, por ejemplo en los documentos de patente de los EE.UU. US 7157541 y US 2005/0075468. Como catalizadores para la hidrosililación se emplean usualmente compuestos de platino. En la práctica operativa se han impuesto para ello el ácido hexacloroplatínico y el catalizador de Karstedt o respectivamente unas formulaciones de estos compuestos.
- 30 La hidrosililación es acompañada por varias reacciones secundarias. Por un lado, en presencia de funciones OH se llega a un acoplamiento deshidrogenante de los componentes portadores de grupos OH y del siloxano que tienen la funcionalidad SiH mediando formación de funciones SiOC. Por lo demás, en el caso de la hidrosililación de compuestos que contienen grupos alilo, por reacciones de transposición y separación se llega a la formación de propionaldehído. El propionaldehído es un componente, que puede conducir a un fuerte olor propio de poliéter-siloxanos.
- 35 Por añadidura, el aldehído que se libera puede conducir a la unión de dos moléculas de poliéter-siloxano, reaccionando él con grupos OH de los poliéteres y puenteando a éstos entre sí a través de puentes de acetal.
- 40 La formación de funciones SiOC, de puentes de acetal y otras reacciones reticulantes son por regla general indeseadas, puesto que ellas conducen a la constitución de estructuras altamente reticuladas. Esto conduce viscosidades elevadas de los productos, lo cual dificulta manifiestamente la elaboración de los poliéter-siloxanos y eventualmente los resultados técnicos de uso. Según la magnitud de la reticulación se puede llegar incluso a la formación de geles.
- 45 Hay un gran número de documentos de patente, que se ocupa de la represión de reacciones secundarias.
- 50 El documento US 4847398 (de Union Carbide Corporation, 1989) describe un procedimiento sin disolventes para la preparación de poliéter-siloxanos en presencia de un ácido carboxílico o de una sal de ácido carboxílico. Por medio de la utilización de estas adiciones se reprime la formación de poliéter-siloxanos puenteados a través de grupos de acetal. En los ejemplos del documento US 4847398 se describe la utilización de una solución al 3,3 % de H_2PtCl_6 en 1,2-dimetoxietano y etanol ($w(Pt) = 1,6 \%$). La concentración de las sustancias auxiliares está situada aquí en el intervalo de 200 hasta 10 000 ppm.
- 55 El documento de patente europea EP 2463291 (de Shin-Etsu, 2012) describe la hidrosililación en presencia de una amida de ácido carboxílico, de una mezcla de un componente nitrílico y de un componente hidroxílico aromático o de una sal de amida de ácido carboxílico. Por medio de las adiciones se debe mejorar la selectividad de la hidrosililación. Según la enseñanza del documento EP2463291 se desaconseja el empleo de aminas terciarias, puesto que éstas actúan como venenos de catalizadores.
- 60 El documento de patente alemana DE 102009027215 divulga la hidrosililación con compuestos complejos de Pt(0) en presencia de N-óxidos de aminas. Particularmente se prefieren en el presente caso unos catalizadores de Pt(0) con un contenido de platino situado en el intervalo de 0,5 - 5 %.
- 65

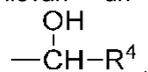
El documento EP 0032377 (de Union Carbide, 1992) describe unas hidrosililaciones mediando adición de aminas impedidas estéricamente y de fosfinas. Como aminas estéricamente exigentes se consideran unas aminas, que poseen por lo menos un radical alquilo, que tiene un átomo de carbono secundario o terciario, que está unido directamente al nitrógeno amínico. Se ha descrito además que mediante la adición de tales aminas se reprimen reacciones secundarias, sin que disminuya la reactividad de catalizadores de platino. En una serie de ejemplos que no son conformes al invento se muestra que diferentes aminas terciarias, tales como trietilamina, disminuyen manifiestamente la reactividad del catalizador de platino.

El documento DE 102009027215 describe la hidrosililación de olefinas con compuestos que contienen un grupo SiH en presencia de compuestos complejos de Pt(0) y por lo menos un óxido de amina. La disminución de la actividad del catalizador es un problema hasta ahora no resuelto para un experto. Tampoco la viscosidad parcialmente muy alta de los productos de hidrosililación, que no en último término es provocada también por la larga duración de la reacción de sistemas de catalizadores menos activos, se pudo evitar hasta ahora satisfactoriamente. Los documentos EP2628771A1 y DE19918361A1 describen la hidrosililación de siloxanos sustituidos con hidrido con poliéteres que tienen funciones alilo en presencia de catalizadores de platino a fin de producir agentes antiespumantes. Una misión del presente invento fue, por lo tanto, poner a disposición un procedimiento de hidrosililación con compuestos de Pt(0) como catalizadores, en los que la actividad del catalizador no se disminuya y por consiguiente se haga posible una rápida reacción. Por añadidura fue una misión del presente invento poner a disposición un procedimiento para la preparación de poliéter-siloxanos, preferiblemente de baja viscosidad, que particularmente tengan una baja viscosidad.

Sorprendentemente, se encontró que, en contra de la enseñanza general, se pueden añadir aminas terciarias de la Fórmula general 1 en el caso de la hidrosililación de poliéteres insaturados con unos siloxanos que tienen la funcionalidad SiH, sin que ellos retrasen o incluso inhiban la hidrosililación. Al mismo tiempo, ellos impiden la formación de grupos de acetal y de esta manera hacen posible la preparación de poliéter-siloxanos, preferiblemente de baja viscosidad (Fórmula 1)



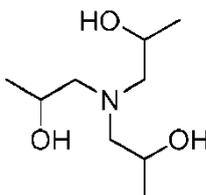
siendo
 $R^1 = R^2$ o, independientemente uno de otro, H o un radical alquilo con 1 hasta 14 átomos de carbono, de manera preferida R^2 o H o radicales alquilo con 1 hasta 6 átomos de carbono, de manera particularmente preferida metilo, etilo o R^2 y de manera muy especialmente preferida R^2
los $R^2 =$ independientemente uno de otro, radicales alquilo con 1 hasta 14 átomos de carbono que eventualmente llevan por lo menos un grupo OH, de manera preferida radicales alquilo con 1 hasta 14 átomos de carbono que llevan un grupo OH, particularmente de manera preferida $-CH_2CH_2OH$, $-CH_2CH(CH_3)OH$ o



con
 $R^4 =$ independientemente uno de otro, un radical hidrocarbilo con 2 hasta 12 átomos de carbono, de manera preferida etilo, de manera muy especialmente preferida, los R^2 , independientemente uno de otro, son $-CH_2CH_2OH$ y/o $-CH_2CH(CH_3)OH$.

Las aminas de la Fórmula 1 precedentemente mencionadas se emplean en el procedimiento seguidamente descrito conforme al invento, y hacen posible de esta manera la preparación de poliéter-siloxanos, preferiblemente de baja viscosidad.

Una forma de realización especialmente preferida de la amina de la Fórmula general 1 es por consiguiente una amina de la Fórmula 1a



(1a)

El empleo de aminas de la Fórmula 1a hace posible una conversión química especialmente rápida y conduce a productos con una viscosidad manifiestamente más baja en comparación con un procedimiento sin empleo de aminas de la Fórmula 1 en condiciones por lo demás iguales. El concepto de poliéter-siloxanos "de baja viscosidad" en el sentido de este invento significa por lo tanto solamente que las viscosidades obtenidas conforme al invento son bajas en comparación con las que se obtienen cuando se trabaja sin empleo de aminas de la Fórmula 1 en condiciones por lo demás iguales.

Es objeto del presente invento por lo tanto un procedimiento para la preparación de poliéter-siloxanos, preferiblemente de baja viscosidad, haciéndose reaccionar entre sí

- a) uno o varios poliéteres insaturados con
- b) uno o varios siloxanos que tienen la funcionalidad SiH en presencia de
- c) compuestos de Pt(0) y de
- d) una o varias aminas terciarias de la Fórmula general 1 en las formas de realización que precedentemente se describen

describiéndose seguidamente las preferidas formas de realización de los componentes designados bajo los epígrafes a), b) y c). Los procedimientos conformes al invento conducen a unos procesos de producción con una mejorada seguridad, a una mejorada manipulabilidad del producto así como a una mejorada incorporabilidad en las más diferentes formulaciones técnicas.

Las reacciones de poliéteres insaturados a) con siloxanos b) que tienen la funcionalidad SiH en presencia de compuestos de Pt(0) c) son conocidas por un experto, como precedentemente se ha descrito generalmente bajo la denominación de hidrosililación, por lo cual este concepto se usará en lo sucesivo también en procedimientos conformes al invento.

Los procedimientos conformes al invento se describirán seguidamente a modo de ejemplo, sin que el invento deba estar restringido a estas formas de realización dadas a modo de ejemplo. Si es que seguidamente se indican intervalos, Fórmulas o clases de compuestos, entonces éstos/as abarcarán no solamente los correspondientes intervalos o grupos de compuestos que se mencionan explícitamente, sino también todos los intervalos parciales y grupos parciales de compuestos que se pueden obtener por excepción de valores (intervalos) o compuestos individuales. Si es que en el marco de la presente descripción se citan documentos, entonces su contenido, particularmente en lo que respecta a las cuestiones tomadas como referencia, pertenecerá completamente al contenido de divulgación del presente invento. Si es que seguidamente se dan datos en porcentaje, entonces se tratará, cuando no se indique otra cosa distinta, de datos en % en peso. Si es que seguidamente se indican valores medios, entonces se tratará, cuando no se indique otra cosa distinta, de la media numérica. Si es que seguidamente se indican propiedades de sustancias, tales como p.ej. viscosidades u otras similares, entonces se tratará, cuando no se indique otra cosa distinta, de las propiedades de sustancias medidas a 25 °C. La viscosidad se determinará a una temperatura de 25 °C con una velocidad de cizalladura de 10 1/s con un reómetro MCR 301 de la entidad Anton Paar.

En preferidos procedimientos conformes al invento se emplearán 10 – 1.000 ppm (partes por millón) de una o varias aminas terciarias de la Fórmula general 1 (componente c)), de manera particularmente preferida 100 - 500 ppm.

Es ventajoso mantener la temperatura de reacción, durante la hidrosililación conforme al invento, en el intervalo de 50 - 130 °C. De manera preferida la temperatura de reacción se mantendrá en el intervalo de 60-99 °C. "Durante la hidrosililación" significa, en el sentido de esta solicitud, la fase de reacción hasta la que se alcanza una conversión química de los grupos SiH de por lo menos 90 %. Para alcanzar completamente una conversión química más alta de los grupos SiH puede ser ventajoso aumentar una vez más la temperatura de reacción después de haber alcanzado una conversión en la reacción mayor que 90 %.

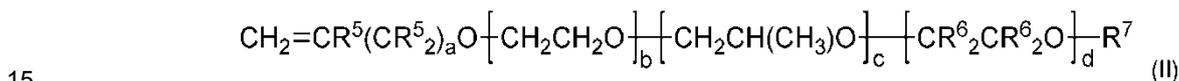
Unos apropiados poliéteres una vez insaturados olefinicamente de los componentes a) son unos poliéteres que tienen un doble enlace CC terminal. Ellos se pueden preparar por ejemplo por alcoxilación de alcoholes insaturados

olefínicamente, tales como alcohol alílico, alcohol metalílico, hexenol, éter monoalílico de glicerol, eugenol o éter monoalílico de trimetilolpropano.

5 Otro método para la preparación de poliéteres una vez insaturados olefínicamente es la alcoxilación de alcoholes saturados, seguida por la alilación de las funcionalidades OH. En el caso de este método puede formarse, por ejemplo mediante el empleo de óxido de propileno, también una cierta proporción de un compuesto dos veces insaturado olefínicamente, siendo transpuesto el óxido de propileno en alcohol alílico y siendo alilado adicionalmente el poliéter con funcionalidad de alilo, que se ha formado

10 El concepto de poliéteres una vez insaturados olefínicamente en el sentido del invento significa que en el promedio numérico estadístico cada cadena de poliéter tiene como máximo 1,1 dobles enlaces C-C.

Unos preferidos poliéteres son unos poliéteres de la Fórmula general II



con

a = 0 hasta 12, de manera preferida 1 hasta 8, de manera especialmente preferida 1 hasta 4,

b = 2 hasta 100, de manera preferida 4 hasta 50, de manera especialmente preferida 5 hasta 35,

20 c = 0 hasta 100, de manera preferida 0 hasta 50, de manera especialmente preferida 2 hasta 35,

d = 0 hasta 40, de manera preferida 0 hasta 20, de manera especialmente preferida 0,

y con la condición de que b + c + d ha de ser ≥ 3

siendo

25 R⁵ = radicales hidrocarbilo iguales o diferentes con 1 hasta 8 átomos de carbono o H, de manera preferida metilo, etilo o H, de manera particularmente preferida H,

R⁶ = radicales hidrocarbilo iguales o diferentes con 1 hasta 12 átomos de carbono o H, de manera preferida metilo, etilo, fenilo o H, se prefieren por lo menos 2, de manera preferida por lo menos 3 radicales R⁶ son H y los demás radicales R⁶ son etilo o fenilo.

30 R⁷ = radicales hidrocarbilo iguales o diferentes con 1 hasta 12 átomos de carbono o C(O)Me o H, de manera preferida metilo, butilo, -C(O)Me o H.

35 Las alcoxilaciones se pueden llevar a cabo de diferentes maneras. Así en el caso de la alcoxilación catalizada en condiciones alcalinas se trata por ejemplo, al realizar la alcoxilación, de un método aplicado frecuentemente. En el presente caso se emplean bases fuertes, tales como metilato de sodio, metilato de potasio o KOH como catalizadores, o respectivamente iniciadores. Otro método posible para la preparación de apropiados poliéteres insaturados olefínicamente es la alcoxilación de alcoholes insaturados olefínicamente con unos denominados catalizadores del tipo de cianuros metálicos dobles, tales como ellos se describen por ejemplo en el documento EP 862947.

40 Los poliésteres insaturados olefínicamente pueden incluir, según sea la manera en la que ellos se preparen o elaboren, una serie de productos secundarios o respectivamente componentes secundarios. Si es que por ejemplo se trabaja con metilato de sodio, entonces por medio de la alcoxilación del grupo metilato se llega a la formación de poliéteres con una función de éter metílico. Por añadidura, ellos pueden incluir todavía ciertos contenidos de sales de metales alcalinos, que se forman a partir del iniciador.

45 Con frecuencia, a los poliéteres se les pueden añadir también todavía después de su preparación unos estabilizadores u otros aditivos tales como por ejemplo derivados fenólicos, a fin de evitar un envejecimiento de los productos.

50 Apropiados siloxanos que tienen la funcionalidad SiH de los componentes b) son siloxanos compuestos orgánicos de silicio con una o varias funciones SiH. Son especialmente apropiados los compuestos de la Fórmula general III



M = [R⁸₃SiO_{1/2}]

M' = [R⁸₂SiHO_{1/2}]

D = [R⁸₂SiO_{2/2}]

D' = [R⁸SiHO_{2/2}]

T = [R⁸SiO_{3/2}]

Q = [SiO_{4/2}]

con

e = 0 hasta 10, de manera preferida 0 hasta 2, de manera especialmente preferida 2,

f = 0 hasta 10, de manera preferida 0 hasta 2, de manera especialmente preferida 0,

g = 0 hasta 500, de manera preferida 2 hasta 300, particularmente 5 hasta 250,

h = 0 hasta 100, de manera preferida 0 hasta 50, particularmente 0 hasta 27,

5 i = 0 hasta 10, de manera preferida 0 hasta 5, particularmente 0,

j = 0 hasta 10, de manera preferida 0 hasta 5, particularmente 0,

con la condición de que han de ser $e + f \geq 2$ y $f + h \geq 1$, de manera preferida ≥ 2 ,

siendo

10 R^8 = radicales hidrocarbilo iguales o diferentes con 1 hasta 30 átomos de carbono, de manera preferida metilo, etilo, butilo o fenilo, de manera especialmente preferida metilo.

15 La descripción de siloxanos con unidades M, D, T y Q se ha descrito detalladamente en el libro: Silicone Surfactants, Series: Surfactant Science, publicado: el 13 de Julio de 1999 por CRC Press, coordinador de edición: Randall M. Hill, página 8.

20 Hay diferentes posibilidades de preparar siloxanos que tienen la funcionalidad SiH. Mediante el modo en el que se pueden preparar los siloxanos que tienen la funcionalidad SiH puede suceder que ellos incluyan diferentes productos secundarios. Junto a trazas de humedad, ácidos, sales o disolventes, el entramado de siloxano puede contener también unas funcionalidades que no se describen en la Fórmula "y". Mediante separación por hidrólisis de hidrógeno puede llegarse por ejemplo a la formación de funciones SiOH. Por lo demás puede ser posible, que en el proceso de producción se empleen alcoholes. Éstos pueden reaccionar con el siloxano mediando formación de funciones sililalcoxi.

25 Son catalizadores preferidos unos compuestos, en los que el platino se presenta en la etapa de oxidación 0. En lo sucesivo se describirán adicionalmente los compuestos de Pt(0) de componentes c). En la bibliografía se describe una serie de catalizadores de platino, en los que se trata de compuestos complejos de Pt(0) y que son idóneos para la hidrosililación de poliéteres insaturados con siloxanos que tienen la funcionalidad SiH. Se ha propagado en la industria particularmente el denominado catalizador de Karstedt. En este contexto, en el caso de la alcoxilación se trata de un compuesto complejo de Pt(0), y el ligando del átomo de platino es en el presente caso tetrametildivinildisiloxano. De manera especialmente preferida se emplean unos compuestos de Pt(0), que como ligando del átomo de platino llevan tetrametildivinildisiloxano y/o Pt(PPh₃)₄. Eventualmente el preparado de Pt puede contener en cantidades trazas compuestos de platino, que poseen una etapa de oxidación distinta de 0. En 30 cantidades trazas significa en el presente caso que menos que 0,2 % del preparado son átomos de Pt con una etapa de oxidación distinta de 0. De manera preferida la proporción en masa de átomos de Pt con una etapa de oxidación distinta de 0 es más pequeña que 0,1 %. El catalizador de platino puede presentarse disuelto en un disolvente. Por añadidura él puede estar dispersado en un líquido. Apropiados disolventes son por ejemplo poliéteres, tolueno o xileno.

40 **Hidrosililación:**

En el marco del procedimiento para la preparación de poliéter-siloxanos, preferiblemente de baja viscosidad, se hidrosililan unos poliéteres una vez insaturados con unos siloxanos que tienen múltiples veces la funcionalidad SiH mediando adición de catalizadores de Pt y de aminas conformes al invento de la Fórmula I.

45 Para esto se ponen en contacto de manera preferida unos SiH-siloxanos con poliéteres una vez insaturados, compuestos de Pt(0), aminas de la Fórmula I y eventualmente otras sustancias o mezclas de sustancias, por ejemplo disolventes.

50 El procedimiento conforme al invento se puede llevar a cabo de diferentes maneras. Se adecuan procedimientos tanto continuos, semicontinuos como también discontinuos.

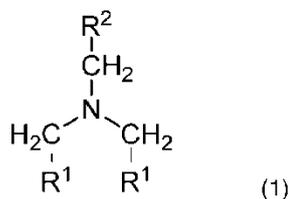
La mezclado a fondo de los eductos puede efectuarse de diferentes maneras. Así, es posible por ejemplo, agitar con los más diferentes equipos con mecanismos de agitación o conseguir la mezclado a fondo por medio de un trasiego de los eductos.

55 La conversión química (hidrosililación) se lleva a cabo a unas temperaturas de 30 - 150 °C. En este caso la temperatura de reacción se puede modificar durante la hidrosililación por enfriamiento o calentamiento.

Los poliéteres y los SiH-siloxanos con frecuencia no son solubles o respectivamente son malamente solubles entre sí. Por lo tanto, en el caso de una mezclado a fondo de tales materias primas, se forma en primer lugar una emulsión. Después de la adición dosificada del preparado de Pt, comienza la reacción y la mezcla de reacción se clarifica. El tiempo, que transcurre hasta que la mezcla de reacción es transparente, se designa en el marco de este invento como punto de clarificación. En el marco de un procedimiento reproducible es ventajoso que el punto de clarificación se presente con la mayor rapidez posible. En el caso de hidrosilaciones retardadas puede llegarse a una selección de diferentes especies de poliéteres en el SiH-siloxano, puesto que reaccionan de manera preferida los poliéteres que son máximamente compatibles con el SiH-siloxano. Si transcurre mucho tiempo hasta que se alcanza el punto de clarificación, unos parámetros externos, tales como por ejemplo la intensidad de la agitación, pueden ganar crecientemente influencia sobre la calidad de los productos.

En los Ejemplos seguidamente expuestos se describirá el presente invento a modo de ejemplo, sin que el invento, cuya amplitud de aplicación se establece a partir de toda la descripción y las reivindicaciones, deba estar restringido a las formas de realización mencionadas en los Ejemplos.

Otro objeto del presente invento es la utilización de compuestos de Pt(0) y de una o varias aminas terciarias de la Fórmula general 1



con
 $\text{R}^1 = \text{R}^2$ o independientemente uno de otro H o un radical alquilo con 2 hasta 14 átomos de carbono,
los R^2 = radicales alquilo con 1 hasta 14 átomos de carbono que llevan por lo menos un grupo OH,

para la preparación de poliéter-siloxanos, preferiblemente de baja viscosidad, de manera preferida a partir de uno o varios poliéteres insaturados con uno o varios siloxanos que tienen la funcionalidad SiH. Para los compuestos de Pt(0) utilizados de manera preferida, varias aminas terciarias de la Fórmula general 1, varios poliéteres insaturados y que tienen funciones siloxanos son válidas/os las formas de realización previamente reseñadas de manera preferida. Son particularmente preferida son los radicales R^2 de las aminas de la Fórmula general 1 seleccionados entre - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ y/o - $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$.

Es posible la utilización de poliéter-siloxanos, preferiblemente de baja viscosidad, de manera preferida preparados según un procedimiento conforme al invento, como antiespumantes, como un estabilizador de espumas de poliuretano o en productos para cuidados personales (en inglés Personal Care Products).

Ejemplos:

Determinación de la viscosidad:

La viscosidad de las muestras se determinó con ayuda del viscosímetro HAAKE Viscotester 550. Se trabajó con la disposición de medición DIN 53019.

Determinación de t (clarificación):

En el caso de reacciones sin aislamiento de los compuestos intermedios, en las que los eductos forman, después de la mezclado, una emulsión lechosa, se midió el tiempo t (clarificación). En este contexto, en el caso de la alcoholización se trata de la diferencia de tiempos entre la adición del preparado de Pt y el momento después del cual la mezcla de reacción se hizo transparente. Cuanto más pequeño es el valor de t (clarificación), tanto más alta ha de estimarse la reactividad del sistema, puesto que el sistema de reacción se clarifica tan sólo después de una determinada conversión química.

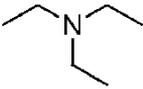
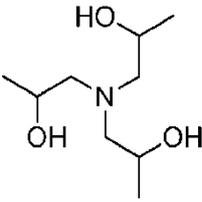
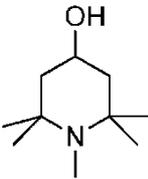
Serie de ensayos 1:

Preparación de un poliéter-siloxano con ayuda de adiciones de aminas

En un matraz de tres bocas que tiene una capacidad de 500 ml con un termómetro, un refrigerante de reflujo y un agitador de KPG se mezclaron 100 g de un siloxano de la Fórmula general $[\text{Me}_2\text{SiHO}_{1/2}]_2[\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}]_{62}[\text{MeSiHO}_{2/2}]_6$ que tiene una funcionalidad de SiH con 241 g de un poliéter de la Fórmula general $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_{13}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_{13}\text{H}$. Se añadieron en cada caso 0,17 g de una amina (véase la Tabla 1). La mezcla se agitó y se calentó a 90 °C. A continuación, a la mezcla de reacción en una cantidad de 0,17 g se le

ES 2 650 967 T3

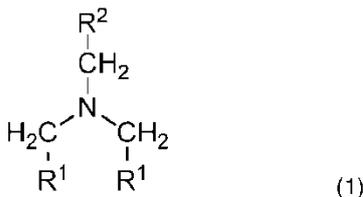
añadió una solución del catalizador de Karstedt ($w(\text{Pt}) = 2\%$). Se observó una reacción exotérmica. La mezcla se agitó durante dos horas. Se obtuvo un líquido monofásico amarillento transparente.

Número de ensayo	Adición de una amina	t (clarificación)	Viscosidad
1 (Ejemplo comparativo)	---	10 min	1.350 mPa s
2 (Ejemplo comparativo)		40 min	1.450 mPa s
3 (conforme al invento)		10 min	1.220 mPa s
4 (Ejemplo comparativo)		10 min	1.320 mPas

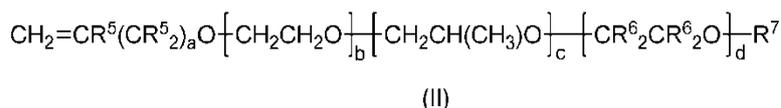
5 Como se ha descrito en el documento EP2463291, se muestra que la trietilamina decelera fuertemente la reacción, con lo que se forman productos de viscosidad más alta (número de ensayo 2). Las aminas HALS deceleran la reacción pero no conducen solamente a una pequeña disminución de la viscosidad mediante la represión de las reacciones secundarias (número de ensayo 4). Sin embargo, si se añaden aminas conformes al invento, entonces se obtienen productos manifiestamente de más baja viscosidad (número de ensayo 3). Por añadidura no se disminuye la velocidad de la reacción.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de poliéter-siloxanos, **caracterizado por que** se hacen reaccionar entre sí
- a) un o varios poliéteres insaturados con
- b) uno o varios siloxanos que tienen la funcionalidad SiH en presencia de
- 5 c) compuestos de Pt(0) y de
- d) una o varias aminas terciarias de la Fórmula general 1



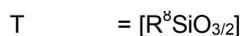
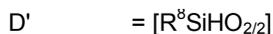
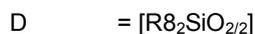
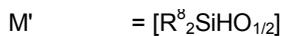
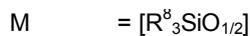
- 10 con
- $R^1 = R^2$ o, independientemente uno de otro, H o un radical alquilo con 2 hasta 14 átomos de carbono,
- $R^2 =$ radicales alquilo con 1 hasta 14 átomos de carbono que llevan por lo menos un grupo OH.
- 15 2. Un procedimiento según la reivindicación 1 **caracterizado por que** los R^2 de las aminas de la Fórmula general 1 son unos radicales alquilo con 1 hasta 14 átomos de carbono, cada uno de los cuales lleva un grupo OH.
3. Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2 **caracterizado por que** los radicales R^1 de las aminas de la Fórmula general 1 corresponden a R^2 .
- 20 4. Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 hasta 3 **caracterizado por que** los radicales R^2 de las aminas de la Fórmula general 1 se seleccionan entre $-CH_2CH_2OH$ y/o $-CH_2CH(CH_3)OH$.
- 25 5. Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 hasta 4 **caracterizado por que** los poliéteres insaturados de los componentes a) son unos poliéteres de la Fórmula general II



- con
- a = 0 hasta 12, de manera preferida 1 hasta 8, de manera especialmente preferida 1 hasta 4,
- 30 b = 2 hasta 100, de manera preferida 4 hasta 50, de manera especialmente preferida 5 hasta 35,
- c = 0 hasta 100, de manera preferida 0 hasta 50, de manera especialmente preferida 2 hasta 35,
- d = 0 hasta 40, de manera preferida 0 hasta 20, de manera especialmente preferida 0,
- y con la condición de que $b + c + d$ han de ser ≥ 3
- siendo
- 35 $R^5 =$ radicales hidrocarbilo iguales o diferentes con 1 hasta 8 átomos de carbono o H, de manera preferida metilo, etilo o H, de manera particularmente preferida H,
- $R^6 =$ radicales hidrocarbilo iguales o diferentes con 1 hasta 12 átomos de carbono o H, de manera preferida metilo, etilo, fenilo o H, de manera preferida por lo menos 2, de manera preferida por lo menos 3 radicales R^6 son H y los demás radicales R^6 son etilo o fenilo.
- 40 $R^7 =$ radicales hidrocarbilo iguales o diferentes con 1 hasta 12 átomos de carbono o C(O)Me o H, de manera preferida metilo, butilo, - C(O)Me o H.
6. Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 hasta 5 **caracterizado por que** los siloxanos que tienen la funcionalidad SiH de los componentes b) son siloxanos de la Fórmula general III



con



5 y

e = 0 hasta 10, de manera preferida 0 hasta 2, de manera especialmente preferida 2,

f = 0 hasta 10, de manera preferida 0 hasta 2, de manera especialmente preferida 0,

g = 0 hasta 500, de manera preferida 2 hasta 300, particularmente 5 hasta 250,

h = 0 hasta 100, de manera preferida 0 hasta 50, particularmente 0 hasta 27,

10 i = 0 hasta 10, de manera preferida 0 hasta 5, particularmente 0,

j = 0 hasta 10, de manera preferida 0 hasta 5, particularmente 0,

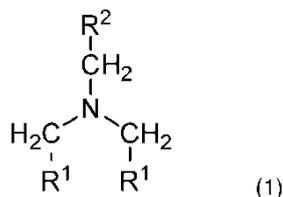
con la condición de que han de ser $e + f \geq 2$ y $f + h \geq 1$, de manera preferida ≥ 2 ,

siendo

15 R^8 = radicales hidrocarbilo iguales o diferentes con 1 hasta 30 átomos de carbono, de manera preferida metilo, etilo, butilo o fenilo, de manera especialmente preferida metilo.

7. Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 hasta 6 **caracterizado por que** como componentes c) se emplean compuestos de Pt(0), que como ligando del átomo de platino llevan tetrametildivinildisiloxano, o $Pt(PPh_3)_4$.

20 8. Utilización de compuestos de Pt(0) y una o varias aminas terciarias de la Fórmula general 1



con

25 $R^1 = R^2$ o, independientemente uno de otro, H o un radical alquilo con 2 hasta 14 átomos de carbono,

R^2 = radicales alquilo con 1 hasta 14 átomos de carbono que llevan por lo menos un grupo OH, para la preparación de poliéter-siloxanos.

30 9. Utilización según la reivindicación 8 **caracterizada por que** los radicales R^2 de las aminas de la Fórmula general 1 se seleccionan entre $-CH_2CH_2OH$ y/o $-CH_2CH(CH_3)OH$.