

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 689 324**

51 Int. Cl.:

C07F 7/18

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.07.2016** **E 16180821 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.06.2018** **EP 3272758**

54 Título: **Procedimiento para preparar tris[3-(alcoxisilil)propil]isocianuratos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
13.11.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

ALBERT, PHILIPP y
JUST, ECKHARD

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 689 324 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 preparar tris[3-(alcoxisilil)propil]isocianuratos

La presente invención se refiere a un procedimiento particularmente rentable para la preparación de tris[3-(trialcoxisilil)propil]isocianurato, tris[3-(alquildialcoxisilil)propil]isocianurato, así como tris[3-(dialquildialcoxisilil)propil]isocianurato (denominados en lo que sigue en conjunto también brevemente tris[3-(alcoxisilil)propil]isocianuratos), en el que 1,3,5-trialil-1,3,5-triazin-2,4,6(1H,3H,5H9-triona) se hidroliza con un hidrogenotrialcoxisilano, hidrogenoalquildialcoxisilano o bien hidrogenodialquildialcoxisilano en presencia de un catalizador de Pt, un ácido carboxílico y otro co-catalizador. Tris[3-(alcoxisilil)propil]isocianuratos son silanos que pueden emplearse como reticulantes. Mediante los tres grupos alcoxisililo, de los cuales cada uno de los grupos alcoxisililo puede pasar a formar, después de la hidrólisis, uno, dos o bien tres enlaces químicos, son en teoría posibles tres hasta nueve enlaces químicos. Mediante estas grandes posibilidades de reticulación, tris[3-(alcoxisilil)propil]isocianuratos son interesantes para diferentes aplicaciones. Otra ventaja de tris[3-(alcoxisilil)propil]isocianuratos es la elevada estabilidad frente a la temperatura que posibilita el empleo en un intervalo de altas temperaturas. Por lo tanto, tris[3-(alcoxisilil)propil]isocianuratos pueden emplearse ventajosamente como reticulantes, por ejemplo en formulaciones de pinturas y caucho, así como adhesivos en pinturas y pegamentos en las más diversas industrias. Debido a la elevada densidad de reticulación, se pueden generar, además de ello, revestimientos, así como capas de barrera resistentes al rayado.

El documento JP4266400 B describe la preparación de un compuesto de silano aromático mediante hidrosililación de un compuesto de vinilo aromático. Como catalizador se emplea un complejo de platino en presencia de un ácido carboxílico.

El documento US 5.986.124 se refiere a un procedimiento para la preparación de un compuesto de silano mediante hidrosililación de un doble enlace de carbono mediante un trialcoxihidrogenosilano en presencia de un catalizador de platino y un ácido carboxílico. Mediante el empleo de catalizadores de platino con ácidos carboxílicos puede alcanzarse en la hidrosililación ciertamente una conversión de aprox. 80%, pero los productos brutos obtenidos de esta manera presentan todavía una considerable proporción de impurezas o bien productos secundarios.

El documento EP 0587462 describe una composición a base de un poliorganosiloxano insaturado, un organohidrogenopolisiloxano, un ácido, un compuesto de platino, así como aditivos, en donde los componentes se emulsionan en agua y se emplean para el tratamiento de la capa de separación. La reticulación tiene lugar a través de una hidrosililación durante el calentamiento.

El documento EP 0856517 da a conocer un proceso para la hidrosililación de un compuesto insaturado en presencia de un compuesto metálico del 8º al 10º grupo secundario del Sistema Periódico de los Elementos. La hidrosililación se lleva a en presencia de un acelerador.

En el documento EP 1869058 o bien WO 2006/113182 se presenta un procedimiento para la preparación de tris[3-(trialcoxisilil)propil]isocianurato. La preparación discurre a través del craqueo de sililorganocarbamato en presencia de una cantidad catalítica de una sal carboxilato.

El documento EP 0583581 enseña la preparación de un sililorganocarbamato a partir de un aminosilano. El sililorganocarbamato se hace reaccionar seguidamente en presencia de un "catalizador de craqueo" para dar sililisocianurato.

El documento EP 1885731 da a conocer un procedimiento para la preparación de isociantosilanos y sililisocianurato. La síntesis comienza con un sililorganocarbamato. Mediante el craqueo catalítico, se libera el isocianatosilano, teniendo lugar la reacción del isocianatosilano para dar sililisocianurato en una zona de reacción de trimerización.

El documento CA 943544 describe la preparación de un sililorganocianurato a partir de un halogenoalquilsilano y un cianato de metal en presencia de un disolvente. El disolvente, así como la sal resultante, se separan después de la reacción.

El documento US 3.607.901 se refiere a la preparación de isocianatosilanos e isocianuratosilanos partiendo de cloroalquiltrialcoxisilanos y un cianato de metal.

El documento US 3.517.001 enseña, entre otros, la preparación de 1,3,5-tris(trimetoxisililpropil)isocianurato mediante hidrosililación de 1,3,5-tris(alilisocianuratos) con trimetoxisilano en presencia de ácido hexacloroplatínico. El rendimiento se indica con un 40%.

El documento US 3.821.218 describe la preparación de 1,3,5-tris(trimetoxisililpropil)isocianurato partiendo de ácido cloropropiltrimetoxisilansilánico y cianato de potasio en DMF como disolvente.

El documento US 2013/0158281 da a conocer un proceso para la hidrosililación de un compuesto insaturado con un hidruro de sililo. Como catalizador se utilizan complejos de Fe, Ni, Mn o Co.

El documento CN 101805366 describe la preparación de 1,3,5-tris(trimetoxisililpropil)isocianurato mediante ciclocondensación de isocianatopropiltrimetoxisilano.

- 5 El documento CS 195549 se refiere a la hidrosililación de vinilciclohexano con hidrogenosilanos. En este caso, en el Ejemplo 4 se hidrosilila vinilciclohexano mediante trietoxisilano en presencia de ácido platínico y ácido trifluoroacético.

Colloids and Surfaces, B, Biointerfaces 66(1), 2003, 71-76 describe un procedimiento similar para la hidrosililación sin alcohol y ácido carboxílico.

- 10 La presente invención tenía por misión proporcionar un procedimiento para la preparación de tris[3-(alcoxisilil)propil]isocianuratos, es decir, de la serie tris[3-(trialcoxisilil)propil]isocianurato, tris[3-(alquildialcoxisilil)propil]isocianurato, así como tris[3-(dialquialcoxisilil)propil]isocianurato, representando alquilo en particular – pero no exclusivamente – metilo o etilo, así como representando alcoxi metoxi o etoxi, en el que se emplea un catalizador de Pt en unión con un ácido carboxílico y se reducen los inconvenientes precedentemente
- 15 indicados, eventualmente mediante una realización preestablecida de la reacción, relaciones preestablecidas de sustancias de partida y/u otros aditivos. Además de ello, existían también los deseos de llevar a cabo, en la medida de lo posible, el procedimiento con una concentración lo más baja posible de platino caro, así como sin la adición separada de un disolvente alifático o aromático y aumentar el rendimiento de producto objetivo. Asimismo, se desea mantener lo más bajo posible en el producto objetivo el contenido remanente de ácido carboxílico.
- 20 Sorprendentemente, se encontró que se pueden alcanzar rendimientos esencialmente mejores de producto objetivo, es decir, de un tris[3-(alcoxisilil)propil]isocianurato si en la realización de la hidrosililación se dispone el hidrogenoalcoxisilano junto con un catalizador de Pt, la mezcla dispuesta se calienta y, a continuación, bajo mezclado a fondo se dosifica 1,3,5-trialil-1,3,5,-triazin-2,4,6(1H,3H,5H9-triona) como componente olefínico junto con un ácido carboxílico a través de un espacio de tiempo definido en el colector de carga previa y se deja
- 25 reaccionar, en donde preferiblemente la adición de una cantidad definida de otro co-catalizador a la mezcla de 1,3,5-trialil-1,3,5,-triazin-2,4,6(1H,3H,5H9-triona)-ácido carboxílico en forma de al menos un alcohol, preferiblemente de un alcohol C1-C10, por ejemplo – pero no exclusivamente – de la serie alcohol bencílico, diglicolmonometiléter, terc.-butanol, etanol y/o metanol y, de esta forma, se fomenta claramente la reacción así como la selectividad y, con ello, el rendimiento de la hidrosililación.
- 30 En este caso, se ha manifestado particularmente ventajoso que el presente procedimiento se lleve a cabo preferiblemente con un catalizador de complejo de platino(0) homogéneo, en particular un “catalizador de Karstedt”, un catalizador de Speyer, ácido hexacloroplatínico(IV) o un catalizador Pt soportado, es decir, heterogéneo, por ejemplo Pt sobre carbón activo. Además de ello, se emplea un catalizador de Karstedt preferiblemente como solución catalizador de complejo de platino(0), en particular disuelto en xileno o tolueno. Además, el presente modo
- 35 de proceder posibilita reducir el contenido en catalizador de Pt o bien la pérdida de Pt y, de esta forma, ahorrar Pt caro. Además, en el caso del presente procedimiento se ha manifestado particularmente ventajoso emplear un ácido carboxílico de la serie ácido benzoico, ácido 3,5-di-terc.-butilbenzoico, ácido 3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-benzoico, ácido propiónico y/o ácido acético. Una mezcla de productos obtenida según el presente procedimiento se elabora adecuadamente mediante destilación, opcionalmente bajo presión reducida y se obtiene el producto (objetivo)
- 40 deseado.

En el caso de emplear un catalizador heterogéneo, éste se puede separar de la mezcla de productos adecuadamente antes de la destilación, por ejemplo mediante filtración o centrifugación, y este catalizador de Pt recuperado de esta manera se puede reciclar ventajosamente en el proceso.

- 45 Así, se obtiene el producto objetivo como producto del fondo en la destilación llevada a cabo después de la reacción, así como eventualmente después de la separación de un catalizador heterogéneo; el producto objetivo no se destila durante el tratamiento destilativo y precipita en forma de un producto del fondo incoloro. Además de ello, el procedimiento descrito se puede llevar a cabo ya de manera rentable a una temperatura relativamente baja de 40 – 60 °C.

- 50 De acuerdo con el presente procedimiento, de esta forma los dobles enlaces de los componentes olefínicos aquí empleados se pueden hidrolizar ventajosamente prácticamente por completo y ventajosamente se forman solo muy pocos productos secundarios.

- Además de ello, el presente procedimiento, es decir, el procedimiento conforme a la invención, puede llevarse a cabo ventajosamente sin una adición separada de un hidrocarburo alifático o aromático como disolvente o bien diluyente y una proporción solo baja del componente de (co)catalizador ácido carboxílico que permanece en el
- 55 producto objetivo.

Objeto de la presente invención es, por consiguiente, un procedimiento para la preparación de un tris[3-(alcoxisilil)propil]isocianurato de la serie tris[3-(trialcoxisilil)propil]isocianurato, tris[3-(alquildialcoxisilil)propil]isocianurato y tris[3-(dialquildialcoxisilil)propil]isocianurato mediante hidrosililación, en el que

- 5 - se dispone una mezcla a base de al menos un hidrogenoalcoxisililano de la serie hidrogenotrialcoxisilano, hidrogenoalquildialcoxisilano, hidrogenodialquildialcoxisilano [denominados brevemente H-silano(s)] y un catalizador de Pt,
- la mezcla se calienta hasta una temperatura de 40 a 170 °C,
- a continuación, bajo mezclado a fondo, se añade o bien se dosifica 1,3,5-trialil-1,3,5,-triazin-2,4,6(1H,3H,
10 5H9-triona), al menos un ácido carboxílico y al menos un alcohol como co-catalizador, preferiblemente una mezcla que contiene 1,3,5-trialil-1,3,5,-triazin-2,4,6(1H,3H,5H9-triona), al menos un ácido carboxílico y al menos un alcohol,
- se deja que reaccione y a continuación se elabora la mezcla de productos así obtenida.

- 15 En el procedimiento de acuerdo con la invención se añade H-silano al componente olefínico, ventajosamente en una relación molar de 1 a 0,1 a 0,5, preferiblemente de 1 a 0,2 a 0,4, en particular – con el fin de nombrar aquí de manera representativa y a modo de ejemplo solo algunos de los valores intermedios posibles y evidentes o bien deducibles para el experto en la materia a partir de los datos precedentes evidentes o bien deducibles – 1 : 0,13, 1 : 0,15, 1 : 0,18, 1 : 0,23, 1 : 0,25, 1 : 0,28, 1 : 0,3, 1 : 0,33, 1 : 0,35, 1 : 0,38.

- 20 En este caso, como H-silano se emplea preferiblemente hidrogenotrimetoxisilano (TMOS), hidrogenotrietoxisilano (TEOS), metildietoxisilano (DEMS), metildimetoxisilano (DMMS), dimetiletoxisilano (DMES) y/o dimetilmtoxisilano (MDMS).

Además, en el procedimiento de acuerdo con la invención se emplea como componente olefínico 1,3,5-trialil-1,3,5,-triazin-2,4,6(1H,3H,5H9-triona).

- 25 Ventajosamente en el caso del procedimiento de acuerdo con la invención se prefiere el empleo de H-silano a alcohol en una relación molar de 1 a 0,01 a 0,2, preferiblemente de 1 a 0,02 a 0,18, de manera particularmente preferida de 1 a 0,03 a 0,15, de manera muy particularmente preferida de 1 a 0,04 a 0,1, en particular de 1 a 0,05 a 0,06. Preferiblemente, para ello se elige al menos un alcohol de la serie de los alcoholes C1-C10, de manera particularmente preferida al menos uno de la serie terc.-butanol, etanol, metanol, alcohol bencílico, así como diglicolmonometiléter.

- 30 Además, en el procedimiento de acuerdo con la invención H-silano se añade a Pt ventajosamente en una relación molar de 1 a 1×10^{-4} a 1×10^{-9} , preferiblemente de 1 a 1×10^{-5} a 1×10^{-8} , en particular de 1 a 1×10^{-5} a 9×10^{-6} .

- 35 En este caso se utiliza como catalizador de Pt de manera adecuada un catalizador heterogéneo de Pt, preferiblemente Pt aplicado sobre un soporte de catalizador sólido, en particular Pt sobre carbón activo, o un catalizador homogéneo de Pt, preferiblemente un catalizador de complejo de Pt tal como ácido hexacloroplatínico(IV), también denominado “catalizador de Speyer”, en particular ácido hexacloroplatínico(IV) disuelto en acetona, preferiblemente un catalizador de complejo de Pt(0), de manera particularmente preferida un catalizador de Karstedt, de manera muy particularmente preferida un complejo de platino(0)-1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildisiloxano, en particular, un catalizador de Karstedt en xileno o tolueno con un contenido en Pt(0) de 0,5 a 5% en peso. Una solución de este tipo contiene por norma general un complejo de platino(0) y 3-divinil-1,1,3,3-tetrametildisiloxano disuelto en xileno o tolueno, empleando ventajosamente una solución utilizada de acuerdo con la invención en forma diluida, y presentando ésta, preferiblemente, un contenido en Pt de 0,5 a 5% en peso. Así, en el caso del procedimiento de acuerdo con la invención se emplea ventajosamente un catalizador de Pt de la serie de catalizador de Karstedt, en particular una solución de catalizador de Karstedt, preferiblemente complejo de platino(0)-1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildisiloxano en xileno o tolueno con un contenido en Pt(0) de 0,5 a 5% en peso,
40 ácido hexacloroplatínico(IV), preferiblemente catalizador de Speyer, en particular ácido hexacloroplatínico(IV) disuelto en acetona o Pt soportado sobre carbón activo.

Además, en el procedimiento de acuerdo con la invención se emplea H-silano a ácido carboxílico preferiblemente en una relación molar de 1 a 1×10^{-3} a 30×10^{-3} , de manera particularmente preferida de 1 a 1×10^{-3} a 10×10^{-3} , en particular de 1 a 2×10^{-3} a 6×10^{-3} .

- 50 Para ello, el ácido carboxílico se elige preferiblemente de la serie ácido benzoico, ácido 3,5-di-terc.-butilbenzoico, ácido 3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-benzoico, ácido propiónico, ácido acético.

Preferiblemente, el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo al

- disponer y calentar los componentes H-silano y catalizador de Pt en forma de mezcla,
- reunir componente olefínico, ácido carboxílico y alcohol y dosificar la mezcla que contiene componente
55 olefínico [1,3,5-trialil-1,3,5,-triazin-2,4,6(1H,3H,5H9-triona)], ácido carboxílico y alcohol a una temperatura

en el colector de carga previa de 40 – 135 °C bajo mezcladura a fondo a lo largo de un espacio de tiempo de 1 a 10 horas en el colector de carga previa, y

- dejar reaccionar seguidamente, a lo largo de un espacio de tiempo de 0,5 a 2 horas, preferiblemente la reacción se lleva a cabo bajo gas protector, en particular bajo nitrógeno, opcionalmente – en la medida en que esté presente un catalizador heterogéneo – se puede separar éste de la mezcla de productos así obtenida,
- llevar a cabo el subsiguiente tratamiento destilativo de la mezcla de productos obtenida preferiblemente a 45 – 150 °C y a una presión reducida, en donde en particular compuestos de bajo punto de ebullición presentes, por ejemplo xileno o bien tolueno, alcohol, ácido carboxílico, H-silano en exceso o bien eventualmente componente olefínico, se separa de la mezcla de productos y se obtiene el producto (objetivo).

De esta manera, por lo general, el procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo – con todas sus posibilidades de combinación de las características presentadas en la presente memoria descriptiva – como sigue:

Para la realización de la hidrosililación de acuerdo con la invención para la preparación de un tris[3-(alcoxisilil)propil]isocianurato se dispone el hidrogenoalcoxisilano (H-silano), preferiblemente trimetoxisilano (TMOS), trietoxisilano (TEOS-H), metildietoxisilano (DEMS), metildimetoxisilano (DMMS), dimetiletoxisilano (DMES) o dimetilmetoxisilano (MDMS) junto con un catalizador de platino, de manera adecuada un “catalizador de Speyer”, preferiblemente ácido hexacloroplatínico(IV) en acetona o bien ácido hexacloroplatínico(IV) hexahidrato disuelto en acetona) o un “catalizador de Karstedt”, en donde éste se emplea preferiblemente en forma de una solución de catalizador complejo de platino(0), o Pt sobre carbón A en un reactor con agitación con dispositivo de dosificación, caldeo/refrigeración, reflujo, así como destilación, de manera adecuada bajo un gas protector, por ejemplo nitrógeno, y la mezcla dispuesta se calienta a una temperatura de 40 a 170 °C. A continuación, se añade o bien se dosifica bajo mezcladura a fondo 1,3,5-trialil-1,3,5,-triazin-2,4,6(1H,3H,5H9-triona) como componente olefínico, al menos un ácido carboxílico, preferiblemente ácido benzoico, ácido 3,5-di-terc.-butilbenzoico, ácido 3,5-di-terc.-butil-4-hidroxibenzoico y/o ácido acético y al menos un alcohol tal como, por ejemplo, uno de los alcoholes C1-C10 precedentemente mencionados, como otro así denominado co-catalizador. En este caso, los componentes olefina, ácido carboxílico y alcohol se pueden añadir o bien dosificar individualmente uno tras otro o ventajosamente en forma de una mezcla de 1,3,5-trialil-1,3,5,-triazin-2,4,6(1H,3H,5H9-triona)-ácido carboxílico-alcohol a lo largo de un espacio de tiempo definido, preferiblemente bajo control de la temperatura y a lo largo de 1 a 10 o más horas, pudiendo depender el tiempo de dosificación ciertamente del tamaño de la tanda y del diseño del reactor, por porciones o de forma continua en la mezcla de catalizador de hidrogenoalcoxisilano/platino del colector de carga previa y se deja que la mezcla de reacción o bien de productos continúe reaccionando, preferiblemente bajo mezcladura a fondo y control de la temperatura, de manera adecuada a una temperatura de 60 – 100 °C, en particular a lo largo de 0,5 a 2 horas. De esta manera, en el caso del presente procedimiento, se emplean las respectivas sustancias de partida preferiblemente en una relación molar bien definida:

- H-silano a componente olefínico en una relación molar de 1 a 0,1 a 0,5
- H-silano a alcohol en una relación molar de 1 a 0,01 a 0,2
- H-silano a Pt en una relación molar de 1 a 1×10^{-4} a 1×10^{-9}
- H-silano a ácido carboxílico en una relación molar de 1 a 1×10^{-3} a 30×10^{-3} .

Además, la solución de catalizador de Karstedt utilizada se prepara preferiblemente a partir de un denominado concentrado de Karstedt habitual en el comercio (complejo de platino(0) 1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildisiloxano, contenido en platino: 20,37% en peso), ajustándose el concentrado preferiblemente mediante la adición de xileno o bien tolueno a un contenido en Pt de 0,5 a 5% en peso.

Una mezcla de productos, así obtenida, se prepara de manera adecuada mediante destilación y, de esta forma, se obtiene el producto (objetivo) deseado. Para ello, la destilación se realiza preferiblemente comenzando a 45 °C a 150 °C y a una presión reducida (destilación en vacío a menor que 1 bar, cayendo, en particular a menor que o igual a 0,1 bares), separándose de la mezcla de productos, en particular, los compuestos de bajo punto de ebullición presentes, por ejemplo ácido carboxílico, alcohol, H-silano en exceso o bien componente olefínico eventualmente todavía presente. En la medida en que se emplee un catalizador heterogéneo de Pt para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención, el catalizador heterogéneo de Pt se puede separar en el marco del tratamiento del producto a partir de la mezcla de productos obtenida después de la reacción, es decir, antes de la etapa de destilación, por ejemplo mediante filtración o centrifugación y, ventajosamente devolver de nuevo al proceso.

Así, de acuerdo con la invención pueden prepararse tris[3-(alcoxisilil)propil]isocianuratos con un rendimiento y una selectividad relativamente elevados, es decir, con solo pequeñas proporciones de productos secundarios de una manera sencilla y rentable, ventajosamente también a gran escala.

Los siguientes Ejemplos explican la presente invención adicionalmente sin limitar el objeto.

Ejemplos:

Métodos analíticos:Mediciones de RMN:

Instrumento: Bruker

Frecuencia: 100,1 MHz (^1H -RMN)

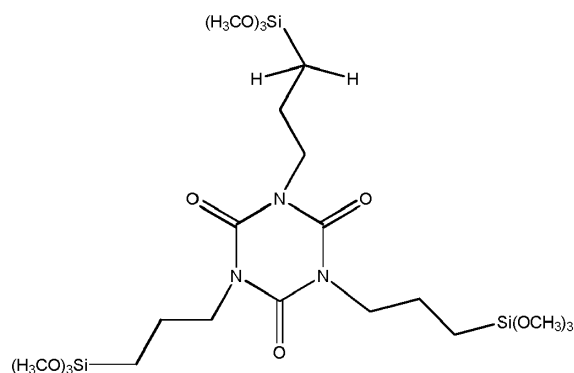
5 Barridos: 32

Temperatura: 303 K

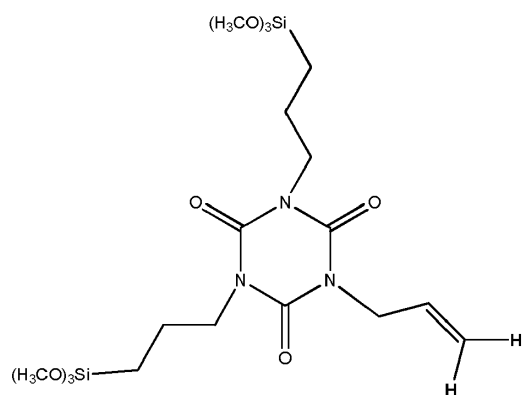
Disolvente CDCl_3

Patrón: TMS (tetrametilsilano) al 0,5%

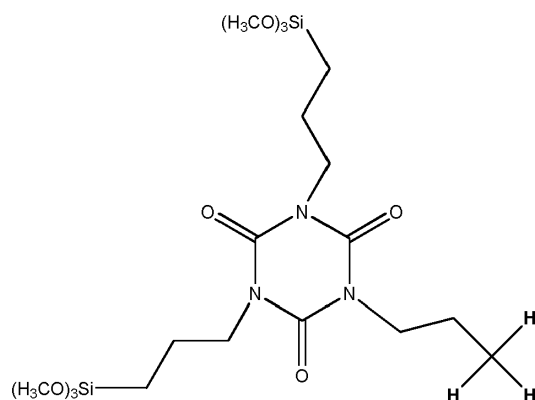
10 En lo que sigue se recogen explicaciones para denominar el producto objetivo y los productos secundarios formados durante la síntesis o bien de las presentes evaluaciones por ^1H -RMN en el ejemplo de la fórmula estructural de un tris[3-(trialcoxisilil)propil]isocianurato. Las determinaciones para selectividades o bien tris[3-(metildialcoxisilil)propil]isocianurato y tris[3-(dimetilalcoxisilil)propil]isocianurato se llevaron a cabo de manera análoga y están representadas en las Tablas con respecto a los Ejemplos 6 y 7.



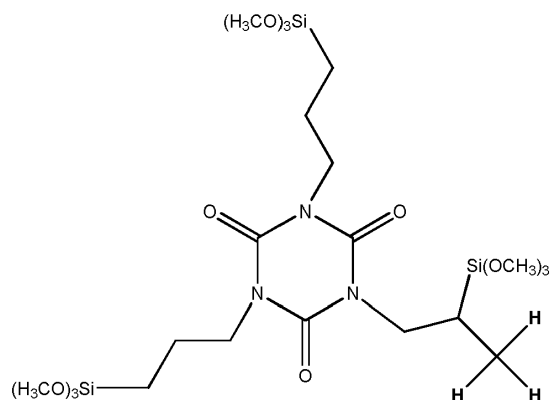
15 en el producto objetivo: grupo funcional S1 ($\text{Si}-\text{CH}_2-$)



en el denominado derivado de alilo: grupo funcional A1



en el denominado derivado de propilo: grupo funcional P1



en el denominado derivado de isopropilo: grupo funcional I1

Para la evaluación de los ensayos se recurrió al producto resultante en la hidrosililación 1,3,5-trialil-1,3,5-triazin-2,4,6(1H,3H,5H9-triona). Cuantos más dobles enlaces alílicos se hicieran reaccionar para dar el producto objetivo y cuantos menos componentes secundarios se formaron, tanto mejor es la calidad del producto y la capacidad de rendimiento/selectividad del sistema catalítico. Es muy importante una elevada selectividad, dado que los componentes secundarios solo pueden ser separados por destilación con una elevada complejidad o bien no pueden ser separados del producto objetivo.

En el caso de la evaluación de los espectros de ^1H -RMN se recurrió a los átomos de hidrógeno dibujados en las fórmulas estructurales. En el caso de la hidrosililación se forman grupos Si-CH₂ que son característicos para el producto objetivo. Los grupos Si-CH₂ se caracterizaron con S1, los grupos alílicos (grupo C=CH₂) con A1, el grupo propilo (-CH₃) con P1 y el grupo isopropilo con I1. La evaluación de los espectros de ^1H -RMN y el cálculo de los grupos funcionales se representaron después de cada ensayo en Tablas. Las señales evaluadas a partir de la ^1H -RMN forman para el grupo S1 y P1 tripletes (t), para el grupo A1 dobles dobletes (dd), y para el grupo I1 dobletes (d).

Productos químicos utilizados:

Concentrado de Karstedt (complejo de platino(0) 1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildisiloxano, contenido en platino: 20,37% en peso), HERAEUS

Acetona, pura, LABC Labortechnik

Ácido hexacloroplatínico(IV) hexahidrato, contenido en platino 40% en peso, HERAEUS

Platino-carbón activo, catalizador de hidrogenación, contenido en platino 10% en peso, MERCK

Alcohol bencílico, puriss, SIGMA ALDRICH

Dietilenglicolmonometiléter > 98% en peso, MERCK

Xilol técnico, VWR Chemicals

Dynasylan® TMOS (trimetoxisilano), EVONIK INDUSTRIES

Dynasylan® TEOS-H (trietoxisilano), EVONIK INDUSTRIES

Dynasylan® DEMS (metildietoxisilano), EVONIK INDUSTRIES

Dynasylan® DMES (dimetiletoxosilano), EVONIK INDUSTRIES

TIACROS® (1,3,5-trialil-1,3,5-triazin-2,4,6(1H,3H,5H9-triona)), EVONIK Industries

Ácido benzoico ≥ 99,5% en peso, ROTH

Ácido 3,5-di-terc.-butilbenzoico > 98,0% en peso, TOKYO CHEMICAL INDUSTRY

Ácido 3,5-di-terc.-butil-4-hidroxibenzoico > 98,0% en peso TOKYO CHEMICAL INDUSTRY

Ácido acético, ≥ 99% en peso, SIGMA-ALDRICH

Metanol ≥ 99,5% en peso, MERCK

Etanol ≥ 99,8% en peso, ROTH

Terc.-butanol, ≥ 99,0% en peso (para la síntesis), ROTH

Cloroformo-d1 (CDCl₃) + TMS al 0,5% en peso, DEUTERO

Benceno-d6, DEUTERO

Tetrametilsilano, DEUTERO

Preparación del catalizador de Karstedt N° 1 con contenido de 2% en peso de platino en xileno:

En un frasco de vidrio de 0,2 l se mezclaron 9,8 g de concentrado de Karstedt (complejo de platino(0) 1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildisiloxano, contenido en platino 20,37%) con 90,2 g de xileno.

Preparación del catalizador de Karstedt N° 2 con contenido de 2% en peso de platino en tolueno:

En un frasco de vidrio de 0,2 l se mezclaron 9,8 g de concentrado de Karstedt (complejo de platino(0) 1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildisiloxano, contenido en platino 20,37%) con 90,2 g de tolueno.

Preparación del catalizador de Karstedt N° 3 con contenido de 0,4% en peso de platino en tolueno:

En un frasco de vidrio de 0,1 l se mezclaron 196,4 mg de concentrado de Karstedt (complejo de platino(0) 1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildisiloxano, contenido en platino 20,37%) con 9,8 g de tolueno.

Preparación del catalizador 4 a partir de solución de ácido hexacloroplatínico(IV) hexahidrato en acetona con contenido de Pt de 2,34% en peso:

En un recipiente de material sintético se 12 l se disolvieron 530 g de $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ en 9,8 l de acetona. La solución de catalizador así preparada se empleó después de una maduración de 8 semanas.

Observación a los siguientes Ejemplos Comparativos:

La síntesis descrita en el documento US 5.986.124 en ampollas no puede llevarse a cabo a una escala técnica. Con el fin de que los ensayos pudieran ser comparados mejor con los Ejemplos de acuerdo con la invención, los ensayos se llevaron a cabo en una caldera con agitación o bien matraz. Además de ello, en los Ejemplos en el documento US 5.986.124 se emplearon otros compuestos insaturados, de modo que no sería posible una comparación directa con la presente invención; por consiguiente, en los siguientes Ejemplos Comparativos se empleó TAICROS®.

Ejemplo Comparativo 1: (en base al Ejemplo 1 del documento US 5.986.124)

0,2003 mol (24,5 g) de Dynasylan® TMOS, 0,1 ml de catalizador N° 1, otros 40,0 g de tolueno como disolvente o bien diluyente adicional, 0,0665 mol (16,6 g) de TAICROS® y 0,4 ml de ácido acético se dispusieron en un conjunto de aparatos con agitación de 0,25 l con refrigerador intenso y se calentaron durante 2,5 horas en un baño de aceite calentado hasta 53 – 55 °C. En este caso, se obtuvieron 79,9 g de un producto del fondo que había reaccionado de manera incompleta e incoloro. Los componentes ligeramente volátiles no se separaron.

Evaluación del espectro de 1H -RMN con relación al Ejemplo Comparativo 1:

Disolvente: $CDCl_3$ + TMS al 0,5 %	Señal a [ppm]	Integral I	N Número de protones	I / N	% (Mol)
S1	0,64	100,00	2	50,00	45,8
A1	5,27	117,28	2	58,64	53,7
P1	0,93	0,81	3	0,27	0,3
I1	1,00	0,61	3	0,20	0,2

Resultado: 45,8% de los grupos alilo se transformaron, mediante hidrosililación, en grupos trimetoxisililalquilo (véase S1). 53,7% de los grupos alilo (A1) no han reaccionado y resultaron 0,3% de grupo propilo (P1) o bien 0,2% de grupos iso-propilo (I1) que impurificaban al producto. La reacción no es completa

Ejemplo Comparativo 2: (en base al Ejemplo 1 del documento US 5.986.124)

0,2003 mol (32,9 g) de Dynasylan® TEOS-H, 0,1 ml de catalizador N° 3, otros 40,0 g de tolueno como disolvente o bien diluyente adicional, 0,0665 mol (16,6 g) de TAICROS® y 0,4 ml de ácido acético se dispusieron en un conjunto de aparatos con agitación de 0,25 l con refrigerador de reflujo y se calentaron durante 2,5 horas en un baño de aceite calentado hasta 50 – 57 °C. En este caso, se obtuvieron 88,2 g de un producto del fondo que había reaccionado de manera incompleta e incoloro. Los componentes ligeramente volátiles no se separaron.

Evaluación del espectro de 1H -RMN con relación al Ejemplo Comparativo 2:

Disolvente: $CDCl_3$ + TMS al 0,5 %	Señal a [ppm]	Integral I	N Número de protones	I / N	% (Mol)
S1	0,64	100,00	2	50,00	86,2
A1	5,26	14,59	2	7,30	12,6
P1	0,94	0,33	3	0,33	0,6
I1	1,06	0,35	3	0,35	0,6

Resultado: 86,2% de los grupos alilo se transformaron, mediante hidrosililación, en grupos trimetoxisililalquilo (véase S1). 12,6% de los grupos alilo (A1) no han reaccionado y resultaron 0,6% de grupo propilo (P1) o bien 0,6% de grupos iso-propilo (I1) que impurificaban al producto. La reacción no es completa.

Ejemplo Comparativo 3: (solo con ácido acético, sin adición de alcohol)

- 5 1,2 mol de DYNASYLAN® TMOS y 0,2 g de catalizador N° 1 (corresponde a 0,0205 mmol de Pt) se dispusieron en un conjunto de aparatos con agitación de 0,5 l con refrigerador de reflujo, dispositivo de dosificación. A una temperatura de 76 – 91 °C se dosificó, en el espacio de 1 h, una mezcla consistente en 0,33 mol de TAICROS® y 6,77 mmol de ácido acético. Después, la mezcla se dejó que continuara reaccionando todavía durante aprox. 1 hora a aprox. 87 – 92 °C. A continuación, se separaron 55,0 g de compuestos de bajo punto de ebullición a 90 – 120 °C y una presión de < 0,1 mbar. En este caso, se obtuvieron 170,7 g de producto del fondo incoloro que había reaccionado de manera incompleta.

Evaluación del espectro de ¹H-RMN con elación al Ejemplo Comparativo 3:

Disolvente: CDCl ₃ + TMS al 0,5 %	Señal a [ppm]	Integral I	N Número de protones	I / N	% (Mol)
S1	0,66	100,00	2	50,00	73,8
A1	5,25	34,79	2	17,40	25,7
P1	0,94	0,61	3	0,20	0,3
I1	1,01	0,43	3	0,14	0,2

- 15 Resultado: 73,8% de los grupos alilo se transformaron, mediante hidrosililación, en grupos trimetoxisililalquilo (véase S1). 25,7% de los grupos alilo (A1) no han reaccionado y resultaron 0,3% de grupo propilo (P1) o bien 0,2% de grupos iso-propilo (I1) que impurificaban al producto. La reacción no es completa.

Ejemplo Comparativo 4:

- 20 1,2 mol de DYNASYLAN® TMOS, 0,2 g de catalizador de Karstedt (corresponde a 0,0205 mmol de Pt), 34,38 mmol de metanol y 6,55 mmol de ácido benzoico se dispusieron en un conjunto de aparatos con agitación de 0,5 l con refrigerador de reflujo, dispositivo de dosificación. A una temperatura de 73 – 82 °C se dosificaron, en el espacio de 1 h, 0,33 mol de TAICROS®. Después, la mezcla se dejó que continuara reaccionando todavía durante 1 hora a 81 °C. A continuación, se separaron 89,5 g de compuestos de bajo punto de ebullición a 35 – 127 °C y una presión de < 0,1 mbar. En este caso, se obtuvieron 134,2 g de producto del fondo incoloro que había reaccionado de manera incompleta.

Evaluación del espectro de ¹H-RMN del Ejemplo Comparativo 4:

Disolvente: CDCl ₃ + TMS al 0,5 %	Señal a [ppm]	Integral I	N Número de protones	I / N	% (Mol)
S1	0,66	100,00	2	50,00	42,5
A1	5,25	134,10	2	67,05	57,0
P1	0,94	1,24	3	0,41	0,4
I1	1,01	0,36	3	0,12	0,1

- 25 Resultado: 42,5% de los grupos alilo se transformaron, mediante hidrosililación con TMOS, en grupos trimetoxisililalquilo (véase S1). 57,0% de los grupos alilo (A1) no han reaccionado. Resultaron 0,4% de grupo propilo (P1) o bien 0,1% de grupos iso-propilo (I1) que impurificaban al producto. La reacción de los grupos alilo no es completa y se formaron solo pocos grupos secundarios.

Ejemplo Comparativo 5:

- 30 1,2 mol de DYNASYLAN® TMOS, 0,2 g de catalizador de Karstedt (corresponde a 0,0205 mmol de Pt) y 34,38 mmol de metanol se dispusieron en un conjunto de aparatos con agitación de 0,5 l con refrigerador de reflujo, dispositivo de dosificación. A una temperatura de 70 – 87 °C se dosificaron, en el espacio de 1 h hora, 0,33 mol de TAICROS® y 6,55 mmol de ácido benzoico. Después, la mezcla se dejó que continuara reaccionando todavía durante 1 hora a 81 °C. A continuación, se separaron 41,5 g de compuestos de bajo punto de ebullición a 61 – 121 °C y una presión de < 0,1 mbar. En este caso, se obtuvieron 183,0 g de producto del fondo que había reaccionado de manera incompleta e incoloro.

Evaluación del espectro de ^1H -RMN del Ejemplo Comparativo 5: Disolvente: CDCl_3 + TMS al 0,5 %	Señal a [ppm]	Integral I	N Número de protones	I / N	% (Mol)
S1	0,66	100,00	2	50,00	81,5
A1	5,25	21,75	2	10,87	17,7
P1	0,94	1,09	3	0,36	0,6
I1	1,01	0,38	3	0,13	0,2

Resultado: 81,5% de los grupos alilo se transformaron, mediante hidrosililación con TMOS, en grupos trimetoxisililalquilo (véase S1). 17,7% de los grupos alilo (A1) no han reaccionado. Resultaron 0,6% de grupo propilo (P1) o bien 0,2% de grupos iso-propilo (I1) que impurificaban al producto. La reacción de los grupos alilo no es completa y se formaron solo pocos grupos secundarios.

5 Ejemplo Comparativo 6:

0,33 mol (83,1 g) de TAICROS®, 0,2 g de catalizador N° 1 (corresponde a 0,0205 mmol de Pt) y 6,79 mmol (1,7 g) de ácido 3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-benzoico se dispusieron en un conjunto de aparatos con agitación de 0,5 l con refrigerador de reflujo, dispositivo de dosificación. A una temperatura de 91 – 111 °C deberían dosificarse 1,2 mol (146,6 g) de Dynasytan® TMOS. La hidrosililación es fuertemente exotérmica y después de una dosificación de 18 g de Dynasytan® TMOS en el espacio de 9 minutos aumentó la temperatura ya de 91 a 97 °C. Después de haber dosificado otros 72 g de Dynasytan® TMOS en el espacio de 27 minutos y de haber aumentado la temperatura hasta 108 °C, en el caso de una adición posterior de Dynasytan® TMOS no se podía comprobar exotermia alguna. La mezcla de reacción se enfría en el espacio de pocos minutos de 108 a 89 °C. Por lo tanto, el ensayo se interrumpió después de una dosificación de en total 90 g de Dynasytan® TMOS, es decir, la reacción se paralizó y la reacción se mantuvo en el caso de este modo de proceder, por consiguiente, incompleta de manera correspondiente. No se dosificaron 68 g de Dynasytan® TMOS.

Observaciones:

Los presentes ensayos comparativos para la preparación de tris[3-(alcoxisilil)propil]isocianuratos mediante hidrosililación de 1,3,5-trialil-1,3,5-triazin-2,4,6(1H,3H,5H9-triona) (TAICROS®) en presencia de un sistema catalítico de Pt a base de catalizador de Pt y ácido carboxílico demostraron que se encuentra una conversión relativamente menor del doble enlace claramente inferior a 90% en moles cuando

- se emplea una mezcla a base de H-silano, catalizador de Pt, ácido carboxílico y TAICROS®, se calienta y se hace reaccionar de esta forma
- se dispone H-silano y catalizador de Pt, se calienta y se aporta dosificadamente una mezcla a base de TAICROS® y ácido carboxílico
- se disponen H-silano, catalizador de Pt y alcohol, se calienta y se aporta dosificadamente una mezcla a base de TAICROS® y ácido carboxílico
- se dispone H-silano, catalizador de Pt, ácido carboxílico y alcohol, se calienta y se aporta dosificadamente TAICROS® o
- se dispone TAICROS®, catalizador de Pt y ácido carboxílico, se calienta y se aporta dosificadamente H-silano

Ejemplo 1:

1,2 mol de Dynasytan® TMOS y 0,2 g de catalizador N° 1 (corresponde a 0,0205 mmol de Pt) se dispusieron en un conjunto de aparatos con agitación de 0,5 l con refrigerador de reflujo, dispositivo dosificador. A una temperatura de 74 – 92 °C se dosificó, en el espacio de 1 hora, una mezcla consistente en 0,33 mol de TAICROS®, 6,55 mmol de ácido benzoico y 34,38 mmol de metanol. Después, se dejó que la mezcla continuara reaccionando todavía durante aprox. 1 hora más a aprox. 84 – 96 °C. A continuación, se separaron 22,4 g de compuestos de bajo punto de ebullición a 83 – 119 °C y a una presión de < 0,1 mbar. En este caso, se obtuvieron 203,5 g de producto del fondo que no había reaccionado por completo e incoloro.

40 Evaluación del espectro de ^1H -RMN con relación al Ejemplo 1 de acuerdo con la invención:

Disolvente: CDCl_3 + TMS al 0,5 %	Señal a [ppm]	Integral I	N Número de protones	I / N	% (Mol)
S1	0,66	100,00	2	50,00	98,6
A1	5,25	0,01	2	0,01	< 0,1
P1	0,94	1,72	3	0,57	1,1

Disolvente: CDCl ₃ + TMS al 0,5 %	Señal a [ppm]	Integral I	N Número de protones	I / N	% (Mol)
I1	1,01	0,38	3	0,13	0,3

Resultado: 98,6 % de los grupos alilo se transformaron mediante hidrosililación en grupos trimetoxisililalquilo (véase S1). Los grupos alilo (A1) ya no se pueden detectar. Resultaron 1,1 % de grupos propilo (P1) o bien 0,3 % de grupos iso-propilo (I1) que impurifican al producto. La reacción de los grupos alilo es completa y se formaron solo pocos grupos secundarios.

5 Ejemplo 2:

1,2 mol de Dynasylan® TMOS y 0,2 g de catalizador N° 1 (corresponde a 0,0205 mmol de Pt) se dispusieron en un conjunto de aparatos con agitación de 0,5 l con refrigerador de reflujo, dispositivo dosificador. A una temperatura de 62 – 88 °C se dosificó, en el espacio de 1 hora, una mezcla consistente en 0,33 mol de TIACROS®, 6,55 mmol de ácido benzoico y 33,73 mmol de terc.-butanol. Después, se dejó que la mezcla continuara reaccionando todavía durante aprox. 1 hora más a aprox. 79 – 88 °C. A continuación, se separaron 20,5 g de compuestos de bajo punto de ebullición a 104 – 118 °C y a una presión de < 0,1 mbar. En este caso, se obtuvieron 204,4 g de producto del fondo que no había reaccionado por completo e incoloro.

Evaluación del espectro de ¹H-RMN con relación al Ejemplo 2 de acuerdo con la invención:

Disolvente: CDCl ₃ + TMS al 0,5 %	Señal a [ppm]	Integral I	N Número de protones	I / N	% (Mol)
S1	0,66	100,00	2	50,00	98,5
A1	5,25	0,05	2	0,03	< 0,1
P1	0,94	1,77	3	0,59	1,2
I1	1,01	0,40	3	0,13	0,3

Resultado: 98,5 % de los grupos alilo se transformaron mediante hidrosililación en grupos trimetoxisililalquilo (véase S1). Los grupos alilo (A1) ya no se pueden detectar. Resultaron 1,2 % de grupos propilo (P1) o bien 0,3 % de grupos iso-propilo (I1) que impurifican al producto. La reacción de los grupos alilo es completa y se formaron solo pocos grupos secundarios.

Ejemplo 3:

1,2 mol de Dynasylan® TMOS y 0,2 g de catalizador N° 1 (corresponde a 0,0205 mmol de Pt) se dispusieron en un conjunto de aparatos con agitación de 0,5 l con refrigerador de reflujo, dispositivo dosificador. A una temperatura de 72 – 90 °C se dosificó, en el espacio de 1 hora, una mezcla consistente en 0,33 mol de TIACROS®, 6,66 mmol de ácido acético y 34,38 mmol de metanol. Después, se dejó que la mezcla continuara reaccionando todavía durante aprox. 1 hora más a aprox. 78 – 88 °C. A continuación, se separaron 20,0 g de compuestos de bajo punto de ebullición a 83 – 123 °C y a una presión de < 0,1 mbar. En este caso, se obtuvieron 202,9 g de producto del fondo que no había reaccionado por completo e incoloro.

Evaluación del espectro de ¹H-RMN con relación al Ejemplo 3 de acuerdo con la invención:

Disolvente: CDCl ₃ + TMS al 0,5 %	Señal a [ppm]	Integral I	N Número de protones	I / N	% (Mol)
S1	0,66	100,00	2	50,00	98,6
A1	5,25	0,23	2	0,12	0,2
P1	0,94	1,45	3	0,48	1,0
I1	1,01	0,36	3	0,12	0,2

Resultado: 98,6 % de los grupos alilo se transformaron mediante hidrosililación en grupos trimetoxisililalquilo (véase S1). Los grupos alilo (A1) se pueden detectar todavía en muy pequeñas cantidades. Resultaron 1,0 % de grupos propilo (P1) o bien 0,2 % de grupos iso-propilo (I1) que impurifican al producto. La reacción de los grupos alilo es completa y se formaron solo pocos grupos secundarios.

Ejemplo 4:

3,5 mol de Dynasylan® TEOS-H y 0,6 g de catalizador N° 1 (corresponde a 0,0615 mmol de Pt) se dispusieron en un conjunto de aparatos con agitación de 1 l con refrigerador de reflujo, dispositivo dosificador. A una temperatura de 67 – 97 °C se dosificó, en el espacio de 2 horas, una mezcla consistente en 0,973 mol de TIACROS®, 18,83 mmol de ácido benzoico y 102,02 mmol de etanol. Después, se dejó que la mezcla continuara reaccionando todavía durante

aprox. 1 hora más a aprox. 97 – 103 °C. A continuación, se separaron 100,6 g de compuestos de bajo punto de ebullición a °C y a una presión de < 0,1 mbar. En este caso, se obtuvieron 721,2 g de producto del fondo que no había reaccionado por completo e incoloro.

Evaluación del espectro de ¹H-RMN con relación al Ejemplo 4 de acuerdo con la invención:

Disolvente: CDCl ₃ + TMS al 0,5 %	Señal a [ppm]	Integral I	N Número de protones	I / N	% (Mol)
S1	0,64	100,00	2	50,00	98,2
A1	5,26	---	2	---	< 0,1
P1	0,94	2,10	3	0,70	1,4
I1	1,06	0,63	3	0,21	0,4

- 5 Resultado: 98,2 % de los grupos alilo se transformaron mediante hidrosililación en grupos trietoxisililalquilo (véase S1). Los grupos alilo (A1) ya no se pueden detectar. Resultaron 1,4 % de grupos propilo (P1) o bien 0,4 % de grupos iso-propilo (I1) que impurifican al producto. La reacción de los grupos alilo es completa y se formaron solo pocos grupos secundarios.

Ejemplo 5:

- 10 3,5 mol de Dynasylan® TEOS-H y 0,6 g de catalizador N° 1 (corresponde a 0,0615 mmol de Pt) se dispusieron en un conjunto de aparatos con agitación de 1 l con refrigerador de reflujo, dispositivo dosificador. A una temperatura de 70 – 99 °C se dosificó, en el espacio de 2 horas, una mezcla consistente en 0,973 mol de TIACROS®, 19,98 mmol de ácido acético y 102,02 mmol de etanol. Después, se dejó que la mezcla continuara reaccionando todavía durante
- 15 aprox. 1 hora más a aprox. 90 – 101 °C. A continuación, se separaron 98,4 g de compuestos de bajo punto de ebullición a 48 – 145 °C y a una presión de < 0,1 mbar. En este caso, se obtuvieron 719,6 g de producto del fondo que no había reaccionado por completo e incoloro.

Evaluación del espectro de ¹H-RMN con relación al Ejemplo 5 de acuerdo con la invención:

Disolvente: CDCl ₃ + TMS al 0,5 %	Señal a [ppm]	Integral I	N Número de protones	I / N	% (Mol)
S1	0,64	100,00	2	50,00	98,7
A1	5,26	---	2	---	< 0,1
P1	0,94	1,50	3	0,50	1,0
I1	1,06	0,45	3	0,15	0,3

- 20 Resultado: 98,7 % de los grupos alilo se transformaron mediante hidrosililación en grupos trietoxisililalquilo (véase S1). Los grupos alilo (A1) ya no se pueden detectar. Resultaron 1,0 % de grupos propilo (P1) o bien 0,3 % de grupos iso-propilo (I1) que impurifican al producto. La reacción de los grupos alilo es completa y se formaron solo pocos grupos secundarios.

Ejemplo 6:

- 25 0,60 mol de Dynasylan® DEMS (metildietoxisilano) y 0,1 g de catalizador N° 1 (corresponde a 0,01025 mmol de Pt) se dispusieron en un conjunto de aparatos con agitación de 0,25 l con refrigerador de reflujo, dispositivo dosificador. A una temperatura de 89 – 125 °C se dosificó, en el espacio de 1,5 horas, una mezcla consistente en 0,167 mol de TAICROS®, 1,64 mmol de ácido benzoico y 32,6 mmol de etanol. Después, se dejó que la mezcla continuara reaccionando todavía durante aprox. 1 hora más a aprox. 110 °C. A continuación, se separaron 12,6 g de compuestos de bajo punto de ebullición a 65 – 112 °C y a una presión de < 0,1 mbar. En este caso, se obtuvieron
- 30 108,4 g de producto del fondo que no había reaccionado por completo e incoloro. Junto al producto objetivo se evaluaron las siguientes impurezas trazas a través de los espectros de ¹H-RMN.

Evaluación del espectro de ¹H-RMN con relación al Ejemplo 6 de acuerdo con la invención:

Disolvente: C ₆ D ₆ + TMS al 0,5 %	Señal a [ppm]	Integral	N Número de protones	I / N	% (Mol)
S1	0,62	100,00	2	50,00	97,9
A1	5,25	---	2	---	< 0,1
P1	0,75	2,33	3	0,78	1,5

Disolvente: C ₆ D ₆ + TMS al 0,5 %	Señal a [ppm]	Integral	N Número de protones	I / N	% (Mol)
I1	0,87	0,85	3	0,28	0,6

Resultado: 97,9 % de los grupos alilo se transformaron mediante hidrosililación en grupos metildietoxisililalquilo (véase S1). Ya no se pueden detectar grupos alilo (A1). Resultaron 1,5 % de grupos propilo (P1) o bien 0,5 % de grupos iso-propilo (I1) que impurifican al producto. La reacción de los grupos alilo es completa y se formaron solo pocos grupos secundarios.

5 Ejemplo 7:

0,60 mol de Dynasytan® DEMS (dimetiletoxisilano) y 0,1 g de catalizador N° 1 (corresponde a 0,01025 mmol de Pt) se dispusieron en un conjunto de aparatos con agitación de 0,25 l con refrigerador de reflujo, dispositivo dosificador. A una temperatura de 56 – 83 °C se dosificó, en el espacio de 1 hora, una mezcla consistente en 0,167 mol de TAICROS®, 1,64 mmol de ácido benzoico y 32,6 mmol de etanol. Después, se dejó que la mezcla continuara reaccionando todavía durante aprox. 1 hora más a aprox. 88 - 93 °C. A continuación, se separaron 8,8 g de compuestos de bajo punto de ebullición a 75 – 124 °C y a una presión de < 0,1 mbar. En este caso, se obtuvieron 95,0 g de producto del fondo que no había reaccionado por completo e incoloro.

Evaluación del espectro de ¹H-RMN con relación al Ejemplo 7 de acuerdo con la invención:

Disolvente: C ₆ D ₆ + TMS al 0,5 %	Señal a [ppm]	Integral	N Número de protones	I / N	% (Mol)
S1	0,54	100,00	2	50,00	99,6
A1	5,25	---	2	---	< 0,1
P1	0,75	0,03	3	0,01	< 0,1
I1	0,87	0,57	3	0,19	0,4

Resultado: 99,6 % de los grupos alilo se transformaron mediante hidrosililación en grupos dimetiletoxisililalquilo (véase S1). Ya no se podían detectar grupos alilo (A1) y grupos propilo (P1). Resultaron 0,4 % de grupos iso-propilo (I1) que impurifican al producto. La reacción de los grupos alilo es completa y se formaron solo pocos grupos secundarios.

Ejemplo 8:

30,0 mol de Dynasytan® TMOS y 2,4 g de catalizador N° 1 (corresponde a 0,246 mmol de Pt) se dispusieron en un conjunto de aparatos con agitación de 8 l con refrigerador de reflujo, dispositivo dosificador. A una temperatura de 74 – 80 °C se dosificó, en el espacio de 2^{3/4} horas, una mezcla consistente en 9,36 mol de TAICROS®, 184 mmol de ácido benzoico y 978 mmol de metanol. Después, se dejó que la mezcla continuara reaccionando todavía durante aprox. 1 hora más a 80 °C. A continuación, se separaron 264,7 g de compuestos de bajo punto de ebullición a 140 °C y a una presión de < 0,1 mbar. En este caso, se obtuvieron 5735 g de producto del fondo que no había reaccionado por completo e incoloro.

Evaluación del espectro de ¹H-RMN con relación al Ejemplo 8 de acuerdo con la invención:

Disolvente: C ₆ D ₆ + TMS al 0,5 %	Señal a [ppm]	Integral I	N Número de protones	I / N	% (Mol)
S1	0,66	100,00	2	50,00	98,5
A1	5,25	0,05	2	0,03	< 0,1
P1	0,94	1,83	3	0,61	1,2
I1	1,01	0,43	3	0,14	0,3

Resultado: 98,5 % de los grupos alilo se transformaron mediante hidrosililación en grupos trimetoxisililalquilo (véase S1). Los grupos alilo (A1) ya solo se pueden detectar en muy pequeñas cantidades. Resultaron 1,2 % de grupos propilo (P1) o bien 0,2 % de grupos iso-propilo (I1) que impurifican al producto. La reacción de los grupos alilo es completa y se formaron solo pocos grupos secundarios.

Ejemplo 9:

1,2 mol de Dynasytan® TMOS y 0,2 g de catalizador N° 1 (corresponde a 0,0205 mmol de Pt) se dispusieron en un conjunto de aparatos con agitación de 0,5 l con refrigerador de reflujo, dispositivo dosificador. A una temperatura de 45 – 47 °C se dosificó, en el espacio de 2 ¾ horas, una mezcla consistente en 0,33 mol de TAICROS®, 6,55 mmol

de ácido benzoico y 34,38 mmol de metanol. Después, se dejó que la mezcla continuara reaccionando todavía durante 2 ¼ horas más, habiendo aumentado la mezcla de reacción lentamente de forma exotérmica a 108 °C. A continuación, se separaron 23,3 g de compuestos de bajo punto de ebullición a 48 – 131 °C y a una presión de < 0,1 mbar. En este caso, se obtuvieron 205,3 g de producto del fondo que no había reaccionado por completo e incoloro.

- 5 Evaluación del espectro de ¹H-RMN con relación al Ejemplo 9 de acuerdo con la invención:

Disolvente: CDCl ₃ + TMS al 0,5 %	Señal a [ppm]	Integral	N Número de protones	I / N	% (Mol)
S1	0,64	100,00	2	50,00	97,9
A1	5,26	---	2	---	< 0,1
P1	0,94	1,89	3	0,63	1,2
I1	1,06	1,34	3	0,45	0,9

Resultado: 97,9 % de los grupos alilo se transformaron mediante hidrosililación con TMOS en grupos trimetoxisililalquilo (véase S1). Ya no se podían detectar grupos alilo (A1). Resultaron 1,2 % de grupos propilo (P1) o bien 0,9% de grupos iso-propilo (I1) que impurifican al producto. La reacción de los grupos alilo es completa y se formaron solo pocos grupos secundarios.

10 Ejemplo 10:

0,9 mol de Dynasylan® TEOS y 0,15 g de catalizador N° 1 (corresponde a 0,0154 mmol de Pt) se dispusieron en un conjunto de aparatos con agitación de 0,5 l con refrigerador de reflujo, dispositivo dosificador. A una temperatura de 131 – 161 °C se dosificó, en el espacio de 1 hora, una mezcla consistente en 0,25 mol de TAICROS®, 4,83 mmol de ácido benzoico y 26,08 mmol de etanol. Después, se dejó que la mezcla continuara reaccionando todavía durante 1 hora más a 157 - 162 °C. A continuación, se separaron 21,0 g de compuestos de bajo punto de ebullición a 78 - 128 °C y a una presión de < 0,1 mbar. En este caso, se obtuvieron 184,3 g de producto del fondo que no había reaccionado por completo e incoloro.

Evaluación del espectro de ¹H-RMN con relación al Ejemplo 10 de acuerdo con la invención:

Disolvente: CDCl ₃ + TMS al 0,5 %	Señal a [ppm]	Integral	N Número de protones	I / N	% (Mol)
S1	0,64	100,00	2	50,00	97,5
A1	5,26	0,03	2	0,03	< 0,1
P1	0,94	0,93	3	0,93	1,8
I1	1,06	0,34	3	0,34	0,7

Resultado: 97,5 % de los grupos alilo se transformaron mediante hidrosililación con TMOS en grupos trietoxisililalquilo (véase S1). Los grupos alilo (A1) ya solo se pueden detectar en muy pequeñas cantidades. Resultaron 1,8 % de grupos propilo (P1) o bien 0,7 % de grupos iso-propilo (I1) que impurifican al producto. La reacción de los grupos alilo es completa y se formaron solo pocos grupos secundarios.

Ejemplo 11:

3,75 mol de Dynasylan® TMOS y 0,3 g de catalizador de Karstedt N° 2 (corresponde a 0,03845 mmol de Pt) se dispusieron en un conjunto de aparatos con agitación de 1 l con refrigerador de reflujo, dispositivo dosificador. A una temperatura de 74 – 79 °C se dosificó, en el espacio de 1 hora, una mezcla consistente en 1,17 mol de TAICROS®, 22,93 mmol de ácido benzoico y 121,87 mmol de metanol. Después, se dejó que la mezcla continuara reaccionando todavía durante aprox. 1 hora más a 75 - 78 °C. A continuación, se separaron 33,7 g de compuestos de bajo punto de ebullición a 100 - 129 °C y a una presión de < 0,1 mbar. En este caso, se obtuvieron 716,2 g de producto del fondo que no había reaccionado por completo e incoloro.

Evaluación del espectro de ¹H-RMN con relación al Ejemplo 11 de acuerdo con la invención:

Disolvente: CDCl ₃ + TMS al 0,5 %	Señal a [ppm]	Integral	N Número de protones	I / N	% (Mol)
S1	0,66	100,00	2	50,00	98,4
A1	5,25	0,02	2	0,01	< 0,1
P1	0,94	1,90	3	0,63	1,2

Disolvente: CDCl ₃ + TMS al 0,5 %	Señal a [ppm]	Integral	N Número de protones	I / N	% (Mol)
I1	1,01	0,48	3	0,16	0,3

Resultado: 98,4 % de los grupos alilo se transformaron mediante hidrosililación con TMOS en grupos trimetoxisililalquilo (véase S1). Los grupos alilo (A1) ya solo se pueden detectar en muy pequeñas cantidades. Resultaron 1,2 % de grupos propilo (P1) o bien 0,3 % de grupos iso-propilo (I1) que impurifican al producto. La reacción de los grupos alilo es completa y se formaron solo pocos grupos secundarios.

5 Ejemplo 12:

1,2 mol de Dynasylan® TMOS y 0,16 g de catalizador N° 4 (corresponde a 0,02050 mmol de Pt) se dispusieron en un conjunto de aparatos con agitación de 0,5 l con refrigerador de reflujo, dispositivo dosificador. A una temperatura de 73 – 84 °C se dosificó, en el espacio de 1 ¼ horas, una mezcla consistente en 0,33 mol de TAICROS®, 6,55 mmol de ácido benzoico y 34,38 mmol de metanol. Después, se dejó que la mezcla continuara reaccionando todavía durante aprox. ¾ hora a 82 – 89 °C. A continuación, se separaron 23,1 g de compuestos de bajo punto de ebullición a 112 – 125 °C y a una presión de < 0,1 mbar. En este caso, se obtuvieron 204,8 g de producto del fondo que no había reaccionado por completo e incoloro.

Evaluación del espectro de ¹H-RMN con relación al Ejemplo 12 de acuerdo con la invención:

Disolvente: CDCl ₃ + TMS al 0,5 %	Señal a [ppm]	Integral	N Número de protones	I / N	% (Mol)
S1	0,66	100,00	2	50,00	98,5
A1	5,25	---	2	---	< 0,1
P1	0,94	1,90	3	0,63	1,2
I1	1,01	0,46	3	0,30	0,3

Resultado: 98,5 % de los grupos alilo se transformaron mediante hidrosililación con TMOS en grupos trimetoxisililalquilo (véase S1). Ya no se podían detectar grupos alilo (A1). Resultaron 1,2 % de grupos propilo (P1) o bien 0,3% de grupos iso-propilo (I1) que impurifican al producto. La reacción de los grupos alilo es completa y se formaron solo pocos grupos secundarios.

Ejemplo 13:

1,2 mol de Dynasylan® TMOS y 1,46 g de platino-carbón activo (10 % de platino sobre carbón activo, corresponde a 0,748 mmol de Pt) se dispusieron en un conjunto de aparatos con agitación de 0,5 l con refrigerador de reflujo, dispositivo dosificador. A una temperatura de 72 – 91 °C se dosificó, en el espacio de 1 ¼ horas, una mezcla consistente en 0,33 mol de TAICROS®, 6,55 mmol de ácido benzoico y 34,38 mmol de metanol. Después, se dejó que la mezcla continuara reaccionando todavía durante aprox. ¾ hora a 80 – 89 °C. A continuación, se recuperó el catalizador de platino a través de una filtración a presión y se separaron 14,2 g de compuestos de bajo punto de ebullición a 95 – 138 °C y a una presión de < 0,1 mbar. En este caso, se obtuvieron 198,2 g de producto del fondo que no había reaccionado por completo e incoloro.

Evaluación del espectro de ¹H-RMN con relación al Ejemplo 13 de acuerdo con la invención:

Disolvente: CDCl ₃ + TMS al 0,5 %	Señal a [ppm]	Integral	N Número de protones	I / N	% (Mol)
S1	0,66	100,00	2	50,00	98,6
A1	5,25	---	2	---	< 0,1
P1	0,94	1,67	3	0,56	1,1
I1	1,01	0,42	3	0,14	0,3

Resultado: 98,6 % de los grupos alilo se transformaron mediante hidrosililación con TMOS en grupos trimetoxisililalquilo (véase S1). Ya no se podían detectar grupos alilo (A1). Resultaron 1,1 % de grupos propilo (P1) o bien 0,3% de grupos iso-propilo (I1) que impurifican al producto. La reacción de los grupos alilo es completa y se formaron solo pocos grupos secundarios.

Ejemplo 14:

1,2 mol de Dynasylan® TMOS y 0,2 g de catalizador N° 1 (corresponde a 0,0205 mmol de Pt) se dispusieron en un conjunto de aparatos con agitación de 0,5 l con refrigerador de reflujo, dispositivo dosificador. A una temperatura de 71 – 96 °C se dosificó, en el espacio de 1 hora, una mezcla consistente en 0,33 mol de TAICROS®, 6,55 mmol de

ácido benzoico y 34,38 mmol de alcohol bencílico. Después, se dejó que la mezcla continuara reaccionando todavía durante aprox. 1 hora más a 83 °C. A continuación, se separaron 21,4 g de compuestos de bajo punto de ebullición a 70 - 136 °C y a una presión de < 0,1 mbar. En este caso, se obtuvieron 207,2 g de producto del fondo que no había reaccionado por completo e incoloro.

- 5 Evaluación del espectro de ^1H -RMN con relación al Ejemplo 14 de acuerdo con la invención:

Disolvente: CDCl_3 + TMS al 0,5 %	Señal a [ppm]	Integral	N Número de protones	I / N	% (Mol)
S1	0,66	100,00	2	50,00	98,6
A1	5,25	0,01	2	< 0,01	< 0,1
P1	0,94	1,74	3	0,58	1,1
I1	1,01	0,42	3	0,14	0,3

Resultado: 98,6 % de los grupos alilo se transformaron mediante hidrosililación con TMOS en grupos trimetoxisililalquilo (véase S1). Los grupos alilo (A1) ya solo se pueden detectar en muy pequeñas cantidades. Resultaron 1,1 % de grupos propilo (P1) o bien 0,3 % de grupos iso-propilo (I1) que impurifican al producto. La reacción de los grupos alilo es completa y se formaron solo pocos grupos secundarios.

10 Ejemplo 15:

- 15 1,2 mol de Dynasylan® TMOS y 0,2 g de catalizador (corresponde a 0,0205 mmol de Pt) se dispusieron en un conjunto de aparatos con agitación de 0,5 l con refrigerador de reflujo, dispositivo dosificador. A una temperatura de 72 – 90 °C se dosificó, en el espacio de 1 hora, una mezcla consistente en 0,33 mol de TAICROS®, 6,55 mmol de ácido benzoico y 34,38 mmol de dietilenglicolmonometiléter. Después, se dejó que la mezcla continuara reaccionando todavía durante aprox. 1 hora más a 84 °C. A continuación, se separaron 22,4 g de compuestos de bajo punto de ebullición a 92 - 138 °C y a una presión de < 0,1 mbar. En este caso, se obtuvieron 208,7 g de producto del fondo que no había reaccionado por completo e incoloro.

Evaluación del espectro de ^1H -RMN con relación al Ejemplo 15 de acuerdo con la invención:

Disolvente: CDCl_3 + TMS al 0,5 %	Señal a [ppm]	Integral	N Número de protones	I / N	% (Mol)
S1	0,66	100,00	2	50,00	98,5
A1	5,25	0,03	2	0,02	< 0,1
P1	0,94	1,82	3	0,61	1,2
I1	1,01	0,40	3	0,13	0,3

- 20 Resultado: 98,5 % de los grupos alilo se transformaron mediante hidrosililación con TMOS en grupos trimetoxisililalquilo (S1). Los grupos alilo (A1) ya solo se pueden detectar en muy pequeñas cantidades. Resultaron 1,2 % de grupos propilo (P1) o bien 0,3 % de grupos iso-propilo (I1) que impurifican al producto. La reacción de los grupos alilo es completa y se formaron solo pocos grupos secundarios.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de un tris[3-(alcoxisilil)propil]isocianurato de la serie tris[3-(trialcoxisilil)propil]isocianurato, tris[3-(alquildialcoxisilil)propil]isocianurato y tris[3-(dialquilalcoxisilil)propil]isocianurato mediante hidrosililación,
 5 en el que
 - se dispone una mezcla a base de al menos un hidrogenoalcoxisilano de la serie hidrogenotrialcoxisilano, hidrogenoalquildialcoxisilano, hidrogenodialquilalcoxisilano [denominados brevemente H-silano(s)] y un catalizador de Pt,
 - la mezcla se calienta hasta una temperatura de 40 a 170 °C,
 - 10 - a continuación, bajo mezclado a fondo, se añade o bien se dosifica 1,3,5-trialil-1,3,5,-triazin-2,4,6(1H,3H,5H9-triona), al menos un ácido carboxílico y al menos un alcohol como co-catalizador,
 - se deja que reaccione y a continuación se elabora la mezcla de productos así obtenida.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que se emplea H-silano a alcohol en una relación molar de 1 a 0,01 a 0,2, preferiblemente de 1 a 0,02 a 0,18, de manera particularmente preferida de 1 a 0,03 a 0,15,
 15 de manera muy particularmente preferida de 1 a 0,04 a 0,1, en particular de 1 a 0,05 a 0,06.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que se emplea H-silano a Pt en una relación molar de 1 a 1×10^{-4} a 1×10^{-9} , preferiblemente de 1 a 1×10^{-5} a 1×10^{-8} , en particular de 1 a 1×10^{-5} a 9×10^{-6} .
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se emplea H-silano a ácido carboxílico en una relación molar de 1 a 1×10^{-3} a 30×10^{-3} , preferiblemente de 1 a 2×10^{-3} a 8×10^{-3} .
- 20 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se emplea H-silano a componente carboxílico en una relación molar de componente olefínico en una relación molar de 1 a 0,1 a 0,5, preferiblemente de 1 a 0,2 a 0,4.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el ácido carboxílico se elige de la serie de ácido benzoico, ácido propiónico, ácido 3,5-di-terc.-butilbenzoico, ácido 3,5-di-terc.-butil-4-hidroxibenzoico, ácido acético.
- 25 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el alcohol se elige de la serie de los alcoholes C1-C10, preferiblemente de la serie terc.-butanol, etanol, metanol, alcohol bencílico, así como diglicolmonometiléter.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que como H-silano se emplea hidrogenotrimetoxisilano (TMOS), hidrogenotrietoxisilano (TEOS), metildietoxisilano (DEMS), metildimetoxisilano (DMMS), dimetiletoxisilano (DMES) o dimetilmetoxisilano (MDMS).
- 30 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se emplea un catalizador de Pt de la serie catalizador de Karstedt, preferiblemente complejo de platino(0)-1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildisiloxano, en particular, como catalizador de Karstedt en xileno o tolueno con un contenido en Pt(0) de 0,5 a 5% en peso, ácido hexacloroplatínico(IV), preferiblemente catalizador de Speyer, en particular ácido hexacloroplatínico(IV) disuelto en acetona, o Pt aplicado sobre un soporte de catalizador sólido, preferiblemente Pt soportado sobre carbón activo.
- 35 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que
 - los componentes H-silano y catalizador de Pt se disponen en forma de mezcla y se calientan,
 - se reúne componente olefínico, ácido carboxílico y alcohol y se dosifica la mezcla que contiene componente olefínico [1,3,5-trialil-1,3,5,-triazin-2,4,6(1H,3H,5H9-triona)], ácido carboxílico y alcohol a una temperatura en el colector de carga previa de 40 – 135 °C bajo mezclado a fondo a lo largo de un espacio de tiempo de 1 a 10 horas en el colector de carga previa, y
 - se deja reaccionar seguidamente, a lo largo de un espacio de tiempo de 0,5 a 2 horas, preferiblemente la reacción se lleva a cabo bajo gas protector, en particular bajo nitrógeno, opcionalmente – en la medida en que esté presente un catalizador heterogéneo – se puede separar éste de la mezcla de productos así obtenida,
 - 45 - se lleva a cabo el subsiguiente tratamiento destilativo de la mezcla de productos obtenida, preferiblemente a 45 – 150 °C y a una presión reducida, en donde en particular compuestos de bajo punto de ebullición presentes, por ejemplo xileno o bien tolueno, alcohol, ácido carboxílico, H-silano en exceso o bien eventualmente componente olefínico, se separa de la mezcla de productos y se obtiene el producto (objetivo).
 - 50