

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 756 755**

51 Int. Cl.:

**C08G 77/20** (2006.01)

**C08K 3/10** (2008.01)

**B01J 23/56** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.10.2012 PCT/US2012/062762**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.05.2013 WO13066983**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.10.2012 E 12787284 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.08.2019 EP 2773688**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de productos de organosilicio con calidad mejorada usando catalizadores de metales preciosos heterogéneos**

30 Prioridad:

**31.10.2011 US 201113285628**

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

**27.04.2020**

73 Titular/es:

**MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS INC.  
(100.0%)  
260 Hudson River Road  
Waterford, NY 12188, US**

72 Inventor/es:

**BAI, HE;  
BOBBITT, KEVIN, L. y  
POWELL, MICHAEL, R.**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 756 755 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 de fabricación de productos de organosilicio con calidad mejorada usando catalizadores de metales preciosos heterogéneos.

## 5 ANTECEDENTES

## 1. Campo de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de productos de organosilicio mediante hidrosililación en presencia de un catalizador.

## 2. Antecedentes de la técnica

10 Las reacciones de hidrosililación para la síntesis de organosilicio, es decir, organosiloxano u organosilano, se conocen bien los productos y en general implican la hidrosililación catalizada de un compuesto insaturado con un silano o un polímero de silicio que contiene unidades reactivas de hidrógeno silánico y/o hidrógeno-siloxilo en presencia de un catalizador de metales preciosos, por ejemplo, platino (Pt), rodio y paladio. Cuando se usan catalizadores de metales preciosos homogéneos tradicionales, por ejemplo, disolución de ácido cloroplátinico (CPA) y catalizador de Karstedt, los catalizadores de metales preciosos permanecen en medios de reacción que contienen producto de organosilicio, por ejemplo, corrientes de siloxano o silano, provocando residuo de metales preciosos significativos, alto color en productos de organosilicio, y formación de partículas negras debido a la lenta precipitación de metales preciosos provocando quejas de clientes de productos de organosilicio tales como productos cosméticos y de uso personal.

20 En determinados productos de organosilicio, existe una baja especificación de color. Por ejemplo, un producto de hidrosililación de trietoxisilano con 1-octeno necesita tener un color de menos de 30 pt/co (tal como se determina por ASTM D1209). Sin embargo, la existencia de catalizadores de metales preciosos tales como platino en el producto provoca el color del producto, es decir, teniendo un color de mucho más de 30 pt/co. Como resultado, se necesita una destilación pesada para retirar metales preciosos y para reducir el color del producto. Esta etapa de destilación pesada adicional no sólo reduce el rendimiento del producto pero también aumenta de manera significativa el coste del producto final.

30 Los catalizadores de metales preciosos homogéneos, por ejemplo, disolución de ácido cloroplátinico inventados por Speier *et al.* (Patente estadounidense n.º 2.823.218), disolución de platino-siloxano inventada por Karstedt (Patente estadounidense n.º 3.775.452), producto de reacción de ácido cloroplátinico (Patente estadounidense n.º 3.220.972), etc., se usan comúnmente en reacciones de hidrosililación para la síntesis de organosilicio, es decir, productos de organosiloxano u organosilano. Como resultado, los metales preciosos permanecen en productos finales de organosilicio, provocando residuo de metales preciosos significativo, alto color en productos de organosilicio, y formación de partículas negras debido a la lenta precipitación de metales preciosos provocando quejas de clientes de productos de organosilicio tales como productos cosméticos y de uso personal.

35 Se conoce el uso de catalizadores de metales preciosos heterogéneos en reacciones de hidrosililación. Ya en la década de 1950, Wagner *et al.* han usado negro de platino, gel de sílice platinizado, y asbestos platinizados (Patente estadounidense n.º 2.632.013), platino sobre carbón (Patente estadounidense n.º 2.637.738), y platino sobre alúmina gamma (Patente estadounidense n.º 2.851.473) en reacciones de hidrosililación para preparar productos de organosilano.

40 La patente estadounidense n.º 7.038.001 enseña un método para la preparación de aceites de silicona mediante hidrosililación de poliorganohidrosiloxanos con unidades que contienen al menos un anillo de hidrocarburo incluyendo un átomo de oxígeno, en presencia de un catalizador heterogéneo comercial (por ejemplo, platino sobre carbón o negro de carbón, platino sobre alúmina, etc.). El uso de catalizador heterogéneo podría (1) minimizar la polimerización por apertura de anillo durante la hidrosililación y la desvolatilización y producir producto de baja viscosidad constante; (2) reducir la isomerización de sintonizador insaturado; y (3) reducir el contenido en platino del producto, color y turbidez. Sin embargo, el método dado a conocer en esta invención no es para reacciones de hidrosililación generales para preparar productos de organosiloxano y organosilano. Además, el método dado a conocer en esta patente emplea la desvolatilización del aceite de silicio, que no se requiere en la presente invención.

50 La patente estadounidense n.º 4.533.744 enseña la síntesis de un nuevo catalizador de hidrosililación heterogéneo que tiene átomos de platino anclados en un óxido de silicio o aluminio hidroxilado por enlaces Pt-S a través de grupos azufre-organosiloxilo, y puede reutilizarse el catalizador. La patente estadounidense n.º 4.064.154 enseña la preparación de una sustancia portadora de catalizadores haciendo reaccionar un sólido particulado inorgánico que tiene grupos hidroxilo superficiales con un compuesto de organosilicio que contiene azufre. El portador puede convertirse en un catalizador soportado por la reacción con un compuesto o complejo de platino o rodio. El catalizador puede recuperarse y reciclarse y es útil para las reacciones de hidrosililación. La patente estadounidense n.º 5.347.027 enseña un procedimiento sin electrodos para preparar un catalizador de hidrosililación poniendo en contacto un metal básico con un agente de limpieza química y tratando simultánea o secuencialmente dicho metal básico en condiciones de reducción con un material que contiene metales nobles, y el catalizador es recuperable y

reusable. La patente estadounidense n.º 6.177.585 enseña la síntesis de un catalizador de platino heterogéneo bimetálico que comprende un metal hidrosilante activo tal como platino en forma elemental o compuesta, y un metal de segregación de superficie tal como cobre en forma elemental o compuesta en un soporte. El catalizador bimetálico mostró rendimiento catalítico significativamente mejorado en comparación con el catalizador individual de metales preciosos. Estas cuatro patentes dan a conocer métodos para sintetizar nuevos catalizadores de metales preciosos heterogéneos para reacciones de hidrosililación, y los catalizadores son recuperables y reusables. Sin embargo, estas patentes no enseñaron aplicaciones de catalizadores heterogéneos como una manera eficaz para mejorar la calidad del producto de organosilicio (por ejemplo, retirar el color y eliminar la formación de partículas negras) y simplificar el procedimiento de fabricación de organosilicio (por ejemplo, eliminar la etapa de destilación pesada para la retirada de metales preciosos).

La patente estadounidense n.º 6.087.523 enseña el uso de catalizador heterogéneo de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial en la hidrosililación para preparar organosilano. La invención se refiere específicamente a la hidrosililación de reactivos insaturados en la que la insaturación está en la parte interna de la estructura del reactivo, por ejemplo, como en ciclopenteno y ciclohexeno.

La patente estadounidense n.º 6.100.408 enseña la preparación de 3-glicidiloxipropiltrialcoxisilanos a partir de alil glicidil éter y trialcoxisilano a través de la hidrosililación catalizada por platino. El catalizador usado era platino heterogéneo auto-sintetizado (0) en un soporte no metálico, y se prefiere el procedimiento a un procedimiento de lecho fijo continuo. Esta invención específicamente se refiere a preparación de 3-glicidiloxipropiltrialcoxisilanos y no se incluyen otros productos de organosilicio.

La patente estadounidense n.º 5.206.402 enseña un procedimiento para la preparación de omega-alqueniilclorosilanos. El procedimiento comprende hacer reaccionar una mezcla que comprende un  $\alpha,\Omega$ -dieno y un organohidrosilano en presencia de un catalizador de platino soportado. Un procedimiento preferido se ejecuta como un procedimiento continuo que emplea un lecho fijo de catalizador de platino soportado en gel de sílice. Los inventores han descubierto que la migración del enlace insaturado desde un terminal hasta una posición interna en el grupo unido con silicio deseado puede reducirse en presencia de un catalizador de platino soportado y con razón molar controlada de  $\alpha,\Omega$ -dieno con respecto a organohidrosilano.

La patente estadounidense n.º 5.270.424 discutió un tema similar para la reacción de un compuesto de silicio que tiene grupos de SiH con un dieno que tiene al menos 5 átomos de carbono. El uso de un catalizador heterogéneo Pt/Sílice podría reducir el contenido de isómeros resultantes de la migración de doble enlace a la posición interna.

La patente estadounidense n.º 6.350.824 enseña la aplicación de un reactor de hidrosililación continua de nuevo diseño, incluyendo el uso de catalizadores de metales preciosos heterogéneos en modo de lecho fijo. Se proporcionaron numerosos ejemplos de reacciones de hidrosililación y se requirieron tiempos de residencia muy cortos en la zona de reacción para lograr conversiones completas según la invención. De nuevo, la patente no presentó las aplicaciones de catalizadores heterogéneos como una manera eficaz para mejorar la calidad del producto de organosilicio (por ejemplo, retirar el color y eliminar la formación de partículas negras) y simplificar el procedimiento de fabricación de organosilicio (por ejemplo, eliminar la etapa de destilación pesada para la retirada de metales preciosos).

#### SUMARIO

Para resolver tales problemas de calidad del producto, se ha propuesto que el uso de catalizadores de metales preciosos heterogéneos puede ser una solución ya que los catalizadores de metales preciosos heterogéneos pueden separarse fácilmente de las disoluciones a granel del producto mediante filtración simple, por tanto, se pueden eliminar los problemas de calidad del producto provocados por presencia de metales preciosos. Por consiguiente se proporciona en el presente documento un procedimiento para la fabricación de un producto de organosilicio que tiene un color bajo estabilizado y sin formación significativa u observable de partículas negras durante el almacenamiento. El procedimiento comprende las etapas de: (a) hacer reaccionar un compuesto insaturado con un compuesto de silicio que tiene un enlace reactivo Si) H en condiciones de hidrosililación en una zona de reacción en presencia de un catalizador de metales preciosos heterogéneo para proporcionar un producto de organosilicio que tiene un color de menos de 40 Pt/Co; (b) separar el catalizador de metales preciosos heterogéneo del producto de organosilicio; y (c) recuperar el catalizador de metales preciosos heterogéneo, en el que el producto de organosilicio es un componente en al menos uno de una composición para el cuidado personal, una composición agrícola, una composición para el cuidado del hogar, una composición de espuma de poliuretano o una composición de aditivo plástico.

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

A continuación se describen diversas realizaciones con referencia a los dibujos en los que:

La figura 1 es una ilustración diagramática de una unidad de hidrosililación de lecho fijo con un modo continuo de un solo paso; y

la figura 2 es una ilustración diagramática de una unidad de hidrosililación de lecho fijo con un modo de recirculación discontinuo.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA(S) REALIZACIÓN(ES) PREFERIDA(S)

- 5 Distinto de los ejemplos de trabajo o cuando se indica lo contrario, todos los números que expresan cantidades de materiales, condiciones de reacción, duraciones de tiempo, propiedades cuantificadas de materiales, y etc, indicados en la memoria descriptiva y reivindicaciones deben entenderse como que se modifican en todos los ejemplos por el término "aproximadamente." Los términos "hidrosililación" e "hidrosilación" y sus derivados se refieren al mismo procedimiento y se usan de manera intercambiable en el presente documento.
- 10 También se entenderá que cualquier rango numérico recitado en el presente documento está destinado a incluir todos los subrangos dentro de ese rango.
- Se entenderá adicionalmente que cualquier compuesto, material o sustancia que se da a conocer expresa o implícitamente en la memoria descriptiva y/o se recita en una reivindicación como perteneciente a un grupo de compuestos, materiales o sustancias relacionados estructural, composicional y/o funcionalmente incluye representativos individuales del grupo y todas las combinaciones de los mismos.
- 15 La presente invención es un procedimiento de fabricación de productos de organosilicio (es decir, organosiloxano u organosilano), usando catalizadores de metales preciosos heterogéneos para mejorar la calidad del producto de organosilicio (por ejemplo, retirar el color y eliminar la formación de partículas negras) o simplificar el procedimiento de fabricación de organosilicio (por ejemplo, eliminar la etapa de destilación pesada para la retirada de metales preciosos). El procedimiento consiste en las etapas de: a) hidrosililar los compuestos insaturados con un silano o un polímero de silicio que contiene unidades de hidrógeno silánico y/o hidrógeno-siloxilo reactivos en presencia de un catalizador de metales preciosos heterogéneo para preparar los productos de organosilicio; b) separar el catalizador de metales preciosos heterogéneo del medio de reacción líquido; y, c) recuperar mediante incineración o reutilizar los metales anteriores heterogéneos, en el que se realizan las etapas (b) y (c) sin el uso de destilación o desvolatilización.
- 20
- 25 La presente invención proporciona un procedimiento para la recuperación de metales preciosos significativa de un producto de organosilicio que contiene medio de reacción líquido producido a partir de la reacción de hidrosililación. Además, la presente invención proporciona la separación de catalizador de metales preciosos de un producto de medio de reacción líquido que contiene organosilicio para reducir de manera significativa el color del producto y la precipitación de metales preciosos de productos de organosilicio. Además, para determinados productos de organosilicio en los que se requiere destilación sólo para retirar metales preciosos y reducir el color del producto, la presente invención proporciona un procedimiento de metales preciosos y retirada del color del producto y por tanto elimina la etapa de destilación costosa, aumentando de ese modo el rendimiento del producto y reduciendo de manera significativa el coste del producto final. Además, usando el catalizador de metales preciosos heterogéneo, se reduce la isomerización del compuesto insaturado, es decir, la migración del enlace insaturado desde un terminal hasta una posición interna, que podría dar como resultado ahorros significativos de materia prima y generación de residuo reducida de manera significativa. Además, usando el catalizador de metales preciosos heterogéneo, se reduce la formación de subproducto y se mejora la pureza del producto deseable, que podría dar como resultado un rendimiento de producción mejorado de manera significativa y la generación de residuo reducida de manera significativa. Además, el catalizador de metales preciosos heterogéneo no pierde reactividad durante el curso de la reacción de hidrosililación, por tanto, no se necesita la re-catálisis el final para completar la reacción de hidrosililación. Además, la presente invención proporciona un procedimiento comercialmente factible y económico para lograr los objetivos anteriores.
- 30
- 35
- 40
- 45 Por consiguiente, es un objeto de esta invención proporcionar un procedimiento para la recuperación de un catalizador de metales preciosos de un producto de medio de reacción líquido que contiene organosilicio. El procedimiento comprende la hidrosililación de compuestos insaturados con un silano o un polímero de silicio que contiene unidades de hidrógeno silánico y/o hidrógeno-siloxilo reactivas en presencia de un catalizador de metales preciosos heterogéneo para preparar los productos de organosilicio; la separación del catalizador de metales preciosos heterogéneo del medio de reacción líquido; y, la recuperación mediante incineración o reutilización de los metales anteriores heterogéneos.
- 50
- 55 Las reacciones de hidrosililación usando catalizadores de metales preciosos heterogéneos pueden llevarse a cabo en un reactor discontinuo, un reactor continuo de tanque agitado (CSTR), o un reactor de lecho fijo (FBR). Cuando se usa un reactor discontinuo o un CSTR, se prefiere una dosis relativamente baja (< 50 ppm de equivalente de Pt) de catalizador heterogéneo para maximizar la economía del procedimiento (alta dosis de Pt necesitará más tiempos de reutilización del catalizador para que el procedimiento sea económico). Tras la hidrosililación, los catalizadores de metales preciosos pueden separarse fácilmente de los productos de organosilicio mediante filtración simple o decantación. Cuando se usa un FBR, los reactivos premezclados se hacen pasar a través del reactor de hidrosililación empaquetando con catalizadores de metales preciosos (o bien en modo de paso único continuo (tal como se muestra en la figura 1) o bien en modo de recirculación discontinuo (tal como se muestra en la figura 2) dependiendo de las velocidades de reacción y preferencia de procedimiento) para preparar productos de

organosilicio libres de metales preciosos y no se requiere la etapa de separación ya que se retienen los catalizadores en el FBR. Un reactor de lecho fijo es un reactor (por ejemplo, una columna cilíndrica) en el que el catalizador sólido (por ejemplo, catalizador de metales preciosos heterogéneo) se coloca en y permanece estacionario dentro del reactor para catalizar las reacciones de hidrosililación.

5 En la figura 1, puede proporcionarse la mezcla reactante mediante diferentes maneras, por ejemplo, un tanque de mezcla previa, líneas de alimentación de materia prima separadas etc. En la figura 2, las materias prima pueden mezclarse en el tanque mediante diferentes maneras, por ejemplo, mezcla mecánica, mezcla ultrasónica, mezcla de cavitación hidrodinámica etc. Tales mezclas pueden usarse en líneas de alimentación para evitar la separación de fase de reactivos no mezclables.

10 Los materiales de soporte adecuados para los catalizadores heterogéneos pueden incluir una matriz de estructura principal polimérica, una matriz de estructura principal inorgánica o una mezcla de los mismos. Se prefieren los materiales de soporte con matrices de estructura principal inorgánicas para una excelente estabilidad térmica y mecánica en condiciones catalíticas, que pueden incluir carbono activado, alúmina, sílice, sílice funcionalizada, zeolitas etc. El platino cargado en soportes puede estar en forma metálica: Pt(0) o en formas iónicas: Pt(II) y Pt(IV).  
 15 Los catalizadores de metales preciosos heterogéneos se obtienen o bien de recursos comerciales o bien de fabricación propia siguiendo los procedimientos bien conocidos en la bibliografía. La carga de metales preciosos en soportes puede oscilar desde el 0,01 hasta el 20%, preferiblemente entre el 0,1% y el 10%.

Las reacciones de hidrosililación con catalizadores heterogéneos en general pueden llevarse a cabo a una temperatura entre aproximadamente 25°C y aproximadamente 200°C, preferiblemente entre aproximadamente 80°C  
 20 y aproximadamente 160°C bajo una presión de desde aproximadamente 0 psig hasta aproximadamente 500 psig. Cuando se ejecuta las reacciones de hidrosililación en un procedimiento continuo o de CSTR, puede usarse una pequeña cantidad de catalizador de metales preciosos, por ejemplo entre aproximadamente 1 ppm de Pt y aproximadamente 5000 ppm de Pt. Se prefiere una dosis relativamente baja (< 50 ppm de equivalente de Pt) de catalizador heterogéneo para maximizar la economía del procedimiento (alta dosis de Pt necesitará más tiempos de reutilización del catalizador para que el procedimiento sea económico). El tiempo de reacción se puede tomar desde  
 25 aproximadamente 5 minutos hasta varios días. Cuando se ejecuta las reacciones de hidrosililación en el procedimiento de FBR, el reactor de hidrosililación de lecho fijo se empaqueta con los sólidos del catalizador heterogéneo, y funcionará de manera continua durante un periodo extensivo de tiempo hasta que los catalizadores finalmente pierdan reactividad. Las condiciones de hidrosililación incluyen un tiempo de residencia del medio de reacción líquido que va a ponerse en contacto con dicho catalizador de metales preciosos heterogéneo suficiente  
 30 para lograr una conversión de hidrosililación satisfactoria, por ejemplo, aproximadamente de 1 minuto a aproximadamente 24 horas. El reactor de hidrosililación de lecho fijo puede funcionar o bien en modo continuo de un solo paso (tal como se muestra en la figura 1) o bien en modo de recirculación discontinuo (tal como se muestra en la figura 2) dependiendo de las velocidades de reacción y la preferencia del procedimiento. A continuación se muestran los cálculos promedio de tiempo de residencia en FBR tanto para modo continuo de un solo paso como  
 35 modo de recirculación discontinuo.

Existen algunos beneficios adicionales cuando se usan catalizadores heterogéneos en FBR continuo: (1) la producción es continua, así los costes relacionados con la fabricación pueden reducirse de manera significativa; (2)  
 40 se puede lograr un alto rendimiento de producto con FBR relativamente pequeño; (3) huella muy reducida e inversión muy reducida de unidades de producción; (4) fácil recuperación de metales preciosos ya que se retienen los metales preciosos en el FBR.

Después de que se consumen los catalizadores de metales preciosos heterogéneos (pérdida de reactividad), se pueden incinerar de modo que se recuperan los metales preciosos como metal elemental. Además del catalizador heterogéneo basado en platino, otros catalizadores heterogéneos basados en metales preciosos (por ejemplo,  
 45 paladio, rodio, renio...) también pueden considerarse para lograr los objetivos de esta invención.

Al usar los catalizadores de metales preciosos heterogéneos en reacciones de hidrosililación, los productos de organosilicio resultantes mostraron un contenido en metales preciosos muy bajo, color muy reducido, y sin formación de partículas negras provocadas por la lenta precipitación de metales preciosos. Por tanto, la calidad de los productos de organosilicio resultantes se mejora de manera significativa.

50 En una realización el producto de organosilicio proporcionado por la invención puede ser un componente en una composición agrícola. Tales composiciones agrícolas pueden incluir un componente agrícola activo, por ejemplo, pesticida. Muchas aplicaciones de pesticidas requieren la adición de un adyuvante a la mezcla de pulverización para proporcionar humectación y dispersión sobre las superficies foliares. A menudo ese adyuvante es un tensioactivo, que puede realizar una variedad de funciones, tales como aumentar la retención de gotas de pulverización en superficies de hojas difíciles de humedecer, mejorar la dispersión para mejorar la cobertura de  
 55 pulverización, o proporcionar la penetración del herbicida en la cutícula de la planta. Estos adyuvantes se proporcionan o bien como un aditivo del lado del tanque o bien se usan como un componente en formulaciones de pesticidas.

Los usos típicos para los pesticidas incluyen aplicaciones agrícolas, hortícolas, de césped, ornamentales, de hogar y jardín, veterinarias y forestales.

5 La composición agrícola que emplea el producto de organosilicio de la presente invención también puede incluir excipientes, co-tensioactivos, disolventes, agentes de control de espuma, auxiliares de deposición, retardantes de deriva, biológicos, micronutrientes, fertilizantes y similares. El término pesticida significa cualquier compuesto usado para destruir plagas, por ejemplo, raticidas, insecticidas, acaricidas, fungicidas, y herbicidas. Los ilustrativos de pesticidas que pueden emplearse incluyen, pero no se limitan a, reguladores del crecimiento, inhibidores de la fotosíntesis, inhibidores de pigmento, disruptores mitóticos, inhibidores de la biosíntesis de lípidos, inhibidores de la pared celular, y disruptores de la membrana celular. La cantidad de pesticida empleada en las composiciones de la invención varía con el tipo de pesticida empleado. Más ejemplos específicos de compuestos de pesticidas que pueden usarse con las composiciones de la invención son, pero no se limitan a, herbicidas y reguladores del crecimiento, tales como: compuestos de ácidos fenoxiacéticos, ácidos fenoxipropiónicos, ácidos fenoxibutíricos, ácidos benzoicos, triazinas y s-triazinas, ureas sustituidas, uracilos, bentazona, desmedifam, metazol, femmedifam, piridato, amitrol, clomazona, fluridona, norflurazona, dinitroanilinas, isopropalina, orizalina, pendimetalina, prodiamina, trifluralina, glifosato, glufosinato, sulfonilureas, imidazolinonas, ácidos piridincarboxílicos, cletodim, diclofop-metilo, fenoxaprop-etilo, fluazifop-p-butilo, haloxifop-metilo, quizalofop, setoxidim, diclobenilo, isoxabeno, y bipiridilio.

20 Las composiciones fungicidas que pueden usarse con la presente invención incluyen, pero no se limitan a, aldimofo, tridemofo, dodemofo, dimetomofo; flusilazol, azaconazol, ciproconazol, epoxiconazol, furconazol, propiconazol, tebuconazol y similares; imazalilo, tiofanato, benomil carbendazim, clorotialonilo, diclorano, trifloxistrobina, fluoxistrobina, dimoxistrobina, azoxistrobina, furcaranilo, procloraz, flusulfamida, famoxadona, captan, maneb, mancozeb, dodicina, dodina, y metalaxilo.

25 Los compuestos de insecticida, larvicida, acaricida y ovacida que pueden usarse con la composición de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, *Bacillus thuringiensis*, espinosad, abamectina, doramectina, lepimectina, piretrinas, carbarilo, primicarb, aldicarb, metomilo, amitraz, ácido bórico, clordimeform, novaluron, bistrifluron, triflumuron, diflubenzuron, imidacloprid, diazinón, acefato, endosulfán, kelevan, dimetoato, azinfos-etilo, azinfos-metilo, izoxationa, clorpirifos, clofentezina, lambda-cihalotrina, permetrina, bifentrina, cipermetrina y similares.

30 El pesticida puede ser un líquido o un sólido. Si es un sólido, es preferible que sea soluble en un disolvente, o el producto de organosilicio de la presente invención, antes de la aplicación, y la silicona pueden actuar como un disolvente, o tensioactivo para tal solubilidad o tensioactivos adicionales pueden realizar esta función.

Los excipientes agrícolas útiles en composiciones agrícolas en combinación con el producto de organosilicio de la invención incluyen tampones, conservantes y otros excipientes estándares conocidos en la técnica.

35 También pueden incluirse los disolventes en composiciones agrícolas de la presente invención. Estos disolventes están en un estado líquido a temperatura ambiente. Los ejemplos incluyen agua, alcoholes, disolventes aromáticos, aceites (es decir aceite mineral, aceite vegetal, aceite de silicona, y etc.), ésteres de alquilo inferior de aceites vegetales, ácidos grasos, cetonas, glicoles, polietilenglicoles, dioles, parafínicos, y etc. Los disolventes particulares serían 2,2,4-trimetilo, 1-3-pentandiol y versiones alcoxiladas (especialmente etoxiladas) de los mismos tal como se ilustra en la patente estadounidense n.º 5.674.832 en el presente documento incorporado como referencia, o n-metilpirrilidona.

40 Además, la composición agrícola puede incluir co-tensioactivos. Los co-tensioactivos útiles pueden tener opcionalmente hidrófobos de cadena corta que no interfieren con la sobredispersión tal como se describe en las patentes estadounidenses n.ºs 5.558.806; 5.104.647; y 6.221.811, que están en el presente documento incluidas como referencia.

45 Los co-tensioactivos útiles en el presente documento incluyen tensioactivos no iónicos, catiónicos, aniónicos, anfótero, zwitteriónico, poliméricos, o cualquier mezcla de los mismos. Los tensioactivos normalmente son a base de hidrocarburo, a base de silicona o a base de fluorocarburo.

50 Los tensioactivos útiles incluyen alcoxilatos, especialmente etoxilatos, que contienen copolímeros en bloque incluyendo copolímeros de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, y mezclas de los mismos; alquilarilalcoxilatos, especialmente etoxilatos o propoxilatos y sus derivados incluyendo etoxilato de alquilfenol; arilarilalcoxilatos, especialmente etoxilatos o propoxilatos y sus derivados; alcoxilatos de amina, especialmente etoxilatos de amina; alcoxilatos de ácido graso; alcoxilatos de alcohol graso; sulfonatos de alquilo; sulfonatos de alquilbenceno y alquilnaftaleno; alcoholes grasos sulfatados, aminas o amidas de ácido; ésteres de ácidos de isetonato de sodio; ésteres de sulfosuccinato de sodio; ésteres de ácidos grasos sulfatados o sulfonados; sulfonatos de petróleo; N-sarcosinatos de acilo; poliglicósidos de alquilo; aminas etoxiladas de alquilo; y sucesivamente.

55 Los ejemplos específicos de tensioactivos incluyen dioles acetilénicos de alquilo (SURFONYL-Air Products), tensioactivos a base de pirrilodona (por ejemplo, SURFADONE-LP 100-ISP), sulfato de 2-etilhexilo, etoxilatos de alcohol isodecílico (por ejemplo, RHODASURF DA 530-Rhodia), alcoxilatos de etilendiamina (TETRONICS-BASF), y copolímeros de óxido de etileno/óxido de propileno (PLURONICS-BASF) y tensioactivos de tipo Gemini (Rhodia).

Los tensioactivos preferidos incluyen copolímeros de óxido de etileno/óxido de propileno (EO/PO); etoxilatos de amina; poliglicósidos de alquilo; etoxilatos de alcohol oxo-tridecílico, etc.

5 En una realización, la composición agrícola de la presente invención comprende uno o más ingredientes agroquímicos. Los ingredientes agroquímicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, herbicidas, insecticidas, reguladores del crecimiento, fungicidas, acaricidas, acaricidas, fertilizantes, biológicos, plantas nutricionales, micronutrientes, biocidas, aceite mineral parafínico, aceites de semillas metiladas (es decir metil soyato o metilcanolato), aceites vegetales (tal como aceite de soja y aceite de canola), agentes acondicionadores de agua tales como Choice® (Loveland Industries, Greeley, Colo.) y Quest (Helena Chemical, Collierville, Tenn.), arcillas modificadas tales como Surround® (Englehard Corp.), agentes de control de espuma, tensioactivos, agentes de humectación, dispersantes, emulsionantes, auxiliares de deposición, componentes anti deriva, y agua.

10 Las composiciones agroquímicas adecuadas se preparan combinando, de una manera conocida en la técnica, tal como, mezclando uno o más de los componentes anteriores con el producto de organosilicio de la presente invención, o bien como una mezcla en tanque, o bien como una formulación "en lata". El término "mezcla en tanque" significa la adición de al menos un producto agroquímico a un medio de pulverización, tal como agua o aceite, en el punto de uso. El término "en lata" se refiere a una formulación o concentrado que contiene al menos un componente agroquímico. Entonces la formulación "en lata" puede diluirse para usar la concentración en el punto de uso, normalmente en una mezcla en tanque, o puede usarse sin diluir.

20 En una realización, el producto de organosilicio de la presente invención puede utilizarse en emulsiones para el cuidado personal, tales como lociones, y cremas. Como se conoce en general, las emulsiones comprenden al menos dos fases inmiscibles una de las cuales es continua y la otra que es discontinua. Las emulsiones adicionales pueden ser líquidas con viscosidades variables o sólidas. Adicionalmente, el tamaño de partícula de las emulsiones puede convertirlas en microemulsiones y cuando las microemulsiones suficientemente pequeñas pueden ser transparentes. Además, también es posible preparar emulsiones de emulsiones y estos se conocen en general como múltiples emulsiones. Estas emulsiones pueden ser, por ejemplo:

- 25 1) emulsiones acuosas en las que la fase discontinua comprende agua y la fase continua comprende el producto de organosilicio de la presente invención;
- 2) emulsiones acuosas en las que la fase continua comprende agua y la fase discontinua comprende el producto de organosilicio de la presente invención;
- 30 3) emulsiones no acuosas en las que la fase discontinua comprende un disolvente hidroxílico no acuoso y la fase continua comprende el producto de organosilicio de la presente invención; y
- 4) emulsiones no acuosas en las que la fase continua comprende un disolvente orgánico hidroxílico no acuoso y la fase discontinua comprende el producto de organosilicio de la presente invención.

35 Las emulsiones no acuosas que comprenden una fase de silicona se describen en la patente estadounidense n.º 6.060.546 y la patente estadounidense n.º 6.271.295 las divulgaciones de las cuales se incorporan específicamente en el presente documento como referencia.

40 Tal como se usa en el presente documento el término "compuesto orgánico hidroxílico no acuoso" significa compuestos orgánicos que contienen hidroxilo ejemplificados por alcoholes, glicoles, alcoholes polihídricos y glicoles poliméricos y mezclas de los mismos que son líquidos a temperatura ambiente, por ejemplo aproximadamente 25 grados C., y aproximadamente una presión atmosférica. Los disolventes hidroxílicos orgánicos no acuoso se seleccionan del grupo que consiste en compuestos orgánicos que contienen hidroxilo que comprenden alcoholes, glicoles, alcoholes polihídricos y glicoles poliméricos y mezclas de los mismos que son líquidos a temperatura ambiente, por ejemplo, aproximadamente 25 grados C., y aproximadamente una presión atmosférica. Preferiblemente el disolvente orgánico hidroxílico no acuoso se selecciona del grupo que consiste en etilenglicol, etanol, alcohol propílico, alcohol iso-propílico, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, butilenglicol, iso-butilenglicol, metilpropandiol, glicerina, sorbitol, polietilenglicol, polipropilenglicol mono alquil éteres, copolímeros de polioxialquileno y mezclas de los mismos.

50 Una vez que se alcanza la forma deseada ya sea como una fase de silicona única, una mezcla anhidra que comprende la fase de silicona, una mezcla hidrosa que comprende la fase de silicona, una emulsión de agua en aceite, una emulsión de aceite en agua, o bien de las dos emulsiones no acuosas o bien variaciones al respecto, el material resultante es habitualmente una crema o loción con propiedades de deposición mejoradas y características de bienestar. Puede mezclarse en formulaciones para el cuidado del cabello, cuidado de la piel, antitranspirantes, protectores solares, cosméticos, cosméticos de color, repelentes de insectos, portadores de vitamina y hormona, portadores de fragancia y similares.

55 Las aplicaciones de cuidado personal donde se puede emplear el producto de organosilicio de la presente invención y las composiciones de silicona derivadas de allí de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, desodorantes, antitranspirantes, antitranspirante/desodorantes, productos de afeitado, lociones para la piel, humectantes, tóneres, productos de baño, productos de limpieza, productos para el cuidado del cabello tales como

- 5 champús, acondicionadores, mousses, geles para el cabello, lacas para el cabello, tintes para el cabello, productos para el color del cabello, decolorantes para el cabello, productos para ondular, planchas para el cabello, productos de manicura tales como esmalte de uñas, quitaesmalte, cremas y lociones para uñas, suavizadores de cutículas, cremas protectoras tales como protector solar, repelente de insectos y productos anti envejecimiento, cosméticos de color tales como barras de labios, bases, polvos faciales, delineadores, sombras de ojos, rubores, maquillaje, máscaras y otras formulaciones de cuidado personal en las que se han añadido de manera convencional los componentes de silicona, así como los sistemas de administración de medicamentos para la aplicación tópica de composiciones medicinales que deben aplicarse a la piel.
- 10 En una realización preferida, la composición de cuidado personal de la presente invención comprende además uno o más ingredientes de cuidado personal. Los ingredientes adecuados para el cuidado personal incluyen, por ejemplo, emolientes, hidratantes, humectantes, pigmentos, incluyendo pigmentos nacarados tales como, por ejemplo, oxiclورو de bismuto y mica recubierta con dióxido de titanio, colorantes, fragancias, biocidas, conservantes, antioxidantes, agentes antimicrobianos, agentes anti-fúngicos, agentes antitranspirantes, exfoliantes, hormonas, enzimas, compuestos medicinales, vitaminas, sales, electrolitos, alcoholes, polioles, agentes absorbentes para radiación ultravioleta, extractos botánicos, tensioactivos, aceites de silicona, aceites orgánicos, ceras, formadores de película, agentes espesantes tales como, por ejemplo, sílice ahumada o sílice hidratada, cargas de partículas, tales como por ejemplo, talco, caolín, almidón, almidón modificado, mica, nailon, arcillas, tales como, por ejemplo, bentonita y organoarcillas modificadas.
- 15 Las composiciones de cuidado personal adecuadas se realizan combinando, de una manera conocida en la técnica, tal como, por ejemplo, mezclando uno o más de los componentes anteriores con el producto de organosilicio. Las composiciones de cuidado personal adecuadas pueden estar en forma de una sola fase o en forma de una emulsión, que incluye emulsiones de aceite en agua, agua en aceite y emulsiones anhidras en las que la fase de silicona puede ser o bien la fase discontinua o bien la fase continua, así como múltiples emulsiones, tales como, por ejemplo, emulsiones de aceite en agua y aceite y emulsiones de agua en aceite.
- 20 En una realización útil, una composición de antitranspirante comprende el producto de organosilicio de la presente invención y uno o más agentes antitranspirantes activos. Los agentes antitranspirantes adecuados incluyen, por ejemplo, los ingredientes de antitranspirante activo de categoría I listados en la monografía de la Administración de Alimentos y Medicamentos de los EE. UU. del 10 de octubre de 1993 sobre productos de fármaco antitranspirante para uso humano sin receta, tal como, por ejemplo, haluros de aluminio, hidroxihaluros de aluminio, por ejemplo, clorhidrato de aluminio, y complejos o mezclas de los mismos con oxihaluros de circonilo y hidroxihaluros de circonilo, tales como por ejemplo, clorhidrato de aluminio y circonio, complejos de aluminio y circonio y glicina, tales como, por ejemplo, aluminio circonio tetraclorohidrex Gly.
- 25 En otra realización útil, una composición para el cuidado de la piel comprende el producto de organosilicio, y un vehículo, tal como, por ejemplo, un aceite de silicona o un aceite orgánico. La composición para el cuidado de la piel puede, opcionalmente, incluir adicionalmente emolientes, tales como, por ejemplo, ésteres de triglicéridos, ésteres de cera, ésteres de alquilo o alquenilo de ácidos grasos o ésteres de alcohol polihídrico y uno o más de los componentes conocidos usados de manera convencional en composiciones para el cuidado de la piel, tales como, por ejemplo, pigmentos, vitaminas, tales como, por ejemplo, vitamina A, vitamina C y vitamina E, compuestos de protector solar o bloqueador solar, tales como, por ejemplo, dióxido de titanio, óxido de cinc, oxibenzona, cinamato de octilmetoxilo, butilmetoxidibenzoilmetano, ácido p-aminobenzoico y ácido octildimetil-p-aminobenzoico.
- 30 En otra realización útil, una composición cosmética de color, tal como, por ejemplo, una composición de barra de labios, un maquillaje o una máscara comprende el producto de organosilicio, y un agente de coloración, tal como un pigmento, un tinte soluble en agua o un tinte liposoluble.
- 35 En otra realización útil, las composiciones de la presente invención se utilizan en conjunto con materiales fragantes. Estos materiales fragantes pueden ser compuestos fragantes, compuestos fragantes encapsulados, o compuestos liberadores de fragancia que o bien los compuestos son puros o bien están encapsulados. Particularmente compatible con las composiciones de la presente invención son los compuestos que contienen silicio que liberan fragancia tal como se da a conocer en las patentes estadounidenses n.ºs 6.046.156; 6.054.547; 6.075.111; 6.077.923; 6.083.901; y 6.153.578; todas de las cuales están en el presente documento y se incorporan en la misma específicamente como referencia.
- 40 En una realización el producto de organosilicio proporcionado por la invención puede usarse como un tensioactivo en espuma de poliuretanos. Tales tensioactivos de organosilicio pueden usarse para espumas de poliuretano flexibles, espumas de poliuretano rígidas, espumas de poliuretano de alta resiliencia (moldeada), etc. Se usan tensioactivos para modificar las características de polímeros de poliuretano de espuma. En espumas, se usan para emulsionar los componentes líquidos, regular el tamaño de la célula, y estabilizar la estructura celular para evitar el colapso y los vacíos debajo de la superficie. Los productos de poliuretano tienen muchas aplicaciones, y más de tres cuartos del consumo global de productos de poliuretano están en forma de espumas. Los usos principales de espumas flexibles son en colchones, muebles, asientos de automóviles, alfombras, acolchados textiles, etc. Las espumas rígidas están dentro de las paredes de metal y plástico de la mayoría de los refrigeradores, congeladores, detrás del papel, metales y otros materiales de superficie en la caja de paneles de aislamiento térmico en el sector
- 45
- 50
- 55
- 60

de la construcción. Las espumas de alta resiliencia (moldeadas) se usan ampliamente en cojines de espuma de alta resiliencia.

5 Según una realización de la invención el producto de organosilicio puede emplearse en la composición que forma espuma de poliuretano en una cantidad que oscila desde 0,1 hasta 4,0 partes por 100 partes de polioliol de la composición que forma espuma, y preferiblemente en una cantidad que oscila desde 0,5 hasta 2,0 partes por 100 partes del polioliol de la composición que forma espuma.

10 Aunque la espuma de poliuretano puede proporcionarse mediante batido o formación de espuma mecánico de la composición que forma espuma, según una realización de la invención, puede añadirse un agente de soplado a la composición. Los agentes de soplado adecuados se conocen bien en la técnica. Dentro de los agentes de soplado, particularmente útiles son agentes de soplado químicos, por ejemplo, agua y ácido fórmico. Los agentes de soplado que son reactivos con isocianato y crean un gas tras la reacción con isocianato incluyen compuestos, tales como, agua, en una cantidad desde 0 hasta 3 partes basadas en las 100 partes del material de polioliol; y, ácido fórmico, en una cantidad desde 0 hasta 2 partes basadas en las 100 partes del material de polioliol.

15 Otros agentes de soplado auxiliares opcionales pueden ser productos químicos que se volatilizan o descomponen dando un gas volátil debido al calor. Una realización del uso de un agente de soplado de ese tipo es la que crearía un gas volátil durante el curado de la espuma mediante calor en un horno u otro procedimiento de curado inducido por calor externo. Este agente de soplado adicional se usaría para reducir la densidad de la espuma más allá de la obtenida mediante formación mecánicamente de espuma y/o soplado químicamente con agentes de soplado reactivos de isocianato.

20 Otros ingredientes opcionales incluyen cargas, por ejemplo, cargas inorgánicas o combinaciones de cargas en cantidades conocidas en la técnica. Las cargas pueden incluir aquellas para la modificación de la densidad, mejoras de propiedades físicas tales como propiedades mecánicas o absorción de sonido, retardador al fuego u otros beneficios incluyendo aquellos que pueden implicar economía mejorada tales como, por ejemplo, carbonato de calcio u otras cargas que reducen el coste de la espuma fabricada, trihidrato de aluminio u otras cargas resistentes al fuego, sulfato de bario u otra carga de alta densidad que se usa para la absorción de sonido, microesferas de materiales tales como vidrio o polímeros que también pueden reducir adicionalmente la densidad de la espuma. Cargas de alta relación de aspecto que se usan para modificar propiedades mecánicas tales como dureza o rigidez de la espuma o módulo de flexión que incluiría: fibras artificiales tales como fibra de vidrio corta o fibra de grafito; fibras minerales naturales tales como wollastonita; fibras animales naturales tales como fibras de lana o vegetales tales como algodón; cargas similares a placa artificial tales como vidrio roto; cargas similares a placa mineral natural tales como mica; refuerzos de fibra de una lista que incluye fibras artificiales tales como fibra de vidrio corta, o fibra de grafito, fibras minerales naturales tales como wollastonita, fibras animales naturales tales como lana, y/o fibras vegetales naturales tales como algodón, y/o refuerzos similares a placa incluyendo cargas similares a placa artificial tales como vidrio roto y/o cargas similares a placa mineral natural tales como mica. La espuma de poliuretano puede 35 incluir la adición de cualquier pigmento, tintas o colorantes así como retardadores del fuego o llama orgánica; antioxidantes; inhibidores de la degradación termo-oxidativa o térmica, estabilizadores UV, absorbentes UV o cualquier otro aditivo que se añadiría para evitar la degradación térmica, de la luz, y/o química; agentes antiestáticos; agentes antimicrobianos; y agentes de inhibición de desvanecimiento de gas.

40 La formación mecánica de la operación de espuma de la composición de formación de poliuretano se puede realizar en un equipo de mezcla de alto cizallamiento tal como un mezclador Oakes o un mezclador Firestone y equipos similares. Según una realización de la invención, la espuma de poliuretano de células finas se prepara mediante un procedimiento que utiliza una mezcla de alto cizallamiento de los componentes de composición de formación de espuma de poliuretano en el presente documento para preparar espuma formada mecánicamente. Algunos de los componentes pueden mezclarse previamente en una mezcla previa en un procedimiento de mezcla continuo antes de la adición de otros componentes en el mezclador de alto cizallamiento. Además, los componentes pueden 45 mezclarse previamente usando un mezclador de bajo cizallamiento antes de entrar en un mezclador de alto cizallamiento o procedimiento de mezclado. Además, pueden añadirse algunos componentes en el procedimiento de mezclado de alto cizallamiento o mezclador en la misma ubicación que otros componentes entran en el cabezal de mezcla o en ubicaciones dentro del mezclador que representan diversos grados de finalización del procedimiento de mezclado. Se cura la espuma de poliuretano formada que contiene el producto de organosilicio de la presente invención (es decir, completar las reacciones de uretano y posiblemente urea) mediante medios convencionales y conocidos. 50

55 Pueden inyectarse gas tales como aire, nitrógeno, dióxido de carbono en el mezclado de componentes o arrastrarse a través de la captura desde arriba de la superficie de compuestos mezclados. También puede inyectarse gas en el mezclador de alto cizallamiento a través de la presión. Los mezcladores incluyen el equipo mencionado anteriormente u otro similar que producen condiciones de alto cizallamiento durante el mezclado.

60 Los usos de las composiciones de la presente invención no se limitan a composiciones agrícolas, composiciones para el cuidado personal, y composiciones de espuma de poliuretano. También se contemplan otras aplicaciones, tales como producción de aceite y gas, ceras, abrillantadores y textiles tratados con las composiciones de la presente invención.

5 Las aplicaciones para el cuidado del hogar incluyen detergente para la ropa y suavizante de telas, líquidos para lavar platos, abrillantador para madera y muebles, abrillantador para pisos, limpiadores de bañera y azulejos, limpiadores para inodoros, limpiadores para superficies duras, limpiadores de ventanas, agentes antinieblas, limpiadores para desagües, detergentes para lavavajillas y agentes laminadores, limpiadores de alfombras, limpiadores de prelavado, limpiadores de corrosión y quitaescamas.

El producto de organosilicio de la invención también se puede utilizar como un componente en una composición de aditivo plástico donde dichos aditivos plásticos a base de organosilicio pueden mejorar de manera significativa la transparencia de los materiales plásticos.

Se usaron las siguientes configuraciones en los ejemplos expuestos a continuación.

10 Configuración de experimentos en serie

A un matraz de 4 bocas equipado con agitación mecánica, purga de nitrógeno, condensador de agua, y termopar para control de temperatura, se cargaron las cantidades calculadas de reactivos y cantidad adecuada de sólidos de catalizador heterogéneo. Se llevó a cabo la reacción a una temperatura y presión controladas durante un tiempo controlado.

15 Configuración de experimentos en lecho fijo

20 Aquí están las especificaciones del equipo de hidrosililación en lecho fijo del laboratorio: en el depósito de alimentación, se cargaron las cantidades calculadas de reactivos y se mezclaron bien con un sistema de agitación mecánica. Se alimentó la mezcla bien mezclada a través de la línea de alimentación y una bomba (con una velocidad de alimentación establecida), en la parte superior de la columna del lecho fijo. Se ajustó la columna a una determinada temperatura y los catalizadores sólidos heterogéneos empaquetados en el interior podrían catalizar las reacciones de hidrosililación. Hubo una pequeña sección de precalentamiento antes de que las materias prima entrara en el reactor de lecho fijo. Se diseñó el lecho fijo con dos modos de operación diferentes: o bien modo continuo de un solo paso o bien modo de recirculación discontinuo (controlado por una válvula de tres vías). Hubo un monómetro delante de la entrada de la columna (parte superior) para observar la caída de la presión dentro de la columna del lecho fijo. Se abrió la salida de la columna (parte inferior) para la atmosfera con derivación de N<sub>2</sub> para protección. Hubo una válvula de alivio de presión delante de la entrada de la columna (parte superior) para evitar una acumulación de presión significativa dentro de la columna. El depósito de alimentación también tenía una derivación de N<sub>2</sub> para protección.

30 La columna del lecho fijo era una pequeña columna de acero inoxidable con un termopar en la mitad del reactor para control de temperatura. Se recubrió la columna con la cinta de calentamiento. La cinta de calentamiento, junto con el termopar y el controlador de temperatura pudieron controlar la temperatura de la columna del lecho fijo. La columna tenía un diámetro interno de 1,5 cm y longitud efectiva de empaque de 14 cm. El volumen total efectivo de empaque fue alrededor 24,7 cm<sup>3</sup>. El peso del catalizador sólido heterogéneo empaquetado (3,6% en peso de esferas de Pt/Sílice de Johnson Matthey) era de 12,55 g con una densidad de empaque de alrededor de 0,508 g/cm<sup>3</sup>. Las esferas del catalizador tienen el tamaño de partícula de alrededor de 1 mm (diámetro). Las perlas de acero inoxidable, lanas de vidrio y pantallas de retención existían en ambos extremos de la columna para proporcionar una distribución uniforme del flujo de líquido en la columna y para fines de retención. En experimentos de laboratorio, se usaron una capa de perlas de acero inoxidable en la sección de entrada (parte superior) para proporcionar una distribución uniforme del flujo de líquido dentro de la columna completa.

40 Se usan las siguientes terminologías en esta descripción:

La conversión de las reacciones de hidrosililación de organosiloxano se calcula basándose en la siguiente ecuación (1):

$$\text{Conversión} = \frac{\text{Contenido en SiH inicial en la mezcla de reacción} - \text{Contenido en SiH final en la mezcla de reacción}}{\text{Contenido en SiH inicial en la mezcla de reacción}}$$

[1]

45 Contenido en SiH inicial en la mezcla de reacción

Cuando se usa un procedimiento de hidrosililación de lecho fijo, para un modo continuo de un solo paso, se calcula el "Tiempo Espacial" basándose en la siguiente ecuación (2):

$$\text{Tiempo Espacial} = \frac{\text{Volumen total del Reactor de Lecho Fijo}}{\text{Velocidad del caudal líquido}} \quad [2]$$

50 Obsérvese que el "tiempo espacial" en el presente documento no es el "Tiempo de residencia" real. Para una definición de "Tiempo de residencia", el numerador debe ser el "espacio vacío del reactor de lecho fijo" en lugar del "volumen total del reactor de lecho fijo". Sin embargo, puesto que no se ha medido el espacio vacío exacto del

reactor de lecho fijo, se usa el "tiempo espacial" para definir el tiempo de residencia en el presente documento tal como se muestra en la ecuación (2)

El "tiempo espacial" calculado en el presente documento es más que el "tiempo de residencia" real.

- 5 Cuando se usa el procedimiento de hidrosililación de lecho fijo, para un modo continuo de un solo paso, se calcula el "rendimiento del tiempo espacial" basándose en la siguiente ecuación (3):

$$\text{Rendimiento del tiempo espacial} = \frac{\text{Velocidad del caudal líquido}}{\text{Peso de perlas de catalizador empaquetado}} \quad [3]$$

Peso de perlas de catalizador empaquetado

- 10 Cuando se usa el procedimiento de hidrosililación de lecho fijo, para un modo de recirculación discontinuo, se calcula el "tiempo espacial" basándose en la siguiente ecuación (4):

$$\text{Tiempo espacial} = \frac{\text{Volumen total de Lecho Fijo} \times \text{Tiempo de Recirculación Total}}{\text{Volumen del Lote}} \quad [4]$$

Volumen del Lote

- 15 Obsérvese que el "tiempo espacial" en el presente documento no es el "Tiempo de residencia" real. Para una definición de "Tiempo de residencia", el numerador debe ser el "espacio vacío del reactor de lecho fijo" en lugar del "volumen total del reactor de lecho fijo". Sin embargo, puesto que no se ha medido el espacio vacío exacto del reactor de lecho fijo, se usa el "tiempo espacial" para definir el tiempo de residencia en el presente documento tal como se muestra en la ecuación (4). El "tiempo espacial" calculado en el presente documento es más que el "tiempo de residencia" real.

- 20 Cuando se usa un procedimiento de hidrosililación de lecho fijo, para un modo de recirculación discontinuo, se calcula el "rendimiento del tiempo espacial" basándose en la siguiente ecuación (5):

$$[5] \quad \text{Rendimiento del tiempo espacial} = \frac{\text{Peso del lote}}{\text{Tiempo de Recirculación Total} \times \text{Peso de perlas de catalizador empaquetado}}$$

Se obtuvieron los catalizadores heterogéneos empleados en la invención de las siguientes fuentes:

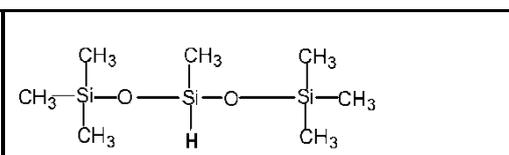
- 25 El 5% en peso de polvos de Pt/Alúmina de Johnson Matthey  
 el 3,6% en peso de esferas de Pt(0)/Sílice (~1 mm) de Johnson Matthey  
 el 5,75% en peso de partículas de Pt(IV)/Sílice (315 - 500 μm (datos del tamaño de partícula del vendedor)): Fabricación propia según el siguiente procedimiento:

- 30 Se mezclaron bien 5,12 gramos de material de soporte microporoso de tipo de gel de sílice funcionalizado (tamaño de partícula: 315 - 500 μm, Recurso: de PhosphonicS™ Ltd.), 138,39 gramos de etanol, y 0,915 gramos de sólido hidratado de ácido cloroplatínico (el 40,06% de Pt) en un recipiente y se sometió la mezcla a reflujo a 78°C durante 3 h. Se filtró el catalizador sólido resultante y se lavó con etanol por una vez y metanol por 3 veces adicionales. Se secó a vacío el catalizador sólido resultante a 80°C durante 2 h, y finalmente se obtuvieron 5,33 gramos de catalizador sólido. Se analiza el catalizador sólido resultante que tiene carga de platino del 5,75 % en peso sobre gel de sílice funcionalizado, usando espectroscopía de masas de plasma acoplado inductivamente.
- 35

Se mide el color mediante valores de Pt/Co tal como se determina por la norma ASTM D1209.

Los siguientes son las estructuras químicas de los reactivos usados en los ejemplos a continuación.

Estructuras químicas

MD'M	
M'D45M'	

	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}-\text{Si}-\text{O}-\left(\text{Si}-\text{O}\right)_{45}-\text{Si}-\text{H} \\   \qquad \qquad   \qquad \qquad   \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$
APEG-350-OMe	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\left(\text{OCH}_2\text{CH}_2\right)_n-\text{OCH}_3$
M'D <sub>15</sub> M'	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}-\text{Si}-\text{O}-\left(\text{Si}-\text{O}\right)_{15}-\text{Si}-\text{H} \\   \qquad \qquad   \qquad \qquad   \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$
APEG-350R	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\left(\text{OCH}_2\text{CH}_2\right)_n-\text{OH}$
MD <sub>2</sub> D' <sub>1</sub> M	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{Si}-\text{O}-\left(\text{Si}-\text{O}\right)_2-\left(\text{Si}-\text{O}\right)_1-\text{Si}-\text{CH}_3 \\   \qquad \qquad   \qquad \qquad   \qquad \qquad   \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{H} \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$
MD <sub>13</sub> D' <sub>5</sub> M	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{Si}-\text{O}-\left(\text{Si}-\text{O}\right)_{13}-\left(\text{Si}-\text{O}\right)_5-\text{Si}-\text{CH}_3 \\   \qquad \qquad   \qquad \qquad   \qquad \qquad   \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{H} \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$

## EJEMPLOS

Se ilustra la invención pero no se limita por los siguientes ejemplos. Se proporcionan los ejemplos comparativos para fines de comparación pero no ilustran la invención.

### 5 Ejemplo comparativo 1

Se realizó el ejemplo comparativo como un procedimiento discontinuo

Reactivos: MD'M (206 gramos) y 1-Octeno (113 gramos, en exceso)

Catalizador: El 3,3% de ácido cloroplátinico (CPA, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O) en disolución de etanol (0,128 gramos, 5 ppm de equivalente de Pt)

Temp. de reacción: 80 - 90°C

Presión: presión atmosférica

Procedimiento: Se introdujo MD'M en el primer reactor discontinuo, y se calentó hasta 80°C. Justo tras añadir catalizador CPA, se alimentó 1-octeno en el reactor con control del exoterma de la reacción. Tras la adición de 1-octeno, se mantuvo el reactor a 80°C durante 2 h adicionales hasta completar reacción.

Resultados:

Conversión: el 86,2%

10 Color del producto: 110 Pt/Co

Pt contenido en el producto filtrado: 5 ppm de isomerización de 1-Octeno: el 5,36% de 1-octeno total inicial

(1) La reacción mostró una conversión más baja ya que el catalizador CPA perdió reactividad al final de la reacción y se necesitaría una carga adicional de CPA para hacer que la reacción completara. (2) El producto mostró alto color y alto contenido en platino. (3) Se observó formación de partículas negras después del almacenamiento de la muestra durante meses y a veces, en tan solo días, lo que puede dar como resultado quejas de clientes significativas. (4) Se dejó el platino en el producto, que dio como resultado una pérdida significativa de metales preciosos.

15

**Ejemplo 1A**

Este ejemplo ilustra la invención y se realizó como un procedimiento discontinuo.

Reactivos: MD'M (412 gramos) y 1-octeno (226 gramos, en exceso)  
 Catalizador: el 3,6% de esferas de Pt(0)/Sílice de Johnson Matthey (0,09 gramos de perlas sólidas, 5 ppm de equivalente de Pt)  
 Temp. de reacción: 110°C  
 Presión: presión atmosférica  
 Procedimiento: Se introdujeron MD'M y perlas de catalizador en el primer reactor discontinuo, y se calentó hasta 110°C. Se alimentó 1-octeno en el reactor con control del exoterma de la reacción. Tras la adición de 1-octeno, se mantuvo el reactor a 110°C durante 1-2 horas adicionales hasta completar reacción.

Resultados:

5 Conversión: el 99,8%

Color del producto: 6 Pt/Co

contenido en Pt en producto filtrado: 0,19 ppm

Isomerización de 1-octeno: el 5,07% de 1-octeno total inicial

10 (1) La reacción mostró una conversión muy alta ya que el catalizador heterogéneo no perdió reactividad durante la reacción. (2) El producto mostró color muy bajo y contenido en platino muy bajo. (3) La formación de partículas negras a lo largo del tiempo y quejas del cliente pueden eliminarse. (4) El platino puede reutilizarse o recuperarse mediante incineración, que podría generar ahorros significativos. (5) Se observó el uso de catalizador heterogéneo en lugar de CPA, redujo ligeramente la isomerización de 1-octeno.

**Ejemplo 1B**

15 Este ejemplo ilustra la invención y se realizó como un procedimiento en lecho fijo con modo de recirculación discontinuo tal como se ilustra en la figura 2.

Reactivos en el lote: MD'M (653 gramos) y 1-octeno (347 gramos, en exceso).  
 Tamaño del lote total: 1000 gramos o 1282 cm<sup>3</sup>  
 Catalizador empaquetado en Lecho fijo: el 3,6% de esferas de Pt(0)/Sílice de Johnson Matthey  
 Volumen de empaquetado total de Lecho fijo: 24,7 cm<sup>3</sup>  
 Peso del catalizador empaquetado: 12,55 gramos  
 Densidad de empaque: 0,508 g/cm<sup>3</sup>  
 Temp. del reactor de lecho fijo: 110°C  
 Presión: presión atmosférica  
 Velocidad de recirculación de la mezcla: 2,68 gramos/min o 3,44 cm<sup>3</sup>/min  
 Tiempo de recirculación total: 53,5 h

Resultados:

Conversión: el 98,4%

20 Color del producto: 3 Pt/Co

Contenido en Pt en producto: 0,27 ppm

Tiempo espacial: 61,8 min

Rendimiento del tiempo espacial: 1,49 g de producto/(hora • g de perla de catalizador)

**Ejemplo comparativo 2**

Se realizó el ejemplo comparativo como un procedimiento discontinuo

Reactivos: M'D<sub>45</sub>M' (364 gramos) y Eugenol (36 gramos, en exceso)  
 Catalizador: el 3,3% de ácido cloroplatínico (CPA, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O) en disolución de etanol (0,08 gramos, 2,5 ppm de equivalente de Pt)  
 Temp. de reacción: 90°C  
 Presión: presión atmosférica  
 Procedimiento: Se introdujeron M'D<sub>45</sub>M' y Eugenol en el reactor discontinuo, y se calentó hasta 90°C. Tras la temperatura haber alcanzado 90°C, se añadió el catalizador CPA, y los exotermas del reactor se elevaron hasta 116°C. Tras el exoterma de la reacción, se mantuvo el reactor a 90°C durante 1,5 h adicionales hasta completar la reacción.

Resultados:

- 5 Conversión: el 99,9%
- Color del producto: 120 Pt/Co
- Contenido en Pt en producto filtrado: 2,5 ppm
- Isomerización de Eugenol: el 9,5% de Eugenol total inicial
- 10 (1) El producto mostró alto color y alto contenido en platino. (2) Pueden observarse formación de partículas negras tras el almacenamiento de la muestra por meses y a veces días, que pueden dar como resultado quejas del cliente significativas. (3) Se dejó platino en el producto, que dio como resultado pérdida significativa de metales preciosos.

**Ejemplo 2A**

Este ejemplo ilustra la invención y se realizó como un procedimiento discontinuo

Reactivos: M'D<sub>45</sub>M' (1093 gramos) y Eugenol (107 gramos, en exceso)  
 Catalizador: El 3,6% de esferas de Pt(0)/Sílice de Johnson Matthey (0,084 gramos de perlas sólidas, 2,5 ppm de Pt)  
 Temp. de reacción: 120°C  
 Presión: presión atmosférica  
 Procedimiento: Se introdujeron M'D<sub>45</sub>M', Eugenol, y perlas de catalizador en el reactor discontinuo, y se calentó hasta 120°C. Tras el exoterma de la reacción, se mantuvo el reactor a 120°C durante 1-2 h adicionales hasta completar la reacción.

- 15 Resultados:
- Conversión: el 96,8%
- Color del producto: 6 Pt/Co
- Contenido en Pt en producto filtrado: 0,02 ppm
- Isomerización de Eugenol: el 0,9% de Eugenol total inicial
- 20 (1) El producto mostró color muy bajo y contenido en platino muy bajo. (2) Puede eliminarse la formación de partículas negras a lo largo del tiempo y quejas del cliente. (3) Puede reutilizarse o recuperarse el platino mediante incineración, que podría generar ahorros significativos. (4) Al usar catalizador heterogéneo en lugar de CPA, la isomerización de Eugenol se redujo de manera significativa. Por tanto, puede usarse menos exceso de Eugenol, que podría generar ahorros significativos de materia prima y generación de residuo reducida de manera significativa.

**25 Ejemplo 2B**

Este ejemplo ilustra la invención y se realizó en un procedimiento de lecho fijo con modo de recirculación discontinuo tal como se ilustra en la figura 2.

## ES 2 756 755 T3

Reactivos en el lote:	M'D <sub>45</sub> M' (915 gramos) y Eugenol (85 gramos, en exceso)
Tamaño del lote total:	1000 gramos o 1044 cm <sup>3</sup>
Catalizador empaquetado en Lecho fijo:	el 3,6% de esferas de Pt(0)/Sílice de Johnson Matthey
Volumen total de Lecho fijo:	24,7 cm <sup>3</sup>
Peso del catalizador empaquetado:	12,55 gramos
Densidad de empaque:	0,508 g/cm <sup>3</sup>
Temperatura del Reactor de lecho fijo:	110°C
Presión:	presión atmosférica
Velocidad de recirculación de la mezcla:	2,75 gramos/min o 2,87 cm <sup>3</sup> /min
Tiempo de recirculación total:	25 h

### Resultados:

Conversión: el 97,6%

Color del producto: 13 Pt/Co

5 Contenido en Pt en el producto: 0,24 ppm

Isomerización de Eugenol: el 2,15% de Eugenol total inicial

Tiempo espacial: 35,5 min

Rendimiento del Tiempo espacial: 3,19 g de producto/(hora · g de perla de catalizador)

### Ejemplo 2C

10 Este ejemplo ilustra la invención y se realizó en un procedimiento de lecho fijo con modo continuo de un solo paso tal como se ilustra en la figura 1. Se realizó este ejemplo en tres partes.

#### Parte I:

Reactivo Mezcla:	M'D <sub>45</sub> M' y Eugenol (en el 10% de exceso molar de su valor estequiométrico)
Catalizador empaquetado en Lecho fijo:	El 3,6% de esferas de Pt(0)/Sílice de Johnson Matthey
Volumen Total de Lecho fijo:	24,7 cm <sup>3</sup>
Peso del catalizador empaquetado:	12,55 gramos
Densidad de empaque:	0,508 g/cm <sup>3</sup>
Presión:	presión atmosférica
Temperatura del Reactor de lecho fijo:	132°C

15 Se llevó a cabo la reacción usando tres velocidades de alimentación diferentes tal como se muestra en la tabla 1 a continuación:

Tabla 1

Velocidad de alimentación de la mezcla del reactivo g/min (cm <sup>3</sup> /min)	2,46(2,57)	3,00 (3,13)	3,44 (3,59)
Tiempo espacial (minutos)	9,6	7,9	6,9
Conversión	96,70%	96,02%	95,12%
Rendimiento del tiempo espacial (g de producto/(hora · g de perla de catalizador))	11,76	14,34	16,45
Isomerización de Eugenol (de Eugenol total inicial)	1,41%	N/A	1,50%

En una operación de modo de un solo paso continua, la velocidad de alimentación aumentada (tiempo espacial reducido) dio como resultado la conversión reducida.

## ES 2 756 755 T3

Parte II:

La misma reacción que la parte I excepto que el Eugenol fue en el 7,2% en exceso molar de su valor estequiométrico, y la Velocidad de alimentación de la mezcla del reactivo: 2,40 g/min o 2,51 cm<sup>3</sup>/min,

Tiempo espacial = 9,8 minutos,

5 Rendimiento del Tiempo espacial = 11,47 g de producto/(hora · g de perla de catalizador)

Se realizó la reacción a tres temperaturas diferentes con resultados tal como se muestra en la tabla 2:

Tabla 2

Temperatura del reactor de lecho fijo	132°C	140°C	150°C
Conversión	95,61%	97,01%	97,37%
Isomerización de Eugenol (de Eugenol total inicial)	1,32%	1,64%	1,84%

10 Tal como se puede observar a partir de la tabla 2, en una operación de modo de un solo paso continua, la temperatura de reacción aumentada dio como resultado una conversión aumentada y la isomerización aumentada de Eugenol.

Parte III:

La misma reacción que la parte I excepto:

Temp. del reactor de lecho fijo: 140°C

Velocidad de alimentación de la mezcla del reactivo: 2,50 g/min o 2,61 cm<sup>3</sup>/min,

Tiempo espacial: 9,5 minutos,

Rendimiento del tiempo espacial: 11,95 g de producto/(hora · g de perla de catalizador)

15 Se realizó la reacción con tres cantidades en exceso diferentes de Eugenol. Se muestran los resultados en la tabla 3:

Tabla 3

% en exceso molar de Eugenol de su valor estequiométrico	5% molar	10% molar	15% molar
Conversión	94,31%	97,48%	98,86%
Isomerización de Eugenol (de Eugenol total inicial)	1,58%	1,83%	N/A

20 En una operación de modo de un solo paso continua, la cantidad en exceso aumentada de Eugenol dio como resultado una conversión aumentada. El rendimiento del tiempo espacial en el modo de recirculación discontinuo es mucho menor en comparación con el rendimiento del tiempo espacial en el modo continuo de un solo paso; y el tiempo espacial en el modo de recirculación discontinuo es mucho mayor en comparación con el tiempo espacial en el modo continuo de un solo paso. Esto se atribuye al hecho de que en el modo de recirculación discontinuo, se ha mantenido la alimentación tanto de las materias prima como de producto sintetizado en el lecho fijo en lugar de sólo las materias prima como en el modo continuo de un solo paso. Particularmente, en la etapa posterior del procedimiento en el modo de recirculación discontinuo, la mayor parte del material de alimentación que entró en el lecho fijo fue el producto sintetizado en lugar de materias prima, que redujo de manera significativa la capacidad y eficiencia del lecho fijo. Por tanto, se esperará el rendimiento del tiempo espacial mucho mayor y el tiempo espacial menor en el modo de recirculación discontinuo en comparación con el modo continuo de un solo paso como se ha observado en los ejemplos 2B y 2C.

30 Existen algunos beneficios adicionales cuando se usa catalizadores heterogéneos en FBR continuo: (1) La producción es continua, por tanto los costes relacionados con la fabricación pueden reducirse de manera significativa; (2) se puede lograr un alto rendimiento del producto con FBR relativamente pequeño; (3) huella muy reducida e inversión muy reducida de unidades de producción; (4) fácil recuperación de metales preciosos puesto que se retienen los metales preciosos en FBR.

### Ejemplo comparativo 3

Se realizó este ejemplo comparativo como un procedimiento discontinuo.

Reactivos: MD'M (100 gramos) y poliéter APEG-350-OMe (250 gramos, en exceso)  
 Catalizador: el 3,3% de ácido cloroplatínico (CPA,  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ ) en disolución de etanol (0,281 gramos, 10 ppm de equivalente de Pt)  
 Temp. de reacción: 90°C  
 Presión: presión atmosférica  
 Procedimiento: Se introdujo poliéter APEG-350-OMe en el primer reactor discontinuo, entonces se calentó hasta 90°C. Después de eso, se añadió el catalizador CPA, y se alimentó MD'M en el sistema con control del exoterma de la reacción. Tras la adición de MD'M, se mantuvo el reactor a 90°C durante 1,5 h adicionales hasta completar la reacción.

Resultados:

Conversión: el 99,6%

5 Color del producto: 470 pt/co

Contenido en Pt en el producto filtrado: 10 ppm

(1) El producto mostró alto color y alto contenido en platino. (2) Se observó la formación de partículas negras tras el almacenamiento de la muestra durante meses y a veces días, que puede dar como resultado quejas significativas del cliente. (3) Se dejó el platino en el producto, que dio como resultado la pérdida significativa de metales preciosos.

### 10 Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra la invención y se realizó en a procedimiento discontinuo.

Reactivos: MD'M (100 gramos) y poliéter APEG-350-OMe (250 gramos, en exceso)  
 Catalizador: el 3,6% de esferas de Pt(0)/Sílice de Johnson Matthey (0,09 gramos de perlas sólidas, 9,3 ppm de Pt)  
 Temp. de reacción: 130°C  
 Presión: presión atmosférica  
 Procedimiento: En primer lugar se introdujeron poliéter APEG-350-OMe y perlas de catalizador en el reactor discontinuo, se calentó hasta 130°C. Entonces se alimentó MD'M en el reactor con control del exoterma de la reacción. Tras la adición de MD'M, se mantuvo el reactor a 130°C durante 3-5 h adicionales hasta completar la reacción.

Resultados:

Conversión: el 99,3%

15 Color del producto: 39 Pt/Co

Contenido en Pt en el producto filtrado: 0,98 ppm

(1) El producto mostró color muy bajo y contenido en platino muy bajo. (2) Puede eliminarse la formación de partículas negras a lo largo del tiempo y quejas del cliente. (3) Puede reutilizarse o recuperarse el platino mediante incineración, que podría generar ahorros significativos.

### 20 Ejemplo comparativo 4

Se realizó este ejemplo comparativo como un procedimiento discontinuo.

## ES 2 756 755 T3

Reactivos: M'D<sub>15</sub>M' (147 gramos) y APEG-350R (125 gramos, en exceso), 0,082 gramos (300 ppm) de dibutilaminoetanol (DBAE) como tampón

Catalizador: el 3,3% de ácido cloroplátinico (CPA, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> · 6H<sub>2</sub>O) en disolución de etanol (0,11 gramos, 5 ppm de equivalente de Pt)

Temp. de reacción: 90°C

Presión: presión atmosférica

Procedimiento: Se introdujeron M'D<sub>15</sub>M', APEG-350R, y DBAE en el reactor discontinuo, y se calentó hasta 85°C. Tras la temperatura haber alcanzado 85°C, se añadió el catalizador CPA, y se elevó el exoterma del reactor hasta 122°C. Tras el exoterma de la reacción, se mantuvo el reactor a 90°C durante 1,5 h adicionales hasta completar la reacción.

Resultados:

Conversión: el 100%

Color del producto: 120 Pt/Co

5 Contenido en Pt en el producto filtrado: 5 ppm

(1) El producto mostró alto color y alto contenido en platino. (2) Pueden observarse formación de partículas negras tras el almacenamiento de la muestra durante meses y a veces días, que puede dar como resultado quejas significativas del cliente. (3) Se dejó el platino en el producto, que dio como resultado la pérdida significativa de metales preciosos.

### 10 Ejemplo 4A

Este ejemplo ilustra la invención y se realizó como un procedimiento discontinuo.

Reactivos: M'D<sub>15</sub>M' (294 gramos) y APEG-350R (249 gramos, en exceso), 0,163 gramos (300 ppm) de dibutilaminoetanol (DBAE) como tampón

Catalizador: El 3,6% de esferas de Pt(0)/Sílice de Johnson Matthey (0,076 gramos de perlas sólidas, 5 ppm de Pt)

Temp. de reacción: p.: 130°C

Presión: presión atmosférica

Procedimiento: Se introdujeron M'D<sub>15</sub>M', APEG-350R, DBAE, y perlas de catalizador en el reactor discontinuo, y se calentó hasta 130°C. Tras el exoterma de la reacción, se mantuvo el reactor a 130°C durante 3-5 h adicionales hasta completar la reacción.

Resultados:

Conversión: el 99,3%

15 Color del producto: 13 Pt/Co

Contenido en Pt en el producto filtrado: 0,45 ppm

(1) El producto mostró color muy bajo y contenido en platino muy bajo. (2) Pueden eliminarse la formación de partículas negras a lo largo del tiempo y quejas del cliente. (3) Puede reutilizarse o recuperarse el platino mediante incineración, que podría generar ahorros significativos.

### 20 Ejemplo 4B

Este ejemplo ilustra la invención y se realizó as un procedimiento de lecho fijo con modo de recirculación discontinuo tal como se ilustra en la figura 2.

## ES 2 756 755 T3

Reactivos en el lote: M'D<sub>15</sub>M' (503 gramos) y APEG-350R (425 gramos, en exceso), 0,28 gramos (300 ppm) de dibutilaminoetanol (DBAE) como tampón

Tamaño del lote total: 928 gramos o 926 cm<sup>3</sup>

Catalizador empaquetado en Lecho fijo: el 3,6% de esferas de Pt(0)/Silice de Johnson Matthey

Volumen Total de Lecho fijo: 24,7 cm<sup>3</sup>

Peso del Catalizador empaquetado: 12,55 gramos

Densidad de empaque: 0,508 g/cm<sup>3</sup>

Temp. del reactor de lecho fijo: 130°C

Presión: presión atmosférica

Velocidad de recirculación de la mezcla: 2,50 gramos/min o 2,49 cm<sup>3</sup>/min

Tiempo de recirculación total: 100 h

### Resultados:

Conversión: el 99,3%

Color del producto: 35 Pt/Co

5 Contenido en Pt en el producto: 0,37 ppm

Tiempo espacial: 160 min

Rendimiento del tiempo espacial: 0,74 g de producto/(hora·g de perla de catalizador)

### Ejemplo comparativo 5

Se realizó este ejemplo comparativo como un procedimiento discontinuo.

Reactivos: MD<sub>2</sub>D'<sub>1</sub>M (137 gramos) y alil metoxitrietilenglicol éter (106 gramos, en exceso)

Catalizador: el 3,3% de ácido cloroplatínico (CPA, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> · 6H<sub>2</sub>O) en disolución de etanol (0,195 gramos, 10 ppm de equivalente de Pt)

Temp. de reacción: 90°C

Presión: presión atmosférica

Procedimiento: Se introdujo alil metoxitrietilenglicol éter en el primer reactor discontinuo, entonces se calentó hasta 90°C. Justo tras añadir el catalizador CPA, se alimentó MD<sub>2</sub>D'<sub>1</sub>M en el reactor con control del exoterma de la reacción. Tras la adición de MD<sub>2</sub>D'<sub>1</sub>M, se mantuvo el reactor a 90°C durante 1,5 h adicionales hasta completar la reacción.

10

### Resultados:

Conversión: el 100%

Color del producto: 200 Pt/Co

Contenido en Pt en el producto filtrado: 10 ppm

15 (1) El producto mostró alto color y alto contenido en platino. (2) Se observó la formación de partículas negras tras el almacenamiento de la muestra durante meses y a veces días, que puede dar como resultado quejas significativas del cliente. (3) Se dejó el platino en el producto, que dio como resultado la pérdida significativa de metales preciosos.

### Ejemplo 5

Se realizó este ejemplo como un procedimiento discontinuo.

20

Reactivos: MD<sub>2</sub>D'<sub>1</sub>M (274 gramos) y alil metoxitrietilenglicol éter (211 gramos, en exceso)  
 Catalizador: el 5,75% de partículas de Pt(IV)/Sílice, Auto sintetizado (0,085 gramos de partículas sólidas, 10 ppm de Pt)  
 Temp. de reacción: 120 - 130°C  
 Presión: presión atmosférica  
 Procedimiento: Se introdujeron alil metoxitrietilenglicol éter y sólidos catalizadores en el primer reactor discontinuo, y se calentó hasta 120°C. Entonces se añadió MD<sub>2</sub>D'<sub>1</sub>M con control del exoterma de la reacción. Tras la adición de MD<sub>2</sub>D'<sub>1</sub>M, se mantuvo el reactor a 120°C durante 3-5 h adicionales hasta completar la reacción.

Resultados:

Conversión: 99,4%

Color del producto: 26 Pt/Co

5 Contenido en Pt en el producto filtrado: 0,85 ppm

(1) El producto mostró color muy bajo y contenido en platino muy bajo. (2) Pueden eliminarse la formación de partículas negras a lo largo del tiempo y quejas del cliente. (3) Puede reutilizarse o recuperarse el platino mediante incineración, que podría generar ahorros significativos.

#### Ejemplo comparativo 6

10 Se realizó este ejemplo comparativo como un procedimiento discontinuo.

Reactivos: MD<sub>13</sub>D'<sub>5</sub>M (100 gramos) y APEG-350R (190 gramos, en exceso), 0,087 gramos (300 ppm) de dibutilaminoetanol (DBAE) como tampón  
 Catalizador: el 3,3% de ácido cloroplatínico (CPA, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> · 6H<sub>2</sub>O) en disolución de etanol (0,47 gramos, 20 ppm de equivalente de Pt)  
 Temp. de reacción: 90°C  
 Presión: presión atmosférica  
 Procedimiento: Se introdujeron poliéter APEG-350R y DBAE en el primer reactor discontinuo, entonces se calentó hasta 90°C. Después de eso, se añadió el catalizador CPA, y se alimentó MD<sub>13</sub>D'<sub>5</sub>M en el sistema con control del exoterma de la reacción. Tras la adición de MD<sub>13</sub>D'<sub>5</sub>M, se mantuvo el reactor a 90°C durante 1 hora adicional hasta completar la reacción.

Resultados:

Conversión: el 100%

Color del producto: 330 Pt/Co

15 Contenido en Pt en el producto filtrado: 20 ppm

(1) El producto mostró alto color y alto contenido en platino. (2) Se dejó el platino en el producto, que dio como resultado la pérdida significativa de metales preciosos.

#### Ejemplo 6

Este ejemplo ilustra la invención y se realizó como un procedimiento discontinuo.

Reactivos: MD<sub>13</sub>D'<sub>5</sub>M (100 gramos) y APEG-350R (190 gramos, en exceso), 0,087 gramos (300 ppm) de dibutilaminoetanol (DBAE) como tampón  
 Catalizador: El 5% de Pt/Alúmina de Johnson Matthey (0,116 gramos de polvo sólido, 20 ppm de Pt)  
 Temp. de reacción: 130°C  
 Presión: Presión atmosférica

Procedimiento: En primer lugar se introdujeron poliéter APEG-350R, DBAE y sólidos catalizadores en el reactor discontinuo, se calentó hasta 130°C. Entonces se alimentó MD<sub>13</sub>D'<sub>5</sub>M en el reactor con control del exoterma de la reacción. Tras la adición de MD<sub>13</sub>D'<sub>5</sub>M, se mantuvo el reactor a 130°C durante 5 h adicionales hasta completar la reacción.

Resultados:

Conversión: el 99,8%

Color del producto: 20 Pt/Co

5 Contenido en Pt en el producto filtrado: 0,8 ppm

(1) El producto mostró color muy bajo y contenido en platino muy bajo. (2) Puede reutilizarse o recuperarse el platino mediante incineración, que podría generar ahorros significativos.

### Ejemplo comparativo 7

Se realizó este ejemplo comparativo como un procedimiento discontinuo.

Reactivos: Trietoxisilano (44,9 gramos) y 1-octeno (33,7 gramos, en exceso), 0,25 gramos de ácido acético como promotor catalizador

Catalizador: el 3,3% de ácido cloroplatínico (CPA, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O) en disolución de etanol (0,13 gramos, 20,6 ppm equivalente de Pt)

Temp. de reacción: 85 – 90°C

Presión: presión atmosférica

Procedimiento: Se introdujeron trietoxisilano y catalizador CPA en el primer reactor discontinuo, y se calentó hasta 85°C. Se añadieron 1-octeno y ácido acético a través de una jeringuilla de adición tras la temperatura haber alcanzado 85°C, con control del exoterma de la reacción. Tras la adición de 1-octeno/ácido acético, se mantuvo el reactor a 85°C durante 1 - 2 h adicionales hasta completar la reacción

10

Resultados:

Composición de la mezcla del producto final:

1-Octeno	1,178%
Isómeros de octeno	5,902%
Trietoxisilano	0,000%
Tetraetoxisilano	4,270%
Producto de octiltriethoxisilano	84,005%
Pesados	2,841%

Color del producto: 390 Pt/Co

15 Contenido en Pt en el producto filtrado: 20,6 ppm

(1) El producto mostró alto color y alto contenido en platino. (2) Se dejó el platino en el producto, que dio como resultado la pérdida significativa de metales preciosos. (3) Tras la hidrosililación y lámpara fluorescente (la lámpara fluorescente retiró los componentes de bajo punto de ebullición de la mezcla del producto tal como 1-octeno, isómeros de octeno, tetraetoxisilano etc. para obtener un producto de octiltriethoxisilano de alta pureza), el producto de octiltriethoxisilano ya cumplía los requisitos de pureza. Sin embargo, el producto de octiltriethoxisilano mostró alto color, es decir, color superior a 30 Pt/Co, debido a la presencia de platino. Como resultado, el producto de octiltriethoxisilano necesitaba una etapa de destilación pesada para retirar el platino y color mediante destilación del producto y dejando el platino en una corriente pesada para separar el producto de octiltriethoxisilano y platino. Además, se perdió el rendimiento del producto puesto que parte del producto permaneció en la corriente pesada y se convirtió en residuo. Como se conoce bien, un procedimiento de destilación requiere consumo de energía significativo debido al calentamiento y vacío requerido, que provoca costes de fabricación adicionales significativos.

25

Por tanto, la etapa de destilación pesada adicional redujo el rendimiento del producto y aumentó de manera significativa el coste del producto final.

**Ejemplo 7**

Este ejemplo ilustra la invención y se realizó como un procedimiento discontinuo.

Reactivos: Trietoxisilano (43,8 gramos) y 1-octeno (32,7 gramos, en exceso), 0,27 gramos de ácido acético como promotor catalizador

Catalizador: El 5% de Pt/Alúmina de Johnson Matthey (0,035 gramos de polvo sólido, 22,9 ppm de Pt)

Temp. de reacción: 110°C

Presión: Presión atmosférica

Procedimiento: Se introdujeron trietoxisilano y catalizador sólido de Pt/Alúmina en el primer reactor discontinuo, entonces se calentó hasta 110°C. Entonces se añadieron 1-octeno y ácido acético a través de una jeringuilla de adición tras la temperatura haber alcanzado 110°C, con control del exoterma de la reacción. Tras la adición de 1-octeno/ácido acético, se mantuvo el reactor a 110°C durante 2 h adicionales hasta completar la reacción.

5

Resultados:

Composición de la mezcla del producto final:

1-Octeno	3,188%
Isómeros de octeno	3,486%
Trietoxisilano	0,461%
tetraetoxisilano	2,234%
Producto de octiltriethoxisilano	85,348%
Pesados	3,813%

Color del producto: 14 Pt/Co

10 Contenido en Pt en el producto filtrado: 1,47 ppm

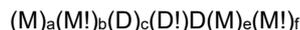
(1) El producto mostró color muy bajo y contenido en platino muy bajo. (2) Puede reutilizarse o recuperarse el platino mediante incineración, que podría generar ahorros significativos. (3) Al usar catalizador heterogéneo en lugar de CPA, se redujo la isomerización de octeno. Por tanto, puede usarse menos exceso de octeno, que podría generar ahorros significativos de materia prima y generación de residuo reducida de manera significativa. (4) Al usar catalizador heterogéneo en lugar de CPA, se redujo el subproducto de tetraetoxisilano y se mejoró la pureza del producto de octiltriethoxisilano. Por tanto, puede mejorarse el rendimiento del producto y puede reducirse la generación de residuo. (5) Al usar catalizador heterogéneo en lugar de CPA, el producto de octiltriethoxisilano resultante mostró color muy reducido. Por tanto, no es necesaria una etapa de destilación pesada costosa y se evita (sólo se necesita una etapa con lámpara fluorescente para retirar las luces tal como se discutió anteriormente).  
 15  
 20 Como resultado, se aumentó el rendimiento del producto y el coste de fabricación de producto se redujo de manera significativa en comparación con los procedimientos de fabricación de octiltriethoxisilano que incluye una etapa de destilación pesada.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para la fabricación de un producto de organosilicio que tiene un color bajo estabilizado y sin formación de partículas negras durante el almacenamiento, comprendiendo el procedimiento las etapas de:

- 5 a) hacer reaccionar un compuesto insaturado con un compuesto de silicio que tiene un enlace Si-H reactivo en condiciones de hidrosililación en una zona de reacción en presencia de un catalizador de metales preciosos heterogéneo para proporcionar un producto de organosilicio que tiene un color de menos de 40 pt/co según la norma ASTM D 1209,

en el que el compuesto de silicio es un siloxano que tiene la fórmula:



- 10 en la que M = (R<sup>3</sup>)(R<sup>4</sup>)(R<sup>5</sup>)SiO<sub>1/2</sub>, M! = (R<sup>6</sup>)(R<sup>7</sup>)HSiO<sub>1/2</sub>, D = (R<sup>8</sup>)(R<sup>9</sup>)SiO<sub>2/2</sub> D! = (R<sup>10</sup>)HSiO<sub>2/2</sub> y R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> pueden ser los grupos alquilo o alcoxilo iguales o diferentes que tienen desde 1 hasta 5 átomos de carbono, a = 0 ó 1, b = 0 ó 1, siempre que a + b = 1, c = de 0 a 100, d = de 0 a 100, siempre que c + d es al menos 1, e = 0 ó 1, y f = 0 ó 1, siempre que e + f = 1;

- 15 en la que el compuesto insaturado se selecciona del grupo que consiste en 1-octeno, polioxialquileno que tiene la fórmula R<sup>11</sup>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>(OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>))<sub>n</sub> OR<sup>12</sup> en la que R<sup>11</sup> es un grupo orgánico insaturado que contiene desde 2 hasta 10 ítems de carbono, R<sup>12</sup> es hidrógeno o grupos de protección de poliéter, m = de 0 a 100, y n = de 0 a 100, siempre que m + n es al menos 1; eugenol, alil glicidil éter, alil metacrilato, monóxido de vinilciclohexeno, estireno, alfa-metilestireno, alilamina, acrilonitrilo y cloruro de alilo, y

- 20 en la que el catalizador de metales preciosos comprende un metal noble seleccionado del grupo que consiste en Pt, Pd, Rh, Ru, Ir y Os cargado en un soporte polimérico orgánico o un soporte inorgánico seleccionado del grupo que consiste en carbono activado, sílice funcionalizada o no funcionalizada, alúmina y zeolita;

b) separar el catalizador de metales preciosos heterogéneo del producto de organosilicio; y

- 25 c) recuperar el catalizador de metales preciosos heterogéneo, en el que el producto de organosilicio es un componente en al menos uno de una composición de cuidado personal, una composición agrícola, una composición de cuidado del hogar, una composición de espuma de poliuretano, o una composición de aditivo plástico y en el que se realizan las etapas (b) y (c) sin el uso de destilación o desvolatilización.

2. Procedimiento según la reivindicación 1 en el que el color del producto es menos de 30, menos de 20 o menos de 10 pt/co según la norma ASTM D 1209.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 en el que

- 30 (i) el compuesto de silicio tiene la fórmula MD!M, M!D<sub>45</sub>M! o M!D<sub>15</sub>M! en la que R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>10</sup> son cada uno metilo; o

(ii) el compuesto de silicio tiene la fórmula MD<sub>2</sub>D!<sub>1</sub>M o MD<sub>13</sub>D!<sub>5</sub>M en la que R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> son cada uno metilo.

4. Procedimiento según la reivindicación 1 en el que el compuesto de silicio es un polímero de silicio.

- 35 5. Procedimiento según la reivindicación 1 en el que el compuesto insaturado es

(i) alil metoxitrietilenglicol éter en el que R<sup>11</sup> es alilo, R<sup>12</sup> es metilo, m es 3 y n es 0;

(ii) un alilpolioxietileno de peso molecular promedio en peso de 350 y terminado con un grupo OH en el que R<sup>11</sup> es alilo, R<sup>12</sup> es hidrógeno, m es 7,5 y n es 0; o

- 40 (iii) un alilpolioxietileno de peso molecular promedio en peso de 350 y terminado con un grupo OCH<sub>3</sub> en el que R<sup>11</sup> es alilo, R<sup>12</sup> es metilo, m es 7,5 y n es 0.

6. Procedimiento según la reivindicación 1 en el que el catalizador de metales preciosos comprende platino soportado en esferas de sílice que tienen un diámetro de partícula de 1,0 mm, platino soportado en polvo de alúmina, platino soportado en gel de sílice con tamaño de partícula de 300 - 500 μm.

7. Procedimiento según la reivindicación 1 en el que se realiza dicha hidrosililación

- 45 (i) en un procedimiento discontinuo, en el que puede realizarse la separación del catalizador de metales preciosos heterogéneo del producto de organosilicio mediante filtración o decantación tras completarse la reacción de hidrosililación, y en el que las condiciones de reacción de hidrosililación pueden incluir una temperatura de desde 25 hasta 200°C, una presión de hasta 500 psig, un tiempo por lote de desde 5 minutos hasta una semana, y una concentración de catalizador en el contenido de lote de desde 1 hasta 5.000 ppm de Pt; o

(ii) en un reactor de lecho fijo continuo, en el que el producto de organosilicio fuera del reactor de lecho fijo puede estar libre de catalizador de metales preciosos sin la etapa de separación que se requiere, y en el que las condiciones de reacción de hidrosililación pueden incluir una temperatura de la zona de reacción de desde 25 hasta 200°C, una presión de hasta 500 psig, un tiempo de residencia de desde 1 minuto hasta 24 horas.

- 5 8. Procedimiento según la reivindicación 1 en el que se realiza la recuperación del metal precioso sin destilación o en el que se realiza la recuperación del catalizador mediante incineración.
9. Procedimiento para la preparación de una composición de cuidado personal, composición de aditivo plástico, composición agrícola, composición de cuidado del hogar o espuma de poliuretano, comprendiendo la composición o la espuma un producto de organosilicio, en el que se prepara el producto de organosilicio según el procedimiento según la reivindicación 1.
- 10

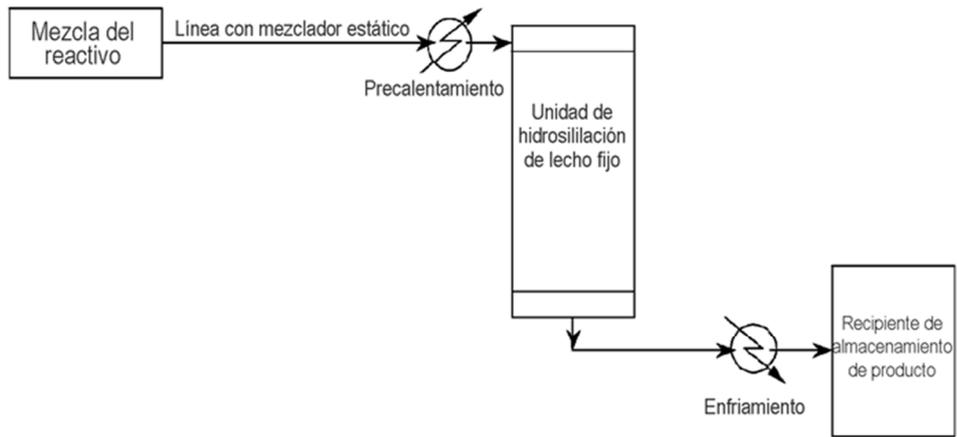


Figura 1

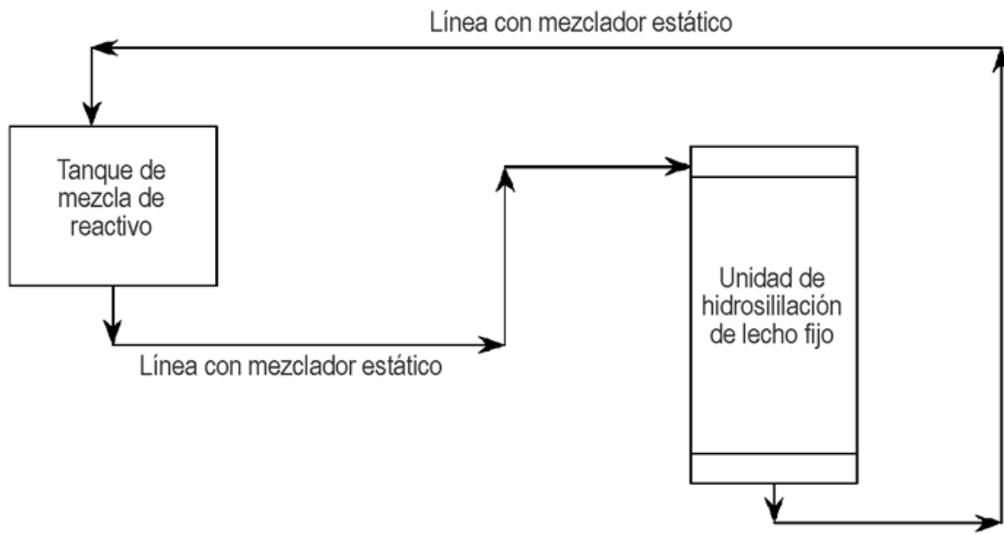


Figura 2