

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 987 774**

51 Int. Cl.:

B01D 19/04 (2006.01)
C08G 77/16 (2006.01)
C08G 77/18 (2006.01)
C08G 77/00 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)
C08L 83/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.01.2021** **PCT/US2021/013886**
87 Fecha y número de publicación internacional: **26.08.2021** **WO21167728**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.01.2021** **E 21704668 (9)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2024** **EP 4106899**

54 Título: **Composición para el control de la espuma**

30 Prioridad:

20.02.2020 US 202062978982 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.11.2024

73 Titular/es:

DOW SILICONES CORPORATION (100.0%)
2200 W. Salzburg Road
Midland, MI 48686-0994, US

72 Inventor/es:

CHAO, SUNG-HSUEN;
DEGLAS, CHRISTOPHE y
THIBAUT, MARC

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 987 774 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

Composición para el control de la espuma

5 **Campo**

Esta invención se refiere a composiciones para el control de la espuma que incluyen poliorganosiloxanos reticulados dispersos con cargas de sílice junto con métodos para fabricar y usar las mismas.

10 **Introducción**

Las composiciones para el control de la espuma que incluyen poliorganosiloxanos reticulados dispersos con cargas de sílice son conocidas en la técnica. Una aplicación principal es su uso en procesos de espumación que actúan a valores de pH altos o bajos (por ejemplo, por encima de pH 12 o por debajo de pH 3) y/o a temperaturas superiores a la ambiental. Los procesos aplicables incluyen los procesos de fabricación de papel y formación de pasta de madera (por ejemplo, el proceso de formación de pasta Kraft), los procesos de teñido de textiles, los procesos de procesamiento de metales, los procesos de tratamiento de aguas residuales, los procesos de lavado del gas natural y la producción de tintas, recubrimientos, pinturas y detergentes. En el documento US8053480 se describe una composición para el control de la espuma particularmente válida. Esta referencia describe una composición para el control de la espuma preparada realizando una reacción de hidrosililación entre poliorganosiloxanos reactivos con sílice hidrófoba finamente dividida dispersa, es decir, A) mezclando antes de la etapa (B): (i) una carga de sílice, (ii) un poliorganosiloxano que tenga al menos dos sustituyentes reactivos que puedan experimentar una reacción de adición al componente (iii) mediante hidrosililación, y (iii) un poliorganosiloxano que tenga al menos tres sustituyentes reactivos, que puedan experimentar una reacción de adición con el componente (ii) mediante hidrosililación; B) seguida de provocar la reacción de hidrosililación de los componentes (ii) y (iii) en presencia de un catalizador de hidrosililación, en donde la reacción de hidrosililación se lleva a cabo hasta que la mezcla gelifique al menos parcialmente, y a continuación C) cizallando el material parcialmente gelificado. Si bien el material resultante es una composición para el control de espuma eficaz, sigue habiendo interés en desarrollar composiciones para el control de la espuma con prestaciones de control de espuma mejoradas en niveles de adición más bajos.

El documento US2009306282 describe un proceso para fabricar una composición para el control de la espuma que comprende un poliorganosiloxano reticulado en el que se dispersa una carga con una superficie hidrófoba, que comprende la etapa (A) de mezclar (i) una carga finamente dividida, (ii) un poliorganosiloxano que tiene al menos dos sustituyentes reactivos, por ejemplo, un promedio de dos sustituyentes reactivos, y (iii) un poliorganosiloxano que tiene al menos tres sustituyentes reactivos, que puedan experimentar una reacción de adición mediante hidrosililación; (B) reacción de hidrosililación de los componentes (ii) y (iii) hasta que la mezcla gelifique al menos parcialmente, seguida de la aplicación de fuerzas de cizallamiento a esta mezcla al menos parcialmente gelificada.

El documento US2019291024 se refiere a composiciones para el control de la espuma a base de silicona para su uso en composiciones acuosas que son propensas a formar espuma.

El documento US4593049 describe un método para producir espumas de silicona elastoméricas a partir de un sistema de dos partes.

45 **Resumen**

La presente invención incluye composiciones para el control de la espuma que comprenden poliorganosiloxanos reticulados dispersos con una carga de sílice junto con métodos para fabricar y usar las mismas. El presente método se basa en el enfoque descrito en el documento US8053480 pero, lo que es más importante, somete el producto de la reacción de hidrosililación descrito a una reacción de condensación posterior con una resina de silicio en presencia de un catalizador de condensación para formar un producto de reacción de condensación. Este producto de reacción de condensación tiene una viscosidad más baja en comparación con el producto de reacción de hidrosililación mencionado anteriormente y, en la mayoría de los casos, ofrece una persistencia mejorada y/o prestaciones de control de la espuma mejoradas a niveles de adición (concentración) más bajos.

En un aspecto, la presente invención incluye un método para fabricar una composición para el control de la espuma que comprende un material de poliorganosiloxano reticulado que incluye una carga de sílice dispersa, que comprende las etapas de:

A) preparar una mezcla de reacción de hidrosililación mediante la combinación de los siguientes componentes:

(i) carga de sílice, (ii) un poliorganosiloxano que tenga al menos dos sustituyentes reactivos que puedan experimentar una reacción de adición al componente (iii) mediante hidrosililación, (iii) un poliorganosiloxano que tenga al menos tres sustituyentes reactivos, que puedan experimentar una reacción de adición con el componente (ii) mediante hidrosililación, y (iv) un catalizador de hidrosililación;

B) realizar una reacción de hidrosililación de los componentes (ii) y (iii) hasta que la mezcla de reacción gelifique al menos parcialmente para formar un producto de reacción de hidrosililación;

C) cizallar el producto de la reacción de hidrosililación de la etapa B); y

D) combinar el producto de la reacción de hidrosililación de la etapa C) con una resina de silicona (v) y un catalizador de condensación (vi) para formar una mezcla de reacción de condensación y realizar una reacción de condensación entre la resina de silicona (v) y el producto de la reacción de hidrosililación de la etapa C) para formar un producto de reacción de condensación.

En otro aspecto de la invención, la carga de sílice (i) comprende sílice tanto hidrófoba como hidrófila. En otro aspecto de la invención, la carga de sílice (i) comprende sílice tanto pirogénica como precipitada.

Se describen varias realizaciones adicionales que incluyen las composiciones para el control de la espuma en sí mismas junto con las formulaciones de las mismas y su uso en diversas aplicaciones.

Descripción detallada

Como se menciona en el resumen, el método de la presente invención se basa en el enfoque descrito en el documento US8053480. En resumen, el presente método implica la preparación de A) la mezcla de la reacción de hidrosililación, B) la realización de una reacción de hidrosililación para formar un producto de la reacción de hidrosililación, C) el cizallamiento del producto de la reacción de hidrosililación y D) la combinación del producto de la reacción de hidrosililación de la etapa C) con una resina de silicona y un catalizador de condensación para formar una mezcla de reacción de condensación y la realización de una reacción de condensación entre la resina de silicona y el producto de reacción de hidrosililación. para formar un producto de reacción de condensación. Las etapas A), B) y C) pueden realizarse de la manera descrita en el documento US8053480 o según la descripción ampliada proporcionada en el presente documento. Por ejemplo, las etapas de preparación de la mezcla de reacción de hidrosililación pueden implicar la combinación y mezcla de los componentes individuales (i), (ii), (iii) y (iv) en cualquier orden concreto, aunque se prefiere el orden específico que se describe a continuación. La mezcla puede incluir opcionalmente el uso de disolventes que incluyen aceites de silicona tales como PDMS, compuestos orgánicos insolubles en agua que son líquidos a 25 °C o mezclas de los mismos. La etapa B) se inicia de manera sustancialmente preferible tras la mezcla completa de los componentes de la mezcla de reacción de hidrosililación para garantizar un producto de reacción de hidrosililación más uniforme. Por ejemplo, para garantizar que la carga de sílice (i) finamente dividida se disperse uniformemente en el producto de la reacción de hidrosililación, la carga de sílice se combina preferiblemente y se mezcla con la mayor parte del poliorganosiloxano (ii) o (iii) antes de la reacción completa. Dicho esto, los expertos en la materia apreciarán que puede producirse cierto grado de reacción antes de completar la mezcla y que las etapas A) y B) pueden superponerse, es decir, la mezcla puede producirse simultáneamente con la reacción. El inicio sustancial de la reacción en la etapa B) puede controlarse mediante la adición escalonada de los componentes individuales, es decir, añadiendo en último lugar el catalizador de hidrosililación y/o el polímero que contiene SiH. Como se describirá, la hidrosililación se inicia de manera sustancialmente preferible calentando la mezcla de la reacción de hidrosililación. Así, la etapa de calentamiento puede escalonarse para que se produzca después de mezclar sustancialmente la mezcla de la reacción de hidrosililación o simultáneamente con la adición (y la mezcla conjunta) de determinados componentes como se describe a continuación, por ejemplo, el catalizador de hidrosililación y/o el polímero que contiene SiH.

En la etapa A) se prepara una mezcla de la reacción de hidrosililación que incluye los siguientes componentes: (i) carga de sílice, (ii) un poliorganosiloxano que tenga al menos dos sustituyentes reactivos que puedan experimentar una reacción de adición al componente (iii) mediante hidrosililación, (iii) un poliorganosiloxano que tenga al menos tres sustituyentes reactivos, que puedan experimentar una reacción de adición con el componente (ii) mediante hidrosililación, y (iv) un catalizador de hidrosililación; cada uno de los cuales se describe a continuación.

(i) Carga de sílice

La carga de sílice finamente dividida usada en la invención no está especialmente limitada e incluye variedades precipitadas, calcinadas, térmicas, de aerogel y pirogénicas (pirógenas). Dichas cargas de sílice se pueden preparar según técnicas de fabricación convencionales, por ejemplo, la descomposición térmica (pirólisis) de un haluro de silicio, la descomposición y precipitación de una sal metálica de ácido silícico, por ejemplo, silicato de sodio, y un método de formación de gel. Las sílices preferidas incluyen sílice precipitada y sílice pirogénica, las cuales pueden ser sílices hidrófilas o hidrófobas pretratadas. Las sílices precipitadas aplicables tienen preferiblemente un área superficial BET de 50-200 m²/g medida según la norma ISO 5794/1 (2010). Las sílices de pirólisis tienen preferiblemente un área superficial BET de 100 a 400 m²/g, lo más preferiblemente de 100 a 300 m²/g, medida según la norma DIN 66131. Las cargas de sílice aplicables tienen preferiblemente un tamaño de partícula promedio, es decir, un diámetro medio ponderado en volumen (a veces indicado como: "Dv50" o "Dv0,5") de 0,1 a 100 µm, pero más preferiblemente es de 0,5 a 25 µm, según lo determinado por el método seco, es decir, el análisis de dispersión por vía seca, según la norma ISO 13320 (2009), (difracción láser) utilizando un analizador del tamaño de partículas por difracción láser Mastersizer™ 3000 conectado a la dispersión por vía seca 'Aero M' de Malvern Instruments.

En una realización, la carga de sílice utilizada en la presente invención consiste únicamente en sílice hidrófoba pretratada (según el enfoque descrito en el documento US8053480). Los ejemplos comerciales de sílices pirogénicas hidrófobas aplicables incluyen: HDK® H2000 y HDK® H15 (Wacker Chemie AG), AEROSIL® 972 y AEROSIL® 805 (Evonik Degussa GmbH) y CAB-O-SIL® TS-720 y TS-530 (Cabot GmbH). Los ejemplos comerciales adicionales de sílices precipitadas hidrófobas aplicables incluyen: Sipernat® D10, Sipernat® D13 y Sipernat® D17 (Evonik Degussa GmbH) y Zeoflo TL (Grace GmbH & Co. KG, Worms).

En una realización alternativa, la carga de sílice utilizada en la presente invención comprende una combinación de sílice hidrófoba e hidrófila. Las relaciones en peso preferidas de sílice hidrófoba a sílice hidrófila incluyen de: 95:5 a 5:95, 90:10 a 10:90 y 90:10 a 50:50. Los ejemplos comerciales de sílices pirogénicas hidrófilas aplicables incluyen: HDK® N 20, HDK® S13 y HDK® T30 (Wacker Chemie AG, Munich), AEROSIL® 200 (Evonik Degussa GmbH) y Cab-O-Sil® LM 150 (Cabot GmbH). Los ejemplos comerciales de sílices precipitadas hidrófilas aplicables incluyen: Sipernat® 383 DS y Sipernat® 160 PQ (Evonik Degussa GmbH) y Syloid® 244 FP y Zeofoam (Grace GmbH & Co. KG, Worms).

En otra realización alternativa más, la carga de sílice usada en la presente invención comprende una combinación de sílice pirogénica y precipitada.

Como se usa en el presente documento, el término “hidrófobo”, como se usa con respecto a la sílice, se refiere a sílices que se han convertido en hidrófobas, por ejemplo, mediante tratamiento químico con agentes hidrofobizantes tales como silanos o siloxanos reactivos, por ejemplo, dimetildiclorosilano, trimetildiclorosilano, hexametildisilazano, polidimetilsiloxanos bloqueados en los extremos hidroxilo y en los extremos metilo, resinas de siloxano, ácidos grasos o una mezcla de uno o más de estos. Las sílices cuyas superficies se han modificado con agentes hidrofobizantes se humedecen poco con agua, pero pueden humedecerse con una mezcla de metanol/agua. El grado de hidrofobicidad se caracteriza comúnmente por la fracción en metanol con respecto al agua (expresada como % en peso de metanol) requerida para humedecer la sílice (es decir, “humectabilidad en metanol”). Cuanto mayor sea la fracción de metanol, mayor será el grado de hidrofobización de la sílice. En el documento US6899951 se describe un método reconocido en la técnica para medir la hidrofobicidad. En resumen: se introducen 200 mg de sílice en cada uno de los seis tubos de centrífuga transparentes graduados, cada uno de los cuales tiene una capacidad de 15 ml. Se añaden 8 ml de una mezcla de metanol/agua a cada tubo, aumentando la concentración de metanol de cada mezcla para cada tubo sucesivo (por ejemplo, del 10 por ciento en volumen de metanol al 90 por ciento en volumen de metanol). La selección inicial de las concentraciones de metanol de cada mezcla se guía por la humectabilidad anticipada en metanol. Los tubos de centrífuga se cierran herméticamente y se agitan vigorosamente (por ejemplo, durante 30 segundos en un túbulo mezclador con agitación, es decir, al menos 10 movimientos hacia arriba y hacia abajo). Para separar las fracciones de sílice humedecidas, los tubos se centrifugan a continuación a 2500 rpm durante 5 minutos. Las fracciones húmedas forman un sedimento cuyo volumen se puede leer en la escala graduada de los tubos de centrífuga. Los volúmenes de sedimento se representan gráficamente frente a la concentración de la mezcla de metanol/agua (contenido de metanol por volumen). Los puntos de medición individuales producen una curva (eje x: fracción porcentual de metanol en las mezclas metanol/agua, eje y: altura del sedimento) cuya posición y pendiente caracterizan el grado de hidrofobicidad. Se informa la hidrofobización por el valor del eje x (% en peso) en el punto de inflexión de la curva. Para los fines de la presente invención, la sílice hidrófoba tiene preferiblemente una humectabilidad con metanol de al menos el 20 % en peso de metanol, por ejemplo del 20 % al 70 % y más preferiblemente del 30-60 % en peso de metanol. La hidrofobicidad de la sílice se puede caracterizar además por el contenido de carbono medido mediante la oxidación del carbono en una muestra mediante combustión, midiéndose el CO₂ resultante mediante detectores de infrarrojos (IR) (ISO 3262-20) como se describe en el documento US8614256. Las sílices hidrófobas preferidas que tienen un contenido de carbono del 0,2 % al 7 % en peso y lo más preferiblemente del 0,5 % al 4 % en peso.

Las sílices hidrófilas aplicables para su uso en la presente invención tienen preferiblemente una humectabilidad del metanol igual o inferior al 10 % en peso de metanol, por ejemplo, del 0 al 10 % en peso y más preferiblemente del 0 al 5 % en peso de metanol. A modo de caracterización adicional o alternativa, las sílices hidrófilas aplicables para su uso en la presente invención tienen un contenido de carbono inferior al 0,1 % en peso, según se determina mediante la metodología anteriormente mencionada.

(ii) y (iii) Poliorganosiloxanos

Los sustituyentes reactivos de los componentes de poliorganosiloxano (ii) y (iii) son átomos de hidrógeno con enlace de silicio y grupos hidrocarbonados alifáticamente insaturados con enlace de silicio donde la insaturación está entre los átomos de carbono terminales de dicho grupo. No es importante si los grupos de hidrógeno con enlace de silicio o los grupos insaturados están en el componente (ii) o en el componente (iii), siempre que uno se encuentre de forma predominante, preferiblemente solo, en el componente (ii) y el otro se encuentre de forma predominante, preferiblemente solo, en el componente (iii). Aunque el componente (ii) puede comprender algunas unidades de siloxano ramificadas o colgantes en una cadena principal predominantemente lineal, lo más preferido es que el componente (ii) sea un material de poliorganosiloxano lineal. Es especialmente preferido que los sustituyentes reactivos estén localizados en los átomos de silicio terminales del poliorganosiloxano. Con respecto al componente

(iii), no es importante que sea un material de poliorganosiloxano lineal, ramificado, resinoso o cíclico. Se prefiere que los grupos reactivos estén separados en el polímero de tal manera que estén sustituidos en diferentes átomos de silicio, preferiblemente lo suficientemente separados como para permitir una reacción fácil con varios materiales de poliorganosiloxano del componente (ii). Se prefiere que los grupos hidrocarbonados alifáticamente insaturados con enlace de silicio sean grupos alqueno, preferiblemente grupos vinilo o alilo, lo más preferiblemente grupos vinilo. Si bien la descripción siguiente utilizará la opción del componente (ii) que tiene los grupos hidrocarbonados alifáticamente insaturados como sustituyentes y el componente (iii) que tiene los átomos de hidrógeno con enlace de silicio, se entenderá que es igualmente aplicable la situación inversa.

El componente preferido (ii) para su uso en la etapa (A) del presente método es un polidiorganosiloxano con los extremos vinilo bloqueados que tiene la fórmula general: $\text{Vi}[\text{Si}(\text{R}_2)\text{O}]_n\text{Si}(\text{R}_2)\text{Vi}$, en donde R indica un grupo orgánico monovalente y Vi indica un grupo vinilo. El grupo orgánico R es preferiblemente un grupo hidrocarbonado de hasta 8 átomos de carbono, más preferiblemente un grupo alquilo o un grupo arilo, por ejemplo metilo, etilo, propilo, hexilo o fenilo. Es especialmente preferido que al menos el 80 % de todos los grupos R sean grupos metilo, lo más preferiblemente el 100 %. El valor de n, que indica un número entero, es tal que la viscosidad del polidiorganosiloxano con los extremos vinilo bloqueados está en el intervalo de 200 a 100.000 cP (mPa·s), más preferiblemente de 2000 a 55.000 cP a una temperatura de 25 °C.

El componente preferido (iii) para su uso en la etapa (A) es un poliorganosiloxano que tiene átomos de hidrógeno con enlace de silicio, también denominado algunas veces poliorganohidrogenosiloxano, que puede ser cíclico, lineal, ramificado o resinoso, o puede ser una mezcla que incluye dos o más de dichos poliorganohidrogenosiloxanos. La viscosidad del componente (iii) es tal que es sustancialmente inferior a la del componente (ii), preferiblemente no más de 1000 cP a 25 °C. Los poliorganohidrogenosiloxanos cíclicos adecuados incluyen aquellos de la fórmula $(\text{RR}'\text{SiO})_x$ en la que R es como se ha definido anteriormente y R' es un grupo R o un átomo de hidrógeno, siempre que haya al menos tres átomos de silicio que tengan un átomo de hidrógeno sustituido en los mismos y x sea un número entero con un valor de 3 a 10. Preferiblemente, R es un radical alquilo o arilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente metilo, cada R' es hidrógeno y x es un número entero de 3 a 5. Los poliorganohidrogenosiloxanos lineales adecuados para su uso como componente (iii) incluyen los de fórmula general $\text{R}'_3\text{SiO}(\text{RR}'\text{SiO})_y\text{SiR}'_3$ donde R y R' son los mismos que se han definido anteriormente e y es de 2 a 300, preferiblemente de 2 a 40 y más preferiblemente de 3 a 25, con la condición de que haya al menos 3 átomos de hidrógeno con enlace de silicio por molécula. Los materiales de poliorganohidrogenosiloxano resinosos o ramificados para su uso como componente (iii) tienen una estructura tridimensional y pueden incluir unidades monovalentes ($\text{R}'_3\text{SiO}_{1/2}$), unidades divalentes ($\text{R}'_2\text{SiO}_{2/2}$), unidades trivalentes ($\text{R}'\text{SiO}_{3/2}$) y/o unidades tetravalentes ($\text{SiO}_{4/2}$), en donde R' tiene el mismo significado que el identificado anteriormente, con la condición de que haya al menos 3 grupos de hidrógeno con enlace de silicio por molécula. Los materiales de poliorganohidrogenosiloxano resinosos preferidos para su uso como componente (iii) tienen un peso molecular promedio en peso (Mw) no superior a 15.000. Es especialmente preferido que el componente (iii) tenga de 3 a 10, lo más preferido de 3 a 5 átomos de hidrógeno con enlace de silicio por molécula, sustituyéndose cada átomo de hidrógeno en un átomo de silicio diferente.

Como se ha indicado anteriormente, los componentes (ii) y (iii) pueden incluir los grupos SiH y la funcionalidad Si-alqueno preferida, respectivamente, en lugar de los anteriormente descritos de forma específica. En tal caso, el componente (ii) puede ser un poliorganohidrogenosiloxano, preferiblemente un polidialquilsiloxano que tenga grupos SiH terminales, por ejemplo, un polidimetilsiloxano que tenga unidades terminales de dimetilhdrogenosiloxano y una viscosidad a 25 °C de 200 a 100.000, preferiblemente de 2000 a 55.000 cP. Además, el componente (iii) podría ser, por ejemplo, un material resinoso que tenga unidades monofuncionales ($\text{R}''_3\text{SiO}_{1/2}$), unidades difuncionales ($\text{R}''_2\text{SiO}_{2/2}$), unidades trifuncionales ($\text{R}''\text{SiO}_{3/2}$) y unidades tetrafuncionales ($\text{SiO}_{4/2}$) en donde R'' indica un grupo R o un grupo de hidrocarburo alifático insaturado monovalente. Algunos grupos OH pueden también sustituirse en algunos átomos de silicio. Un material resinoso especialmente preferido es una resina de siloxano sustituida con vinilo que tiene principalmente unidades monofuncionales y tetrafuncionales, un peso molecular promedio en peso (Mw) de aproximadamente 5.000 y un promedio de 3 a 5 unidades de vinilo sustituidas en diferentes átomos de silicio.

Como es conocido en la técnica, la relación de los componentes (ii) y (iii) debe seleccionarse de manera que la reacción de hidrosililación esté bien controlada. Al elegir el nivel adecuado de grupos reactivos de cada tipo, se puede controlar la densidad de reticulación y la ramificación. Además, usando un exceso de un grupo funcional, preferiblemente el grupo hidrocarburo alifáticamente insaturado, se puede controlar la cantidad de grupos sin reaccionar en el poliorganosiloxano ramificado o reticulado final. Preferiblemente, la relación entre el número de grupos SiH y los grupos hidrocarbonados con enlace de Si alifáticamente insaturados está en el intervalo de 1/10 a 10/1, más preferiblemente la relación será de 1/5 a 5/1, lo más preferiblemente de 1/3 a 1/1. Los poliorganosiloxanos funcionalizados con vinilo aplicables son bien conocidos y están disponibles comercialmente. Los ejemplos comerciales representativos incluyen: SILASTIC™ SFD 128, SILASTIC™ SFD-120 y DOWSIL™ SFD-119, todos los cuales están comercializados por The Dow Chemical Company. Los poliorganosiloxanos funcionales con SiH aplicables también son bien conocidos e incluyen: DOWSIL™ 1-8114, XIAMETER™ MHX- 1107 Fluid, XIAMETER™ OFX-5057 Fluid, DOWSIL™ 1-3502 Polymer, SYL-OFF™ 7672, SYL-OFF™ 7678 y el polímero DOWSIL™ 6-3570, todos comercializados por the Dow Chemical Company.

(iv) Catalizador de hidrosililación

La selección del catalizador de hidrosililación no está especialmente limitada, pero en la mayoría de las realizaciones el catalizador incluye platino, rodio, iridio, paladio, rutenio o las combinaciones de los mismos. El catalizador de hidrosililación puede ser, por ejemplo, un polvo fino de platino, negro de platino, acetilacetato de platino, ácido cloroplatínico, una solución alcohólica de ácido cloroplatínico, un complejo olefínico de ácido cloroplatínico, un complejo de ácido cloroplatínico y alquénilsiloxano (por ejemplo, diviniltetrametildisiloxano diluido en polidimetilsiloxano con dimetilvinilsiloxano bloqueado en los extremos) que puede prepararse según los métodos descritos en el documento US3419593), un complejo de cloruro platinoso y divinil tetrametildisiloxano como se describe en el documento US5175325, o una resina termoplástica que incluye el catalizador de platino mencionado anteriormente. En otras realizaciones, el catalizador de hidrosililación es un complejo de platino y vinilsiloxano, tal como el catalizador de Karstedt o el catalizador de Speier o combinaciones de los mismos. Los catalizadores de Karstedt específicos se describen en los documentos US3715334 y US3814730. Se describen ejemplos adicionales de catalizadores aplicables en los siguientes documentos: US2823218, US3419359, US3445420, US3697473, US3814731, US3890359 y US4123604. El catalizador de hidrosililación puede ser un catalizador único o una combinación de dos o más catalizadores. Muchos de estos catalizadores de hidrosililación requieren que los reactivos se calienten para que se produzca una reacción significativa.

Las concentraciones del catalizador de hidrosililación que se van a usar en la presente invención pueden determinarse mediante experimentación rutinaria. Normalmente, una cantidad eficaz de catalizador está en un intervalo tal que proporciona de 0,1 a 1000 partes por millón (ppm) del metal real (por ejemplo, platino) en peso con respecto al peso de los componentes (ii) y (iii) combinados en la mezcla usada en la etapa (B) del proceso según la presente invención. Todos estos materiales son bien conocidos en la técnica y están disponibles comercialmente, por ejemplo, el ácido cloroplatínico y el catalizador SYL-OFF™ 4000.

En la etapa A), pueden incluirse opcionalmente extensores de cadena en la mezcla de la reacción de hidrosililación. Estos son materiales similares al componente (ii) y son preferiblemente materiales de poliorganosiloxano sustancialmente lineales donde el grupo reactivo está presente en los átomos de silicio terminales del poliorganosiloxano. Estos materiales desempeñan la función de participar en la reacción de hidrosililación, pero con el efecto de separar los lugares donde se ramifica el poliorganosiloxano final. Así, es preferible que el grupo reactivo del extensor de cadena sea el mismo que el grupo reactivo del componente (iii). Los ejemplos de extensores de cadena adecuados incluyen α,ω -divinilpolidimetilsiloxano cuando el componente (iii) incluye grupos reactivos de hidrocarburos alifáticamente insaturados.

Es opcional, pero preferido, que la mezcla de reacción de hidrosililación incluya un disolvente (también denominado aquí "diluyente") tal como un polidiorganosiloxano o un compuesto orgánico insoluble en agua. Los disolventes de polidiorganosiloxano adecuados son polímeros sustancialmente lineales o cíclicos, aunque también se pueden usar mezclas de los mismos, en donde los sustituyentes con enlace de silicio son los grupos R, que se han definido anteriormente. Con la máxima preferencia, al menos el 80 % de todos los sustituyentes con enlace de silicio son grupos alquilo, preferiblemente grupos metilo. Los disolventes más preferidos incluyen polidimetilsiloxanos bloqueados con trimetilsiloxi en los extremos (PDMS) que tienen una viscosidad de 50 a 30.000 cP, más preferiblemente de 500 a 5000 cP medida a 25 °C. Otros disolventes preferidos incluyen compuestos orgánicos insolubles en agua que son líquidos a 25 °C. Los disolventes o diluyentes orgánicos insolubles en agua preferidos incluyen hidrocarburos alifáticos tales como aceite mineral, parafina, poliisobuteno líquido, aceite isoparafínico o vaselina junto con mezclas de los mismos; los más preferidos tienen un punto de ebullición por encima de 100 °C y un punto de inflamación por encima de 100 °C. Pueden utilizarse también mezclas de los anteriores. Los disolventes o diluyentes están presentes principalmente para solubilizar el poliorganosiloxano ramificado o reticulado preparado en la etapa (B) del proceso de la invención, lo que es particularmente útil para los polidiorganosiloxanos ramificados o reticulados de mayor viscosidad. La cantidad de disolvente que se puede usar puede variar ampliamente y se prefiere que se usen cantidades mayores de disolvente cuando el poliorganosiloxano ramificado o reticulado tenga en sí mismo una viscosidad más alta. Las cantidades de disolvente o diluyente usadas pueden ser tan altas como el 90 % en peso en función de la formulación total de la mezcla de la reacción de hidrosililación, pero se usa preferiblemente del 30 al 80 % en peso.

Durante la etapa B), los componentes (ii) y (iii) se hacen reaccionar por hidrosililación en presencia de un catalizador de hidrosililación. Es posible combinar el catalizador al mismo tiempo que los componentes (i) a (iii), pero si se hace esto, se prefiere usar un método para detener la actividad del catalizador hasta que el proceso esté listo para continuar. Dichas opciones incluyen el uso de un inhibidor y el uso de la separación física, tal como la encapsulación, que se deshace inmediatamente antes de iniciar la etapa B) del proceso. Como alternativa y más preferiblemente, el catalizador de hidrosililación se añade inmediatamente antes de iniciar la etapa B), lo que puede hacerse por cualquier medio conocido y requerirá una dispersión eficaz del catalizador en la mezcla de reacción de hidrosililación. Es especialmente preferido preparar la mezcla de la etapa (A) junto con el calentamiento a una temperatura que permita que se produzca la reacción de hidrosililación, etapa en la que el catalizador, ya sea puro o en forma diluida (por ejemplo, en una pequeña porción del componente (ii) o (iii), preferiblemente el componente que tiene los sustituyentes de hidrocarburos alifáticamente insaturados o en una pequeña porción de un diluyente o disolvente, como se describe a continuación) se introduce y se mezcla para formar una dispersión. en la mezcla.

La reacción de hidrosililación para formar el poliorganosiloxano ramificado o reticulado usando los componentes preferidos (ii) y (iii) en la etapa (B) del puede representarse de la siguiente manera: $-\text{SiCH}=\text{CH}_2+\text{HSi}- \rightarrow -\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}-$. La reacción se lleva a cabo preferiblemente mezclando el polidiorganosiloxano bloqueado con vinilo en los extremos, el poliorganohidrogenosiloxano y, opcionalmente, un disolvente o diluyente y para llevar esa mezcla mezclada a la temperatura de reacción requerida, momento en el que se añade el catalizador de hidrosililación para permitir la reacción. Los disolventes o diluyentes aplicables incluyen aceites de silicona tales como PDMS que tienen una viscosidad de 50 a 30.000 cP a 25 °C, pero más preferiblemente de 500 a 5000 cP, hidrocarburos alifáticos líquidos tales como parafina, poliisobuteno junto con mezclas de los mismos. La reacción de hidrosililación puede producirse a temperatura ambiente, pero se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de 30 a 120 °C y más preferiblemente de aproximadamente 40 a 100 °C. Preferiblemente, cuando el componente (ii) es el poliorganosiloxano que contiene un grupo hidrocarburo alifáticamente insaturado, por ejemplo, el polidiorganosiloxano bloqueado con vinilo en los extremos, se incluye en la solución reactiva en una cantidad de hasta el 98 % en peso, preferiblemente del 80 al 92 % en peso, con respecto al peso total de los componentes (i), (ii), (iii) y (iv), (es decir, excluyendo el peso de cualesquiera disolventes, diluyentes o componentes opcionales). Sobre la misma base, la cantidad de carga de sílice (i) es del 2 al 15 % en peso, más preferiblemente del 2 al 8 % en peso; y la cantidad de componente (iii) es del 0,1 al 5 % en peso. Las concentraciones del catalizador de hidrosililación pueden determinarse mediante experimentación rutinaria. Normalmente, la cantidad eficaz de catalizador debe estar en un intervalo tal que proporcione de 0,1 a 1000 partes por millón (ppm) del metal real (por ejemplo, platino) en peso con respecto al peso de los componentes (ii) y (iii) combinados en la mezcla usada en la etapa (B) del proceso según la presente invención.

El producto de la reacción de hidrosililación (es decir, poliorganosiloxano reticulado) preparado en la etapa B) tiene una red tridimensional que preferiblemente está parcialmente gelificada y tiene una viscosidad de 1.000.000 cP a 50.000.000 cP medida a una velocidad de cizallamiento de 1 s^{-1} y una temperatura de 25 °C usando un viscosímetro (Brookfield DV2-HB) según la norma ASTM D2196-05.

En la etapa C), el producto de la reacción de hidrosililación de la etapa B) se somete a cizallamiento, por ejemplo mediante agitación o haciendo pasar el producto de la reacción de hidrosililación a través de un dispositivo de mezcla de alta velocidad (por ejemplo, mezcladora Myers, mezcladora Drais, mezcladora de pásas, rotor-estátors, etc.) para reducir su viscosidad y mejorar la fluidez. En una realización preferida, se aplica cizallamiento al producto de la reacción de hidrosililación hasta que su viscosidad se reduzca a un intervalo de 40.000 a 500.000 cP medido a una velocidad de cizallamiento de 1 s^{-1} a 25 °C usando un viscosímetro (Brookfield DV2-RV) según la norma ASTM D2196-05. En una realización preferida, la etapa C) da como resultado una reducción de al menos un 90 % en la viscosidad en comparación con el producto de la reacción de hidrosililación resultante de la etapa B).

En la etapa D), el producto de la reacción de hidrosililación cizallada de la etapa C) se combina con una resina de silicona y un catalizador de condensación para formar una mezcla de reacción de condensación y se lleva a cabo una reacción de condensación entre la resina de silicona y el producto de reacción de hidrosililación para formar un producto de reacción de condensación. Se puede llevar a cabo la reacción de condensación mezclando la resina de silicona con el producto de la reacción de hidrosililación mientras se calienta a temperaturas elevadas, por ejemplo, de 80 a 150 °C, más preferiblemente de 95 a 120 °C. Preferiblemente, el catalizador de condensación se añade después de que la mezcla de reacción de condensación se haya calentado a una temperatura elevada de al menos 100 °C. La reacción se lleva a cabo normalmente durante al menos unos pocos minutos hasta unas pocas horas, es decir, lo más habitualmente aproximadamente 30 minutos. Se describen a continuación las resinas de silicona y el catalizador de condensación aplicables, prefiriéndose las resinas MQ y una dispersión de KOH (acuosa o en disolvente). La resina de silicona se puede proporcionar en un disolvente tal como un fluido de polidimetilsiloxano (PDMS), como es habitual en la técnica descrita anteriormente. La cantidad de resina de silicona combinada con el producto de reacción de hidrosililación de la etapa C) no está especialmente limitada, pero es normalmente del 1 al 20 % en peso, pero preferiblemente del 2 al 10 % en peso y más preferiblemente del 2 al 5 % en peso con respecto al peso del producto de la reacción de hidrosililación (es decir, sin incluir el peso atribuido a ningún disolvente). La cantidad de catalizador de condensación no está especialmente limitada y puede determinarse basándose en el catalizador específico usado mediante experimentación rutinaria. Cuando se usa KOH, se prefiere disolverlo previamente en agua o alcohol como metanol, etanol o isopropanol al 20 %; con un intervalo típico de entre el 0,3 y el 3 % de dicha solución. El producto de la reacción de condensación resultante de la etapa D) tiene una viscosidad reducida en comparación con el producto de la reacción de hidrosililación resultante de la etapa C), es decir, la viscosidad del producto de la reacción de condensación es preferiblemente al menos un 25 % menor que la del producto de hidrosililación cizallada de la etapa C). La viscosidad del producto de la reacción de condensación resultante de la etapa D) puede ser de 10.000 a 100.000 cP, pero es preferiblemente igual o inferior a 100.000 cP, 60.000 cP, 50.000 cP, 40.000 cP o incluso 30.000 cP a 25 °C. Los intervalos de viscosidad preferidos incluyen desde: 10.000 a 50.000 cP, medido con un viscosímetro Brookfield DVII, husillo CP-52 a 1 RPM y 25 °C según la norma ASTM D2196-05. La mezcla de la reacción de condensación puede incluir opcionalmente un poliorganosiloxano que incluye uno o más grupos hidroxilables funcionales o hidrolizables. Por ejemplo, los polidiorganosiloxanos que tienen al menos un grupo silanol terminal también son materiales bien conocidos y disponibles comercialmente y pueden representarse mediante la fórmula general $\text{R}^a_3\text{SiO}-(\text{Si}(\text{R})_2\text{O})_n-\text{Si} \text{R}^a_3$, donde R es un grupo hidrocarbonado monovalente tal como se ha descrito anteriormente, y R^a es un grupo hidroxilo o un grupo OR.

(v) Resina de silicona

Como se usa en el presente documento, “resina de silicona” se refiere a cualquier organopolisiloxano que contenga al menos una unidad siloxi ($\text{RSiO}_{3/2}$) o ($\text{SiO}_{4/2}$). Las resinas de silicona se forman cuando una parte significativa de las unidades de siloxi se seleccionan de entre las unidades de siloxi T o Q. Dichas resinas se pueden representar como:



donde $\text{R}^1\text{-R}^6$ se seleccionan independientemente entre los grupos R o R' tal como se han definido anteriormente, por ejemplo, grupos hidrocarbilo sustituidos o no sustituidos, grupos alcoxi, y w, x, y y z son independientemente de ≥ 0 a ≤ 1 , con la condición de que y y z no sean simultáneamente 0 y $w+x+y+z=1$. El subíndice y indica unidades siloxi T y el subíndice z indica unidades siloxi Q. La cantidad de cada unidad de siloxi presente en la resina de silicona sólida se expresa como fracción molar (mediante los subíndices w, x, y y z) del número total de moles de todas las unidades de siloxi M, D, T y Q presentes en la resina de silicona. Las fracciones molares de las diversas unidades siloxi en la resina de silicona, así como el contenido de silanol, si lo hay, pueden determinarse fácilmente mediante técnicas de RMN de ^{29}Si . Cuando un organopolisiloxano contiene predominantemente unidades de siloxi M y T, a menudo se denomina “resina T” o “resina de silsesquioxano”. Cuando predominan las unidades siloxi M y Q, el organosiloxano resultante se denomina con frecuencia “resina MQ”. Para los fines de la presente invención, la resina de silicona comprende preferiblemente una resina MQ. La relación numérica de los grupos M con respecto a los grupos Q está preferiblemente en el intervalo de 0,4:1 a 2,5:1, más preferiblemente de 0,4:1 a 1,1:1 y lo más preferiblemente de 0,5:1 a 0,8:1. La resina puede ser un sólido a temperatura ambiente, pero pueden usarse también las resinas MQ que tienen una relación M/Q de más de 1,2, que son generalmente líquidas. Aunque es más preferido que la resina consista solo en unidades de siloxi monovalentes y tetravalentes como se ha definido anteriormente, se puede usar de forma alternativa una resina que comprenda grupos M, unidades T y unidades Q. Es también aceptable que hasta el 20 % de todas las unidades presentes puedan ser unidades divalentes $\text{R}^4\text{R}^5\text{SiO}_{2/2}$ como se ha definido anteriormente. Pueden estar presentes otros grupos hidrocarburo, por ejemplo, grupos alqueno presentes, por ejemplo, como unidades de dimetilvinilsililo, preferiblemente sin superar el 5 % de todos los grupos R'. También pueden estar presentes grupos hidroxilo y/o alcoxi, por ejemplo, grupos metoxi con enlace de silicio. Pueden prepararse las resinas aplicables en disolvente o in situ, por ejemplo, mediante la hidrólisis de determinados materiales de tipo silano. Una metodología especialmente preferida es la hidrólisis y la condensación en presencia de un disolvente, por ejemplo, xileno, de un precursor de la unidad siloxi tetravalente (por ejemplo tetra-ortosilicato, ortosilicato de tetraetilo, silicato de polietilo o silicato sódico) y un precursor de unidades trialkilsiloxi monovalentes (por ejemplo, trimetilclorosilano, trimetiletosisilano, hexametildisiloxano o hexametildisilazano). La resina MQ resultante puede, además, trimetilsililarse para eliminar mediante reacción grupos Si-OH residuales o puede calentarse en presencia de una base para dar lugar a la autocondensación de la resina por eliminación de grupos Si-OH. Sin embargo, para los fines de la presente invención, la resina incluye preferiblemente al menos el 0,5 % en peso de grupos hidroxilo o alcoxi con enlace de Si, por ejemplo, de 1 a 10 en peso de grupos hidroxilo o alcoxi con enlace de Si libres. Estas resinas son un sólido suministrado preferiblemente como líquido en un disolvente. El disolvente puede ser polidimetilsiloxano (PDMS) con una viscosidad que varía entre 50 cP y 1000 cP o un disolvente orgánico, por ejemplo tolueno, xileno, etc. El peso molecular promedio en peso (Mw) de estas resinas es preferiblemente de 200 a 200.000, más preferiblemente de 1000 a 20.000. Los ejemplos comerciales representativos de dichas resinas incluyen: la resina sólida DOWSIL™ MQ-1600, el fluido DOWSIL™ 593, el fluido DOWSIL™ 2-1912 y el agente de liberación DOWSIL™ 3527, todos ellos comercializados por The Dow Chemical Company.

(vi) Catalizador de condensación

Los catalizadores de condensación adecuados incluyen hidróxidos de metales alcalinos, alcóxidos de metales alcalinos, silanolatos de metales alcalinos, hidróxidos de amonio cuaternario, hidróxidos de fosfonio cuaternario y sales metálicas de ácidos orgánicos, por ejemplo sales de estaño, plomo o cinc de ácidos tales como ácido dodecanoico, ácido octanoico o ácido acético. Se describen ejemplos adicionales en los documentos US4749740 y EP0217501. Un catalizador de hidróxido de metal alcalino preferido es KOH. Se prefiere disolver el catalizador de condensación en un disolvente apropiado como agua o alcohol antes de usarlo para garantizar una mejor homogeneidad de la reacción.

La composición de control de la espuma se puede combinar opcionalmente con materiales de copolímero de poliéter de silicona (SPE) tales como los descritos en los documentos US3784479, US3984347, US4983316, US6372830, US6512015, US7294653, US9777121 y EP341952. Los ejemplos comercialmente disponibles de poliéteres de silicona aplicables incluyen: fluido DOWSIL™ OFX 5247, fluido DOWSIL™ OFX-5329, fluido DOWSIL™ OFX-5573 y el modificador de rendimiento DOWSIL™ 5290. Los poliéteres de silicona pueden ser estructuras lineales, de tipo ABA o rastrillo y preferiblemente estructuras parcialmente reticuladas en las que los radicales poliéter son SiC colgantes unidos a cadenas de siloxano lineales mediante radicales de hidrocarburo, preferiblemente radicales de hidrocarburo divalentes, y estas cadenas de siloxano lineales se unen entre sí mediante puentes de siloxano, tal como se describe en el documento US 2003/0013808.

Tras enfriamiento de la mezcla de la reacción de condensación, se pueden añadir componentes opcionales a la mezcla para facilitar la posterior formulación o procesamiento, por ejemplo, tensioactivos, espesantes, aglutinantes o portadores. Los tensioactivos adecuados pueden comprender variedades no iónicas, catiónicas y anfóteras, o una

mezcla de dichos tensioactivos. Preferiblemente, se usan los tensioactivos no iónicos. Los tensioactivos no iónicos adecuados incluyen: ésteres grasos de sorbitán, ésteres grasos de sorbitán etoxilados, ésteres de glicerilo, ácidos grasos, etoxilatos, etoxilatos de alcohol, por ejemplo $(R''''(OCH_2CH_2)_pOH)_n$, particularmente etoxilatos de alcoholes grasos y copolímeros polioxietilenados de organosiloxano. Los etoxilatos de alcoholes grasos contienen de forma típica el grupo característico $(OCH_2CH_2)_pOH$ que se adhiere al resto R de hidrocarburo graso monovalente que contiene aproximadamente de ocho a aproximadamente veinte átomos de carbono, tal como laurilo (C12), cetilo (C16) y estearilo (C18). Mientras que el valor de "p" puede variar de 1 a aproximadamente 100, su valor está de forma típica en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 40, preferiblemente de 2 a 24. Se puede usar una combinación de dichos tensioactivos. Algunos ejemplos de tensioactivos no iónicos adecuados incluyen polioxietileno (4) lauril éter, polioxietileno (5) lauril éter, polioxietileno (23) lauril éter, polioxietileno (2) cetil éter, polioxietileno (10) cetil éter, polioxietileno (20) cetil éter, polioxietileno (2) estearil éter, polioxietileno (10) estearil éter, polioxietileno (20) estearil éter, polioxietileno (21) estearil éter, polioxietileno (100) estearil éter, polioxietileno (2) oleil éter, y polioxietileno (10) oleil éter. Estos y otros etoxilatos de alcoholes grasos están disponibles comercialmente e incluyen: Tensioactivos de las marcas ALFONICO, BRIJ, GENAPOL (S), NEODOL, SURFONIC, TERGITOL y TRYCOL. Se pueden utilizar también alquifenoles etoxilados, tales como octilfenol etoxilado, comercializado como TRITONS.

En otra realización más, el agente de control de la espuma puede combinarse opcionalmente con dichos constituyentes junto con un agente tensioactivo adecuado (por ejemplo, ésteres de ácidos grasos, óxidos de polialquileño, etc.) y agentes espesantes opcionales y agua bajo cizallamiento para formar una emulsión de aceite en agua. Los métodos para preparar dichas emulsiones se conocen bien y se describen en la bibliografía. Véanse, por ejemplo, los documentos US6521586 y US8053480. La presente composición de control de la espuma se puede proporcionar como un líquido concentrado, una formulación de concentrado autodispersable como se describe en los documentos US8053480 y US6656975, como una forma particulada o granular como se describe en los documentos EP0636684, US6165968, US20130309498, EP0496510 o en cualquier otra formulación bien conocida que sea bien conocida para suministrar composiciones de control de la espuma.

Las composiciones para el control de la espuma de la presente invención se pueden usar como cualquier tipo de composición para el control de la espuma, es decir, como agentes desespumantes y/o agentes antiespumantes. Los agentes desespumantes se consideran generalmente como reductores de la espuma, mientras que los agentes antiespumantes se consideran generalmente como agentes que evitan la formación de la espuma. Las composiciones para el control de espuma de la presente invención son útiles en diversos medios tales como tintas, recubrimientos, pinturas, detergentes, incluidos el lavado de textiles, el lavado de ropa y el lavado de vajilla en lavavajillas, el licor negro y la fabricación de pulpa y papel, el tratamiento de aguas residuales, los procesos de teñido de textiles y la depuración de gas natural. Si bien es aplicable a la mayoría de las aplicaciones para el control de la espuma, incluidas las que implican sistemas acuosos, el presente control de la espuma resulta particularmente útil cuando el sistema de espumación comprende entornos acuosos altamente ácidos o altamente básicos, tales como los que tienen un pH inferior a aproximadamente 3 o superior a aproximadamente 12. Esto es válido particularmente para sistemas muy ácidos o básicos a elevadas temperaturas. Así, por ejemplo, en las condiciones extremadamente duras que se dan en la fabricación de la pasta de papel, en las que el medio espumante acuoso ("licor negro" del proceso Kraft®) tiene un pH de 12 a 14 y una temperatura de 50 °C a 100 °C, se ha descubierto que las composiciones para el control de la espuma de la presente invención proporcionan actividad antiespumante durante períodos de tiempo considerablemente mayores (es decir, una mayor persistencia) que los agentes antiespumantes de la técnica anterior, incluidos los descritos en el documento US8053480. También tienen viscosidades relativas más bajas, lo que facilita su posterior manipulación, formulación y/o uso.

Salvo que se indique lo contrario, el término "viscosidad" se refiere a la viscosidad dinámica a 25 °C usando un viscosímetro de placa cónica rotacional (Brookfield DVII, Husillo CP-52 a 1 RPM) según la norma ASTM D2196-05 y los términos "peso molecular" y "Mw" se refieren al peso molecular promedio en peso medido mediante cromatografía de permeación en gel (GPC).

Se han descrito muchas realizaciones de la invención y, en algunos casos, determinadas realizaciones, selecciones, intervalos, constituyentes u otras características se han caracterizado como "preferidas". Dichas designaciones de características "preferidas" de ninguna manera deben interpretarse como un aspecto esencial o crítico de la invención. Los intervalos expresados incluyen específicamente puntos extremos designados.

Ejemplos

Salvo que se indique lo contrario, toda la preparación y las pruebas se realizaron a temperatura ambiente (TA) a presión estándar (1 atm o 760 mm Hg). Los siguientes materiales se usaron en la preparación de las muestras:

Sílices: Sipemat™ D10/1, Aerosil™ R972, Sipemat™ FK-383, Sipemat™ 22S y Aerosil™ 200, todos de Evonik. Catalizador de condensación: KOH al 20 % de VWR Chemicals. Emulsionantes: Tensioactivos Brij™ S2 y Brij™ S20 de Croda. Espesantes: Keltrol™ RD y CP y Natrosol™ 250 LR de Ashland. Biocidas: Kathon™ LXE de Dupont. Poliéter de silicona (SPE1): Modificador de rendimiento DOWSIL™ 5290 que tiene una viscosidad de 12000 cP (Brookfield DVII, Husillo CP-52 a 2,5 RPM) según la norma ASTM D2196-05.

La metodología para preparar cada composición de espuma de muestra, la emulsión correspondiente, la solución de prueba de espumación y el protocolo de prueba se proporcionan a continuación:

Las emulsiones activas para el control de la espuma al 20 % se preparan de la siguiente manera: Se introdujeron 5,4 partes de las composiciones para el control de la espuma y 0,6 partes de un poliéter de silicona SPE1 en un recipiente SpeedMixer™ de Hauschild. Se precalentó a 60 °C una mezcla de 0,56 partes de tensioactivos Brij S2 y 0,56 partes de tensioactivos Brij 20. Tras calentar a 70 °C, la mezcla se mezcló durante 30 segundos a 4500 RPM en el Hauschild SpeedMixer™, se añadieron 4 partes de una mezcla espesante de 0,77 partes de Keltrol RD, 2,36 partes de Natrosol 250LR, 0,1 partes de Kathon LXE y 96,77 partes de agua y, después de 30 segundos de mezcla, se añadieron otras 2,5 y 2,9 partes de la mezcla espesante por etapas y se mezclaron durante 30 segundos. Después, se añadieron 13,5 partes de agua para formar la emulsión final.

Solución de prueba de la formación de espuma: Una muestra de licor negro de madera blanda obtenido de una fábrica de pasta de Finish Kraft Chemical con un contenido de sólidos del 12,5 % (SCAN-N 22:96).

Protocolo de prueba para el control de la espuma: Las emulsiones (20 %) de una serie de composiciones para el control de la espuma se probaron en una celda de espuma usando licor negro de madera blanda. Para ello, se precalentaron 600 ml del licor negro de madera blanda a 90 °C y se introdujeron en una probeta graduada y controlada termostáticamente que tenía un diámetro interior de 5 cm. Este líquido espumante se hizo circular a través de un tubo de circulación a una temperatura ajustada a 89 °C. El caudal de circulación se controló usando una bomba MDR Johnson configurada a una frecuencia de 50 Hz. Cuando se alcanzó una altura de la espuma de 30 cm, se inyectaron 120 µl de la emulsión de la composición para el control de la espuma probada en el chorro de líquido. Se monitorizó y registró la evolución de la altura de la espuma. La altura de la espuma se midió en cm durante un período suficiente para permitir que la composición para el control de la espuma agotara su capacidad, es decir, cuando se había alcanzado nuevamente una altura de 28 cm en la celda de espuma, y el tiempo en el que esto ocurrió se midió como un indicador de la longevidad de la composición para el control de la espuma ("Persistencia (P)") registrado en segundos (s).

Ejemplo 1

Para demostrar el impacto de la realización de la etapa D) (es decir, la reacción posterior a la condensación del producto de reacción de hidrosililación y la resina de silicona en presencia de un catalizador de condensación), se prepararon dos muestras de composiciones para el control de la espuma de una manera sustancialmente idéntica a la descrita a continuación; sin embargo, la muestra comparativa 1 no se sometió a la etapa D), mientras que la muestra 1 se sometió a la etapa D) que implica la condensación de una resina de silicona y el producto de la reacción de hidrosililación en presencia de un catalizador de condensación. Las muestras se formularon como emulsiones y se probaron en la solución de prueba de espumación como se ha descrito anteriormente.

Muestra comparativa 1: Se preparó una composición para el control de la espuma dispersando 3,5 partes de Sipernat D10 en una mezcla de 68,5 partes de un polidimetilsiloxano bloqueado en el extremo con trimetilsiloxano con una viscosidad de 1000 cP, 28 partes de un polidimetilsiloxano bloqueado en el extremo con dimetilvinilsiloxano con una viscosidad de 9000 cP (Brookfield DVII, Husillo CP-52 a 2,5 RPM según la norma ASTM D2196-05). Se mezclan 350 partes de dicha dispersión de sílice con 80 partes de polidimetilsiloxano bloqueado en el extremo con trimetilsiloxano que tiene una viscosidad de 1000 cP (Brookfield DVII, Husillo CP-52 a 10 RPM según la norma ASTM D2196-05), y 0,34 partes de un catalizador que era un complejo de ácido cloroplatinico de diviniltetrametildisiloxano diluido en un 70 % en peso de polidimetilsiloxano bloqueado en el extremo con dimetilvinilsiloxi, que se puede preparar según los métodos descritos en el documento US3419593. Se homogeneiza la mezcla por mezclado y se calienta a 60 °C y 4,3 partes, en este caso una predilución al 20 % de un copolímero de unidades de dimetilsiloxano y unidades de metilhidrogenosiloxano bloqueado en el extremo con trimetilsiloxano, que tiene una viscosidad de aproximadamente 7 cP (utilizando un viscosímetro capilar de tipo Oswald) según la norma ASTM D445 y se añade y mezcla un 0,3 % de grupos SiH en un polidimetilsiloxano bloqueado en el extremo con trimetilsiloxano que tiene una viscosidad de 1000 cP (Brookfield DVII, Husillo CP-52 a 10 RPM según la norma ASTM D2196-05). La mezcla gelificada resultante se homogeneizó con fuerzas de cizallamiento y se enfrió.

Muestra 1: Se preparó la muestra 1 usando el mismo procedimiento que la muestra comparativa 1, excepto que después de que la mezcla gelificada se formara y homogeneizara bajo cizallamiento, la temperatura se elevó hasta 100 °C y se añadieron 15 partes de una mezcla al 25 % de resina MQ de silicona que tenía un peso molecular de aproximadamente 13.000 y grupos terminales de trimetilsiloxi y el 75 % de un polidimetilsiloxano bloqueado en el extremo con trimetilo que tenía una viscosidad de 1000 cP y 1,5 partes de una solución de KOH al 20 % en agua. Tras 2 horas de mezcla a 100 °C, la mezcla se enfrió.

Muestra n.º	Etapas D)	Viscosidad (cP)	Persistencia (s)
Muestra comparativa 1	No	75000	370
Muestra 1	Sí	26000	400

Como ilustran los datos presentados anteriormente, la aplicación de la etapa D) dio como resultado una reducción en la viscosidad de la composición para el control de la espuma junto con una mejor persistencia (P).

5 Ejemplo 2:

Para demostrar el impacto del uso de la sílice hidrófoba, sílice hidrófila y combinaciones de las mismas, se prepararon y probaron una serie de muestras de composiciones para el control de la espuma de una manera sustancialmente idéntica a la de la muestra 1 descrita anteriormente, excepto que varias cantidades de sílice hidrófila reemplazaron toda o partes de la sílice hidrófoba usada en la muestra 1.

Muestra n.º	Sílice hidrófoba Sipernat D10	Sílice hidrófila Sipernat FK 383 DS	Persistencia (s)
Muestra 1	100 %	0 %	400
Muestra 2	95 %	5 %	390
Muestra 3	90 %	10 %	470
Muestra 4	80 %	20 %	450
Muestra 5	50 %	50 %	430
Muestra 6	0 %	100 %	440

Como ilustran los datos presentados anteriormente, el uso de combinaciones de carga de sílice hidrófoba e hidrófila (es decir, las muestras 3, 4 y 5) mostró una persistencia (P) mejorada con respecto al uso exclusivo de sílice hidrófoba (muestra 1) y las muestras 3 y 4 mostraron una persistencia (P) mejorada con respecto al uso exclusivo de sílice hidrófila (muestra 6).

Ejemplo 3:

Para demostrar aún más el impacto de la etapa D), es decir, la realización de una reacción de condensación entre una resina y el producto cizallado de la reacción de hidrosililación de la etapa C), se prepararon dos muestras de composiciones para el control de la espuma de una manera sustancialmente idéntica a la descrita a continuación; sin embargo, con la muestra comparativa 2, se añadió una resina MQ en la etapa B seguida de la etapa C (cizallamiento) y finalmente la adición de un catalizador de condensación, mientras que en la muestra 7, la resina MQ y el catalizador de condensación se combinaron con el producto de reacción de hidrosililación de la etapa C (cizallamiento) y luego se sometieron a una reacción de condensación como parte de la etapa D). Las muestras se formularon como emulsiones y se probaron en la solución de prueba de espumación como se ha descrito anteriormente.

Muestra comparativa 2: Se preparó una composición para el control de la espuma dispersando una mezcla de 3,15 partes de Sipernat D10 hidrófobo y 0,35 partes de Sipernat FK383DS hidrófilo en una mezcla de 68,5 partes de un polidimetilsiloxano bloqueado en el extremo con trimetilsiloxano con una viscosidad de 1000 cP y 28 partes de un polidimetilsiloxano bloqueado en el extremo con dimetilvinilsiloxano con una viscosidad de 9000 cP. A continuación, se combinaron 350 partes de esta mezcla y se mezclaron con 80 partes de polidimetilsiloxano bloqueado en el extremo con trimetilsiloxano que tenía una viscosidad de 1000 cP, 15 partes de una mezcla al 25 % de resina MQ de silicona que tenía un peso molecular de aproximadamente 13.000 y grupos terminales de trimetilsiloxi y un 75 % de un polidimetilsiloxano bloqueado en el extremo de trimetilo que tenía una viscosidad de 1000 cP y 0,34 partes de un catalizador (un complejo de ácido cloroplátinico de diviniltetrametildisiloxano diluido en el 70 % en peso de polidimetilsiloxano bloqueado en el extremo con dimetilvinilsiloxano preparado según los métodos descritos en el documento US3419593). Se homogeneizó la mezcla por mezclado y se calentó a 60 °C y se añadieron 4,3 partes de una dilución previa al 20 % de un copolímero de unidades de unidades de dimetilsiloxano y unidades de metilhidrogenosiloxano bloqueado en el extremo con trimetilsiloxano que tenía una viscosidad de aproximadamente 7 cP y un 0,3 % de grupos SiH en un polidimetilsiloxano bloqueado en el extremo con trimetilsiloxano que tenía una viscosidad de 1000 cP, y se mezcló y homogeneizó con cizallamiento (etapa C). A continuación, la mezcla se calentó a 100 °C y se añadieron 1,5 partes de una solución de KOH al 20 % en agua. Tras 2 horas de mezcla a 100 °C, la mezcla se enfrió.

Muestra 7: La muestra 7 se preparó usando la misma metodología que la muestra comparativa 2 (usando la misma resina y el mismo catalizador de condensación (KOH), excepto que la resina MQ y el catalizador de condensación (KOH) se añadieron tras la etapa C) (cizallamiento).

Muestra n.º	Viscosidad (cP)	Dosificación: emulsión al 20 % (µl)	Persistencia (s)
Muestra comp. 2	24500	60	250

Muestra n.º	Viscosidad (cP)	Dosificación: emulsión al 20 % (µl)	Persistencia (s)
Muestra 7	27500	60	320

Como ilustran los datos presentados anteriormente, la mera inclusión de una resina de silicona en la composición para el control de la espuma no proporcionó la persistencia superior que cuando se añadió como parte de la etapa C).

5 Ejemplo 4:

Para demostrar el impacto de la realización de la etapa D) (es decir, la reacción posterior a la condensación del producto de la reacción de hidrosililación y la resina de silicona en presencia de un catalizador de condensación), se prepararon una serie de muestras de composiciones para el control de la espuma de una manera sustancialmente idéntica a la descrita a continuación y luego se formularon en forma de emulsiones y se probaron en la solución de prueba de espumación como se ha descrito anteriormente.

Muestra comparativa 3: La muestra comparativa 3 se preparó usando la misma metodología que la muestra comparativa 1, excepto que se usó una mezcla (90:10 % en peso) de sílice hidrófoba Sipernat D10 (B1) y sílice hidrófila Sipernat 22S (L2).

Muestra 8: Se preparó la muestra 8 usando la misma metodología que la muestra comparativa 3, excepto que después de que la mezcla gelificada se formara y homogeneizara con fuerzas de cizallamiento, la mezcla se calentó a 100 °C y se añadieron 15 partes de una mezcla al 25 % de resina MQ de silicona que tenía un peso molecular de aproximadamente 13.000 y grupos terminales de trimetilsiloxi y un 75 % de un polidimetilsiloxano bloqueado en el extremo con trimetilo que tenía una viscosidad de 1000 cP y 1,5 partes de una solución de KOH al 20 % en agua. Tras 2 horas de mezcla a 100 °C, la mezcla se enfrió.

Muestra comparativa 4: La muestra comparativa 4 se preparó según la misma metodología que la muestra comparativa 1, excepto que se usó una mezcla (90:10 % en peso) de sílice hidrófoba Aerosil R972 (B2) y sílice hidrófila Aerosil 200 (L3).

Muestra 9: La muestra 9 se preparó según la misma metodología que la muestra comparativa 4, excepto que después de que se formara y homogeneizara la mezcla gelificada con cizallamiento y luego se calentó a 100 °C y se añadieron 15 partes de una mezcla al 25 % de resina MQ que tenía un peso molecular de aproximadamente 13.000 y grupos terminales de trimetilsiloxi y un 75 % de un polidimetilsiloxano bloqueado en el extremo con trimetilo que tenía una viscosidad de 1000 cP y 1,5 partes de una solución de KOH al 20 % en agua. Tras 2 horas de mezcla a 100 °C, la mezcla se enfrió.

Muestra n.º	Relación en peso de sílice (90:10)	Etapa D)	Viscosidad (cP)	Persistencia (s)
Muestra comp. 3	B1:L2	No	58000	400
Muestra 8	B1:L2	Sí	22000	480
Muestra comp. 4	B2/ L3	No	>100000	310
Muestra 9	B2:L3	Sí	53000	410

Como ilustran los datos presentados anteriormente, la aplicación de la etapa D dio como resultado una reducción drástica de la viscosidad de la composición para el control de la espuma junto con una persistencia mejorada (P).

REIVINDICACIONES

1. Un método para fabricar una composición para el control de la espuma que comprende un material de poliorganosiloxano reticulado que incluye una carga de sílice dispersa, comprendiendo dicho método las etapas de:
A)preparar una mezcla de reacción de hidrosililación mediante la combinación de los siguientes componentes:
(i)carga de sílice,
(ii)un poliorganosiloxano con al menos dos sustituyentes reactivos que puedan experimentar una reacción de adición con el componente (iii) mediante hidrosililación,
(iii)un poliorganosiloxano que tiene al menos tres sustituyentes reactivos que puedan experimentar una reacción de adición con el componente (ii) mediante hidrosililación, y
(iv)un catalizador de hidrosililación;
B)realizar una reacción de hidrosililación de los componentes (ii) y (iii) hasta que la mezcla de reacción se gelifique al menos parcialmente para formar un producto de reacción de hidrosililación;
y
C) cizallar el producto de la reacción de hidrosililación de la etapa B);
en donde el método se **caracteriza por** la etapa de:
D)combinar el producto de la reacción de hidrosililación de la etapa C) con una resina de silicona (v) y un catalizador de condensación (vi) para formar una mezcla de reacción de condensación y realizar una reacción de condensación entre la resina de silicona (v) y el producto de la reacción de hidrosililación de la etapa C) para formar un producto de la reacción de condensación.
2. El método de la reivindicación 1, en donde la mezcla de la reacción de hidrosililación de la etapa A) incluye además un disolvente.
3. El método de la reivindicación 1, en donde la composición para el control de la espuma tiene una viscosidad igual o inferior a 100.000 cP a 25 °C, medida según el método mencionado en la descripción.
4. El método de la reivindicación 1, en donde la composición para el control de la espuma tiene una viscosidad igual o inferior a 50.000 cP a 25 °C, medida según el método mencionado en la descripción.
5. El método de cualquier reivindicación anterior, en donde la resina de silicona comprende una resina MQ.
6. El método de cualquier reivindicación anterior, en donde la mezcla de la reacción de condensación comprende del 5 al 10 % en peso de la resina de silicona.
7. El método de cualquier reivindicación anterior, en donde la carga de sílice comprende tanto sílice hidrófoba como sílice hidrófila.
8. El método de la reivindicación 7, en donde la relación en peso de sílice hidrófoba a sílice hidrófila es de 90:10 a 50:50.
9. El método de la reivindicación 7, en donde la carga de sílice comprende sílice precipitada y sílice pirogénica.