



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 346 104**

51 Int. Cl.:

C07F 7/21 (2006.01)

C08K 5/54 (2006.01)

A01N 25/16 (2006.01)

C08L 75/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07822203 .1**

96 Fecha de presentación : **05.11.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2099811**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.09.2009**

54 Título: **Siloxanos cíclicos y su utilización.**

30 Prioridad: **20.12.2006 DE 10 2006 060 115**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.10.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.10.2010

73 Titular/es: **Evonik Goldschmidt GmbH**
Goldschmidtstrasse 100
45127 Essen, DE

72 Inventor/es: **Brückner, Arndt;**
Glos, Martin;
Henning, Frauke y
Sieverding, Ewald

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 346 104 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

Siloxanos cíclicos y su utilización.

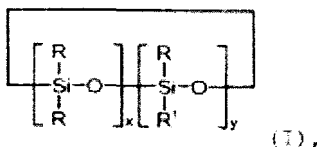
El invento se refiere a siloxanos cíclicos y a su utilización en el caso de la preparación de poliéster-poliuretanos así como en calidad de aditivo para el reforzamiento del efecto de los biocidas.

Los siloxanos modificados con radicales orgánicos, debido a sus propiedades únicas y singulares, tales como la repulsión del agua, la actividad interfacial y tensioactiva, la estabilidad térmica, etc., se emplean en numerosas aplicaciones técnicas. Entre ellas se cuentan la estabilización de espumas de poliuretanos, el empleo como agentes emulsionantes, en revestimientos de separación y muchas otras más.

Estos siloxanos tienen, por regla general, una estructura lineal o ramificada, terminal o modificada en forma de peine. Así, por ejemplo, el documento de patente europea EP 0.048.984 y los documentos de patentes citados allí describen diversos siloxanos lineales con diferentes grupos situados en cadenas laterales (grupos ciano, grupos polio-xialquilenos y grupos fenilo) destinados a la utilización en espumas de poliéster-poliuretanos.

En el documento de patente de los EE.UU US 5.908.871 se describe un poli(éter-siloxano) que se basa en un heptametil-trisiloxano destinado a su utilización como agente estabilizador en una espuma de poliuretano (PU)-éster. En este caso, al realizar la espumación, los siloxanos se emplean en unas cantidades de 1 a 1,5 partes, referidas a 100 partes del polirol.

El documento de publicación para información de solicitud de patente alemana DE 14 93 380 describe unos siloxanos cíclicos modificados con poliéteres de la fórmula general (I)



en la que

R es un grupo metilo o etilo,

R¹ es un radical C_mH_{2m}(OC₂H₄)_n(OC₃H₆)_pOR² y

R² es un radical metilo, etilo, propilo o butilo,

su preparación y su utilización como agentes humectantes, en particular para pinturas, pegamentos, tintas de impresión, baños de tinción y emulsiones acuosas/os.

El documento de patente alemana DE 196 31 227 reivindica la utilización de tales siloxanos cíclicos con radicales de poliéteres como agentes estabilizadores de la espuma, en particular para una espuma de poliuretano. Él resalta la ventaja en cuanto a costos de los siloxanos cíclicos frente a los siloxanos lineales en el sentido de que las materias primas de siloxanos cíclicos, al realizar su preparación, no requieren ningún trimetil-cloro-silano, que resulta tan sólo en un 2 a 4% en el caso de la síntesis de silanos según Rochow.

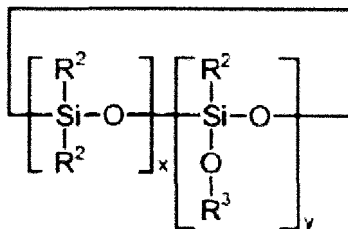
En ambos documentos, el radical R¹ está unido directamente con un átomo de silicio a través de un átomo de carbono (enlace SiC). El enlace SiC resulta a partir de una hidrosililación de unos poliéteres, que son iniciados en la mayoría de los casos con alcohol alílico. En comparación con unos poliéteres iniciados, por ejemplo, con butanol, los poliéteres iniciados con alcohol alílico solamente se pueden preparar con unos costos más altos. Además de esto, la utilización del alcohol alílico es toxicológicamente peligrosa. Una desventaja adicional reside en el hecho de que, en el caso de las reacciones de hidrosililación que se han descrito, es necesario un gran exceso de un poliéter para la consecución de una conversión química total. Este hecho se basa en la transposición del alil-éter para formar el correspondiente propenil-poliéter. Esta disminuye no sólo el contenido activo de los productos, sino que, también mediante una hidrólisis del propenil-poliéter, ella puede conducir a una liberación de aldehído propiónico, que tiene como consecuencia un olor propio indeseado en la aplicación. Finalmente, para la hidrosililación se requiere un caro catalizador de metal noble, que en la mayoría de los casos se basa en platino.

Por lo tanto, subsistía la necesidad de unos poli(éter-siloxanos) cíclicos, que sean preparables de un modo técnicamente sencillo y barato, y que dispongan de una pronunciada actividad interfacial.

ES 2 346 104 T3

Sorprendentemente, se encontró que el problema planteado por la misión conforme al invento se puede resolver mediante unos siloxanos cíclicos, cuyo grupo modificador orgánico está unido con el átomo de silicio a través de un átomo de oxígeno (enlace SiOC).

Objeto del invento son, como consecuencia de esto, unos siloxanos cíclicos de la fórmula general (II)



(II),

en la que

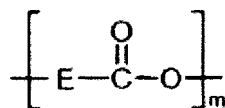
los R^2 son unos radicales hidrocarbilo iguales o diferentes, lineales o ramificados, alifáticos o aromáticos, eventualmente halogenados, eventualmente insaturados, con 1 a 8 átomos de carbono, de manera preferida con un átomo de carbono,

x representa 3, 4 ó 5,

y representa 1, 2 ó 3,

R^3 representa un grupo de la fórmula A-B-C-D, siendo

A un grupo

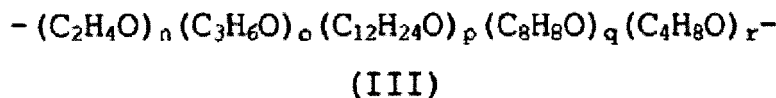


realizándose que

m es un número entero de 0 a 30 y

los E pueden ser, en cada caso independientemente, un grupo bivalente, escogido entre el conjunto que se compone de grupos alquilo, arilo, alquil-arilo o aril-alquilo lineales o ramificados, saturados o insaturados una vez o múltiples veces, con 1 a 20 átomos de carbono, de manera preferida con 3 a 5 átomos de carbono,

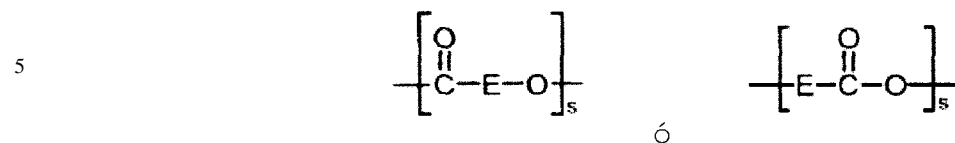
B es grupo de la fórmula general (III)



realizándose que

n, o, p, q y r son, independientemente unos de otros, unos números enteros de 0 a 50, y en el caso de que más de uno de los índices n, o, p, q, r sea > 0, la fórmula general III representa un oligómero estadístico o un oligómero de bloques,

C es un grupo escogido entre el conjunto que se compone de



realizándose que

los E pueden tener en cada caso independientemente los significados antes indicados y

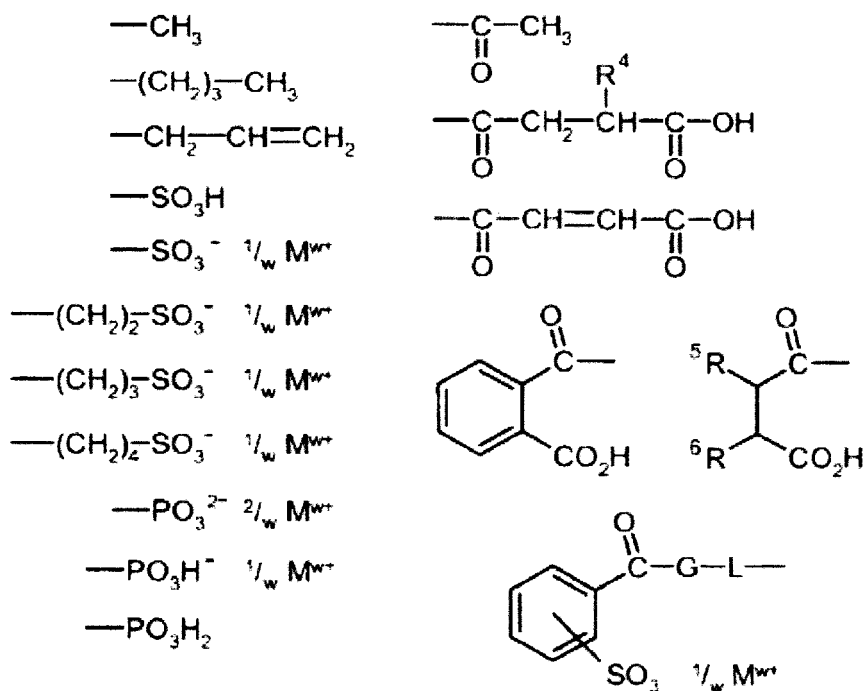
s es un número entero de 0 a 20, pero solamente es diferente de 0 en el caso de que la suma de los índices $n + o + p + q + r$ sea mayor que o igual a 1,

y

D puede ser un radical escogido entre el conjunto que se compone de hidrógeno, de grupos alquilo, arilo, alquil-arilo o aril-alquilo lineales o ramificados, saturados o insaturados una vez o múltiples veces, con 1 a 20 átomos de carbono, que contienen eventualmente uno o varios heteroátomos, que contienen eventualmente uno o varios grupos carbonilo, que están modificados eventualmente con un grupo orgánico iónico, que puede contener, por ejemplo, los heteroátomos azufre, fósforo y/o nitrógeno,

realizándose que la suma de los índices $m + n + o + p + q + r + s$ tiene que ser mayor que o igual a 3. De manera preferida, la suma de los índices $m + n + o + s$ es mayor que o igual a 3. De manera especialmente preferida, la suma de los índices $n + o$ es mayor que o igual a 3.

D se escoge de manera preferida entre el conjunto que se compone de



realizándose que

M^{w+} representa un catión de valencia w con $w = 1, 2, 3$ ó 4 , en particular representa K^+ , Na^+ , NH_4^+ , $(i\text{-C}_3\text{H}_7)\text{NH}_3^+$ ó $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, y

R^4 representa hidrógeno o un radical alifático eventualmente ramificado, con 1 a 20 átomos de carbono,

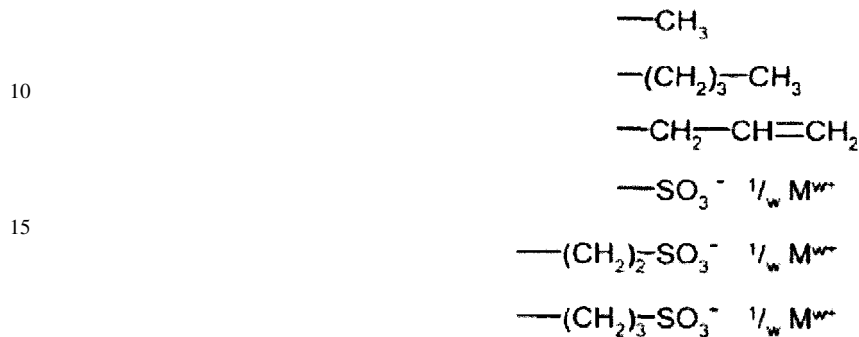
R^5 y R^6 representan unos radicales alifáticos iguales o diferentes, eventualmente puenteados y ramificados,

G es un átomo de oxígeno, NH o un grupo NR^7 , realizándose que

R⁷ es un grupo alquilo univalente,

L representa un radical alquilo bivalente, eventualmente ramificado,

5 D se escoge de manera especialmente preferida entre el conjunto que se compone de



con los significados antes indicados y, de manera especialmente preferida, se escoge entre el conjunto que se compone de alilo, n-butilo, etilo y metilo.

25 En una preferida forma de realización del presente invento, el radical R² de la fórmula general II representa grupos metilo, y tiene el valor de 1, m = s = 0 y D representa los significados antes indicados.

30 En una forma especialmente preferida de realización del presente invento, el radical R² de la fórmula general II representa grupos metilo, y tiene el valor de 1, m = p = q = r = s = 0 y el radical D representa alilo, n-butilo, etilo o metilo.

35 Es conocido para un experto en la especialidad el hecho de que los compuestos se presentan en forma de una mezcla con una distribución esencialmente regulada por leyes estadísticas. Por ejemplo, en el caso de la preparación y de la utilización se puede presentar una mezcla de ciclotetra-, ciclopenta- y ciclohexasiloxanos. Como especialmente favorable dentro del sentido del invento se ha manifestado el hecho que los siloxanos de la fórmula general II se empleen en forma de una mezcla. Por consiguiente, se puede suprimir una costosa destilación fraccionada.

40 La unidad -O-SiR²(OR³)- está contenida de una a tres veces en el anillo de siloxano. Sin embargo, se presenta una mezcla de moléculas, de tal manera que una cierta proporción de la molécula no posee ninguna unidad de o posee varias unidades de -O-SiR²(OR³)-, cuando, por ejemplo, y es en promedio = 1.

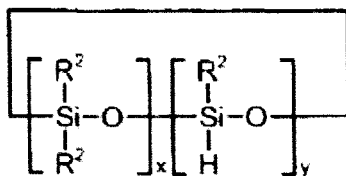
45 La preparación de los siloxanos cíclicos conformes al invento se puede efectuar según los procedimientos conocidos para siloxanos lineales o ramificados, modificados terminalmente o en forma de peine. Así, para la formación de un enlace de SiOC están a disposición varios métodos. Clásicamente, los enlaces de SiOC se forman mediante la reacción de un siloxano con un grupo lábil (p. ej. un halógeno) que está unido al átomo de silicio, y de un alcohol. Especialmente los clorosiloxanos están ampliamente propagados para este tipo de reacciones. Así, los siloxanos conformes al invento, modificados con radicales orgánicos, se preparan por ejemplo mediante una sustitución del átomo de cloro en el cloro-heptametil-ciclotetrasiloxano o en el cloro-nonametil-ciclopentasiloxano con un alcohol, por ejemplo, con un poliéter iniciado con alquilo.

50 Alternativamente, los siloxanos cíclicos conformes al invento se pueden preparar mediante conversión química de un alcohol con unos siloxanos, en los que el hidrógeno está unido al átomo de silicio (hidrógeno-siloxanos). En unas condiciones adecuadas, en este caso se llega a la formación del enlace SiOC y a la separación de hidrógeno. Esta condensación deshidrogenante transcurre solamente en presencia de un catalizador. Para esto entra en cuestión, por ejemplo, el procedimiento descrito en el documento de patente europea EP 1.460.098, en el que unos poli(órgano-siloxanos) modificados con radicales orgánicos se preparan mediante conversión química de hidrógeno-siloxanos con alcoholes y con una cantidad catalítica de una mezcla de un ácido orgánico y de su sal. Alternativamente, los catalizadores borados que se describen en los documentos DE 103 12 636 y DE 103 59 764, se pueden emplear para la condensación deshidrogenante de hidrógeno-siloxanos y alcoholes. Por lo demás, se puede utilizar el procedimiento descrito en la solicitud de patente alemana DE 10 2005 051 939.3 todavía no publicada, en el que la condensación deshidrogenante es catalizada por hidróxidos de amonio cuaternarios. El documento US 5.147.965 remite a un procedimiento, que se describe en la publicación de patente japonesa 48-19941, y en el que se hace reaccionar un hidrógeno-siloxano con un alcohol mediando adición de hidróxidos o alcóxidos de metales alcalinos. El contenido de la bibliografía de patentes antes expuesta para la unión del enlace de SiOC se expone por la presente como referencia, y es válido como una parte del contenido de divulgación de la presente solicitud.

ES 2 346 104 T3

De manera preferida, el procedimiento de la condensación deshidrogenante de hidrógeno-siloxanos y alcoholes es catalizado con compuestos borados, tal como se describe en los documentos DE 103 12 636 y DE 103 59 764, o eventualmente mediando adición de un catalizador concomitante, tal como se expone en el documento de solicitud de patente europea EP 1.627.892. Como alcoholes pasan a emplearse en este contexto de manera preferida unos poliéteres terminados en OH.

Se prefiere la utilización de una mezcla de siloxanos cíclicos de la fórmula general (IV)



con las moléculas:

- a) con $x = 3$ e $y = 1$
- b) con $x = 4$ e $y = 1$
- c) con $x = 5$ e $y = 1$ y eventualmente
- d) con $x = 4$ e $y = 0$ (octametil-ciclotetrasiloxano)
- e) con $x = 5$ e $y = 0$ (decametil-ciclopentasiloxano) y
- f) con $x = 6$ e $y = 0$ (undecametil-ciclohexasiloxano)

Se prefiere muy especialmente la utilización de una mezcla, en la que la proporción de los compuestos de la fórmula general (IV) con $y = 1$ y $x = 3, 4$ y 5 se sitúa en total en 10 a 80% en peso, y el resto son unos siloxanos exentos de hidrógeno-silanos.

Las porciones del material de partida volátil, que no lleva ningún hidrógeno-silano, tal como, por ejemplo, octametil-ciclotetrasiloxano, decaetil-ciclopentasiloxano o undecametil-ciclohexasiloxano se pueden eliminar de manera preferida después de la condensación deshidrogenante, por destilación, eventualmente bajo una presión reducida.

La preparación se puede efectuar con o sin disolventes, de manera continua o discontinua. Los reaccionantes se pueden mezclar unos con otros en un orden de sucesión arbitrario.

Un objeto adicional del presente invento es la utilización de los compuestos de la fórmula general II o respectivamente la utilización de unas mezclas técnicas, que contienen estos compuestos, en el caso de la producción de espumas de poliéster-poliuretanos.

Los siloxanos conformes al invento se pueden emplear en unas cantidades más pequeñas que en los sistemas conocidos hasta ahora en la espuma de un poliéster-poliuretano, sin que se llegue a unas espumas defectuosas.

Las espumas de poliéster-poliuretanos se producen mediante la conversión química de una mezcla de reacción que se compone de

- a) un poliéster-poliol, que lleva en promedio por lo menos dos grupos hidroxilo por cada molécula,
- b) un poliisocianato, que lleva en promedio por lo menos dos grupos isocianato por cada molécula, constituyendo el poliol y el poliisocianato la mayor parte de la mezcla de reacción, y siendo adecuada la relación de los dos componentes entre ellos para producir una espuma,
- c) un agente de expansión en pequeñas cantidades, que es suficiente para la espumación de la mezcla de reacción,
- d) una cantidad catalítica de un catalizador para la producción de la espuma de poliuretano; éste se compone en la mayoría de los casos de una o varias aminas, y

- e) una pequeña cantidad de un agente estabilizador de la espuma, que se compone de siloxanos y/o de otros agentes tensioactivos, que estabiliza de manera suficiente a la mezcla espumante. Así, también los siloxanos conformes al invento, a solas o en combinación con unos agentes tensioactivos, que no contienen Si, se pueden emplear como agente estabilizador. Los siloxanos conformes al invento se pueden diluir también en unos disolventes adecuados, con el fin de simplificar la dosificabilidad o también la aptitud para su incorporación en la mezcla de reacción.

Unos aditivos adicionales pueden ser: agentes ignífugos, agentes abridores de celdillas, colorantes, agentes estabilizadores frente a los rayos UV, sustancias destinadas a evitar una infestación por microbios, así como otros aditivos adicionales, que son evidentes para un experto en la especialidad y no se exponen aquí más detalladamente.

Pueden pasar a emplearse los poliéster-poliol, isocianatos, agentes de expansión, agentes ignífugos, catalizadores, aditivos y procedimientos de preparación que son conocidos de acuerdo con el estado de la técnica. Por ejemplo, se pueden utilizar los componentes mencionados en el documento de patente EP 0.048.984, al que se hace referencia expresa por la presente.

Un objeto adicional del presente invento es la utilización de los compuestos de la fórmula general II o respectivamente la utilización de unas mezclas técnicas, que contienen estos compuestos, como aditivo para el refuerzo del efecto de biocidas y agentes fertilizantes, tales como fertilizantes con micronutrientes, y como un agente humectante extendible o no extendible en la técnica agrícola. Como "biocidas" se designan en particular, pero no exclusivamente, los plaguicidas y las sustancias activas, que se emplean en la agricultura para la evitación de daños al realizar la siembra, el cultivo, la producción, el almacenamiento de plantas cultivadas y no cultivadas, y de sus productos de cosecha y de elaboración, y que se emplean en la industria y en el sector doméstico para la protección contra plantas, inclusive algas y musgos, animales, insectos, hongos, bacterias, virus y similares agentes patógenos de daños. Tales sustancias activas incluyen sustancias sintéticas y biológicas. Tales sustancias activas pueden ser ofrecidas también en composiciones químicas a solas o en unión con otras sustancias activas, y en diferentes formas de presentación y aplicación, sin o con otros agentes humectantes. De acuerdo con el estado de la técnica, unos siloxanos modificados con radicales orgánicos y que tienen una estructura lineal, y que en la mayoría de los casos están modificados con radicales orgánicos en las cadenas laterales, se emplean como agentes humectantes de siliconas para aplicaciones agrícolas. El contenido de los documentos EP 1.314.356, US 5.017.216, de los documentos de solicitudes de patentes internacionales WO 89/12394, WO 99/40785, y de los documentos US 6.051.533, US 6.040.272 y EP 0.483.095 se señala por la presente como referencia y es válido como una parte constituyente del contenido de la divulgación de la presente solicitud. Estos siloxanos, en el caso de su preparación, requieren un caro trimetil-clorosilano como agente detenedor de los extremos de la cadena de silicona. Tal como ya se ha mencionado, en el caso de la síntesis de silanos según Rochow el trimetil-clorosilano resulta solamente en un 2 a 4%. Sorprendentemente, se encontró que unos siloxanos cíclicos de la fórmula general II, en cuya preparación no se requiere ningún trimetil-clorosilano, refuerzan el efecto de ciertos biocidas. De un modo totalmente inesperado se encontró que los siloxanos cíclicos conformes al invento son incluso más activos que los agentes tensioactivos de trisiloxanos lineales, no cíclicos, correspondientes al estado de la técnica. Como consecuencia de esto, hay que partir del hecho de que los compuestos conformes al invento de la fórmula general II refuerzan en su actividad a todos los biocidas y a otras sustancias constituyentes sintéticas y biológicamente activas, tales como, por ejemplo, todas las que se exponen en las obras "The Pesticide Manual" (El manual de los plaguicidas) 14ª edición, British Crop Protection Council, y "The Manual of Biocontrol Agents" (El manual de los agentes biorrepresores) de L.G. Copping, British Crop Protection Council. De igual modo a como ellos mejoran el abastecimiento de la planta con agentes fitoprotectores, los compuestos conformes al invento de la fórmula general II mejoran la asimilación y la actividad de sustancias nutritivas y sustancias micronutrientes. Además, los compuestos conformes al invento de la fórmula general II se pueden emplear como agentes humectantes para el tratamiento de las hojas y del suelo.

Además de esto, los compuestos conformes al invento de la fórmula general II o respectivamente la utilización de unas mezclas técnicas, que contienen estos compuestos, pueden pasar a emplearse como agentes humectantes, antiespumantes y emulsionantes así como para la estabilización de espumas acuosas. En particular, los compuestos conformes al invento de la fórmula general II o respectivamente la utilización de unas mezclas técnicas, que contienen estos compuestos, son(es) adecuados(a) como aditivos para pinturas y barnices, pegamentos y formulaciones cosméticas. Los compuestos conformes al invento de la fórmula general II o respectivamente la utilización de unas mezclas técnicas, que contienen estos compuestos, son(es) muy especialmente adecuados(a) como materiales aditivos para barnices para automóviles, barnices industriales y tintas de impresión.

Ejemplos de realización

Generalidades

Siloxanos

En los casos de unos Ejemplos de realización, en los que se habla de una mezcla de compuestos cíclicos, se trata de unas mezclas que se componen de heptametil-ciclotetrasiloxano, nonametil-ciclopentasiloxano, undecametil-ciclohexasiloxano, octametil-ciclotetrasiloxano y decametil-ciclopentasiloxano, presentándose los siloxanos reactivos en la siguiente relación molar:

ES 2 346 104 T3

heptametil-ciclotetrasiloxano 47%

nonametil-ciclopentasiloxano 41%

5 undecametil-ciclohexasiloxano 12%.

Alcoholes

10 Los poli(éter-alcoholes) son liberados, antes de su empleo, de todos los componentes volátiles mediante una destilación en vacío.

Realización de la reacción

15 Todas las reacciones se realizan bajo un gas protector. En el caso de la reacción resulta hidrógeno, que se evacua a través de un dispositivo contador de burbujas. La relación de grupos OH de los grupos modificadores orgánicos al hidrógeno-silano se puede escoger de manera arbitraria, de manera preferida en el intervalo de 0,5 a 2, y de manera especialmente preferida en el intervalo de 1 a 1,5.

20

Elaboración

25 En caso de que no se haya descrito lo contrario, se escoge la siguiente elaboración patrón: Después de haberse terminado la reacción, la mezcla de reacción se libera de sustancias volátiles a una temperatura de 130°C bajo una presión reducida, de manera preferida de 20 a 30 mbar.

Análisis

30

El grado de conversión se determina por medio de la determinación del resto de las funciones SiH mediante una determinación del hidrógeno por volumetría de gases [indicación del grado de conversión en %] El índice de OH se determina mediante la reacción del anhídrido de ácido ftálico con grupos hidroxilo libres. El ácido libre se valora de retorno con una solución de una base [el índice de OH se indica en mg de KOH/g de la sustancia de ensayo]. La presencia del correspondiente enlace de Si-O-C es confirmada en cada caso mediante una investigación por espectroscopía de RMN de ²⁹Si del producto de reacción.

35

Reacciones de hidrógeno-siloxanos cíclicos con alcoholes en una condensación deshidrogenante:

40

Síntesis

Ejemplo 1

45 *Reacción de heptametil-ciclotetrasiloxano con un poliéster-monool*

Se hacen reaccionar 25,2 g de la policaprolactona Placel FA 3 (v = 3), obtenible de la entidad Daicel, que tiene un índice de OH de 122,5, con 0,05 moles de heptametil-ciclotetrasiloxano. El poliéster se dispone previamente, se calienta a 90°C y se mezcla con 50 mg de tris(perfluorotrifetil)borano y con el siloxano. A continuación, se calienta a 110°C, resultando un gas, que se evacua de una manera controlada. Después de que La determinación del hidrógeno por volumetría de gases haya establecido una conversión cuantitativa, el producto de reacción se elabora tal como se ha descrito más arriba.

50

55 Ejemplo 2

Reacción de una mezcla de compuestos cíclicos con un poliéter iniciado con alcohol butílico, que contiene puramente unidades de óxido de propileno (OP)

60 La mezcla de compuestos cíclicos (correspondientemente a 0,24 moles de SiH) se hace reaccionar con 0,31 moles de un poliéter iniciado con alcohol butílico, que contiene puramente unidades de OP (masa molecular media de 1.800 g/mol). El poliéter se dispone previamente, se calienta a 100°C y se reúne con 690 mg de tris(perfluorotrifetil)-borano. El siloxano se añade gota a gota a 100°C en el transcurso de 140 min. En tal caso, resulta un gas, que se evacua de una manera controlada. La determinación del hidrógeno por volumetría de gases establece una conversión cuantitativa. El producto de reacción se elabora tal como se ha descrito más arriba.

65

Ejemplo 3

Reacción de una mezcla de compuestos cíclicos con un poliéter iniciado con alcohol butílico, que contiene unidades de óxido de etileno (OE) y de óxido de propileno (OP)

5 La mezcla de compuestos cíclicos (correspondientemente a 0,26 moles de SiH) se hace reaccionar con 0,34 moles de un poliéter iniciado con alcohol butílico, que contiene unidades de OE y OP (masa molecular media de 900 g/mol, aproximadamente 70% de OE y 30% de OP). El poliéter se dispone previamente, se calienta a 60°C y se mezcla con 230 mg de tris(perfluorotrifetil)borano. El siloxano se añade gota a gota a 90°C en el transcurso de 2 h. En el transcurso
10 de la adición gota a gota, se añaden 230 mg adicionales de tris(perfluorotrifetil)borano. En este caso, resulta un gas, que se evacua de una manera controlada. La determinación del hidrógeno por volumetría de gases establece un grado de conversión de 97%. El producto de reacción se elabora tal como se ha descrito más arriba.

15 Ejemplo 4

Reacción de una mezcla de compuestos cíclicos con un poliéter iniciado con alcohol butílico, que contiene unidades de óxido de etileno (OE) y de óxido de propileno (OP)

20 La mezcla de compuestos cíclicos (correspondientemente a 0,26 moles de SiH) se hace reaccionar con 0,34 moles de un poliéter iniciado con alcohol butílico, que contiene unidades de OE y OP (masa molecular media de 1.000 g/mol, aproximadamente 70% de OE y 30% de OP). El poliéter se dispone previamente, se calienta a 60°C y se mezcla con 500 mg de tris(perfluorotrifetil)borano. El siloxano se añade gota a gota a 90°C en el transcurso de 2 h. En este caso, resulta un gas, que se evacua de una manera controlada. La determinación del hidrógeno por volumetría de gases
25 establece una conversión cuantitativa. El producto de reacción se elabora tal como se ha descrito más arriba.

Ejemplo 5

30 *Reacción de una mezcla de compuestos cíclicos con un poliéter iniciado con alcohol butílico, que contiene unidades de óxido de etileno (OE) y de óxido de propileno (OP)*

La mezcla de compuestos cíclicos (correspondientemente a 0,40 moles de SiH) se hace reaccionar con 0,52 moles de un poliéter iniciado con alcohol butílico, que contiene unidades de OE y OP (masa molecular media de 500 g/mol, aproximadamente 20% de OE y 80% de OP). El poliéter se dispone previamente, se calienta a 100°C y se mezcla con 600 mg de tris(perfluorotrifetil)borano. El siloxano se añade gota a gota a 100°C en el transcurso de 2,5 h. En este caso, resulta un gas, que se evacua de una manera controlada. La determinación del hidrógeno por volumetría de gases establece una conversión cuantitativa. El producto de reacción se elabora tal como se ha descrito más arriba.

40 Ejemplo 6

Reacción de una mezcla de compuestos cíclicos con un poliéter iniciado con alcohol butílico, que contiene unidades de óxido de etileno (OE) y de óxido de propileno (OP)

45 La mezcla de compuestos cíclicos (correspondientemente a 0,40 moles de SiH) se hace reaccionar con 0,52 moles de un poliéter iniciado con alcohol butílico, que contiene unidades de OE y OP (masa molecular media de 1.400 g/mol, aproximadamente 40% de OE y 60% de OP). El poliéter se dispone previamente, se calienta a 100°C y se mezcla con 710 mg de tris(perfluorotrifetil)borano. El siloxano se añade gota a gota a 100°C en el transcurso de 2,5 h. En este caso, resulta un gas, que se evacua de una manera controlada. La determinación del hidrógeno por volumetría de gases
50 establece un grado de conversión de 98%. El producto de reacción se elabora tal como se ha descrito más arriba.

Ejemplo 7

55 *Reacción de una mezcla de compuestos cíclicos con un poliéter iniciado con alcohol butílico, que contiene puramente unidades de óxido de etileno (OE)*

La mezcla de compuestos cíclicos (correspondientemente a 0,33 moles de SiH) se hace reaccionar con 0,36 moles de un poliéter iniciado con alcohol butílico, que contiene puramente unidades de OE (masa molecular media de 500 g/mol). El poliéter se dispone previamente, se calienta a 100°C y se mezcla con 430 mg de tris(perfluorotrifetil)borano. El siloxano se añade gota a gota a 110°C en el transcurso de 3 h. En este caso, resulta un gas, que se evacua de una manera controlada. La determinación del hidrógeno por volumetría de gases establece una conversión cuantitativa. El producto de reacción se elabora tal como se ha descrito más arriba.

65

ES 2 346 104 T3

Ejemplo 8

Reacción de una mezcla de compuestos cíclicos con un poliéter iniciado con alcohol alílico, que contiene unidades de óxido de etileno (OE) y de óxido de propileno (OP)

La mezcla de compuestos cíclicos (correspondientemente a 0,40 moles de SiH) se hace reaccionar con 0,52 moles de un poliéter iniciado con alcohol alílico, que contiene unidades de OE y OP (masa molecular media de 500 g/mol, aproximadamente 60% de OE y 40% de OP). El poliéter se dispone previamente, se calienta a 100°C y se mezcla con 500 mg de tris(perfluorotrifetil)borano. El siloxano se añade gota a gota a 100°C en el transcurso de 2,5 h. En este caso, resulta un gas, que se evacua de una manera controlada. La determinación del hidrógeno por volumetría de gases establece un grado de conversión de 97%. El producto de reacción se elabora tal como se ha descrito más arriba.

Ejemplo 9

Reacción de una mezcla de compuestos cíclicos con un poliéter iniciado con alcohol alílico, que contiene puramente unidades de óxido de etileno (OE)

La mezcla de compuestos cíclicos (correspondientemente a 0,33 moles de SiH) se hace reaccionar con 0,36 moles de un poliéter iniciado con alcohol alílico, que contiene puramente unidades de OE (masa molecular media de 500 g/mol). El poliéter se dispone previamente, se calienta a 100°C y se mezcla con 430 mg de tris(perfluorotrifetil)borano. El siloxano se añade gota a gota a 110°C en el transcurso de 3,5 h. En este caso, resulta un gas, que se evacua de una manera controlada. La determinación del hidrógeno por volumetría de gases establece un grado de conversión de 99%. El producto de reacción se elabora tal como se ha descrito más arriba.

Ejemplo 10

Reacción de una mezcla de compuestos cíclicos con un poliéter iniciado con alcohol butílico, que contiene unidades de óxido de etileno (OE) y de óxido de 1-dodeceno (OD)

La mezcla de compuestos cíclicos (correspondientemente a 0,20 moles de SiH) se hace reaccionar con 0,26 moles de un poliéter iniciado con alcohol butílico, que contiene unidades de OE y OD (masa molecular media de 500 g/mol, aproximadamente 90% de OE y 10% de OD). El poliéter se dispone previamente, se calienta a 100°C y se mezcla con 400 mg de tris(perfluorotrifetil)borano. El siloxano se añade gota a gota a 100°C en el transcurso de 2 h. En este caso, resulta un gas, que se evacua de una manera controlada. La determinación del hidrógeno por volumetría de gases establece un grado de conversión de 95%. El producto de reacción se elabora tal como se ha descrito más arriba.

Ejemplo 11

Reacción de una mezcla de compuestos cíclicos con un poliéter iniciado con alcohol butílico, que contiene unidades de óxido de etileno (OE) y de óxido de estireno (OS)

La mezcla de compuestos cíclicos (correspondientemente a 0,20 moles de SiH) se hace reaccionar con 0,26 moles de un poliéter iniciado con alcohol butílico, que contiene unidades de OE y OS (masa molecular media de 800 g/mol, aproximadamente 90% de OE y 10% de OS). El poliéter se dispone previamente, se calienta a 110°C y se mezcla con 400 mg de tris(perfluorotrifetil)borano. El siloxano se añade gota a gota a 110°C en el transcurso de 3 h. En este caso, resulta un gas, que se evacua de una manera controlada. La determinación del hidrógeno por volumetría de gases establece un grado de conversión de 99%. El producto de reacción se elabora tal como se ha descrito más arriba.

Ejemplo 12

Reacción de una mezcla de compuestos cíclicos con un poliéter iniciado con alcohol butílico, que contiene unidades de óxido de etileno (OE) y de óxido de 1-buteno (OB)

La mezcla de compuestos cíclicos (correspondientemente a 0,20 moles de SiH) se hace reaccionar con 0,26 moles de un poliéter iniciado con alcohol butílico, que contiene unidades de OE y OB (masa molecular media de 400 g/mol, aproximadamente 90% de OE y 10% de OB). El poliéter se dispone previamente, se calienta a 100°C y se mezcla con 400 mg de tris(perfluorotrifetil)borano. El siloxano se añade gota a gota a 100°C en el transcurso de 2 h. En este caso, resulta un gas, que se evacua de una manera controlada. La determinación del hidrógeno por volumetría de gases establece un grado de conversión de 98%. El producto de reacción se elabora tal como se ha descrito más arriba.

ES 2 346 104 T3

Ejemplo comparativo 1

Según métodos conocidos a partir del estado de la técnica, un heptametil-trisiloxano se hace reaccionar con un poliéter iniciado con alcohol alílico, que tiene un contenido de OP de 30% y un contenido de OE de 70%, y una masa molecular media de 900 g/mol, con un adecuado catalizador de Pt para formar el correspondiente poli(éter-siloxano).

Ejemplo comparativo 2

Según métodos conocidos a partir del estado de la técnica, la mezcla de compuestos cíclicos se hace reaccionar con un poliéter iniciado con alcohol alílico, que tiene un contenido de OP de 30% y un contenido de OE de 70%, y una masa molecular media de 500 g/mol, con un adecuado catalizador de Pt para formar el correspondiente poli(éter-siloxano).

Ejemplo comparativo 3

Según métodos conocidos a partir del estado de la técnica, la mezcla de compuestos cíclicos se hace reaccionar con un poliéter iniciado con alcohol alílico y rematado en el extremo con un grupo metilo, que tiene un contenido de OP de 30% y un contenido de OE de 70%, y una masa molecular media de 500 g/mol, con un adecuado catalizador de Pt para formar el correspondiente poli(éter-siloxano).

Ejemplos de la producción de una espuma blanda de un poliéster-poliuretano

Materias primas

Desmophen 2200 de Bayer

Toluilen-diisocianato (TDI 80/20 y TDI 65/35) de Bayer, y N-metil-morfolina (NMM).

Formulación

100 partes de un poliéster-poliol

34,5 partes de TDI 80

23 partes de TDI 65

5,1 partes de agua

1,4 partes de NMM, 0,195 partes (o más) de un siloxano.

En este caso, a partir de agua, una amina y un siloxano se prepara una solución activadora mediando adición de 1,1 partes de un poliéter con 90% de OP y 10% de OE, y una masa molecular media de 2.000 g/mol, como agente solubilizante.

La espumación se lleva a cabo en una máquina de alta presión de la entidad Hennecke, modelo UBT, con un rendimiento de producción de salida de 4 kg/min. El polioliol, los isocianatos y la solución activadora se añaden dosificadamente por separado. La mezcla de reacción se añade dosificadamente a un recipiente revestido con papel, que tiene una superficie de base de 30 x 30 cm. Se determina la altura de subida y la caída de retorno. Por el concepto de "caída de retorno" se designa la disminución de la altura de subida 1 min después de haberse alcanzado la máxima altura de subida.

Después del endurecimiento de las espumas, se determinan el número de celdillas y la permeabilidad para el aire. La permeabilidad para el aire es una medida de la proporción de celdillas abiertas en la espuma. Para muchas aplicaciones se desea una espuma con una proporción lo más grande que sea posible de celdillas abiertas. La proporción de celdillas abiertas de las espumas se determina en este caso a través de la permeabilidad para el aire. La permeabilidad para el aire se indica en mm de presión dinámica en una columna de agua, que se constituye cuando se introduce una corriente constante de aire a través de la espuma. Cuanto más alto sea el valor indicado, tanto mayor será la proporción de celdillas cerradas en la espuma y viceversa.

En la siguiente Tabla se recopilan los resultados de las espumaciones de unos siloxanos conformes al invento (Ejemplos 13 y 17) y de unos siloxanos no conformes al invento del estado de la técnica (Ejemplos comparativos 4 y 5).

ES 2 346 104 T3

Se representan el siloxano, la cantidad utilizada (en partes), la altura de la espuma (cm), la caída de retorno (cm), la permeabilidad para el aire (mm) y el número de celdillas (cm⁻¹) de las espumas obtenidas.

TABLA 1

	Siloxano del	Cantidad (partes)	Altura de la espuma (cm)	Caída de retorno (cm)	Perm. para el aire (mm)	Número de celdillas (cm ⁻¹)	Observaciones
Ej. 13	Ej. 3	0,195	29,2	1,3	11	13	correcta
Ej. 14	Ej. 4	0,195	28,9	1,5	12	13	correcta
Ej. 15	Ej. 5	0,195	29,2	1,3	17	12	correcta
Ej. 16	Ej. 6	0,195	28,6	1,2	15	13	correcta
Ej. 17	Ej. 8	0,195	29	1,5	10	13	correcta
Ej. comp. 4	Ej. comp. 1	0,39	28,7	2,6	12	12	grietas
Ej. comp. 5	Ej. comp. 1	0,195	-	-	-	-	colapso

Ejemplos acerca del refuerzo de la actividad de agentes fitoprotectores

Ejemplos 18 y 19

En un invernadero se siembra la especie de cebada “Ingrid” (3 plantas por cada maceta) en una tierra para plantas “Frutosol”. Tres semanas más tarde, las hojas de las plantas, que tenían una longitud de 10 a 15 cm, se inocularon con conidios frescos del hongo mildiú *Blumeria graminis f. sp. hordei* (raza A6) por medio de una torre de inoculación. Dos días más tarde, ellas fueron rociadas con un caldo de atomización, que contenía el fungicida Opus® (de BASF, con 125 g de la sustancia activa/l de Epoxiconazol). La cantidad rociada corresponde a 250 l/ha. Esto se lleva a cabo igualmente en otras variantes, en las que el caldo de atomización, junto al Opus®, contiene también diversos agentes humectantes. Las dosificaciones del plaguicida y del agente humectante se indican en la Tabla de los resultados. Después de que la película atomizada se ha secado, se cortan unos segmentos de 8 cm de longitud a partir de las hojas de las plantas tratadas y también de unas plantas totalmente sin tratar, y para cada variante se depositan por separado 13 hojas sobre un agar de bencimidazol en cápsulas de Petri (un agar al 0,5% al que se añaden 40 ppm de bencimidazol después de una esterilización). Después de 7, 14 y 21 días de incubación a la temperatura ambiente, se investiga la enfermedad causada por el mildiú, estimando la proporción de la superficie de la hoja que está infectada. Esta realización del ensayo es habitual para un experto en la especialidad.

La actividad del plaguicida y de la combinación del plaguicida y del agente humectante se valora de un modo conocido para un experto en la especialidad en comparación con una muestra testigo no tratada, pero inoculada con el hongo mildiú.

TABLA 2

	Tratamiento	Actividad
Ej. comp. 6	Opus® [10 ml/ha]	59 %
Ej. 18	Opus® [10 ml/ha] + 25 ml/ha del Ej. 7	74 %
Ej. 19	Opus® [10 ml/ha] + 25 ml/ha del Ej. 9	78 %
Ej. comp. 7	Opus® [10 ml/ha] + 25 ml/ha del Ej. comp. 2	62 %
Ej. comp. 8	Opus® [10 ml/ha] + 25 ml/ha del Ej. comp. 3	45 %
Ej. comp. 9	Opus® [10 ml/ha] + 25 ml/ha de Break-Thru S 240	75 %

Las esporas del hongo habían infectado ya al tejido de la hoja cuando las plantas fueron rociadas. Para realizar la represión de la enfermedad, el fungicida tiene por lo tanto que penetrar en la hoja, con el fin de perjudicar al crecimiento del hongo. La comparación de los Ejemplos 18 y 19 conformes al invento con el Ejemplo comparativo 6 (muestra testigo tratada, sin agente humectante), pone de manifiesto que los compuestos conformes al invento de la fórmula general II aumentan drásticamente la actividad biológica de los agentes fitoprotectores. Sorprendentemente, se encontró que la actividad del compuesto conforme al invento procedente del Ejemplo 9 es incluso todavía más alta que la actividad del agente humectante de trisiloxano BREAK-THRU® S 240 (de Degussa Goldschmidt GmbH) adquirible comercialmente para una tal aplicación. Este agente tensioactivo de trisiloxano posee una estructura lineal no cíclica, y está modificado en las cadenas laterales, es decir en el átomo central de los tres átomos de silicio.

Ejemplos 20 hasta 23

En un ensayo en el campo con maíz, unas parcelas de 21 m² se distribuyen aleatoriamente en bloques repetidos cuatro veces. Las cuatro parcelas de cada tratamiento son rociadas sin ningún herbicida o con un herbicida o con las combinaciones de agentes humectantes que se indican en la Tabla 3, cuando el maíz se encuentra el estadio de crecimiento 17 (escala BBCH). En ese momento, como vegetación acompañante predominan la mala hierba *Echinochloa cruz-galli* (estadio de crecimiento 25) y la maleza *Chenopodium album* (estadio de crecimiento 19). Los productos son diluidos con agua y se aplican con una cantidad de agua de 250 l/ha por medio de una boquilla con una presión de 1,7 bares. Una mezcla de herbicidas de Mikado® (SC 300 g/l de Sulcotriona, 0,5 l/ha) y Motivell® (SC 40 g/l de Nicosulfurón, 0,5 l/ha) se aplica sin ningún agente humectante o en combinación con 100 y 200 ml/ha de los Ejemplos 7 y 9 conformes al invento o del agente humectante adquirible comercialmente BREAK-THRU® S 240 (BT S 240, de Degussa Goldschmidt GmbH). El grado de la represión de malezas se determina a los 52 días después del tratamiento, del modo conocido para un experto en la especialidad, poniendo en relación la biomasa de malezas, que se encuentra en las parcelas tratadas, con la biomasa de malezas, que se encuentra en las parcelas no tratadas, y estimando en este caso el grado de efecto en tantos por ciento. La actividad promediada a partir de cuatro repeticiones de la represión de malezas se indica en la Tabla 3. Los datos de actividad señalados con diferentes letras a y b se diferencian de un modo estadísticamente significativo con P = 0,05%; los valores señalados con las mismas letras no se diferencian de un modo estadísticamente significativo con P = 0,05%. Los resultados muestran que los compuestos conformes al invento de la fórmula general II mejoran significativamente la actividad de unos herbicidas, incluso cuando éstos, ya con por ejemplo 100 ml/ha, se dosifican en una cantidad muy bajo.

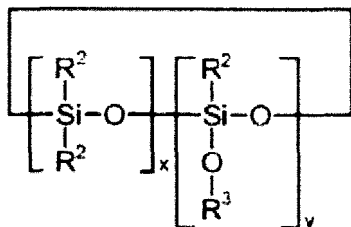
TABLA 3

	Tratamiento	Actividad	Significancia
Ej. comp. 10	Mikado® + Motivell®	78,8 %	b
Ej. 20	Mikado® + Motivell® + 100 ml/ha del Ejemplo 7	85,2 %	a
Ej. 21	Mikado® + Motivell® + 200 ml/ha del Ejemplo 7	87,1 %	a
Ej. 22	Mikado® + Motivell® + 100 ml/ha del Ejemplo 9	86,8 %	a
Ej. 23	Mikado® + Motivell® + 200 ml/ha del Ejemplo 9	88,0 %	a
Ej. comp. 11	Mikado® + Motivell® + 100 ml/ha de BT S 240	82,3 %	ab
Ej. comp. 12	Mikado® + Motivell® + 200 ml/ha de BT S 240	86,3 %	A

A partir de los ensayos se puede deducir que los compuestos conformes al invento de la fórmula general II mejoran la bioactividad de fungicidas y herbicidas y sirven, por consiguiente, como bioactivadores y reforzadores de la actividad. A causa de la consistencia de los efectos, resulta evidente que los compuestos conformes al invento de la fórmula general II refuerzan a todos los biocidas en su actividad.

REIVINDICACIONES

1. Siloxanos cíclicos de la fórmula general II



(II),

en la que

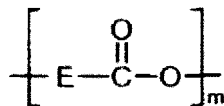
R^2 son unos radicales hidrocarbilo iguales o diferentes, lineales o ramificados, alifáticos o aromáticos, eventualmente halogenados, eventualmente insaturados, con 1 a 8 átomos de carbono,

x representa 3, 4 ó 5,

y representa 1, 2 ó 3,

R^3 representa un grupo de la fórmula A-B-C-D, siendo

A un grupo

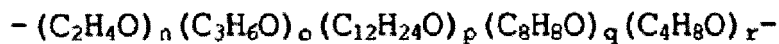


realizándose que

m es un número entero de 0 a 30 y

los E pueden ser en cada caso independientemente un grupo bivalente, escogido entre el conjunto que se compone de los grupos alquilo, arilo, alquil-arilo o aril-alquilo lineales o ramificados, saturados o insaturados una vez o múltiples veces, con 1 a 20 átomos de carbono,

B es un grupo de la fórmula general (III)

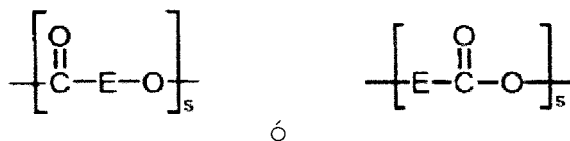


(III)

realizándose que

n , o , p , q y r son independientemente unos de otros, unos números enteros de 0 a 50, y en caso de que más de uno de los índices n , o , p , q , r sea > 0 , la fórmula general III representa un oligómero estadístico o un polímero de bloques,

C está escogido entre el conjunto que se compone de



realizándose que

los E pueden tener en cada caso independientemente los significados antes indicados y

s es un número entero de 0 a 20, pero solamente es diferente de 0 en el caso de que la suma de los índices $n + o + p + q + r$ sea mayor que o igual a 1,

y

D puede ser un radical escogido entre el conjunto que se compone de hidrógeno, de grupos alquilo, arilo, alquil-arilo o aril-alquilo lineales o ramificados, saturados o insaturados una vez o múltiples veces, con 1 a 20 átomos de carbono, que contienen eventualmente uno o varios heteroátomos, que contienen eventualmente uno o varios grupos carbonilo, y que están modificados eventualmente con un grupo orgánico iónico, que puede contener, por ejemplo, los heteroátomos azufre, fósforo y/o nitrógeno,

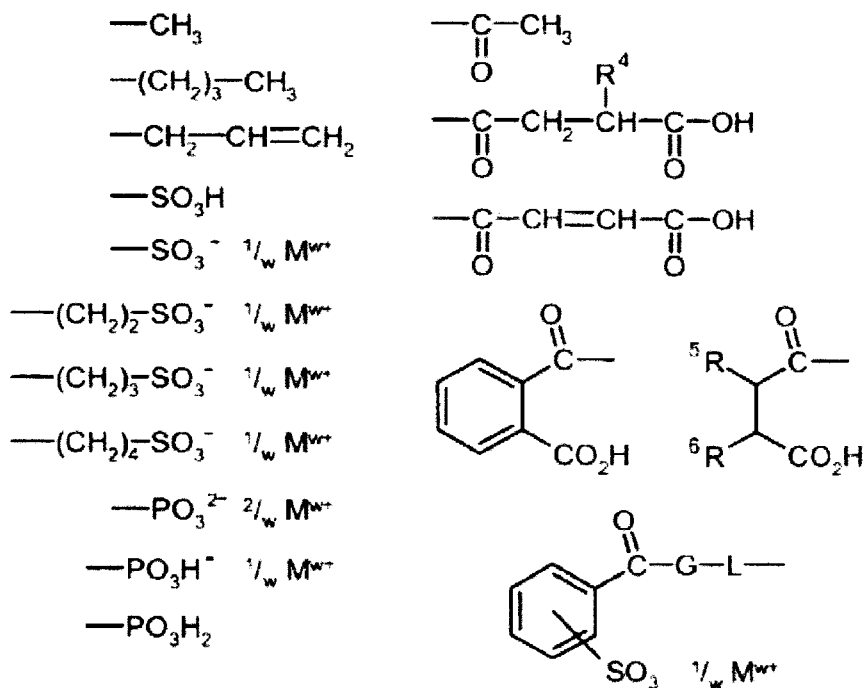
realizándose que la suma de los índices $m + n + o + p + q + r + s$ tiene que ser mayor que o igual a 3.

2. Siloxanos cíclicos de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados** porque la suma de los índices $n + o$ debe de ser mayor que o igual a 3, y porque R^2 representa un grupo metilo.

3. Siloxanos cíclicos de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizados** porque y tiene el valor de 1.

4. Siloxanos cíclicos de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizados** porque m es $s = 0$.

5. Siloxanos cíclicos de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizados** porque el radical D se escoge entre el conjunto que se compone de



ES 2 346 104 T3

realizándose que

M^{w+} representa un catión de valencia w con $w = 1, 2, 3$ ó 4 , en particular representa K^+ , Na^+ , NH_4^+ , $(i-C_3H_7)NH_3^+$ ó $(CH_3)_4N^+$, y

R^4 representa hidrógeno o un radical alifático, eventualmente ramificado, con 1 a 20 átomos de carbono,

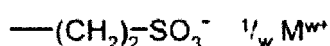
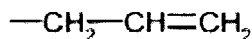
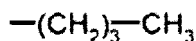
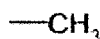
R^5 y R^6 representan unos radicales alifáticos iguales o diferentes, eventualmente puenteados y ramificados,

G es un átomo de oxígeno, NH o un grupo NR^7 , realizándose que

R^7 es un grupo alquilo univalente, y

L representa un radical alquilo bivalente, eventualmente ramificado.

6. Siloxanos cíclicos de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizados** porque el radical D se escoge entre el conjunto que se compone de



realizándose que

M^{w+} representa un catión de valencia w con $w = 1, 2, 3$ ó 4 , en particular representa K^+ , Na^+ , NH_4^+ , $(i-C_3H_7)NH_3^+$ ó $(CH_3)_4N^+$.

7. Siloxanos cíclicos de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizados** porque el radical D se escoge entre el conjunto que se compone de alilo, n-butilo, etilo y metilo.

8. Utilización de un siloxano cíclico de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 7 para la producción de espumas de poliéster-poliuretanos.

9. Espumas de poliéster-poliuretanos preparadas de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizadas** porque como aditivos se utilizan agentes ignifugantes, agentes abridores de celdillas, colorantes, agentes estabilizadores frente a los rayos UV o unas sustancias destinadas a la evitación de una infestación por microbios.

10. Espumas de poliéster-poliuretanos producidas de acuerdo con la reivindicación 8.

11. Utilización de un siloxano cíclico de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 7 para el refuerzo del efecto de biocidas.