



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 354 889**

(51) Int. Cl.:

B01D 11/02 (2006.01)

C09C 1/28 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **05010828 .1**

(96) Fecha de presentación : **19.05.2005**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1609516**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **28.12.2005**

(54) Título: **Proceso para extracción de sustancias de cargas modificadas con silanos.**

(30) Prioridad: **25.06.2004 DE 10 2004 030 737**

(73) Titular/es: **EVONIK DEGUSSA GmbH**
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
18.03.2011

(72) Inventor/es: **Korth, Karsten;**
Heidlas, Jürgen;
Stork, Kurt y
Zobel, Rudolf

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
18.03.2011

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

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

Proceso para extracción de sustancias de cargas modificadas con silanos.

5 La invención se refiere a un proceso para la extracción de sustancias de cargas modificadas con silanos.

Se conocen dos variantes fundamentales para la producción de cargas modificadas con silanos, como se utilizan por ejemplo en la industria de los plásticos o del caucho.

10 Se conoce por ejemplo la dosificación líquida de alcoxisilanos modificados orgánicamente $Y-R-Si(R'_x(OR'')_{3-x})$ en las cargas a modificar en el caso de la producción de mezcla bruta de mezclas de caucho reforzadas con cargas (US 3.997.356).

15 Se conoce adicionalmente la realización de la dosificación de la mezcla carga/silano que actúa como reforzante en una mezcla física formada previamente de alcoxisilano modificado orgánicamente y carga (DE 3314742, US 4.076.550).

20 Un inconveniente de estas mezclas de alcoxisilano y carga no sometidas a postratamiento es la deficiente estabilidad al almacenamiento y la consiguiente falta de estabilidad de las propiedades de los productos en muchos casos. Durante el transcurso temporal del almacenamiento se liberan continuamente pequeñas cantidades de alcoholes por hidrólisis y condensación de los alcoxisilanos. Con ello se altera la formulación material y la eficiencia posterior de las mezclas carga/silano.

25 Por EP 1.256.604 se conoce un proceso para la transformación de al menos una carga de un biopolímero, biooligómero, oxidante o de tipo silicato en un gas comprimido con al menos un silano. En el proceso es deseable un alto caudal del gas comprimido, porque con ello es posible un acortamiento de los tiempos de extracción necesarios o un aumento de la cantidad de material extraída por unidad de tiempo.

30 Las cargas a extraer son atravesadas en EP 1256604 axialmente por el gas comprimido o se agitan en un recipiente de presión. De los ejemplos se deduce que el flujo axial de CO_2 supercrítico alcanzable a través de la carga a modificar depende acusadamente de la distribución de tamaños de partícula de las cargas utilizadas y de la longitud del recipiente autoclave a utilizar. Por razones económicas, los autoclaves de presión se diseñan en la mayoría de los casos como recipientes largos y de pequeña sección. Esto es válido particularmente para instalaciones de producción en gran escala. Ello conduce en el presente caso en la escala de producción a grandes alturas de lecho para las cargas a modificar.

35 Un inconveniente del procedimiento conocido es que, en el caso de los altos caudales de gases comprimidos deseados, se llega durante las extracciones a altas presiones diferenciales entre la entrada de gas y la salida de gas, lo que puede deteriorar las piezas de la instalación (particularmente las placas sinterizadas que retienen el artículo a extraer). Persiste por tanto el riesgo de formación de canales, con la consecuencia de un flujo irregular a través del material a granel y con ello una extracción irregular de las cargas. En caso de utilizarse solamente caudales reducidos de gases comprimidos, a fin de mantener pequeña la presión diferencial, ello conduce a tiempos de extracción largos. Especialmente en el caso de cargas pulverulentas finamente divididas, se consiguen por tanto en la práctica solamente caudales insuficientes de gases comprimidos. Ello es contrario a una utilización óptima en tiempo y por consiguiente en costes en escala industrial.

40 Por EP 1357156 se conoce un proceso para la producción de una carga de tipo óxido o silicato con bajo contenido de polvo fino, microperlada o microgranular modificada con silano, en un gas comprimido. Un inconveniente del proceso conocido es que el separador descrito como componente del aparato experimental en el cual se descomprime el gas comprimido, no es en absoluto una solución técnica satisfactoria. El separador no cumple de modo satisfactorio el requisito impuesto de garantizar una separación lo más completa y eficaz posible de las sustancias extraídas de la carga contenidas en el gas comprimido. Se llega solamente a una separación incompleta de las sustancias contenidas en el gas comprimido, por ejemplo del alcohol liberado de los alcoxisilanos. La separación no alcanzada del extracto y la corriente de gas conduce adicionalmente a una nueva contaminación del gas comprimido durante el transcurso de la extracción. Esto tiene como consecuencia que los materiales, por ejemplo etanol, sean transportados a través de y fuera del separador y se acumulen en otras partes del aparato de presión, por ejemplo en el depósito tampón.

45 En el gas comprimido o licuado que se encuentra en el depósito tampón puede establecerse un equilibrio de disolución de las sustancias transportadas a través y fuera del separador.

50 Como consecuencia, el gas comprimido conducido de nuevo al autoclave de presión desde el recipiente tampón no está exento de sustancias extrañas, por ejemplo exento de etanol, lo que tiene como resultado un poder de absorción (capacidad de carga) reducido del gas comprimido en el recipiente de extracción. De ello se sigue subsiguientemente una absorción de sustancias reducida del gas comprimido en el autoclave. La capacidad de carga reducida del gas comprimido, por ejemplo con etanol, tiene como consecuencia por tanto tiempos de extracción prolongados para la separación del etanol de la carga modificada con silano en el autoclave de presión. Esto es contrario a una utilización óptima en tiempo y por consiguiente en costes en escala industrial.

ES 2 354 889 T3

La finalidad de la presente invención es proporcionar un proceso para la extracción eficaz de materiales de cargas modificadas con silanos, que permite caudales de flujo elevados de gas comprimido a través de un lecho de relleno, teniendo lugar simultáneamente una extracción eficaz del lecho fijo de la carga.

5 Una finalidad adicional de la presente invención es la separación eficaz de materiales de un gas comprimido que sirve como medio de transporte en el caso de la extracción de cargas modificadas con silanos.

El objeto de la invención es un proceso de acuerdo con la reivindicación 1.

10 Puede realizarse un circuito cerrado de los gases comprimidos desde el punto de vista del aparato, cuando el mismo se completa con un dispositivo de sorción, para la separación de los materiales disueltos en el gas comprimido.

15 El gas comprimido cargado con las sustancias puede atravesar al menos un dispositivo de sorción.

15 El proceso correspondiente a la invención puede realizarse preferiblemente en condiciones uniformes, en las cuales el gas comprimido fluye radialmente a través del lecho y en el cual la extracción de las sustancias desde la carga se combina con una sorción subsiguiente de los materiales.

20 Por condiciones uniformes pueden entenderse todos aquellos procesos en los cuales las oscilaciones de presión alrededor del valor objetivo no son mayores que ± 50 bar, preferiblemente no mayores que ± 25 bar, de modo particularmente preferido no mayores que ± 10 bar, y de modo muy particularmente preferido no mayores que ± 5 bar.

25 La separación de los materiales extraídos de la carga de tipo óxido o silicato modificada con silano puede mejorarse separando irreversiblemente los materiales que se encuentran en el gas comprimido de la corriente de gas por sorción.

30 La realización técnica puede efectuarse de formas y modos diferentes. Los conceptos relevantes de acuerdo con la invención, comunes a todas las realizaciones, que se diferencian eventualmente en detalles, se ilustran o definen brevemente a continuación con mayor detalle:

Por flujo axial puede entenderse un flujo paralelamente al eje de rotación simétrico de un recipiente de presión diseñado en forma cilíndrica.

35 Por flujo radial puede aludirse a un flujo transversalmente al eje de rotación simétrico de un recipiente de reacción diseñado en forma cilíndrica.

40 Bajo flujo axial puede entenderse que el gas comprimido atraviesa un espesor de capa de la carga modificada con silano, que es mayor que el espesor de capa de la carga perpendicularmente a la dirección de flujo del gas comprimido.

45 Bajo flujo radial puede entenderse que el gas comprimido atraviesa un espesor de capa de la carga modificada con silano, que es menor que el espesor de capa de la carga perpendicularmente a la dirección de flujo del gas comprimido.

Bajo sorción puede entenderse adsorción, absorción o quimisorción.

50 Bajo sorbente pueden entenderse todas las sustancias o materiales de origen sintético o natural, que capturan de modo selectivo o no selectivo un material con el cual están en contacto. La captura puede abarcar o incluir interacciones físicas o reacciones químicas de las sustancias o materiales entre sí.

55 Por ejemplo, en el caso de la adsorción, la separación de materiales del gas comprimido puede realizarse sobre o en materiales tales como zeolitas o carbonos activos.

El gas comprimido puede conducirse por ejemplo a través de una capa de sorbente que sirve como adsorbente en un recipiente de presión. Como capa de sorbente pueden emplearse zeolitas, carbonos activos, sílices, agua, geles de sílice u otras sustancias o materiales porosos de alta superficie.

60 Por ejemplo, la absorción puede realizarse por lavado con agua de los materiales del gas comprimido. El lavado puede realizarse a presión o sin presión. El lavado de los materiales del gas comprimido puede realizarse a presiones comprendidas entre 1 y 2000 bar, preferiblemente 1-300 bar, de modo particularmente preferido 10-150 bar, y de modo muy particularmente preferido 10-120 bar.

65 El lavado de los materiales que son extraídos por un gas comprimido de una carga de tipo óxido o silicato modificada con silano, puede realizarse convenientemente a continuación del proceso de extracción.

ES 2 354 889 T3

El gas comprimido puede conducirse por ejemplo en contracorriente con un líquido que sirve como sorbente a través de un recipiente de presión modificado con cuerpos de relleno u otros dispositivos.

Preferiblemente, el gas comprimido se introduce por abajo y el líquido en contracorriente por arriba en una columna, o un recipiente de presión diseñado adecuadamente.

El gas lavado puede conducirse de nuevo por arriba fuera del recipiente de presión, en tanto que el líquido sorbente y los materiales extraídos se retiran del recipiente de presión por abajo.

10 El líquido puede retirarse continua o discontinuamente, del recipiente que sirve como lavador (Figura 1-7).

El líquido de lavado puede completar como mínimo en el proceso una pasada a través de al menos un recipiente de presión que funciona como lavador (Figura 4).

15 La absorción de los materiales del gas comprimido puede combinarse con una adsorción de los materiales del gas comprimido (Figura 4+5+7).

En el recipiente de presión, imprescindible en el caso de la extracción con gases comprimidos, pueden emplearse al menos dos dispositivos adicionales. El primer dispositivo puede servir para la limitación del espacio que está lleno 20 con la carga, y puede ser al mismo tiempo permeable al gas. El segundo dispositivo puede servir para la entrada del gas comprimido. Un tercer dispositivo puede servir para la separación de las cargas modificadas con silanos y extraídas del recipiente de presión y puede encontrarse convenientemente en el fondo del recipiente de presión y/o en el fondo del primer dispositivo.

25 El dispositivo para la realización del proceso correspondiente a la invención se compone de al menos un recipiente de presión, que contiene al menos un recipiente interior, tamiz o elemento permeable al gas para la captura de las cargas y al menos una conducción de salida y entrada del gas que se encuentra en el lecho de relleno y tiene una entrada de gas o salida de gas del lecho de relleno diseñada radialmente. El dispositivo hace posible una dirección del flujo de gas diseñada radialmente de fuera hacia dentro.

30 El primer dispositivo puede estar constituido por un segundo recipiente, cuya envoltura está constituida al menos por una chapa perforada. Este primer dispositivo puede designarse como "tamiz" o "camisa". La camisa puede estar constituida por una chapa perforada o tamiz ranurado, un material poroso permeable a los fluidos, un tejido permeable a los fluidos, una membrana permeable a los fluidos, un polímero permeable a los fluidos o una estructura mecánica 35 apropiada como tamices ranurados, chicanas o estructuras análogas. El primer dispositivo puede estar insertado o fijado adecuadamente en el recipiente de presión exterior al recipiente de presión exterior; es decir, puede estar por ejemplo anclado, apoyado o suspendido.

40 En el centro del primer dispositivo (camisa, tamiz), y por consiguiente también en el centro del recipiente de presión original, puede estar dispuesto coaxialmente el segundo dispositivo. Éste puede estar constituido por ejemplo por un tubo hueco ("tubo central") o análogo, en el cual un extremo de la envoltura está cerrado pero es permeable a los gases comprimidos. El segundo dispositivo puede estar insertado en el recipiente de presión exterior o insertado o fijado adecuadamente al primer dispositivo; es decir puede estar por ejemplo anclado, apoyado, roscado, soldado o 45 suspendido.

50 El tercer dispositivo puede encontrarse en el fondo del primer dispositivo o en el fondo del autoclave de presión. El mismo puede servir, después del proceso de extracción, para la recuperación de las cargas extraídas modificadas con silano. Esto puede tener lugar mecánicamente, por sobrepresión o a presión inferior a la atmosférica. Las cargas pueden conducirse por sobrepresión a un depósito intermedio resistente a la presión (conducción a presión). Las cargas pueden conducirse por succión a presión inferior a la atmosférica a un depósito intermedio resistente al vacío (conducción por succión).

55 Las cargas pueden llenarse a través de aberturas en el espacio intermedio ("espacio anular") del recipiente de presión entre los dispositivos primero y segundo (por ejemplo camisa y tubo central). En este contexto, puede preferirse un llenado por arriba, por ejemplo, a través de aberturas en la tapa del recipiente de presión.

La entrada de gas en el segundo dispositivo (por ejemplo el tubo central axial) puede realizarse por arriba o por abajo.

60 Las Figuras 8-11 representan variantes y combinaciones de la construcción de instalaciones de extracción a alta presión en las cuales puede realizarse el proceso correspondiente a la invención.

65 El gas comprimido puede alimentarse al tubo central axial del recipiente de presión dispuesto centralmente y puede salir del mismo a través de aberturas, poros o análogos dispuestos radialmente en el lecho, desde donde aquél fluye al exterior. La pared interior de la camisa que se encuentra adyacente a la carga en la vasija de presión, puede ser capaz convenientemente de dejar pasar el gas comprimido y retener al mismo tiempo las cargas (Figura 12-18). A este fin,

ES 2 354 889 T3

el material puede estar provisto de dispositivos y apropiados para ello dimensionados convenientemente tales como orificios, rendijas, microporos, macroporos, perforaciones, chicanas o análogos.

El proceso puede emplearse sin dispositivos de agitación o circulación continuos o discontinuos para la mezcla silano/carga durante la extracción de las sustancias de la carga modificada.

El autoclave o recipiente de presión puede carecer de dispositivos continuos o discontinuos de agitación o circulación para la mezcla silano/carga durante la extracción de las sustancias de la carga modificada. Dispositivos de agitación o circulación pueden ser por ejemplo agitadores de elevación, agitadores de paletas, agitadores de brazo, agitadores de brazo perforado, agitadores de travesaño, agitadores de ancla, agitadores de rejilla, cilindros de cuchillas, agitadores de hélice, agitadores de tornillo, agitadores de turbina, agitadores de disco, agitadores planetarios o agitadores de rodete.

El gas comprimido puede atravesar el lecho radialmente, alimentarse radialmente al lecho, o salir nuevamente del lecho en dirección radial. Para la consecución de una tasa de extracción satisfactoria de los materiales de la carga modificada con silano puede no ser esencial que el gas comprimido atraviese la carga radialmente de dentro a fuera o radialmente de fuera hacia dentro.

Por lo que respecta al régimen de marcha radial, puede resultar favorable en las condiciones prácticas de la operación que la dirección de flujo transcurra de dentro a fuera (Figura 12+14+19). Puede observarse una pequeña desviación de las partículas de la carga hacia fuera, de tal modo que se forme un espacio libre y protegido en torno al tubo central. Puede ser posible una compresión de los materiales de carga en el borde interior de la camisa, pero no se aprecia.

La conducción del gas de fuera hacia dentro (Figura 15-18) puede presentar teóricamente ventajas frente a la conducción del gas de dentro a fuera. Para ello puede ser favorable una descarga sencilla de las cargas modificadas con silanos fuera del recipiente de presión, por ejemplo por succión hacia arriba o hacia abajo, después del final de la extracción.

En la Figura 12 se representa una variante de una introducción del gas comprimido por abajo. Esta disposición tiene, por ejemplo, la ventaja de que el tubo central de entrada del gas puede estar anclado firme y duramente en el fondo por medios mecánicos. En el dibujo se indica que la longitud del tubo central en esta realización de la invención debe ajustarse a la altura de llenado del material de carga y a la altura de la camisa realizada de modo permeable a los gases.

En la Figura 13 se representa una variante de una entrada del gas comprimido por arriba. Esta disposición tiene, por ejemplo, la ventaja de que existen mayores grados de libertad en el fondo del primer dispositivo y del autoclave de presión en el caso de la instalación de adyuvantes de descarga para la carga modificada.

En la Figura 14 se representa una variante de una entrada del gas comprimido por arriba. Esta disposición tiene por ejemplo la ventaja de que en el fondo del autoclave de presión existen mayores grados de libertad en el caso de la instalación de adyuvantes de distribución para la carga modificada. La fatiga mecánica del tubo central por las fuerzas de desviación laterales no es problemática en comparación con la realización según la Figura 12, dado que el tubo central está fijado o sujeto por abajo y por arriba.

La realización técnica de la invención puede tener lugar de formas y maneras diferentes. La realización técnica de la invención puede variar en detalles técnicos, de técnica de materiales, o de técnica de proceso.

El proceso correspondiente a la invención puede realizarse en al menos un autoclave de presión o en al menos dos recipientes de presión conectados en serie o en paralelo.

La carga de tipo óxido o silicato modificada con silano puede obtenerse de tal manera que al menos una carga de tipo óxido o silicato se transforma en un gas comprimido por medio de presión y/o temperatura con al menos un silano.

La carga de tipo óxido o silicato modificada con silano puede obtenerse por transformación de al menos una carga de tipo óxido o silicato microperlada, granulada o pulverizada en un gas comprimido con al menos un silano.

Como silano pueden emplearse alcoxisilanos. Como alcoxisilano pueden emplearse alcoxisilanos modificados orgánicamente, alcoxisilanos modificados orgánicamente parcialmente hidrolizados, alcoxisilanos modificados orgánicamente totalmente hidrolizados, o mezclas de los mismos.

La carga de tipo óxido o silicato modificada con silano puede tener un contenido de materiales unidos física y químicamente comprendido entre 0 y 50% en peso, preferiblemente entre 0 y 30% en peso, y de modo particularmente preferible entre 0 y 15% en peso.

La carga de tipo óxido o silicato modificada con silano puede contener como materiales unidos física y químicamente, por ejemplo, alcoxisilanos modificados orgánicamente, alcoxisilanos modificados orgánicamente parcialmente

ES 2 354 889 T3

hidrolizados, alcoxisilanos modificados orgánicamente totalmente hidrolizados, alcoholes, aminas, agua, azufre elemental, ácidos carboxílicos, oligómeros de silicona o aceites de silicona o sulfatos alcalinos.

La carga de tipo óxido o silicato modificada con silano puede tener, después de la extracción con un gas comprimido, un contenido de restos unidos química o físicamente del alcohol procedente del alcoxisilano inferior a 100% molar, preferiblemente inferior a 75% molar, de modo particularmente preferible inferior a 30% molar, y de modo especialmente preferible inferior a 15% molar, del alcohol que puede liberarse por hidrólisis contenida en el silano utilizado.

La carga de tipo óxido o silicato modificada con silano puede contener 0,1 a 50% en peso, preferiblemente 0,1 a 25,0% en peso, y de modo particularmente preferible 0,1 a 15% en peso de silano.

El silano puede estar unido química y/o físicamente en la superficie de las cargas.

Como silano puede utilizarse un compuesto orgánico de silicio o mezclas de compuestos orgánicos de silicio de la fórmula general (I)



en la cual

x es un número de 1 a 14, preferiblemente 1 a 8, de modo particularmente preferible 2 a 6,

Z es igual a SiX¹X²X³ y

X¹, X², X³ pueden significar independientemente unos de otros, hidrógeno (-H),

halógeno (-Cl, -Br, -I) o hidroxi (-OH),

una cadena hidrocarbonada lineal, ramificada o cíclica,

con 1-18 átomos de carbono (C₁-C₁₈), preferiblemente con C₁-C₁₀, preferiblemente metilo, etilo, propilo o butilo,

un sustituyente de ácido alquílico -(C_xH_{2x+1})-C(=O)O-, o de ácido alquenílico, por ejemplo acetoxi -CH₃-(C=O)O-,

un sustituyente de ácido alquílico o ácido alquenílico sustituido, por ejemplo oximato -R'₂C=NO-, un resto de cicloalcano con 5-12 átomos de carbono, un resto bencilo o un resto fenilo sustituido con halógeno o alquilo,

grupos alcoxi, preferiblemente (C₁-C₂₄)alcoxi, con cadenas hidrocarbonadas lineales o ramificadas, que de modo particularmente preferido son metoxi (CH₃O-), etoxi (C₂H₅O-), propoxi (C₃H₇O-) o butoxi (C₄H₉O-) así como dodeciloxi (C₁₂H₂₅O-), tetradeciloxi (C₁₄H₂₉O-), hexadeciloxi (C₁₆H₃₃O-) y octadeciloxi (C₁₈H₃₇O-),

grupos alcoxi con cadenas poliéter lineales o ramificadas con C₁-C₅₀ átomos, por ejemplo de la forma -O-(CH₂-CH₂-O-)_z-alquilo, -O-(C(CH₃)H-CH₂-O-)_z-alquilo u -O-(CH₂-C(CH₃)H-O-)_z-alquilo con z = 1-15, preferiblemente z = 1-10, y de modo particularmente preferible z = 2-8,

y alquilo = C₁-C₃₀, preferiblemente C₁-C₂₀, de modo particularmente preferido C₈-C₁₈, ramificado y/o no ramificado, un grupo cicloalcoxi con (C₅₋₁₂)-átomos, un grupo fenoxi sustituido con halógeno o alquilo, o un grupo benciloxi,

A es una cadena hidrocarbonada lineal o ramificada, saturada o insaturada, alifática, aromática o mixta alifático/aromática bivalente C₁-C₃₀, preferiblemente C₁-C₃, de modo particularmente preferible (-CH₂-), (-CH₂-)₂, (-CH₂-)₃, (-CH(CH₃)-CH₂-) o (-CH₂-CH(CH₃)-).

A puede ser lineal o ramificado y contener tanto enlaces saturados como insaturados. A puede estar provisto en lugar de sustituyentes hidrógeno, de los sustituyentes más diversos, como por ejemplo -CN, halógenos, por ejemplo -Cl, -Br o -F, grupos funcionales alcohol -OH, alcóxidos -OR' u -O-(C=O)-R' (R' = alquilo, arilo). A puede ser preferiblemente CH₂, CH₂CH₂, CH₂CH₂CH₂, CH₂CH(CH₃), CH₂CH₂CH₂CH₂, CH₂CH₂CH(CH₃), CH₂CH(CH₃)CH₂, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂, CH₂CH(CH₃)CH₂CH₂, CH(CH₃)CH₂CH(CH₃) o CH₂CH(CH₃)CH(CH₃).

ES 2 354 889 T3

Como silano de la fórmula general (I) pueden emplearse por ejemplo los compuestos siguientes:

- [(MeO)₃Si(CH₂)₃]₂S, [(MeO)₃Si(CH₂)₃]₂S₂, [(MeO)₃Si(CH₂)₃]₂S₃,
- 5 [(MeO)₃Si(CH₂)₃]₂S₄, [(MeO)₃Si(CH₂)₃]₂S₅, [(MeO)₃Si(CH₂)₃]₂S₆,
- [(MeO)₃Si(CH₂)₃]₂S₇, [(MeO)₃Si(CH₂)₃]₂S₈, [(MeO)₃Si(CH₂)₃]₂S₉,
- 10 [(MeO)₃Si(CH₂)₃]₂S₁₀, [(MeO)₃Si(CH₂)₃]₂S₁₁, [(MeO)₃Si(CH₂)₃]₂S₁₂,
- [(EtO)₃Si(CH₂)₃]₂S, [(EtO)₃Si(CH₂)₃]₂S₂, [(EtO)₃Si(CH₂)₃]₂S₃,
- 15 [(EtO)₃Si(CH₂)₃]₂S₄, (EtO)₃Si(CH₂)₃]₂S₅, (EtO)₃Si(CH₂)₃]₂S₆,
- [(EtO)₃Si(CH₂)₃]₂S₇, [(EtO)₃Si(CH₂)₃]₂S₈, (EtO)₃Si(CH₂)₃]₂S₉,
- 20 15 [(EtO)₃Si(CH₂)₃]₂S₁₀, [(EtO)₃Si(CH₂)₃]₂S₁₁, [(EtO)₃Si(CH₂)₃]₂S₁₂,
- [(EtO)₃Si(CH₂)₃]₂S₁₃, [(EtO)₃Si(CH₂)₃]₂S₁₄, [(C₃H₇O)₃Si(CH₂)₃]₂S,
- 25 [(C₃H₇O)₃Si(CH₂)₃]₂S₂, [(C₃H₇O)₃Si(CH₂)₃]₂S₃,
- [(C₃H₇O)₃Si(CH₂)₃]₂S₄, [(C₃H₇O)₃Si(CH₂)₃]₂S₅,
- 30 30 [(C₃H₇O)₃Si(CH₂)₃]₂S₆, [(C₃H₇O)₃Si(CH₂)₃]₂S₇,
- [(C₃H₇O)₃Si(CH₂)₃]₂S₈, [(C₃H₇O)₃Si(CH₂)₃]₂S₉,
- 35 35 [(C₃H₇O)₃Si(CH₂)₃]₂S₁₀, [(C₃H₇O)₃Si(CH₂)₃]₂S₁₁,
- [(C₃H₇O)₃Si(CH₂)₃]₂S₁₂, (C₃H₇O)₃Si(CH₂)₃]₂S₁₃,
- 40 40 [(C₃H₇O)₃Si(CH₂)₃]₂S₁₄,
- [(C₁₂H₂₅O)(EtO)₂Si(CH₂)₃]S_x[(CH₂)₃Si(OEt)₃],
- 45 45 [(C₁₂H₂₅O)₂(EtO)Si(CH₂)₃]S_x[(CH₂)₃Si(OEt)₃],
- [(C₁₂H₂₅O)₃Si(CH₂)₃]S_x[(CH₂)₃Si(OEt)₃],
- 50 50 [(C₁₂H₂₅O)(EtO)₂Si(CH₂)₃]S_x[(CH₂)₃Si(C₁₂H₂₅O)₂(OEt)],
- [(C₁₂H₂₅O)₂(EtO)Si(CH₂)₃]S_x[(CH₂)₃Si(C₁₂H₂₅O)₂(OEt)],
- 55 55 [(C₁₂H₂₅O)Si(CH₂)₃]S_x[(CH₂)₃Si(C₁₂H₂₅O)₂(OEt)],
- [(C₁₂H₂₅O)(EtO)₂Si(CH₂)₃]S_x[(CH₂)₃Si(C₁₂H₂₅O)₃],
- [(C₁₂H₂₅O)₂(EtO)Si(CH₂)₃]S_x[(CH₂)₃Si(C₁₂H₂₅O)₃],
- 60 60 [(C₁₂H₂₅O)₃Si(CH₂)₃]S_x[(CH₂)₃Si-(C₁₂H₂₅O)₃]
- (C₁₄H₂₉O)(EtO)₂Si(CH₂)₃]S_x[(CH₂)₃Si(OEt)₃],
- [(C₁₄H₂₉O)₂(EtO)Si(CH₂)₃]S_x[(CH₂)₃Si(OEt)₃],
- 65 65 [(C₁₄H₂₉O)₃Si(CH₂)₃]S_x[(CH₂)₃Si(OEt)₃],
- [(C₁₄H₂₉O)(EtO)₂Si(CH₂)₃]S_x[(CH₂)₃Si(C₁₄H₂₉O)(OEt)₂],
- [(C₁₄H₂₉O)₂(EtO)Si(CH₂)₃]S_x[(CH₂)₃Si(C₁₄H₂₉O)(OEt)₂],
- [(C₁₄H₂₉O)₃Si(CH₂)₃]S_x[(CH₂)₃Si(C₁₄H₂₉O)(OEt)₂],
- [(C₁₄H₂₉O)(EtO)₂Si(CH₂)₃]S_x[(CH₂)₃Si(C₁₄H₂₉O)₂(OEt)],
- [(C₁₄H₂₉O)₂(EtO)Si(CH₂)₃]S_x[(CH₂)₃Si(C₁₄H₂₉O)₂(OEt)],
- [(C₁₄H₂₉O)₃Si(CH₂)₃]S_x[(CH₂)₃Si(C₁₄H₂₉O)₂(OEt)],
- [(C₁₄H₂₉O)(EtO)₂Si(CH₂)₃]S_x[(CH₂)₃Si(C₁₄H₂₉O)₃],

ES 2 354 889 T3

$(C_{14}H_{29}O)_2(EtO)Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(C_{14}H_{29}O)_3]$,
 $[(C_{14}H_{29}O)_3Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(C_{14}H_{29}O)_3]$,
 $5 \quad (C_{16}H_{33}O)(EtO)_2Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(OEt)_3]$,
 $[(C_{16}H_{33}O)_2(EtO)Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(OEt)_3]$,
 $[(C_{16}H_{33}O)_3Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(OEt)_3]$,
 $10 \quad [(C_{16}H_{33}O)(EtO)_2Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(C_{16}H_{33}O)(OEt)_2]$,
 $[(C_{16}H_{33}O)_2(EtO)Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(C_{16}H_{33}O)(OEt)_2]$,
 $[(C_{16}H_{33}O)_3Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(C_{16}H_{33}O)(OEt)_2]$,
 $15 \quad [(C_{16}H_{33}O)(EtO)_2Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(C_{16}H_{33}O)_2(OEt)]$,
 $[(C_{16}H_{33}O)_2(EtO)Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(C_{16}H_{33}O)_2(OEt)]$,
 $[(C_{16}H_{33}O)_3Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(C_{16}H_{33}O)_2(OEt)]$,
 $20 \quad [(C_{16}H_{33}O)(EtO)_2Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(C_{16}H_{33}O)_3]$,
 $[(C_{16}H_{33}O)_2(EtO)Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(C_{16}H_{33}O)_3]$,
 $[(C_{16}H_{33}O)_3Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(C_{16}H_{33}O)_3]$,
 $25 \quad (C_{18}H_{37}O)(EtO)_2Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(OEt)_3]$,
 $[(C_{18}H_{37}O)_2(EtO)Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(OEt)_3]$,
 $[(C_{18}H_{37}O)_3Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(OEt)_3]$,
 $30 \quad [(C_{18}H_{37}O)(EtO)_2Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(C_{18}H_{37}O)(OEt)_2]$,
 $[(C_{18}H_{37}O)_2(EtO)Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(C_{18}H_{37}O)(OEt)_2]$,
 $[(C_{18}H_{37}O)_3Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(C_{18}H_{37}O)(OEt)_2]$,
 $35 \quad [(C_{18}H_{37}O)(EtO)_2Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(C_{18}H_{37}O)_2(OEt)]$,
 $[(C_{18}H_{37}O)_2(EtO)Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(C_{18}H_{37}O)_2(OEt)]$,
 $[(C_{18}H_{37}O)_3Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(C_{18}H_{37}O)_2(OEt)]$,
 $40 \quad [(C_{18}H_{37}O)(EtO)_2Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(C_{18}H_{37}O)_3]$,
 $[(C_{18}H_{37}O)_2(EtO)Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(C_{18}H_{37}O)_3]$ o
 $[(C_{18}H_{37}O)_3Si(CH_2)_3]S_x[(CH_2)_3Si(C_{18}H_{37}O)_3]$.
 45

Como silano de la fórmula (I) pueden utilizarse también compuestos de este tipo, como se describen en DE 10122269.6.

$50 \quad$ Como silano puede utilizarse un compuesto orgánico de silicio o mezclas de compuestos orgánicos de silicio de la fórmula general (II)



55

en la cual

X^1, X^2, X^3 y A , independientemente unos de otros, tienen el mismo significado que en la fórmula (I),

$60 \quad R^1, R^2, R^3$ son independientes en cada caso unos de otros y significan (C_1-C_{16}) alquilo, preferiblemente (C_1-C_4) alquilo, y de modo particularmente preferible metilo y etilo,

(C_1-C_{16}) alcoxi, preferiblemente (C_1-C_4) alcoxi, y de modo particularmente preferible metoxi y etoxi,

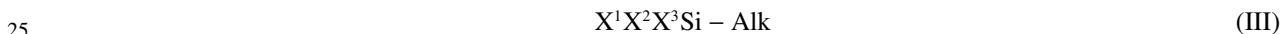
$65 \quad (C_1-C_{16})$ haloalquilo, arilo, (C_7-C_{16}) aralquilo, -H, halógeno o $X^1X^2X^3Si-A-S-$.

ES 2 354 889 T3

Como silano de la fórmula general (II) pueden utilizarse por ejemplo los compuestos siguientes:

- 5 $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-Si(CH_3)_3$, $[(EtO)_3Si-(CH_2)_3-Si(CH_3)_2]_2Si(CH_3)_2$,
 $[(EtO)_3Si-(CH_2)_3-Si(CH_3)_3]_3Si(CH_3)$, $[(EtO)_3Si-(CH_2)_3-Si(CH_3)_2]_2Si(OEt)_2$,
 $[(EtO)_3Si-(CH_2)_3-Si(CH_3)_4]_4Si$, $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-Si(CH_3)_2Si(OEt)_3$,
10 $(MeO)_3Si-(CH_2)_3-Si(C_2H_5)_3$, $[(MeO)_3Si-(CH_2)_3-Si(C_2H_5)_2]_2Si(C_2H_5)_2$,
 $[(MeO)_3Si-(CH_2)_3-Si(C_2H_5)_3]_3Si(CH_3)$, $[MeO]_3Si-(CH_2)_3-Si(C_2H_5)_2Si(OMe)_2$,
 $[(MeO)_3Si-(CH_2)_3-Si(C_2H_5)_4]_4Si$, $(MeO)_3Si-(CH_2)_3-Si(C_2H_5)_2Si(OMe)_3$,
15 $(EtO)_3Si-(CH_2)_2-CH(CH_3)-S-Si(CH_3)_3$,
 $(EtO)_3Si-(CH_2)_2-CH(CH_3)-S-Si(C_2H_5)_3$,
 $(EtO)_3Si-(CH_2)_2-CH(CH_3)-S-Si(C_6H_5)_3$ o
20 $(EtO)_3Si-(CH_2)_2(p-C_6H_4)-S-Si(CH_3)_3$.

Como silano puede utilizarse un compuesto orgánico de silicio o mezclas de compuestos orgánicos de silicio de la fórmula general (III)



en la cual

30 X^1 , X^2 y X^3 , independientemente en cada caso unos de otros, tienen el mismo significado que en la fórmula (I) y Alk es un (C_1-C_{18})alquilo de cadena lineal, ramificado o cíclico, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo, n-hexilo, isopropilo o terc-butilo,

35 (C_1-C_5)alcoxi, por ejemplo metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, isopropoxi, isobutoxi, t-butoxi o pentoxi,
 halógeno, por ejemplo flúor, cloro, bromo o yodo,
 hidroxi, tiol, nitrilo, (C_1-C_4)haloalquilo, $-NO_2$, (C_1-C_8)tioalquilo, $-NH_2$, $-NHR^1$, $-NR^1R^2$, $NH(SiX^1X^2X^3)$, alquenilo, alilo, vinilo, arilo o (C_7-C_{16})aralquilo.

40 Bajo la designación alquenilo pueden comprenderse los grupos vinilo así como fragmentos de cadena lineal, ramificada o cíclica, que pueden contener uno o más enlaces dobles de carbono.

45 Bajo la denominación fragmentos cíclicos de alquilo o alquenilo pueden entenderse tanto estructuras monocíclicas como estructuras bicíclicas o policíclicas, así como estructuras cíclicas que están provistas de sustituyentes alquilo, por ejemplo grupos norbornilo, norbornenilo, etilnorbornilo, etilnorbornenilo, etilciclohexilo, etilciclohexenilo, o ciclohexilciclohexilo.

50 Bajo arilo pueden entenderse fenilos, bifenilos u otros compuestos benzoides que están sustituidos opcionalmente con (C_1-C_3)alquilo, (C_1-C_3)alcoxi, halógeno, hidroxi, o con heteroátomos, como $NR^1R^2OR^1$, $PR^1R^2R^3$, SH o SR^1 .

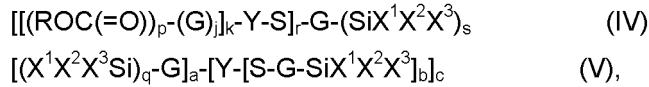
Como silano de la fórmula general (III) pueden utilizarse por ejemplo los compuestos siguientes:

- 55 $(C_{12}H_{25}O)_3Si-(CH_2)_{16}-H$, $(C_{14}H_{29}O)_3Si-(CH_2)_{16}-H$,
 $(C_{16}H_{33}O)_3Si-(CH_2)_{16}-H$, $(C_{18}H_{37}O)_3Si-(CH_2)_{16}-H$,
 $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-H$, $(MeO)_3Si-(CH_2)_3-H$, $(EtO)_3Si-C(CH_3)_3$,
 $(MeO)_3Si-C(CH_3)_3$, $(EtO)_3Si-(CH_2)_8-H$, $(MeO)_3Si-(CH_2)_8-H$,
60 $(EtO)_3Si-(CH_2)_{16}-H$, $(MeO)_3Si-(CH_2)_{16}-H$, $(Me)_3Si(OMe)$,
 $((Et)_3Si(OMe))$, $(C_3H_7)_3Si(OMe)$, $(C_6H_5)_3Si(OMe)$,
 $(Me)_3Si(OEt)$, $((Et)_3Si(OEt))$, $(C_3H_7)_3Si(OEt)$,
65 $(C_6H_5)_3Si(OEt)$, $(Me)_3Si(OC_3H_7)$, $(Et)_3Si(OC_3H_7)$,
 $(C_3H_7)_3Si(OC_3H_7)$, $(C_6H_5)_3Si(OC_3H_7)$, $(Me)_3SiCl$, $(Et)_3SiCl$,

ES 2 354 889 T3

$(C_3H_7)_3SiCl$, $(C_6H_5)_3SiCl$, $Cl_3-Si-CH_2-CH=CH_2$, $(MeO)_3-Si-CH_2-CH=CH_2$, $(EtO)_3-Si-CH_2-$
 5 $CH=CH_2$, $(EtO)_3-Si-CH_2-CH=CH_2$ $Cl_3-Si-CH=CH_2$, $(MeO)_3-Si-CH=CH_2$, $(EtO)_3-Si-CH=CH_2$,
 $(Me_3Si)_2N-C(O)-H$
 o $(Me_3Si)_2N-H$.

Como silano puede utilizarse un compuesto orgánico de silicio o una mezcla de compuestos orgánicos de silicio
 10 de las fórmulas generales (IV) o (V)



15

en las cuales Y representa una especie polivalente (Q), D(=E), donde se cumple lo siguiente:

p es 0 a 5, r es 1 a 3, z es 0 a 2, q es 0 a 6, a es 0 a 7, b es 1 a 3, j es 0 a 1, pero puede ser, cuando p = 1 también
 20 frecuentemente 0, c es 1 a 6, preferiblemente 1 a 4, s es 1 a 3, k es 1 a 2, con la condición previa de que

- (1) en caso de que (D) sea un átomo de carbono, azufre o sulfonilo, se cumple que a+b = 2 y k = 1,
- (2) en caso de que (D) sea un átomo de fósforo, se cumple que a+b = 3, en tanto que c ≥ 1 y b = 1, donde a = c+1,
- (3) en caso de que (D) sea un átomo de fósforo, se cumple que k = 2, Y representa una especie polivalente (Q), D(=E), preferiblemente -C(=NR)-, -SC(=NR)-, -SC(=O)-, (-NR)C(=O)-, (-NR)C(=S)-, -OC(=O)-,
 30 -OC(=S)-, -C(=O)-, -SC(=S)-, -C(=S)-, -S(=O)-, -S(=O)2-, -OS(=O)2-, (-NR)S(=O)2-, -SS(=O)-, -OS(=O)-, (NR)S(=O)-, -SS(=O)2-, (-S)2P(=O)-, -(S)P(=O)(-)2-, (-S)2P(=S)-, -(S)P(=S)-, -P(=S)(-)2-, (-NR)2 P(=O)-, (-NR)(-S)P(=O)-, (-O)(-MR)P(=O)-, (-O)(-S)P(=O)-, (-O)2P(=O)-, -(O)P(=O)-, -(NR)P(=O)-, (-NR)2P(=S)-, (-NR)(-S)P(=S)-, (-O)(-NR)P(=S)-, (-O)(-S)P(=S)-, (-O)2P(=S)-, -(O)P(=S)-, o -(-NR) P(=S)-, y en cada uno de estos grupos el átomo (D) está unido por un enlace doble al heteroátomo (E), que está unido de nuevo al átomo de azufre (S) que está enlazado por medio de un grupo (G) con el átomo de silicio (Si),

35

R, independientemente unos de otros, significan H,

40

una cadena alquilo lineal, cíclica o ramificada,

preferiblemente (C_1-C_{18}) alquilo, y de modo particularmente preferible (C_1-C_4) alquilo,

opcionalmente cadenas alquilo que contienen proporciones insaturadas como enlaces dobles (alquenos), enlaces triples (alquinos) o incluso alquilaromáticos (aralquilo) o aromáticos y que tienen los mismos significados que en la fórmula (II),

G, independientemente de los sustituyentes restantes, significa hidrógeno, una cadena alquilo lineal, cíclica o ramificada con (C_1-C_{18}) , y opcionalmente las cadenas alquilo pueden contener una proporción insaturada, como enlaces dobles (alquenos), enlaces triples (alquinos) o incluso alquilaromáticos (aralquilo) o aromáticos,

50

cuando p = 0 en la fórmula (IV), G es preferiblemente hidrógeno (H),

G no corresponde a la estructura de un fragmento α, β-insaturado, que está unido con el fragmento Y de tal manera que se forma un fragmento de tiocarbonilo α, β-insaturado,

55

X¹, X² o X³, independientemente en cada caso unos de otros, tienen el mismo significado que en la fórmula (I).

Se prefiere un índice p de 0 a 2, donde X¹, X² o X³ es un RO-, por ejemplo RC(=O)O-. Se prefiere particularmente un fragmento con p = 0, X¹, X² o X³ = etoxi- y con G = cadena principal alquilo o cadena principal alquilo sustituido con C₃ a C₁₂.

60 En (Q), D(=E), Q puede ser oxígeno, azufre o (-NR), D puede ser carbono, azufre, fósforo o sulfonilo, E puede ser oxígeno, azufre o (=NR¹).

65

Ejemplos preferidos de la función (-YS-) en las fórmulas (IV) y (V) pueden ser:

tiocarboxilatoéster -C(=O)-S-, ditiocarboxilato -C(=S)-S-, tiocarbonatoéster -O-C(=O)-S-, ditiocarbonatoéster -S-C(=O)-S- y -O-C(=S)-S-, tritiocarbonatoéster -S-C(=S)-S-, ditiocarbamatoéster -N-C(=S)-S-, tiosulfonatoéster -S

ES 2 354 889 T3

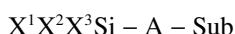
(=O)₂-S-, tiosulfatoéster -O-S(=O)₂-S-, tiosulfamatoéster (-N-)S(=O)₂-S-, tiosulfinatoéster -C-S(=O)-S-, tiosulfitoéster -O-S(=O)-S-, tiosulfimatoéster N-S(=O)-S-, tiofosfatoéster P(=O)(O-)₂(S-), ditiofosfatoéster P(=O)(O-)(S-)₂ o P(=S)(O-)₂(S-), tritiofosfatoéster P(=O)(S-)₃ o P(=S)(O-)(S-)₂, tetratiofosfatoéster P(=S)(S-)₃, tiofosfamatoéster -P(=O)(-N-)(S-), ditiofosfamatoéster -P(=S)(-N-)(S-), tiofosforamidatoéster (-N-)P(=O)(O-)(S-), ditiofosforamidatoéster (-N-)P(=O)(S-)₂ o (-N-)P(=S)(O-)(S-) o tritiofosforamidatoéster (-N-)P(=S)(S-)₂.

Como silano de las fórmulas generales (IV) o (V) pueden utilizarse por ejemplo los compuestos siguientes:

- 10 2-trietoxisilil-1-etiltioacetato,
2-trimetoxisilil-1-etiltioacetato,
2-(metildimetoxisilil)-1-etiltioacetato,
15 3-trimetoxisilil-1-propiltioacetato,
trietoxisililmethyltioacetato,
trimetoxisililmethyltioacetato,
20 triisopropoxisililmethyltioacetato,
metildietoxisililmethyltioacetato,
25 metildimetoxisililmethyltioacetato,
metildiisopropoxisililmethyltioacetato,
dimetiletoxisililmethyltioacetato,
30 dimetilmethoxisililmethyltioacetato,
dimetilisopropoxisililmethyltioacetato,
35 2-triisopropoxisilil-1-etiltioacetato,
2-(metildietoxisilil)-1-etiltioacetato,
2-(metildiisopropoxisilil)-1-etiltioacetato,
40 2-(dimetiletoxisilil)-1-etiltioacetato,
2-(dimetilmethoxisilil)-1-etiltioacetato,
45 2-(dimetilisopropoxisilil)-1-etiltioacetato,
3-trietoxisilil-1-propiltioacetato,
50 3-triisopropoxisilil-1-propiltioacetato,
3-metildietoxisilil-1-propiltioacetato,
3-metildimethoxisilil-1-propiltioacetato,
55 3-metildiisopropoxisilil-1-propiltioacetato,
1-(2-trietoxisilil-1-etil)-4-tioacetilciclohexano,
60 1-(2-trietoxisilil-1-etil)-3-tioacetilciclohexano,
2-trietoxisilil-5-tioacetilnorborneno,
2-trietoxisilil-4-tioacetilnorborneno,
65 2-(2-trietoxisilil-1-etil)-5-tioacetilnorborneno,
2-(2-trietoxisilil-1-etil)-4-tioacetilnorborneno,

ES 2 354 889 T3

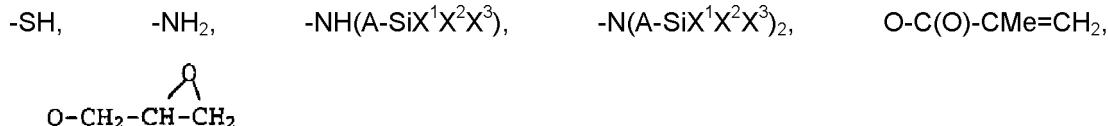
- Ácido 1-(1-oxo-2-tia-5-trietoxisilipenil)benzoico, (sic)
- 6-trietoxisilil-1-hexiltioacetato,
- 5 1-trietoxisilil-5-hexiltioacetato,
- 8-trietoxisilil-1-octiltioacetato,
- 10 1-trietoxisilil-7-octiltioacetato,
- 6-trietoxisilil-1-hexiltioacetato,
- 15 1-trietoxisilil-5-octiltioacetato,
- 8-trimetoxisilil-1-octiltioacetato,
- 1-trimetoxisilil-7-octiltioacetato,
- 20 10-trietoxisilil-1-deciltioacetato,
- 1-trietoxisilil-9-deciltioacetato,
- 1-trietoxisilil-2-butiltioacetato,
- 25 1-trietoxisilil-3-butiltioacetato,
- 1-trietoxisilil-3-metil-2-butiltioacetato,
- 1-trietoxisilil-3-metil-3-butiltioacetato,
- 30 3-trimetoxisilil-1-propiltiooctoato,
- 3-trietoxisilil-1-propiltiopalmitato,
- 35 3-trietoxisilil-1-propiltiooctoato,
- 3-trietoxisilil-1-propiltiotetradecanoato,
- 3-trietoxisilil-1-propiltiohexadecanoato,
- 40 3-trietoxisilil-1-propiltiooctadecanoato,
- 3-trietoxisilil-1-propiltiobenzoato,
- 45 3-trietoxisilil-1-propiltio-2-ethylhexanoato,
- 3-metildiacetoxisilil-1-propiltioacetato,
- 3-triacetoxisilil-1-propiltioacetato,
- 50 2-metildiacetoxisilil-1-ethyltioacetato,
- 2-triacetoxisilil-1-ethyltioacetato,
- 55 1-metildiacetoxisilil-1-ethyltioacetato o
- 1-triacetoxisilil-1-ethyltioacetato.
- 60 Como silano de las fórmulas (IV) y (V) pueden emplearse también compuestos como los descritos en EP 0958298 o WO 9909036.
- Como silano puede utilizarse un compuesto orgánico de silicio o una mezcla de compuestos orgánicos de silicio de la fórmula general (VI)
- 65



(VI)

ES 2 354 889 T3

donde X^1 , X^2 y X^3 y A, independientemente en cada caso unos de otros, tienen el significado de acuerdo con la fórmula (I) y Sub es



10 o -SCN.

Como silano de la fórmula general (VI) se pueden utilizar por ejemplo los compuestos siguientes:

- 15 (MeO)₃Si-(CH₂)₃-SH, (MeO)₃Si-(CH₂)₃-NH₂, (MeO)₃Si-(CH₂)₃-SCN, (MeO)₃Si- (CH₂)₃-O-C
 (O) CMe=CH₂,
- 20 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-NH₂, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-SH, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-SCN, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-O-
 C(O)CMe=CH₂,
- 25 ($\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$)₃Si-(CH₂)₃-SH, ($\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$)₃Si-(CH₂)₃-SCN,
- 30 ($\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$)₃Si-(CH₂)₃-O-C(O)CMe=CH₂, ($\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$)₃Si-(CH₂)₃-NH₂,
- 35 [(MeO)₃Si-(CH₂)₃-]₂NH, [(EtO)₃Si-(CH₂)₃-]₂NH, [($\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$)₃Si-(CH₂)₃-]₂NH,
 ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}$)₃-Si-(CH₂)₃-SH, ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}$)₂(MeO)-Si-(CH₂)₃-SH,
- 40 ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}$)₂(EtO)-Si-(CH₂)₃-SH, ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}$)₂($\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{O}$)-Si-(CH₂)₃-SH,
 ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}$)₂($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}$)-Si-(CH₂)₃-SH, ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}$)₂($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{O}$)-Si-(CH₂)₃-SH, ($\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{O}$)₃-Si-(CH₂)₃-
 SH, ($\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{O}$)₂(MeO)-Si-(CH₂)₃-SH,
 ($\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{O}$)₂(EtO)-Si-(CH₂)₃-SH, ($\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{O}$)₂($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}$)-Si-(CH₂)₃-SH,
- 45 ($\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{O}$)₂($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}$)-Si-(CH₂)₃-SH, ($\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{O}$)₂($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{O}$)-Si-(CH₂)₃-SH, ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}$)₃-Si-(CH₂)₃-
 SH, ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}$)₂(MeO)-Si-(CH₂)₃-SH,
 ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}$)₂(EtO)-Si-(CH₂)₃-SH, ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}$)₂($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}$)-Si-(CH₂)₃-SH,
- 50 ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}$)₂($\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{O}$)-Si-(CH₂)₃-SH, ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}$)₂($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}$)-Si-(CH₂)₃-SH,
 ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}$)₂(MeO)-Si-(CH₂)₃-NH₂, ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}$)₂(EtO)-Si-(CH₂)₃-NH₂
 ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}$)₂($\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{O}$)-Si-(CH₂)₃-NH₂, ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}$)₂($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}$)-Si-(CH₂)₃-NH₂,
- 55 ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}$)₂($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{O}$)-Si-(CH₂)₃-NH₂, ($\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{O}$)₂(MeO)-Si-(CH₂)₃-NH₂,
 ($\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{O}$)₂(EtO)-Si-(CH₂)₃-NH₂, ($\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{O}$)₂($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}$)-Si-(CH₂)₃-NH₂,
 ($\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{O}$)₂($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}$)-Si-(CH₂)₃-NH₂, ($\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{O}$)₂($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{O}$)-Si-(CH₂)₃-NH₂,
- 60 ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}$)₂(MeO)-Si-(CH₂)₃-NH₂, ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}$)₂(EtO)-Si-(CH₂)₃-NH₂,
 ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}$)₂($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}$)-Si-(CH₂)₃-NH₂, ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}$)₂($\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{O}$)-Si-(CH₂)₃-NH₂,
 ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}$)₂($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{O}$)-Si-(CH₂)₃-NH₂, ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{O}$)₂(MeO)-Si-(CH₂)₃-NH₂,
 ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{O}$)₂(EtO)-Si-(CH₂)₃-NH₂, ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{O}$)₂($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}$)-Si-(CH₂)₃-NH₂,
 ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{O}$)₂($\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{O}$)-Si-(CH₂)₃-NH₂, ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{O}$)₂($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}$)-Si-(CH₂)₃-NH₂,
 ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{O}$)₂($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{O}$)-Si-(CH₂)₃-NH₂, ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}$)₂($\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{O}$)-Si-(CH₂)₃-SCN,
- 65 ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}$)₂($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}$)-Si-(CH₂)₃-SCN,

(C₁₂H₂₅O)₂(C₁₈H₃₇O)-Si-(CH₂)₃-SCN,
 (C₁₄H₂₉O)₂(C₁₂H₂₅O)-Si-(CH₂)₃-SCN,
 (C₁₄H₂₉O)₂(C₁₈H₃₇O)-Si-(CH₂)₃-SCN,
 (C₁₆H₃₃O)₂(C₁₂H₂₅O)-Si-(CH₂)₃-SCN,
 (C₁₆H₃₃O)₂(C₁₈H₃₇O)-Si-(CH₂)₃-SCN,
 (C₁₈H₃₇O)₂(C₁₂H₂₅O)-Si-(CH₂)₃-SCN,
 (C₁₈H₃₇O)₂(C₁₆H₃₃O)-Si-(CH₂)₃-SCN,
 (C₁₂H₂₅O)₂(MeO)-Si-(CH₂)₃-O-C(O)CMe=CH₂,
 (C₁₂H₂₅O)₂(EtO)-Si-(CH₂)₃-O-C(O)CMe=CH₂,
 (C₁₄H₂₉O)₂(MeO)-Si-(CH₂)₃-O-C(O)CMe=CH₂,
 (C₁₄H₂₉O)₂(EtO)-Si-(CH₂)₃-O-C(O)CMe=CH₂,
 (C₁₆H₃₃O)₂(MeO)-Si-(CH₂)₃-O-C(O)CMe=CH₂,
 (C₁₆H₃₃O)₂(EtO)-Si-(CH₂)₃-O-C(O)CMe=CH₂,
 (C₁₈H₃₇O)₂(MeO)-Si-(CH₂)₃-O-C(O)CMe=CH₂,
 (C₁₈H₃₇O)₂(EtO)-Si-(CH₂)₃-O-C(O)CMe=CH₂,

o mezclas de los silanos arriba mencionados.

Como silano se pueden emplear oligómeros, es decir oligo- y polisiloxanos, o co-oligómeros de los silanos de las fórmulas (I)-(VI) o sus mezclas. Los siloxanos pueden obtenerse por oligomerización o co-oligomerización de los compuestos silano correspondientes de las fórmulas generales (I)-(VI) por adición de agua y de los aditivos conocidos por los expertos en este campo.

Silanos oligómeros se describen por ejemplo en EP 652245 B1, EP0700951 B1, EP 0978525 A2 y DE 19929021 A1.

Bajo silano pueden entenderse también en el contexto de la presente invención para la extracción de sustancias de cargas modificadas con silanos mezclas de silanos, por ejemplo mezclas de los silanos de las fórmulas generales (I)-(VI) o mezclas de los siloxanos oligómeros o polímeros de silanos de las fórmulas generales (I)-(VI) o mezclas de silanos de las fórmulas generales (I)-(VI) con mezclas de los siloxanos oligómeros o polímeros de silanos de las fórmulas generales (I)-(VI).

Bajo carga de tipo óxido o de tipo silicato sin tratar puede entenderse por ejemplo una carga microperlada, granular o pulverulenta, natural y/o sintética o mezclas de cargas microperladas, granulares o pulverulentas, naturales y/o sintéticas.

La carga de tipo óxido o silicato modificada con silano se extrae de los materiales con un gas comprimido, y puede ser predominantemente pulverulenta, microperlada, en forma de bolas, redonda y/o de forma homogénea.

La carga de tipo óxido o silicato modificada con silano puede ser compatible con cauchos y exhibir la finura de partícula y el efecto reforzante en la matriz de polímero necesarios para esta utilización.

Como carga de tipo silicato pueden emplearse silicatos, por ejemplo caolín, mica, diatomita, tierra de diatomeas, talco, wollastonita o arcilla o incluso silicatos entre otros en forma de bolas de vidrio, esquirlas de vidrio molidas (harina de vidrio), fibras de vidrio o tejidos de vidrio.

Como cargas de tipo óxido pueden emplearse toda clase de óxidos metálicos, por ejemplo óxido de aluminio, hidróxido o trihidrato de aluminio, óxido de cinc, óxidos de boro, óxidos de magnesio, o incluso óxidos de metales de transición, como dióxido de titanio.

Como carga de tipo óxido o silicato pueden emplearse adicionalmente silicatos de aluminio, silicatos en general, zeolitas, sílices precipitadas o pirogénicas con superficies BET (medidas con nitrógeno gaseoso) de 1 a 1000 m²/g, preferiblemente hasta 300 m²/g.

A modo de ejemplo, pueden emplearse las sílices de precipitación vendidas por Degussa AG Ultrasil 7000, Ultrasil 7005, VN2 o VN3, así como las sílices vendidas por PPG Industries Inc. Hi-Sil® 170G Hi-Sil® 190G, Hi-Sil® 195G, Hi-Sil® 210, Hi-Sil® 233, Hi-Sil® 243LD, Hi-Sil® 315 o Hi-Sil® EZ y los productos vendidos por Rhodia Zeosil 115

ES 2 354 889 T3

GR, Zeosil 125 GR, Zeosil 165 GR, Zeosil 175 GR, Zeosil 195 GR, Zeosil 215 GR, Zeosil 1115 MP, Zeosil 1135 MP, Zeosil 1165 MP, Zeosil 1165 MPS o Zeosil 1205 MP.

A modo de ejemplo, pueden emplearse las sílices pirogénicas vendidas por Degussa AG de la serie Aerosil u óxidos pirogénicos de titanio, cinc u otros metales de transición.

A modo de ejemplo, pueden emplearse las sílices pirogénicas vendidas por Cabot de la serie Cabosil.

Asimismo pueden emplearse cargas de tipo óxido o silicato de otros suministradores, que exhiben propiedades o 10 características de producto análogas a las sílices u óxidos indicados anteriormente, o características analíticas análogas comparables (especialmente superficies BET, superficies CTAB, relación BET/CTAB, número Sears, distribuciones de tamaños de fracciones microperladas o tamaños de partícula, factores de forma, factores de forma circular e índice DBP), sin problema alguno para la producción y extracción de las cargas de tipo óxido o silicato modificadas con silanos.

Como gas comprimido pueden utilizarse compuestos que son gaseosos en condiciones normales de temperatura y presión y son apropiados como matriz de reacción para las mezclas silano/carga. A modo de ejemplo, pueden emplearse dióxido de carbono, helio, nitrógeno, monóxido de dinitrógeno, hexafluoruro de azufre, alcanos gaseosos con 15 1 a 5 átomos C (por ejemplo metano, etano, propano, n-butano, isobutano, neopentano), alquenos gaseosos con 2 a 4 átomos C (por ejemplo etileno, propileno, buteno), alquinos gaseosos (por ejemplo acetileno, propino y butino-1), dienos gaseosos (por ejemplo propadieno), fluorohidrocarburos gaseosos, cloro- y/o fluoroclorohidrocarburos (por ejemplo Freones, CKC, HCFC) o sus productos de sustitución debido a la legislación en curso, así como mezclas de estos materiales.

Preferiblemente, puede emplearse como gas comprimido dióxido de carbono, dado que carece de toxicidad, no es inflamable, es poco reactivo y es económico. Asimismo, pueden conseguirse fácilmente las condiciones supercríticas o condiciones próximas a las críticas necesarias, dado que la presión crítica o la temperatura crítica son solamente 73 bar y 31°C.

Los gases comprimidos pueden definirse por ejemplo según E.Stahl, K. W. Quirin, D. Gerard, "Verdichtete Gase zur Extraktion und Raffination", Springer-Verlag, 1988. Gases comprimidos pueden ser gases supercríticos, gases críticos o gases en el campo de estado licuado.

Gases supercríticos, gases críticos y gases en el campo de estado licuado se describen por ejemplo en P. G. Jessop y W. Leitner "Chemical Synthesis using Supercritical Fluids" Wiley-VCH Verlag, 1999.

Los gases comprimidos pueden de modo ventajoso separarse fácilmente de la carga, dado que se encuentran en forma gaseosa en condiciones normales, después de terminada la silanización de la carga, y poseen además, especialmente en el caso del dióxido de carbono, un escaso potencial contaminante del medio ambiente, dado que los mismos 40 se consumen en el ciclo natural del carbono o pueden reciclarse fácilmente.

El gas comprimido puede ponerse a presión en un espacio o recipiente herméticamente cerrado en el cual se encuentra el material a tratar. Durante este proceso la presión, por regla general partiendo de la presión atmosférica, puede elevarse hasta la presión de trabajo del proceso correspondiente a la invención.

Los silanos utilizados pueden encontrarse en el gas comprimido no disueltos, parcialmente disueltos o incluso disueltos totalmente.

La carga de tipo óxido o silicato y el silano pueden mezclarse en primer lugar o ponerse en contacto y mezclarse luego o ponerse en contacto con el gas que se encuentra en estado comprimido.

La carga de tipo óxido o silicato puede mezclarse o ponerse en contacto primeramente con el gas que se encuentra en estado comprimido y mezclarse o ponerse en contacto a continuación con el silano.

El silano puede mezclarse o ponerse en contacto primeramente con el gas que se encuentra en estado comprimido y mezclarse o ponerse en contacto luego con la carga de tipo óxido o silicato correspondiente.

Bajo "ponerse en contacto" puede entenderse que el material mencionado se encuentra sumergido, mojado o cubierto, disuelto o no disuelto, o se encuentra suspendido, adsorbido o absorbido.

La "puesta en contacto" puede realizarse por ejemplo en un recipiente o en un espacio herméticamente cerrado, en el cual la carga sin modificar, el componente silano y el gas transformable potencialmente en estado comprimido se introducen adecuadamente.

El contacto entre los componentes silano y carga mezclados homogéneamente con el gas transformable potencialmente en el estado comprimido puede por ejemplo producirse en un recipiente o en un espacio herméticamente cerrado en el cual puede introducirse adecuadamente la mezcla de carga y silano. Bajo "producción del contacto" 65 puede entenderse que el material mencionado se sumerge en el medio de extracción y es mojado y cubierto por éste;

ES 2 354 889 T3

preferiblemente, que la carga de tipo óxido o silicato está completamente sumergida, o incluso que todas las superficies externas e internas de la carga de tipo óxido o silicato están en contacto con el gas comprimido.

En el proceso correspondiente a la invención para la extracción de sustancias de cargas modificadas con silanos, 5 la presión, designada también como presión de trabajo, puede estar comprendida por regla general entre 1 y 2000 bar, preferiblemente entre 1 y 300 bar, de modo particularmente preferido entre 1 y 200 bar, y de modo especialmente preferido entre 1 y 150 bar.

La temperatura (temperatura de trabajo) a la cual puede realizarse el proceso, se encuentra entre 0 y 300°C, preferiblemente entre 0 y 200°C, y de modo particularmente preferido entre 0 y 130°C. 10

La extracción puede realizarse en un recipiente de presión típico para reacciones a temperatura y presión elevadas, o extracciones a alta presión.

15 La presión durante la extracción puede mantenerse constante a niveles de presión diferentes durante períodos de tiempo de hasta 720 min, preferiblemente 1-360 min, de modo particularmente preferido 1-180 min, y la carga puede, estar sumergida durante este tiempo en el gas comprimido y ser atravesada o recorrida por éste.

20 A la carga de tipo óxido o silicato y/o al silano pueden añadirse aditivos antes de la extracción con gases comprimidos.

La carga de tipo óxido o silicato modificada con silano puede ponerse en contacto con aditivos adicionales durante la extracción con gases comprimidos.

25 Durante la extracción de la carga de tipo óxido o silicato con gases comprimidos, es posible incorporar adicionalmente aditivos en la corriente alimentada o transportada de gas comprimido a la carga de tipo óxido o silicato modificada con silano atravesada.

30 Como aditivos pueden emplearse amoníaco, dióxido de azufre, agua, poliéteres de cadena corta o de cadena larga o polieteralcoholes, por ejemplo dietilenglicol, trietilenglicol u otros polietilenglicoles o incluso polietilenglicol alquiléteres [HO-(CH₂-CH₂-O)_x-alquilo]; x' = 1-15 con pesos moleculares >100 g/mol, aminas de cadena corta o cadena larga con pesos moleculares > 50 g/mol, emulsionantes o incluso aceites de silicona de cadena corta o cadena larga, por ejemplo aceites de silicona con pesos moleculares > 100 g/mol o también unidades repetitivas D > 2, o mezclas de los compuestos arriba mencionados. La carga de tipo óxido o silicato modificada con silano puede estar en contacto 35 durante la extracción con otros materiales, adicionalmente al gas comprimido o mezclas de gases comprimidos.

A continuación de la extracción, la carga de tipo óxido o silicato modificada con silano puede conducirse a una etapa de evacuación o reducción de la presión con separación del gas comprimido y de los aditivos añadidos o de una parte de los aditivos añadidos del producto final.

40 La etapa de evacuación o reducción de la presión puede realizarse en un periodo de tiempo de hasta 180 min, preferiblemente entre 1 min y 120 min, y de modo particularmente preferido entre 1 min y 60 min.

45 La etapa de evacuación o de reducción de la presión puede realizarse a temperaturas comprendidas entre -50°C y 300°C, preferiblemente entre 1 y 200°C, de modo particularmente preferido entre 1 y 150°C, y de modo muy particularmente preferido a temperaturas entre 1 y 130°C.

La carga de tipo óxido o silicato modificada con silano y tratada con gases comprimidos puede someterse a un 50 paso adicional de compactación o acabado.

La carga de tipo óxido o silicato modificada con silano y tratada con gases comprimidos puede utilizarse en pinturas, barnices, tintas de impresión, revestimientos, recubrimientos, adhesivos y lubricantes, cosméticos, pastas dentífricas, adyuvantes de la construcción o como carga en cauchos vulcanizables o siliconas, o en materias plásticas.

55 Las cargas de tipo óxido o silicato modificadas con silanos y producidas con el proceso correspondiente a la invención exhiben frente a las cargas modificadas con silanos conocidas, por ejemplo de bis-(3-trietoxisililpropil) tetrasulfano sobre sílice (VP Coupsil 8108 de Degussa) la ventaja de una mayor estabilidad al almacenamiento y por consiguiente mayor estabilidad de rendimiento. Adicionalmente, las cargas producidas con el proceso correspondiente a la invención exhiben un contenido comparativamente menor del alcohol potencialmente liberable, por regla general 60 etanol. Durante el almacenamiento, se liberan cantidades inferiores de constituyentes orgánicos volátiles (VOC).

Ejemplos

1. Ejemplos comparativos 1-9 (*ensayos sin reciclo de CO₂*)

65 Los ejemplos comparativos expuestos a continuación en las Tablas 1-2 se realizan en una instalación de extracción a alta presión para materias sólidas con un volumen de autoclave de 50 l.

ES 2 354 889 T3

En cada caso, se mezclan físicamente 8 kg de sílice precipitada Ultrasil 7005 (Degussa AG; parámetros analíticos: BET = 185 m²/g según ISO 5794/Anexo D, superficie CTAB = 173 m²/g, pérdida por secado = 5,5% en peso (DIN ISO 787-2), en un mezclador Ruberg con 580 g de Si 266 (Degussa AG; bis-[trietoxisililpropil]disulfano, con una longitud media de cadena de 2,25).

5 La sílice pretratada físicamente se introduce en un recipiente de carga (volumen 25 l), que está cerrado por arriba y por abajo con placas sinterizadas. El recipiente de carga totalmente lleno se introduce en el autoclave de una instalación de extracción a alta presión (lecho fijo). El autoclave se lleva a presión con ayuda de una bomba de membrana de alta presión y se atraviesa conforme a las presiones, temperaturas y tiempos indicados en las Tablas 1-2 con dióxido de carbono, que se suministra por medio de una bomba de alta presión. Se procura evitar las oscilaciones de presión. Se dosifica en la corriente de CO₂ la cantidad de agua indicada en las Tablas 1-2 antes de la entrada en los autoclaves.

10 15 Después del paso a través del autoclave de la instalación de extracción a alta presión, se conduce el dióxido de carbono cargado con etanol a un separador, en el cual se transforma por disminución de presión (y disminución de temperatura) en el estado gaseoso, con lo que la solubilidad de los materiales contenidos del fluido (agua, etanol) disminuye y, como consecuencia, se separan éstos en gran parte.

20 25 Después del separador, el dióxido de carbono gaseoso se condensa en un refrigerante y se envía a un recipiente de presión, en el cual permanece. No se realiza operación alguna de reciclo, sino que el CO₂ sin contaminar, exento de etanol, se suministra siempre desde un tanque de reserva separado por medio de la bomba de membrana de alta presión mencionada anteriormente, se comprime y se utiliza para la extracción de la sílice modificada con silano.

25

(Tabla pasa a página siguiente)

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 354 889 T3

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

		Parámetro				Muestra	Aqua Fischer	(titulación Karl Fischer)	EtOH	Cant. total de EtOH
		Si 266 [phf]	Presión [bar]	Tiempo [min]	Cantidad de CO ₂ [kg]	Temperatura mínima a la entrada de CO ₂ en el Autoclave [°C]				
Ejemplo comparativo 1	70	30								
	7,25	80	30	200	100	0,7% H ₂ O	Muestra mixta	10,5	1,1	
		100	60			alimentado				
Ejemplo comparativo 2		260	30			en la corriente de CO ₂				
	7,25	100	120	200	100	0,7% H ₂ O	Muestra mixta	10,8	1,2	
		260	30			alimentado				
Ejemplo comparativo 3						en la corriente de CO ₂				
	7,25	100	150	200	100	0,7% H ₂ O	Muestra mixta	9,7	1,3	
						alimentado				
						en la corriente de CO ₂				

ES 2 354 889 T3

Tabla 2

Parámetro		Muestra			Aqua (titulación Karl Fischer)	EtOH (Cant. total de EtOH)
	Si 266 [phf]	Presión [bar]	Tiempo [min]	Cantidad de CO ₂ [kg]	Temperatura mínima a la entrada de CO ₂ en el Autoclave [°C]	en % en peso
Ejemplo com- parativo 8	7,25	90	120	200	100 0,7% H ₂ O	
					Muestra mixta	10,1 1,1
			260	30	alimentado	
					en la corriente de CO ₂	
Ejemplo com- parativo 9	11,8	90	240	360	100 0,7% H ₂ O	
					Muestra mixta	13,0 1,6
			260	30	alimentado	
					en la corriente de CO ₂	

ES 2 354 889 T3

2. Ejemplos comparativos 10-11 (de acuerdo con EP 1256604 A2; Ejemplo A y B)

Ejemplo Comparativo 10 (Ejemplo A de acuerdo con EP 1256604 A2)

5 Se introducen 1500 g de Ultrasil VN3 en un mezclador de tambor (4 estructuras internas con una altura de 7 cm). El tambor se hace girar en un banco de prueba en posición inclinada 18° a 20 rpm. En el transcurso de 55 min, se pulverizan 120 g de Si 69 (8 phf) por medio de una bomba de pulverización manual comercial a través de una perforación de 6 cm en la tapa del tambor. A continuación se mantiene un tiempo de arrastre del tambor de 5 min.

10 Se introducen a continuación 130 g de la sílice previamente recubierta con Si 69 en el recipiente de carga de 600 ml de un autoclave de extracción a alta presión, que se ha precalentado a 70°C. Se aumenta la presión por bombeo de CO₂ lentamente hasta 150 bar. Después de 15 min de mantenimiento en reposo, se aumenta la temperatura por calentamiento de la envoltura del autoclave a 100°C. A 100°C y 200 bar, se mantiene constante el sistema durante 1 hora. Despues de ello se reduce lentamente la presión a 80 bar. A 80 bar y 100°C, se extrae durante 25 min con 1,2 kg de CO₂. A continuación, se extrae a 300 bar y 80°C con 0,5 kg de CO₂ durante 30 min. Seguidamente se expande el sistema y se retira la carga modificada.

20 Ejemplo Comparativo 11 (Ejemplo B según EP 1256604 A2)

Se secan 2000 g de Ultrasil VN3 durante 2 horas en un armario de circulación de aire a 105°C. Se introducen 1500 g del Ultrasil VN3 secado en un mezclador de tambor (4 estructuras internas con una altura de 7 cm). El tambor se hace girar sobre un banco de prueba en posición inclinada 18° a 20 rpm. En el transcurso de 55 min se pulverizan 120 g de Si 69 (8 phf) por medio de una bomba de pulverización manual comercial a través de una perforación de 6 cm en la tapa del tambor. A continuación se mantiene un tiempo de arrastre del tambor de 5 min.

30 130 g de la sílice previamente recubierta con Si 69 se introducen a continuación en el recipiente de carga de 600 ml de un autoclave de extracción a alta presión, que se ha precalentado a 70°C. La presión se aumenta por bombeo de CO₂ lentamente hasta 150 bar. Despues de 15 minutos de reposo, se aumenta la temperatura por calentamiento de la envoltura del autoclave hasta 100°C. A 100°C y 200 bar, se mantiene constante el sistema durante una hora. Se reduce luego lentamente la presión a 80 bar. A 80 bar y 100°C se extrae durante 25 min con 1,2 kg de CO₂. Finalmente se extrae a 300 bar y 80°C con 0,5 kg de CO₂ durante 30 min. A continuación se expande el sistema y se retira la carga modificada. Los resultados del análisis se presentan en la Tabla 3.

35

TABLA 3

Resultados del análisis de los ejemplos comparativos 10 y 11

40

	Unidad	Ejemplo comparativo 10	Ejemplo comparativo 11
45 Contenido de etanol	% peso	1,8	3,0
50 Contenido de etanol	μmol/g producto	388	649

55 3. Ejemplos comparativos 12-17 (de acuerdo con EP-1357156 A2; Ejemplos 16-21)

Ejemplos comparativos de EP 1357156 A2

Los ensayos mencionados a continuación se realizan en una instalación de extracción a alta presión para materias sólidas con un volumen de autoclave de 50 l.

60 En cada caso, se recubren físicamente en un primer momento 8 kg de sílice precipitada Ultrasil 7005 (Degussa AG; parámetros analíticos: BET = 185 m²/g según ISO 5794/anexo D, superficie CTAB = 173 m²/g, pérdida por secado = 5,5% en peso (DIN ISO787-2), en un mezclador Ruberg con 640 g de Si 69 (Degussa AG; bis(trietoxisililpropiltetrasulfano)) y se mezclan. A continuación se pulverizan en varios ensayos cantidades adicionales de agua sobre la mezcla de sílice y silano (ejemplos comparativos 13+14 y 16+17).

ES 2 354 889 T3

La sílice recubierta físicamente con anterioridad con Si 69 se rellena en un recipiente de carga (volumen 35 l), que está cerrado por arriba y por abajo con planchas sinterizadas. El recipiente de carga totalmente lleno se introduce en el autoclave de una instalación de extracción a alta presión (lecho fijo). El autoclave se lleva a presión con ayuda de una bomba de membrana de alta presión y se atraviesa conforme a las presiones y temperaturas indicadas en las 5 Tablas 4+5 en los tiempos establecidos con cantidades definidas de dióxido de carbono, que se suministra por medio de una bomba de alta presión. Por reacción primaria se entiende la inmovilización química y/o física del silano en la carga. Por extracción se entiende la hidrólisis parcial o completa del silano y la separación del alcohol. En los 10 ejemplos mencionados se dosifica 0,2% en peso de agua (referida al peso de CO₂ utilizado) en la corriente de CO₂ antes de la entrada en el autoclave. El dióxido de carbono cargado se conduce después del extractor de lecho fijo a un separador, en el cual el mismo se transforma bajo disminución de la presión y/o elevación de la temperatura en el 15 estado gaseoso, donde la solubilidad para las materias contenidas en el fluido (por ejemplo etanol extraído) disminuye y estas se separan por tanto sensiblemente. Después del separador, el dióxido de carbono gaseoso se condensa en un refrigerante y se conduce a un depósito tampón, del cual es aspirado nuevamente por la bomba de alta presión y puede emplearse para la extracción (proceso cíclico).

15

(Tabla pasa a página siguiente)

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 354 889 T3

Tabla 4:

Ejemplo comparativo No.	Silice	Recubrimiento de silicato en phf (Si69)	Adición agua en phf	Dosificación agua en CO ₂ sc	Presión in bar	Temperatura en °C	Tiempo en min	Caudal de dióxido de carbono en kg
12	Ultrasil 7005	8	0		100	promedio 70	10	
Extracción	Ultrasil 7005			+ 0,2% H ₂ O referida a CO ₂	100	80-87	60	160 kg
13	Ultrasil 7005	8	5		100	promedio 70	10	
Extracción	Ultrasil 7005			+ 0,2% H ₂ O referida a CO ₂	100	80-87	60	160 kg
14	Ultrasil 7005	8	8		100	promedio 70	10	
Extracción	Ultrasil 7005			+ 0,2% H ₂ O referida a CO ₂	100	77-88	80 min	160 kg

ES 2 354 889 T3

Tabla 5

	Silice	Recubrimiento silano en phf (Si69)	Adición agua en phf	Dosificación de agua en CO ₂ sc	Presión in bar	Temperatura en °C	Tiempo en min	Caudal de dióxido de carbono en kg
15	Ultrasil 7005	8	0	+ 0,2% H ₂ O referida a CO ₂	8 Pulsaciones de presión entre 60 y 100 bar	promedio 70	150	
Extracción	Ultrasil 7005			+ 0,2% H ₂ O referida a CO ₂	100			
16	Ultrasil 7005	8	5	+ 0,2% H ₂ O referida a CO ₂	8 Pulsaciones de presión entre 60 y 100 bar	promedio 70	150	
Extracción	Ultrasil 7005			+ 0,2% H ₂ O referida a CO ₂	100			
17	Ultrasil 7005	8	8	+ 0,2% H ₂ O referida a CO ₂	8 Pulsaciones de presión entre 60 y 100 bar	promedio 70	150	
Extracción	Ultrasil 7005			+ 0,2% H ₂ O referida a CO ₂	100			

ES 2 354 889 T3

En la Tabla 6, se recogen los resultados analíticos de los Ejemplos comparativos 12-17.

TABLA 6

Valores analíticos de los ejemplos comparativos 12-17

Ejemplo No.	Contenido medio de etanol	Contenido medio de etanol	Contenido de agua
	µmol/g	% en peso	% en peso
12	609	2,8	3,79
13	540	2,5	4,15
14	444	2	5,07
15	502	2,3	4,09
16	472	2,2	4,28
17	499	2,3	4,95

Ejemplos 1-17

Los ejemplos correspondientes la invención que se presentan a continuación (Tablas 7-8) se realizan en una instalación de extracción a alta presión para sólidos con un volumen de autoclave de 50 l.

Se mezclan físicamente en cada caso 8 kg de sílice precipitada Ultrasil 7005 (Degussa AG; parámetros analíticos: BET = 185 m²/g según ISO 5794/Anexo D, superficie CTAB = 173 m²/g, pérdida por secado = 5,5% en peso (DIN ISO787-2), en un mezclador Ruberg con 580 g de Si 266 (Degussa AG; bis[trietoxisililpropil]disulfano), con una longitud media de cadena de 2,25).

La sílice pretratada físicamente se introduce en un recipiente de carga (volumen 35 l), que está cerrado por arriba y por abajo con planchas sinterizadas. El recipiente de carga totalmente lleno se introduce en el autoclave de una instalación de extracción a alta presión (lecho fijo). El autoclave se lleva a presión con ayuda de una bomba de membrana de alta presión y se atraviesa conforme a las presiones, temperaturas y tiempos indicadas en las Tablas 7-8 con las cantidades indicadas de dióxido de carbono, que son suministradas por medio de una bomba de alta presión. Se procura evitar las oscilaciones de presión. Se dosifica la cantidad de agua indicada en las Tablas 7-8 en la corriente de CO₂ antes de la entrada en el autoclave.

El dióxido de carbono cargado se lleva después del extractor de lecho fijo a un lavador de alta presión, en el cual se pone en contacto el mismo con las cantidades descritas en las tablas 7-8 de agua (absorbente). El lavador de alta presión está constituido por un recipiente de presión, que está modificado con cuerpos de relleno. En el lavador de alta presión se introduce por arriba agua fresca, mientras que el dióxido de carbono entra en el lavador por abajo. Del lavador de alta presión se retira por abajo agua cargada con etanol. El agua (absorbente) puede introducirse en el lavador o retirarse de este continua o discontinuamente.

Después del lavador de alta presión, el dióxido de carbono se conduce a un separador, en el cual se transforma el mismo en estado gaseoso por disminución de la presión, con lo que disminuye la solubilidad de las sustancias contenidas en el fluido y, como consecuencia, éstas se separan en gran parte.

Después del separador, el dióxido de carbono gaseoso se condensa en un refrigerante y se conduce a un recipiente tampón, del cual es aspirado de nuevo por la bomba de alta presión y se emplea para la extracción (proceso cíclico).

ES 2 354 889 T3

Tabla 7:

Ejemplo No.	Parámetro							Tomas de muestra superior, media e inferior en el autoclave para volúmenes iguales; mezcla y análisis	Agua Karl (cantidad residual) en % en peso	EtOH
	Si 266	Presión de CO ₂	Temperatura H ₂ O	Alimentación de CO ₂ en el lavador	Enantes del lavador	Caudal de CO ₂ (Autoclave)	Tiempo			
1	7,25	90-100	90	50-73	0,4	20	120	100	Muestra mixta	5,6
2	7,25	91-99	72-99	42-65	0,55	35	180	155	Muestra mixta	9,1
3	7,25	91-99	72-98	42-53	0,5	35	120	102	Muestra mixta	7,5
4	7,25	91-99	74-98	44-52	0,5	50	120	100	Muestra mixta	1,7
5	7,25	91-99	80-113	50-71	0,5	20	120	165	Muestra mixta	7,3
6	7,25	91-99	70-106	40-63	0,5	50	120	160	Muestra mixta	7,5
7	7,25	90-99	73-105	44-65	0,5	35	120	170	Muestra mixta	7,3
8	7,25	89-102	85-88	32-50	0,5	80	120	170	Muestra mixta	6,8

ES 2 354 889 T3

Tabla 8:

Ejemplo No.	Parámetro			Alimentación de H_2O			Caudal de CO_2	Tomas de muestra superior, media e inferior en el autoclave para volúmenes iguales; mezcla y análisis	Agua titulación Karl Fischer)	EtOH (cantidad residual)
	Si 266	Presión CO_2	Temperatura	Autoclave	Lavador	En CO_2 antes del Autoclave				
phf	bar	en $^{\circ}\text{C}$	en $^{\circ}\text{C}$	% rel. a caudal de CO_2	Peso	Litros/h	min	Kg	en % en peso	en % en peso
9	7,25	90-101	75-100	35-50	0,5	80	120	210	Muestra mixta	7,15 1,3
10	7,25	91-102	56-90	39-50	0,5	60	120	210	Muestra mixta	6,8 1,4
11	7,25	91-100	60-84	38-62	0,5	60	120	165	Muestra mixta	6,7 1,4
12	7,25	90-100	57-81	37-66	0,75	60	120	165	Muestra mixta	9,4 1,8
13	7,25	90-100	55-83	39-52	0,75	60	90	210	Muestra mixta	9,0 1,4
14	7,25	92-102	61-90	37-47	0,75	80	90	200	Muestra mixta	8,6 1,3
15	7,25	93-100	55-81	37-55	0,75	80	90	160	Muestra mixta	7,9 1,4
16	7,25	90-100	60-87	37-66	0,5	80	120	200	Muestra mixta	6,7 1,4
17	7,25	90-102	60-93	42-63	0,5	80	180	300	Muestra mixta	7,2 1,0

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la extracción de sustancias de al menos una carga de tipo óxido o silicato modificada con silano,
5 en donde

- como agente de extracción se emplea al menos un gas comprimido a presión y/o temperatura y
- el gas comprimido se conduce al recipiente de presión en dirección radial de fuera hacia dentro a través de la
10 carga y
- las sustancias extraídas de la carga modificada con silano se separan del gas comprimido con un sorbente apropiado, empleándose como sorbente apropiado agua.

15 2. Proceso para la extracción de sustancias de al menos una carga de tipo óxido o silicato modificada con silano según la reivindicación 1, **caracterizado** porque como gas comprimido se emplea dióxido de carbono, helio, nitrógeno, monóxido de dinitrógeno, hexafluoruro de azufre, alcanos gaseosos con 1 a 5 átomos C, alquenos gaseosos con 2 a 4 átomos C, alquinos gaseosos, dienos gaseosos, fluorohidrocarburos gaseosos, cloro- y/o fluoroclorohidrocarburos o sus sustitutivos o amoniaco, así como mezclas de los gases mencionados.

20 3. Proceso para la extracción de sustancias de al menos una carga de tipo óxido o silicato modificada con silano según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la presión está comprendida entre 1 y 300 bar.

25 4. Proceso para la extracción de sustancias de al menos una carga de tipo óxido o silicato modificada con silano según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la extracción se realiza a una temperatura entre 0 y 200°C.

30 5. Proceso para la extracción de sustancias de al menos una carga de tipo óxido o silicato modificada con silano según la reivindicación 1, **caracterizada** porque la presión durante la extracción se mantiene constante a niveles de presión diferentes durante períodos de tiempo de hasta 720 min, y la carga se mantiene durante este tiempo sumergida en el gas comprimido y es atravesada por éste.

6. Proceso para la extracción de sustancias de al menos una carga de tipo óxido o silicato modificada con silano según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la extracción de las sustancias se realiza en condiciones uniformes.

35 7. Proceso para la extracción de sustancias de al menos una carga de tipo óxido o silicato modificada con silano según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la carga de tipo óxido o silicato modificada con silano durante la reacción está en contacto con aditivos adicionales durante la transformación en el gas comprimido.

40 8. Proceso para la extracción de sustancias de al menos una carga de tipo óxido o silicato modificada con silano según la reivindicación 7, **caracterizada** porque como aditivos se emplean amoniaco, agua, dióxido de azufre, poliéteres de cadena corta o de cadena larga o aminas de cadena corta o de cadena larga, emulsionantes o incluso aceites de silicona de cadena corta o de cadena larga.

45

50

55

60

65

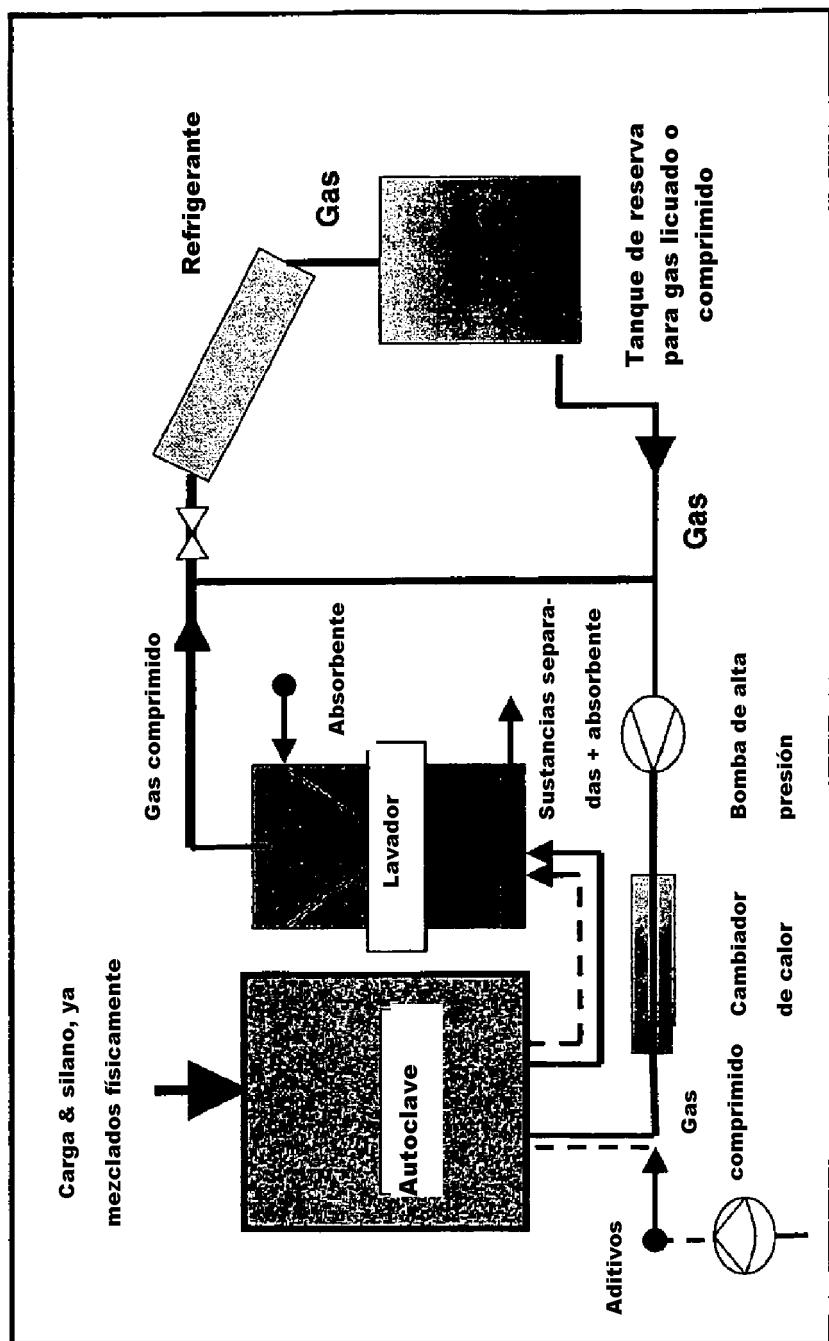


Figura 1

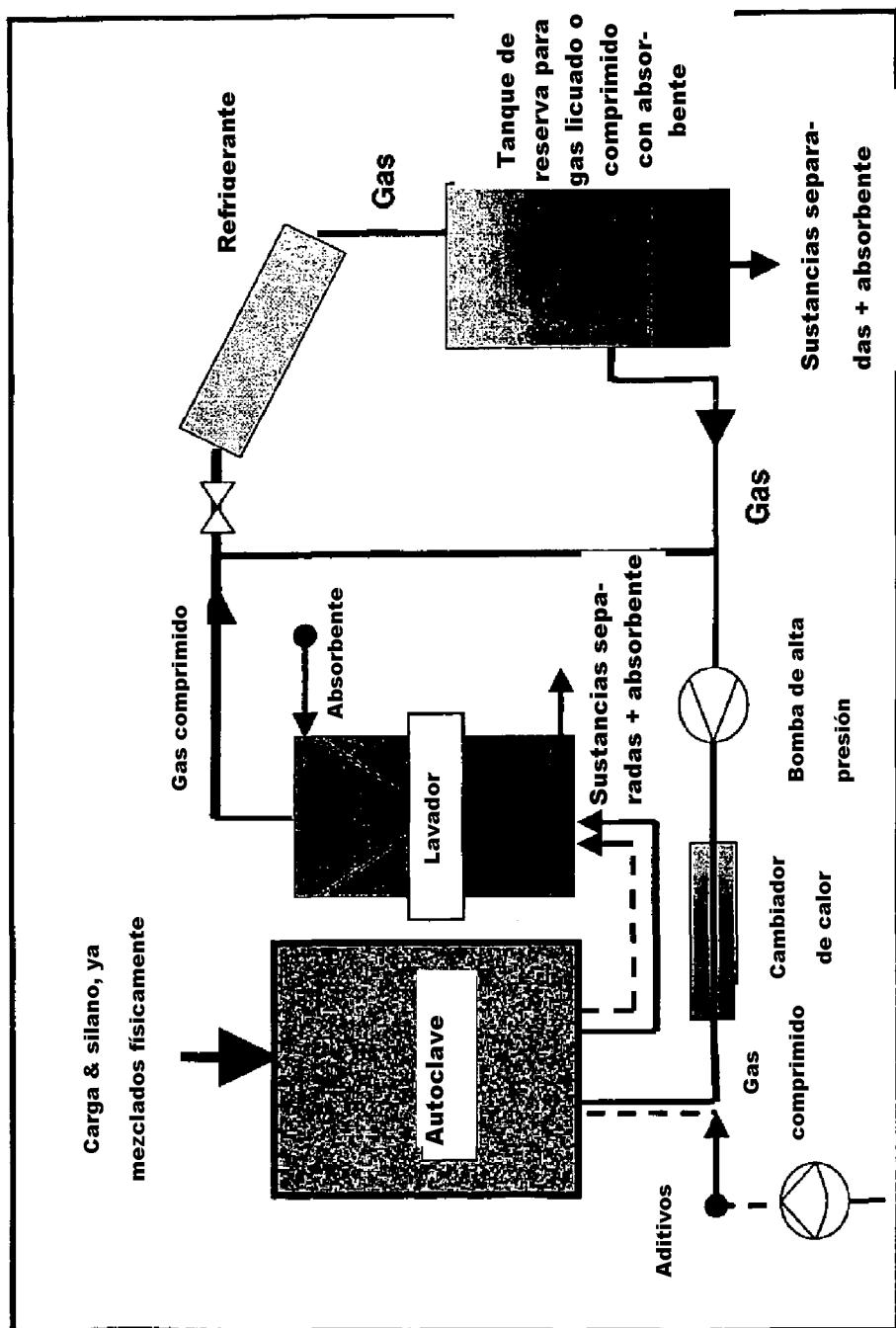


Figura 2

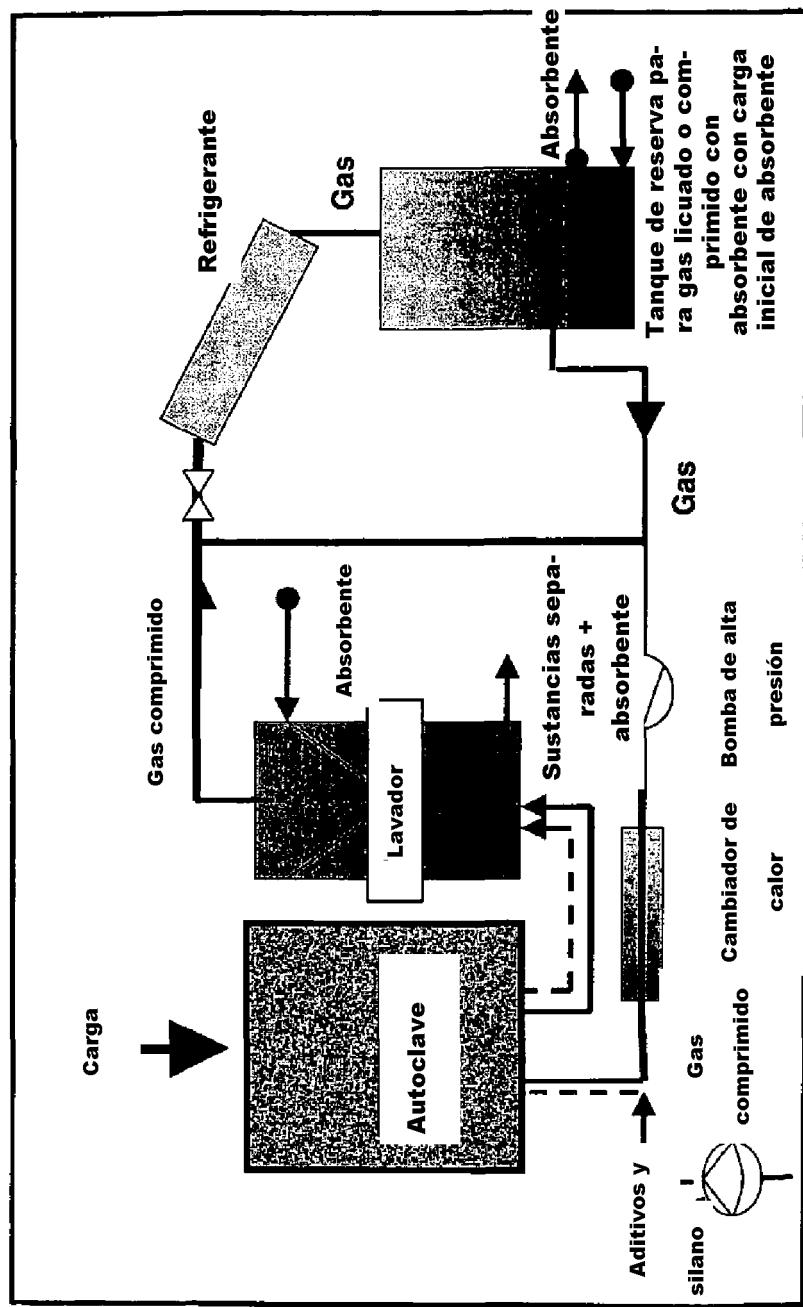


Figura 3

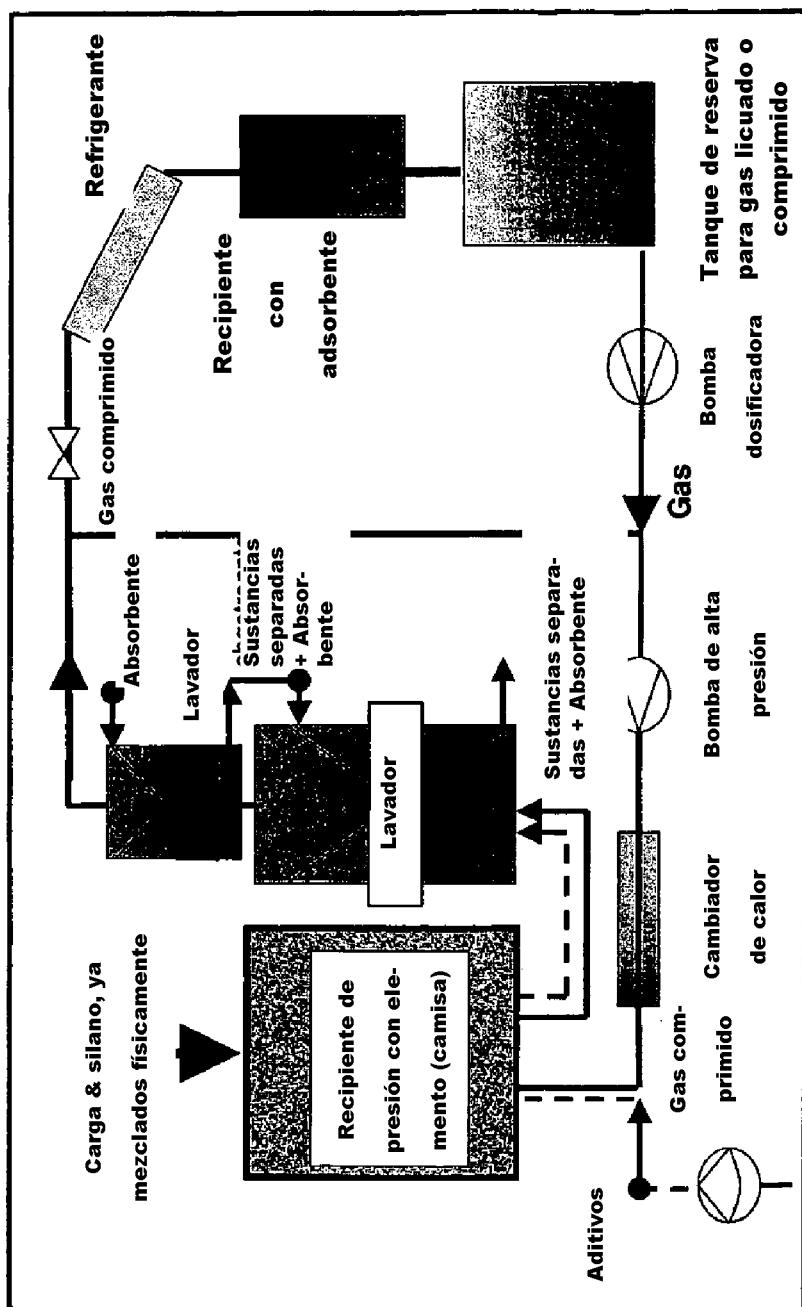


Figura 4

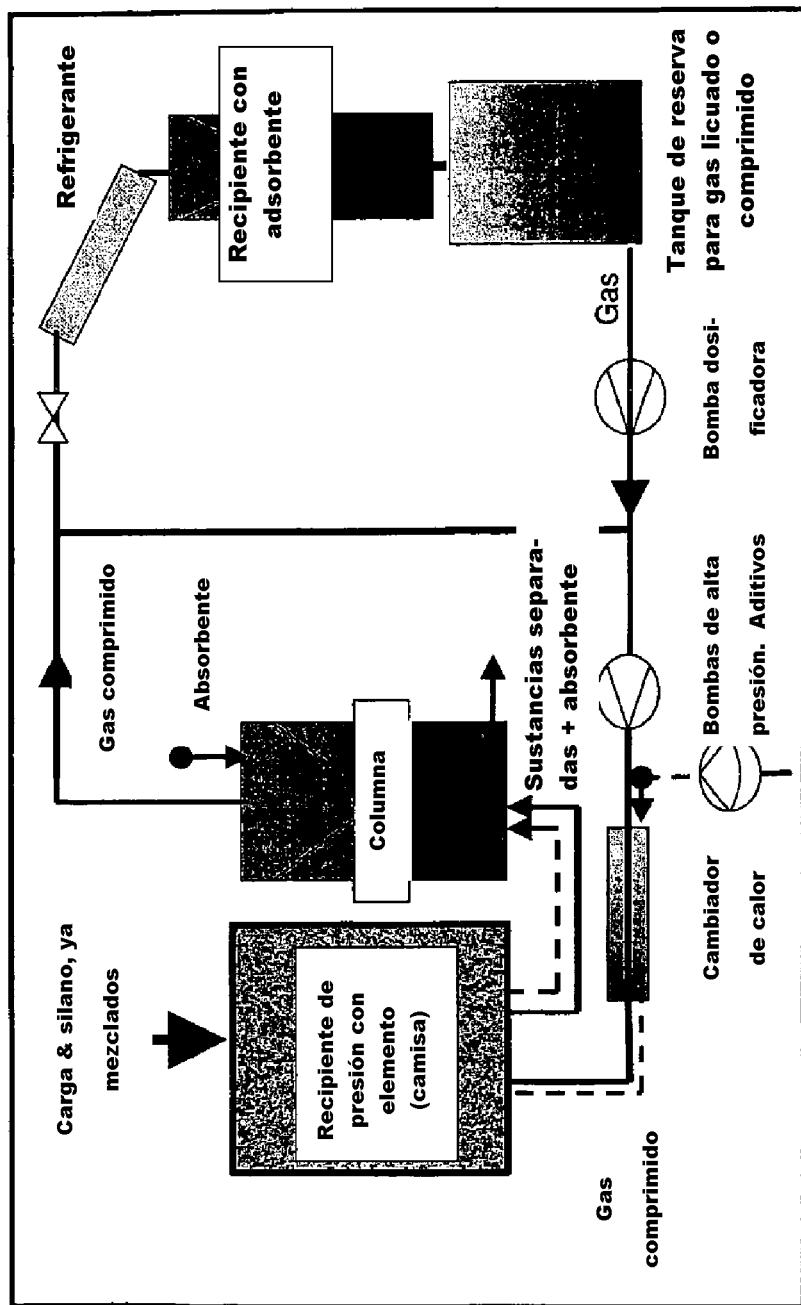


Figura 5

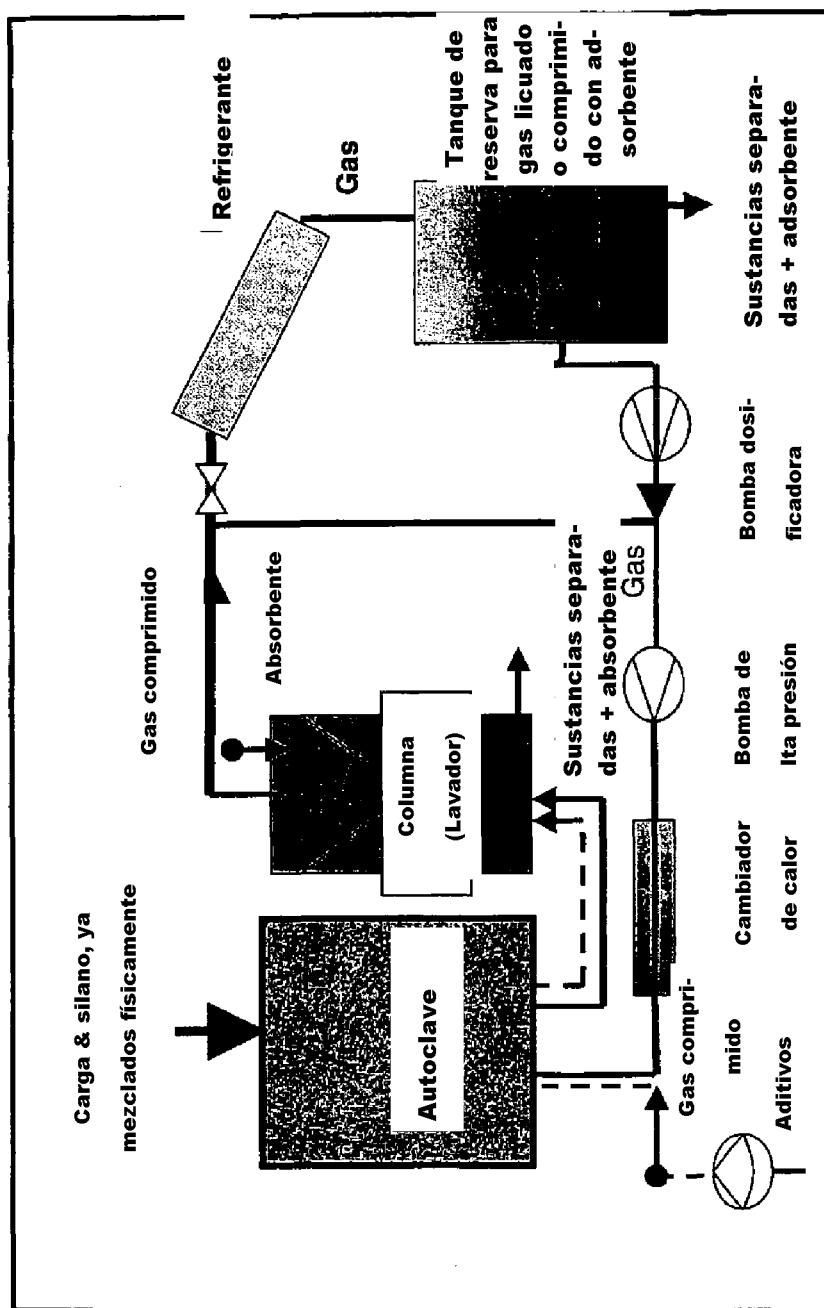


Figura 6

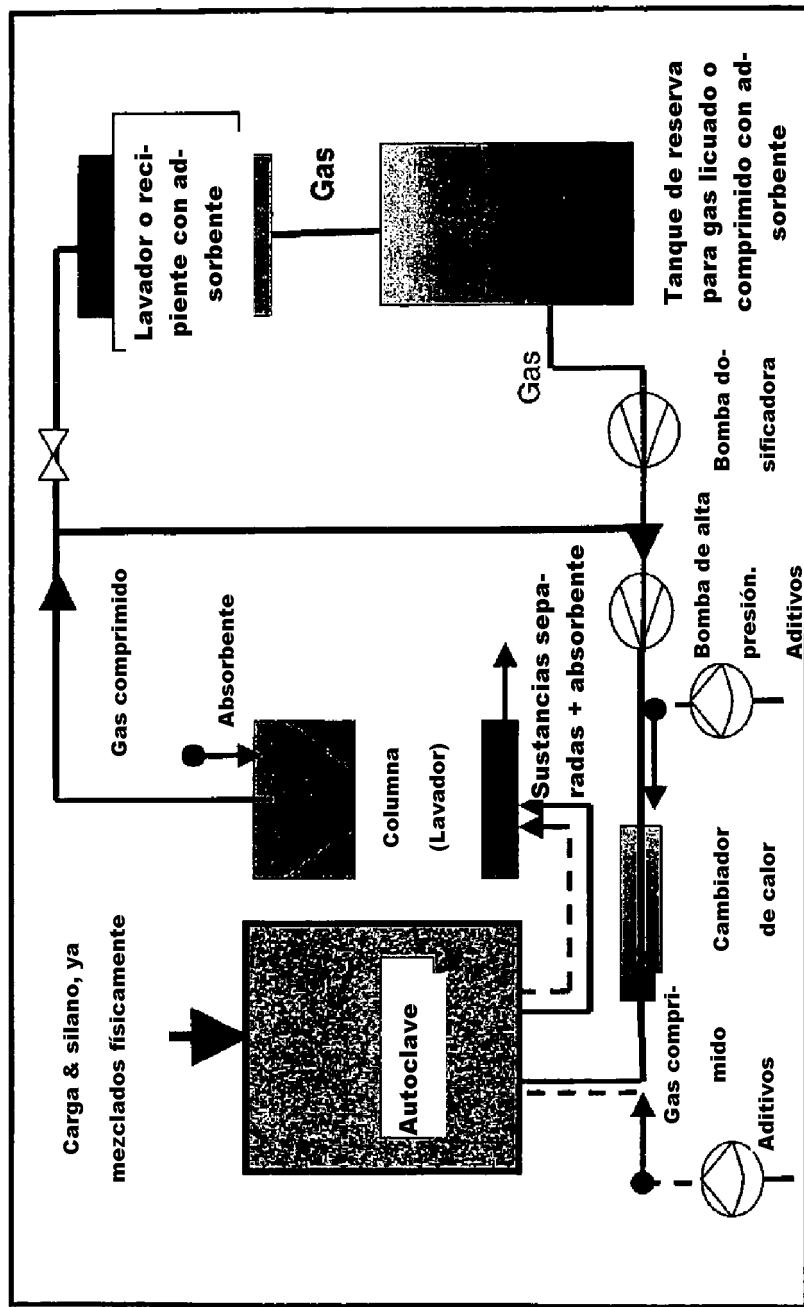


Figura 7

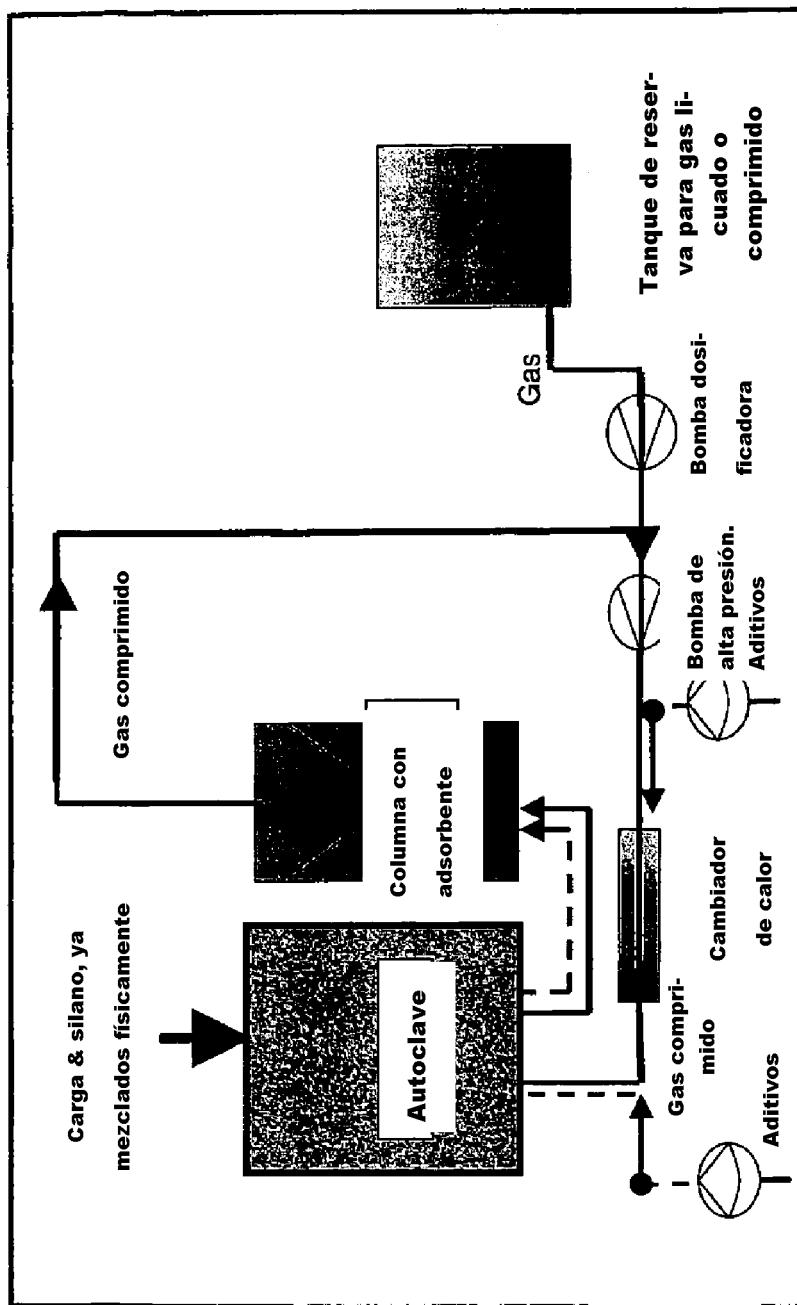


Figura 8

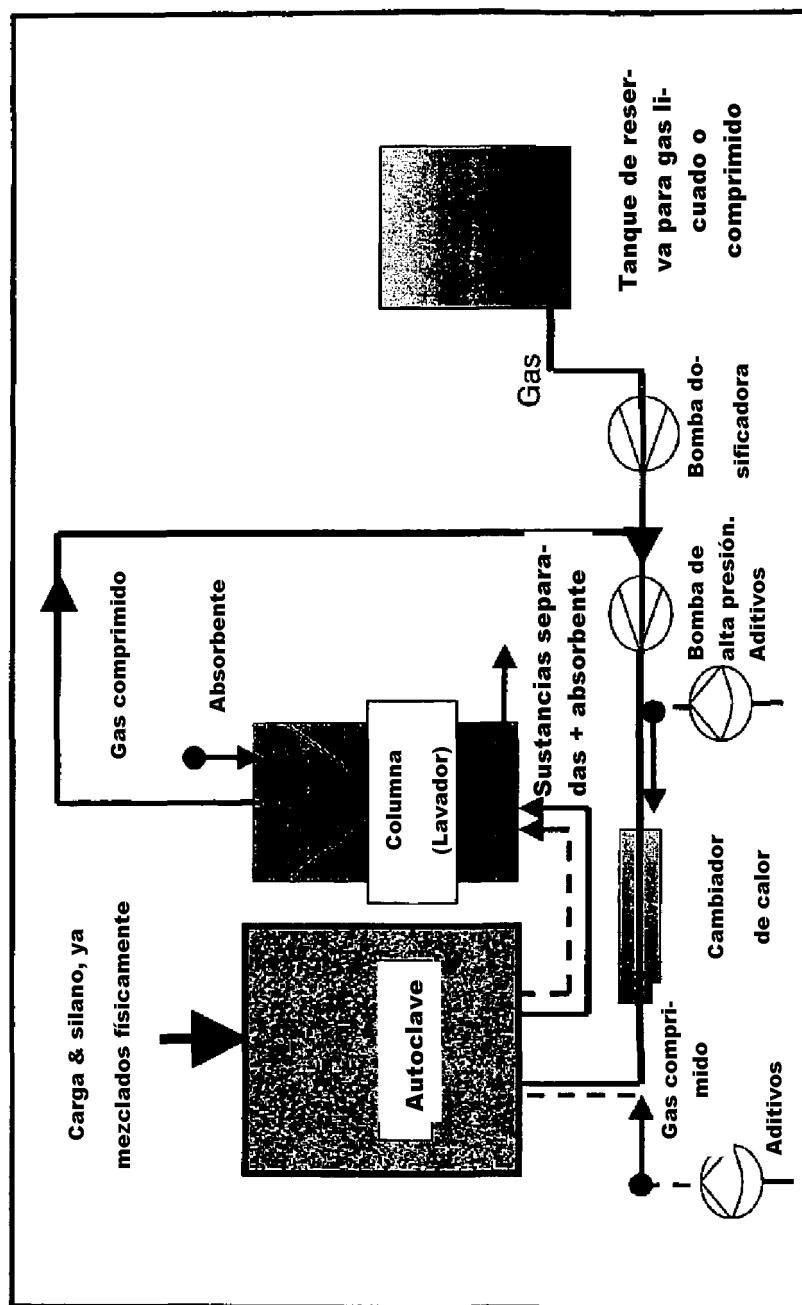


Figura 9

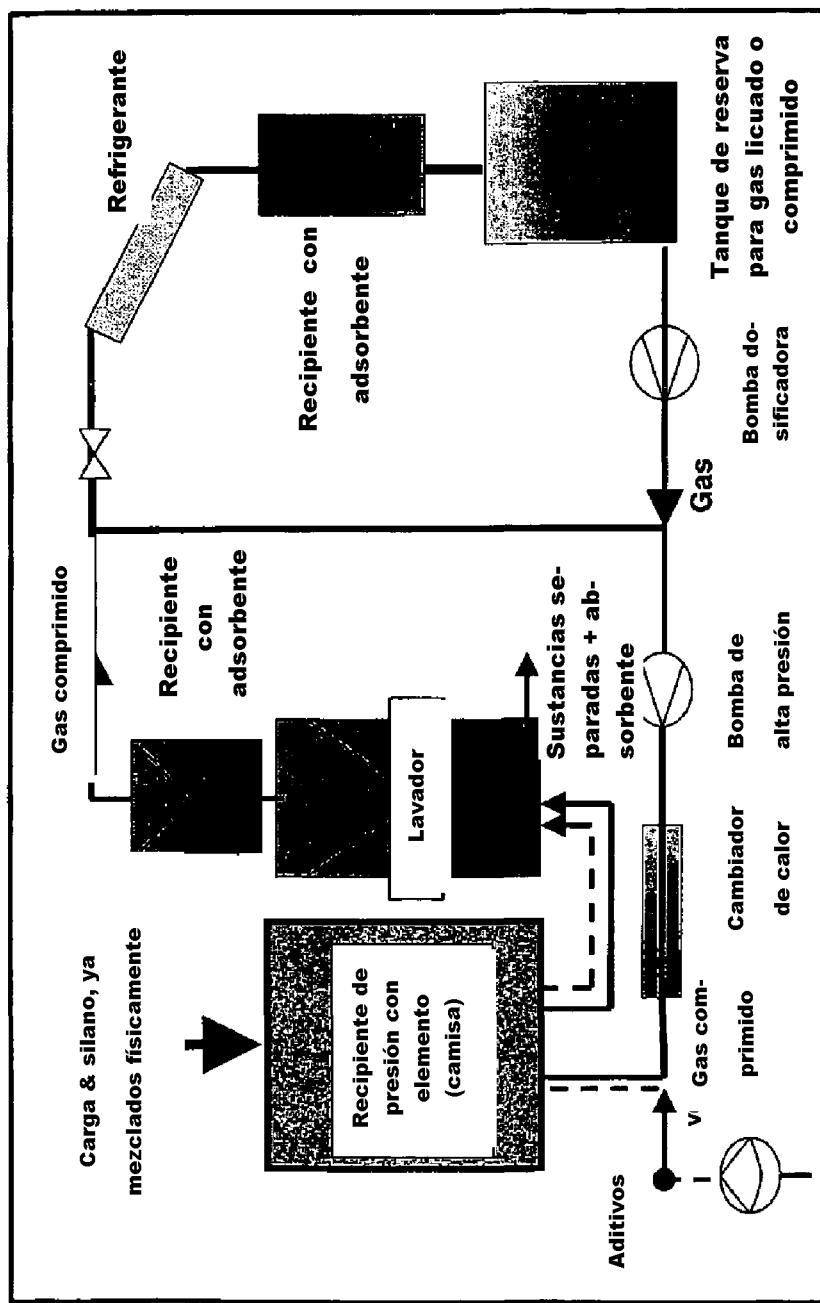


Figura 10

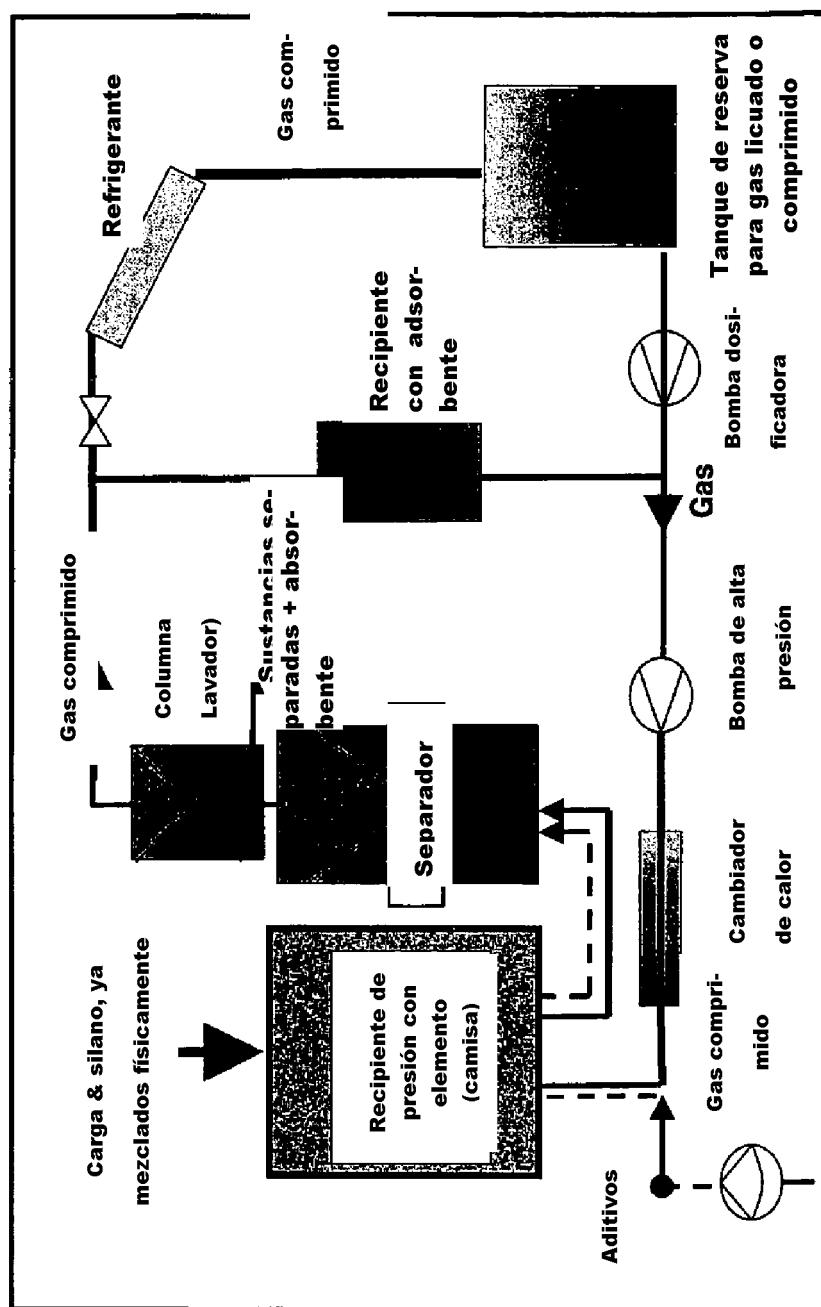


Figura 11

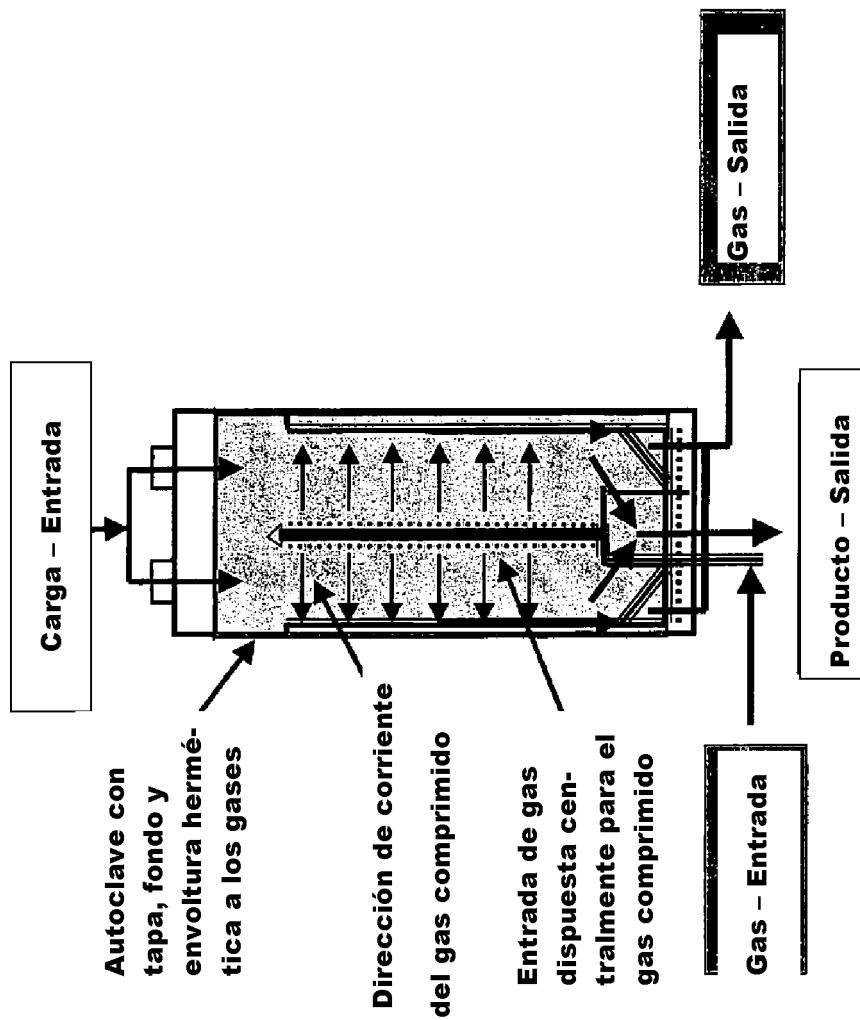


Figura 12

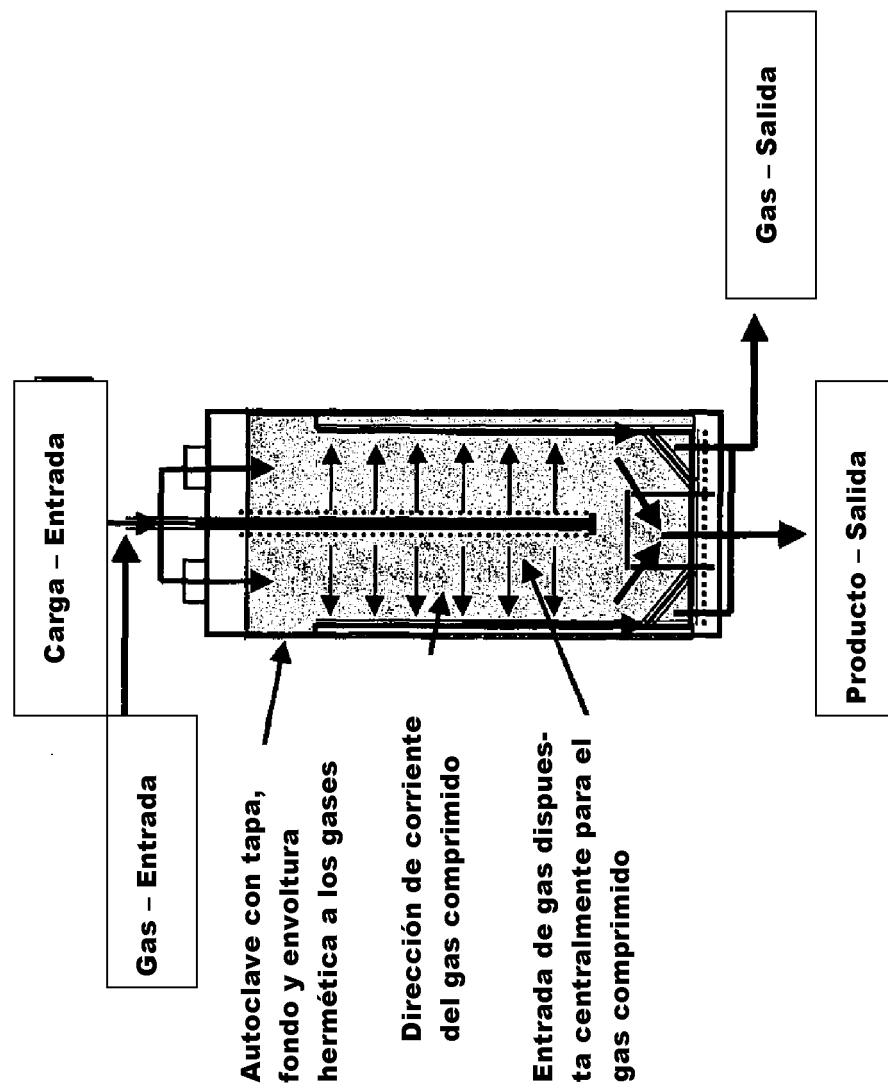


Figura 13

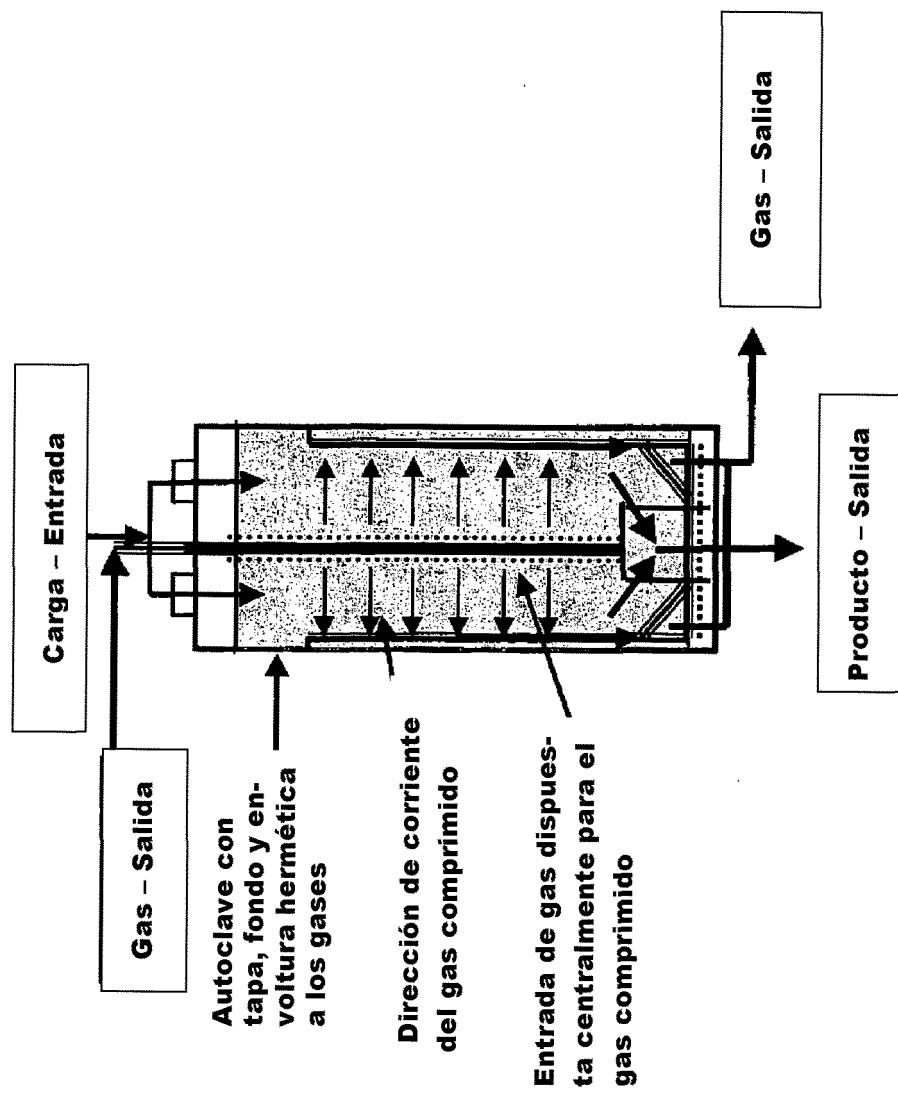


Figura 14

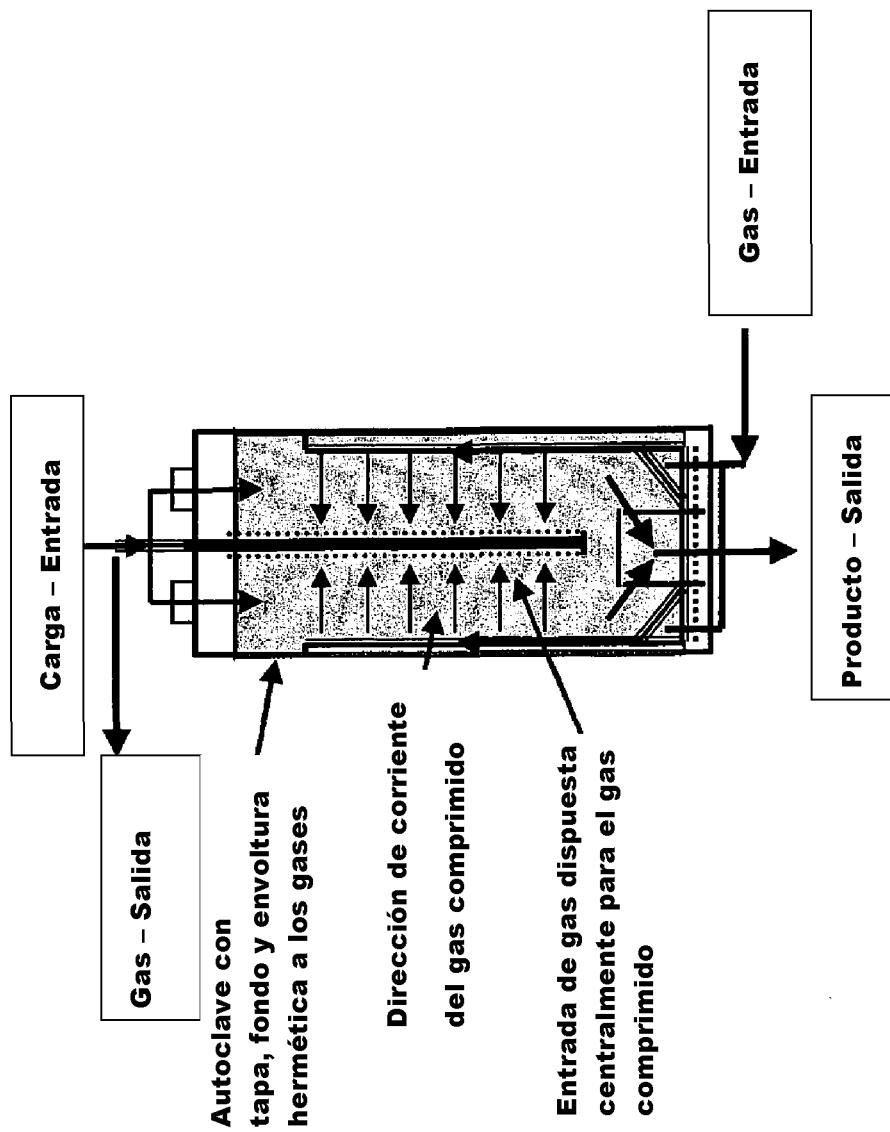


Figura 15

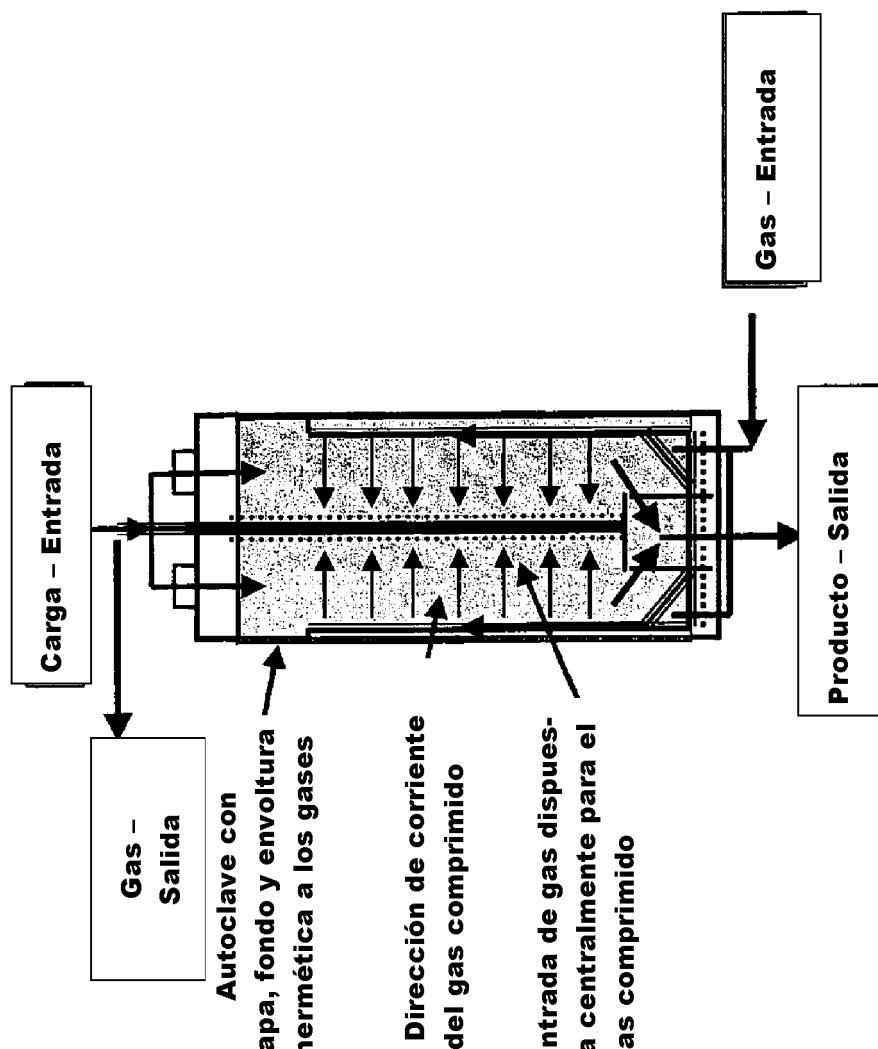


Figura 16

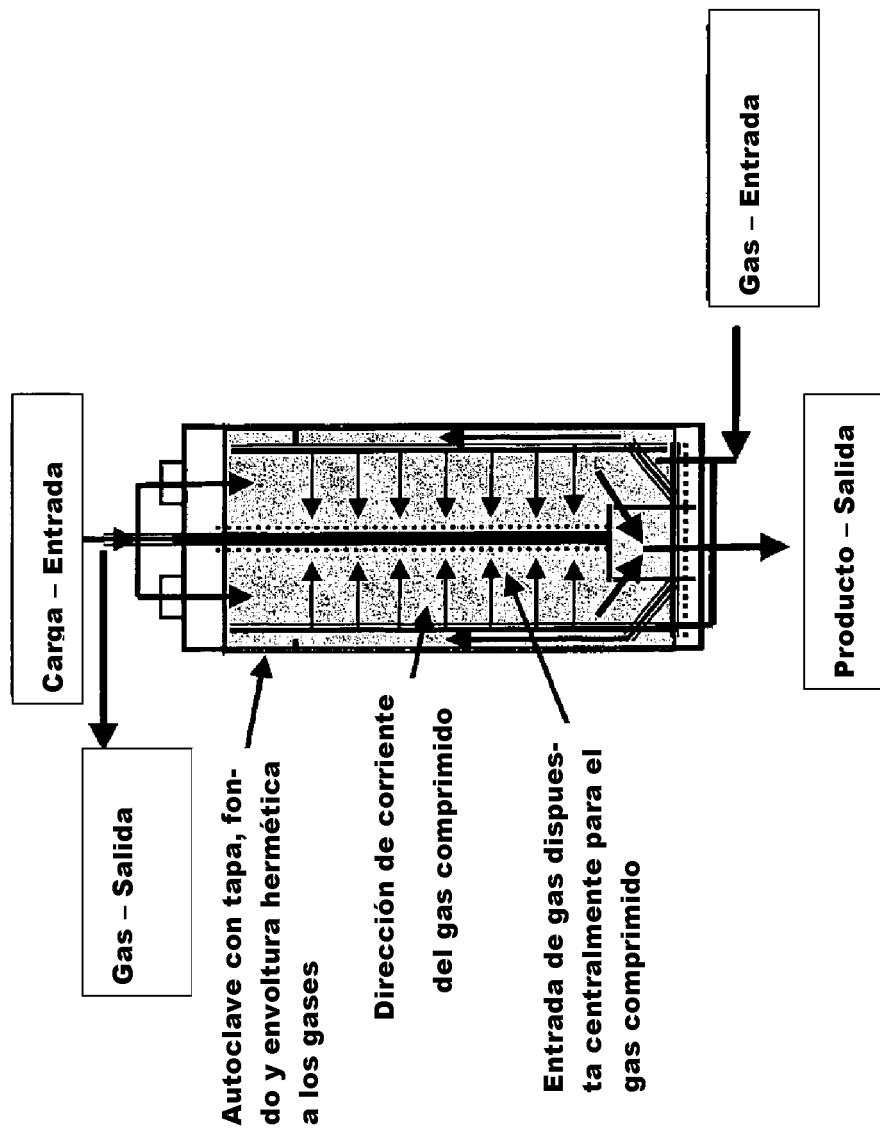


Figura 17

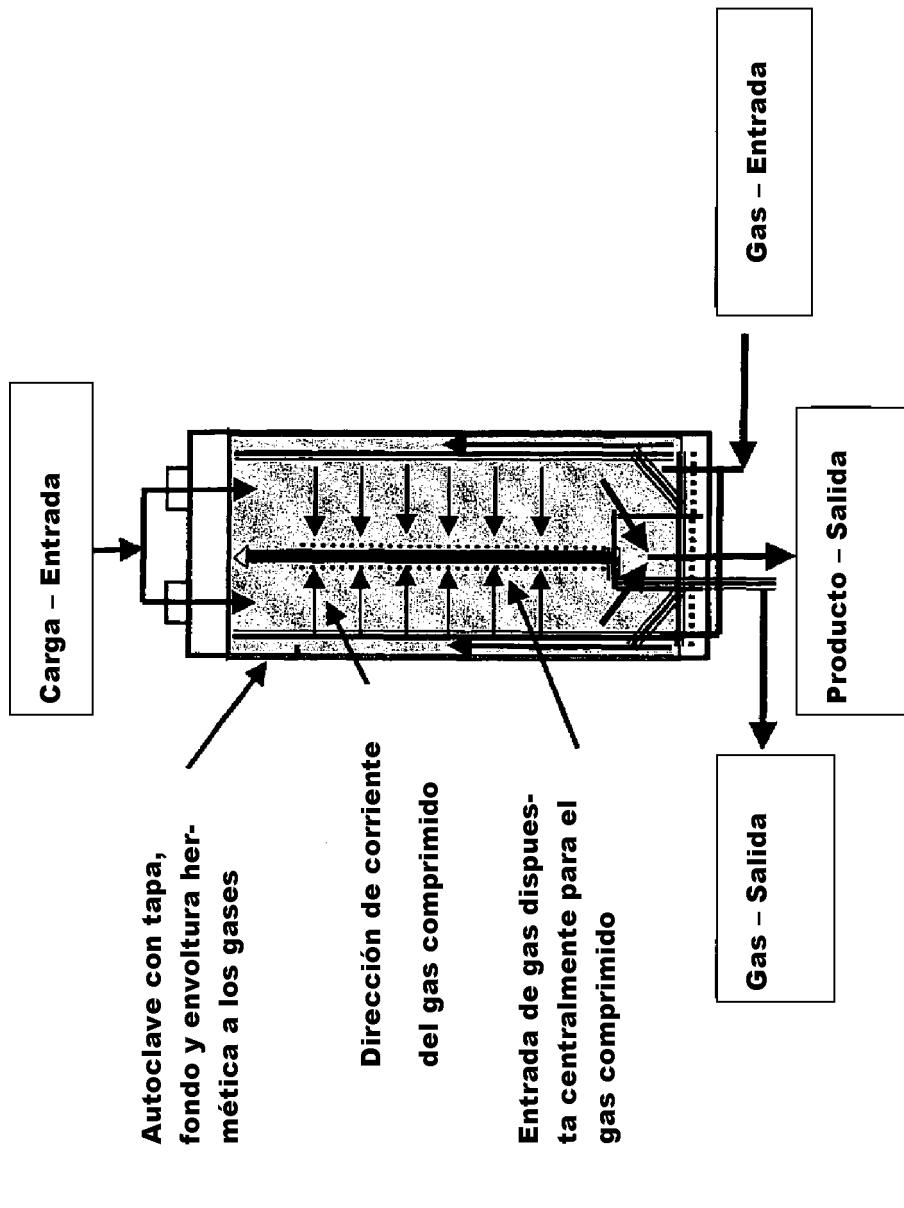


Figura 18

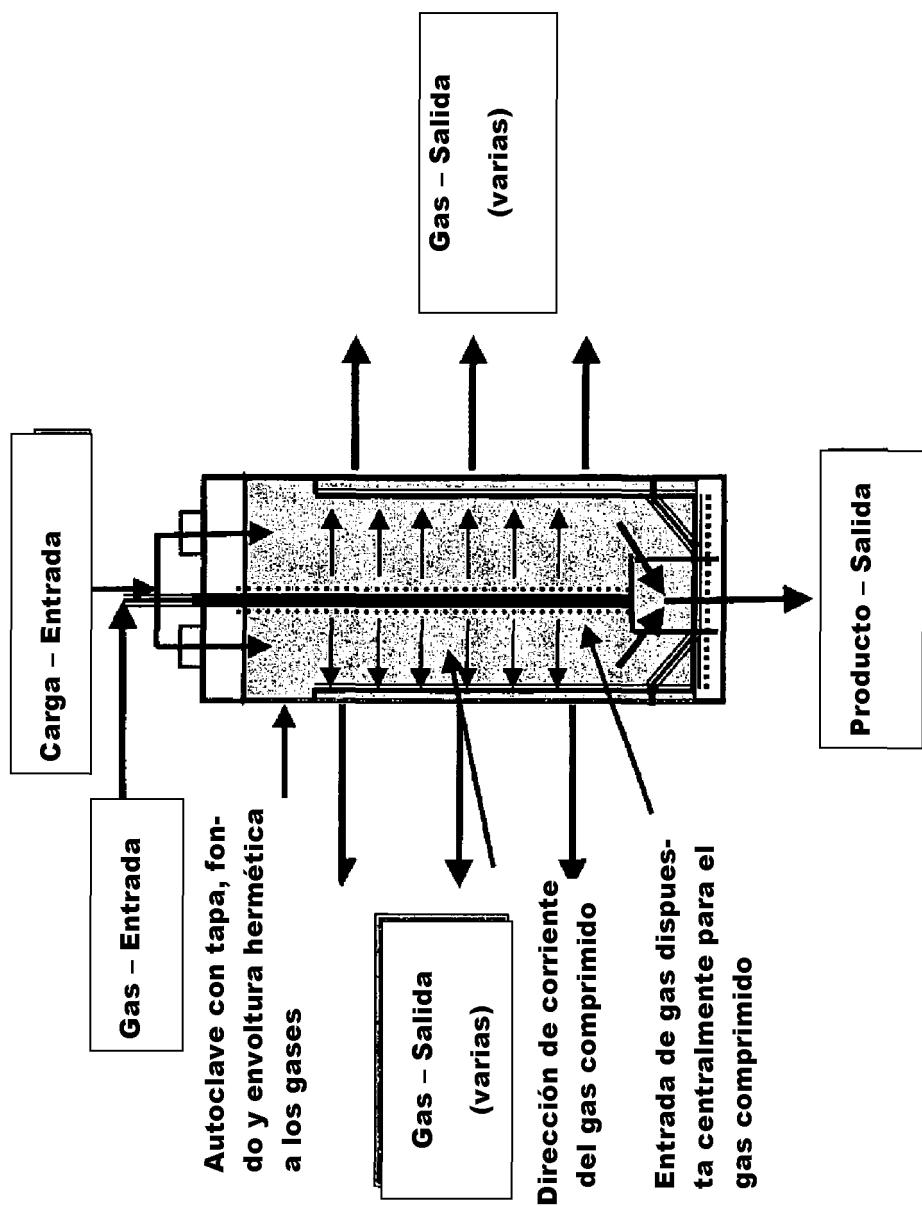


Figura 19

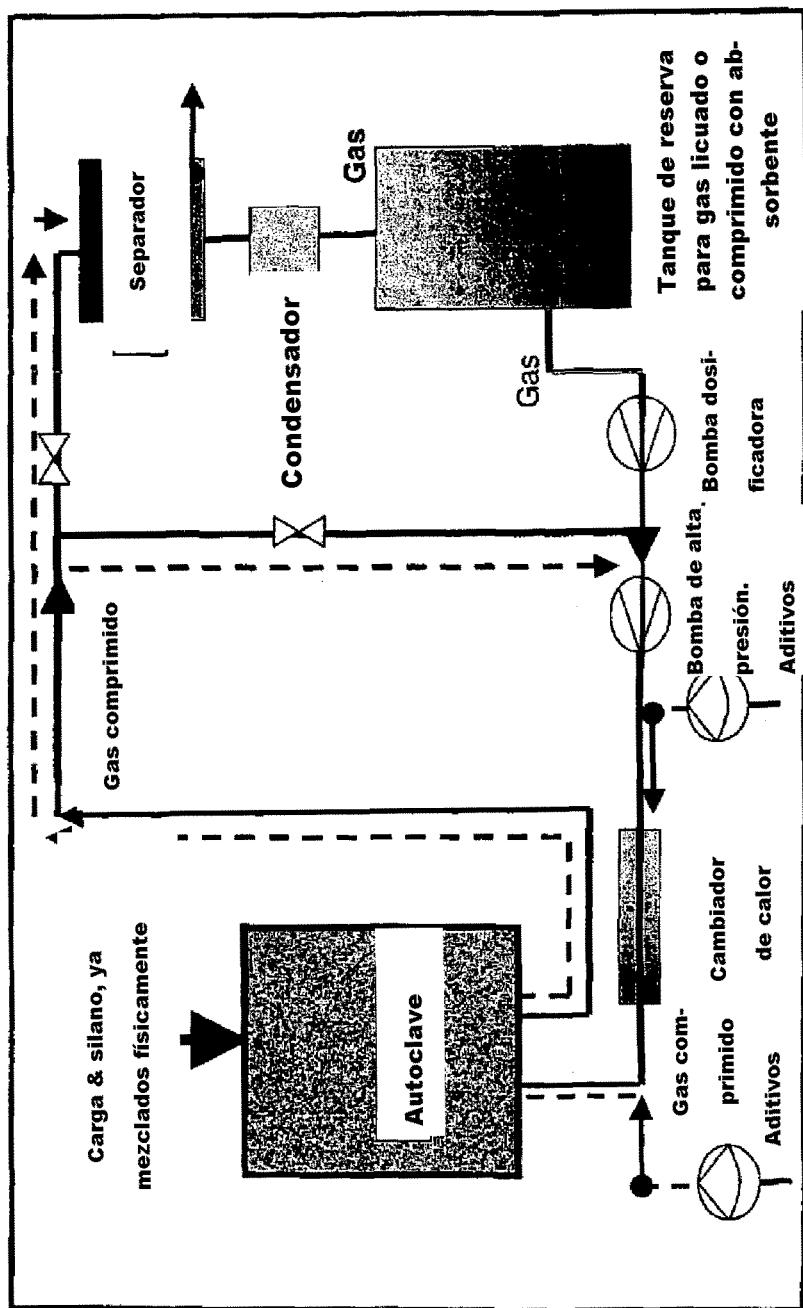


Figura 20