

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 992 917**

51 Int. Cl.:

**C08G 77/08** (2006.01)

**C08G 77/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.05.2019** **E 19176871 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.10.2024** **EP 3744754**

54 Título: **Procedimiento para la producción de siloxanos que portan grupos acetoxi**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**19.12.2024**

73 Titular/es:

**EVONIK OPERATIONS GMBH (100.0%)**  
**Rellinghauser Straße 1-11**  
**45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**KNOTT, WILFRIED;**  
**DUDZIK, HORST;**  
**HENNING, FRAUKE y**  
**CASSENS, JAN**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 992 917 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de siloxanos que portan grupos acetoxi

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de siloxanos superácidos, en particular acidificados con ácido trifluorometanosulfónico, equilibrados de forma final, que portan grupos acetoxi. Como materiales de partida reactivos para la producción de derivados de silicona a base de SiOC, en particular polietersiloxanos a base de SiOC, los siloxanos que portan grupos acetoxi del tipo de estructura lineal o, respectivamente, ramificada representan clases de compuestos importantes.

10 Los documentos EP3492513 A1 y EP3467006 A1 se refieren a la producción de polietersiloxanos enlazados a SiOC, en la que se utilizan acetoxisiloxanos equilibrados acidificados con ácido trifluorometanosulfónico del tipo de estructura lineal o, respectivamente, ramificada como intermedios reactivos.

15 Examinando con más detalle los modos de producción mencionados en dichos documentos de los acetoxisiloxanos utilizados en los mismos, los inventores han descubierto que los acetoxisiloxanos acidificados con ácido trifluorometanosulfónico presentan proporciones aún mayores de ciclos de siloxano inmediatamente después de su producción (véanse los ejemplos 3 y 6 de la presente invención), que, sin embargo, durante el almacenamiento de los siloxanos a 23 °C, en el transcurso de aproximadamente 2 a 3 semanas se incorporan en la respectiva matriz de siloxano de tal manera que el contenido de los ciclos de siloxano remanentes ( $D_4 + D_5 + D_6$ ) corresponde al equilibrio final establecido a esta temperatura y una presión de 1013,25 hPa.

20 Los acetoxisiloxanos equilibrados acidificados con ácido trifluorometanosulfónico resultantes a este respecto cumplen, por lo tanto, todos los requisitos de calidad que se pueden imponer a estos productos intermedios reactivos. Sin embargo, sigue siendo deseable lograr una cinética de ajuste de equilibrio mejorada para garantizar un procesamiento posterior inmediato de los intermedios.

25 El documento US4066680A divulga un procedimiento para producir  $\alpha,\omega$ -siloxanodioles a partir de  $\alpha,\omega$ -diacetoxisiloxanos como producto intermedio. Los  $\alpha,\omega$ -diacetoxisiloxanos se obtienen haciendo reaccionar a reflujo siloxanos cíclicos, anhídrido de ácido acético, ácido acético y tierra decolorante ácida.

30 En este contexto, el objetivo de la presente invención es descubrir un procedimiento para la producción de siloxanos que presenten funciones acetoxi equilibrados de forma final que acelere la cinética de ajuste de equilibrio de forma tan ventajosa que al finalizar el proceso de producción se aislen ya los siloxanos reactivos, que pueden procesarse posteriormente de forma inmediata.

35 Sorprendentemente, se ha descubierto ahora dentro del ámbito de la presente invención que pueden obtenerse ventajosamente acetoxisiloxanos equilibrados de forma final de tipos de estructura tanto lineal como ramificada llevando a cabo las reacciones descritas en los documentos EP3492513 A1 y EP3467006 A1 en particular con la adición de ácido acético.

40 Un objeto de la presente invención es un procedimiento para la producción de siloxanos superácidos, en particular acidificados con ácido trifluorometanosulfónico, equilibrados de forma final, que portan grupos acetoxi, en el que se hacen reaccionar siloxanos cíclicos, en particular que comprenden  $D_4$  y/o  $D_5$ , y/o mezclas de siloxanos cíclicos-ramificados del tipo D/T, dado el caso en mezcla con siloxanos que portan grupos hidroxilo y/o silanos y/o siloxanos que portan grupos acetoxi y/o alcoxi, utilizando un superácido, en particular ácido trifluorometanosulfónico como catalizador con anhídrido acético y con la adición de ácido acético, siendo los siloxanos cíclicos-ramificados del tipo D/T mezclas de siloxanos cíclicos-ramificados del tipo D/T, que además de siloxanos que presentan unidades D y T también contienen siloxanos con unidades Q, con la condición de que en estas mezclas la proporción de átomos de Si procedentes de unidades Q sea  $\leq 10\%$  en masa a  $\geq 0\%$  en masa, preferentemente  $\leq 5\%$  en masa a  $\geq 0\%$  en masa, en el que el límite inferior puede ser  $> 0$  o  $= 0$  por ciento en masa, pero en particular es  $> 0$  por ciento en masa, respectivamente con respecto a la totalidad de todos los átomos de Si.

45 Con respecto a la utilidad de los ciclos de DT, los inventores han determinado que tanto las mezclas de siloxanos cíclicos-ramificados del tipo D/T, que están constituidas (en particular exclusivamente) por siloxanos que presentan unidades D y T, y cuya proporción sumada determinable mediante espectroscopia de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de las unidades D y T que presentan grupos Si-alcoxi y/o SiOH presentes en la matriz de siloxano es inferior al 2 por ciento en moles, preferentemente inferior al 1 por ciento en moles, y que contienen además ventajosamente al menos el 5% en peso de ciclos de siloxano, tales como preferentemente octametilciclotetrasiloxano ( $D_4$ ), dexametilciclopentasiloxano ( $D_5$ ) y/o mezclas de los mismos, como las mezclas de siloxanos cíclicos-ramificados que presentan (en particular exclusivamente) unidades D y T cuya proporción sumada determinable mediante espectroscopia de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de las unidades D y T que presentan grupos Si-alcoxi y/o SiOH presentes en la matriz de siloxano es superior al 2 e inferior al 10 por ciento en moles, son especialmente adecuadas para su uso según la invención.

60 Los siloxanos cíclicos-ramificados del tipo D/T que pueden utilizarse según la invención se describen tanto en la parte experimental a modo de ejemplo como también detalladamente en la solicitud de patente europea EP3321304A1 y en

la solicitud de patente EP3401353 A1. La obtención de mezclas de siloxanos cíclicos-ramificados del tipo D/T, que además de los siloxanos que presentan unidades D y T contienen también siloxanos con unidades Q, es perfectamente posible para el experto, por ejemplo, por analogía a las enseñanzas de los dos documentos mencionados usando, por ejemplo, ésteres de ácido silícico ( $\text{Si}(\text{OR})_4$ ) que proporcionan unidades Q.

Según la invención, los ácidos utilizados según la invención además del ácido acético son superácidos. Los superácidos son bien conocidos por los expertos en la técnica y generalmente son ácidos que son más fuertes que el ácido sulfúrico concentrado al 100 por ciento ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ : valor de  $\text{pK}_s = -3,0$ ). Para cuantificar la fuerza del ácido se utiliza generalmente la función de acidez de Hammett. Según otra forma de realización preferida de la invención los ácidos utilizados son, por lo tanto, superácidos que presentan un valor de  $\text{pK}_a$  inferior a  $-3,0$ , preferentemente ácidos sulfónicos fluorados y/o perfluorados, ácido fluorosulfónico  $\text{HSO}_3\text{F}$ , ácido fluoroantimónico  $\text{HSbF}_6$ , ácido perbutanosulfónico  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{H}$  y de forma muy particularmente preferida ácido trifluorometanosulfónico  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ .

Según una forma de realización preferida de la invención, en el procedimiento según la invención se utilizan silanos que portan grupos acetoxi, en particular diacetoxidimetilsilano y/o triacetoxidimetilsilano.

Según otra forma de realización preferida de la invención, en el procedimiento según la invención se utilizan silanos que portan grupos alcoxi, en particular trietoxi- y/o trimetoxi- y/o dietoxi- y/o trietoxisilano y/o ésteres de ácido silícico ( $\text{Si}(\text{OR})_4$ ), preferentemente con R = metilo o etilo.

Para obtener las mezclas de siloxanos cíclicos-ramificados que presentan (en particular exclusivamente) unidades D y T cuya proporción sumada de las unidades D y T que presentan grupos Si-alcoxi y/o SiOH presentes en la matriz de siloxano determinable mediante espectroscopía de RMN de  $^{29}\text{Si}$  es superior al 2 e inferior al 10 por ciento en moles, es adecuado en particular un procedimiento que comprende las etapas siguientes

(a) una equilibración catalizada por ácido de trialcoxisilanos con ciclos de siloxano y/o  $\alpha,\omega$ -dihidroxipolidimetilsiloxano en presencia de al menos un catalizador ácido y posteriormente

(b) una reacción de hidrólisis y condensación iniciada mediante la adición de agua, así como la adición de un disolvente que contiene silicio, seguida de,

(c) una separación por destilación del alcohol liberado, del agua presente en el sistema y del disolvente que contiene silicio, así como una neutralización o una separación del catalizador ácido y, dado el caso, una separación de las sales que posiblemente se hayan formado,

en el que el disolvente que contiene silicio comprende preferentemente los ciclos de siloxano isoméricos octametilciclotetrasiloxano ( $\text{D}_4$ ), decametilciclotetrasiloxano ( $\text{D}_5$ ) y/o mezclas de los mismos, y se lleva a cabo ventajosamente en proporciones másicas de disolvente que contiene silicio a siloxano que presenta unidades D y T de 1:1 a 5:1, tal como se describe en la solicitud de patente EP3401353A1.

Por razones de viabilidad se muestra a continuación a modo de ejemplo la producción de las mezclas mencionadas anteriormente de siloxano cíclico-ramificado que presenta (en particular exclusivamente) unidades D y T: En un matraz de fondo redondo de cuatro bocas de 500 ml con agitador KPG y equipado con condensador de reflujo se calientan 52,2 g (0,293 mol) de metiltrietoxisilano junto con 130,3 g (0,351 mol) de decametilciclopentasiloxano a 60 °C con agitación se cargan 0,400 g de ácido trifluorometanosulfónico y se equilibran durante 4 horas. A continuación se añaden 15,8 g de agua y 4,0 g de etanol y se calienta la preparación durante 4 horas más a temperatura de reflujo (aproximadamente 80 °C). Se añaden 10,6 g de agua y 200 ml de decametilciclopentasiloxano ( $\text{D}_5$ ) y se sustituye el condensador de reflujo por un puente de destilación y en el espacio de la siguiente hora se eliminan por destilación los componentes volátiles hasta 90 °C. La preparación de reacción se deja a 90 °C durante 2 horas más, después se deja enfriar a 50 °C y se añaden 5 ml de una solución acuosa de amoniaco al 25% y se agita durante otra hora para asegurar la neutralización completa. A 100 °C y un vacío auxiliar aplicado de < 1 mbar, se elimina por destilación agua y el decametilciclopentasiloxano utilizado como disolvente ( $\text{D}_5$ ). Después de enfriar el fondo de destilación se separa el triflato de amonio precipitado mediante un filtro de pliegues. El filtrado es un líquido incoloro y de fácil movilidad cuyo espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  muestra una relación D/T de 6,1: 1 (objetivo 6,0:1). 1). Con respecto a la suma de las unidades de Si registradas espectroscópicamente, las unidades D y T que portan grupos Si-alcoxi o, respectivamente, SiOH, representan una proporción del 4,1 por ciento en moles.

Para obtener las mezclas de siloxanos cíclicos-ramificados del tipo D/T, que están constituidas (en particular exclusivamente) por siloxanos que contienen unidades D y T y cuya proporción sumada de las unidades D y T que presentan grupos Si-alcoxi y/o SiOH presentes en la matriz de siloxano determinable mediante espectroscopía de RMN de  $^{29}\text{Si}$  es  $\leq 2$  por ciento en moles, preferentemente inferior al 1 por ciento en moles, y que también contienen ventajosamente al menos el 5% en peso de ciclos de siloxano, tales como, preferentemente, octametilciclotetrasiloxano ( $\text{D}_4$ ), decametilciclopentasiloxano ( $\text{D}_5$ ) y/o mezclas de los mismos, es especialmente adecuado un procedimiento en el que se hace reaccionar un trialcoxisilano en un disolvente con ciclos de siloxano y/o  $\alpha,\omega$ -dihidroxipolidimetilsiloxano con adición de agua y en presencia de al menos un catalizador ácido, tal como se

describe en la solicitud de patente europea EP3321304A1. El ejemplo 1 de la presente invención muestra a modo de ejemplo la obtención de mezclas correspondientes de siloxanos cíclicos-ramificados del tipo D/T.

Según una forma de realización preferida de la invención se utiliza ácido acético en cantidades del 0,4 al 3,5 por ciento en peso, preferentemente del 0,5 al 3 por ciento en peso, de forma preferida del 0,8 al 1,8 por ciento en peso, de forma particularmente preferida en cantidades del 1,0 al 1,5 por ciento en peso con respecto a la matriz de reacción que comprende (en particular que está constituida por) anhídrido acético y siloxanos cíclicos, que comprenden D<sub>4</sub> y/o D<sub>5</sub> o, respectivamente, que comprende (en particular, que está constituida por) anhídrido acético y mezclas de siloxanos cíclicos-ramificados del tipo D/T, o que comprende (en particular que está constituida por) siloxanos cíclicos que comprenden D<sub>4</sub> y/o D<sub>5</sub> y mezclas de siloxanos cíclicos-ramificados del tipo D/T.

Según una forma de realización preferida de la invención, el superácido utilizado como catalizador además del ácido acético, en particular ácido trifluorometanosulfónico, se utiliza en cantidades del 0,1 al 1,0 por ciento en masa, preferentemente del 0,1 al 0,3 por ciento en masa, con respecto a la matriz de reacción que comprende (en particular está constituida por) anhídrido acético y siloxanos cíclicos, en particular que comprenden D<sub>4</sub> y/o D<sub>5</sub>, y/o siloxanos cíclicos-ramificados del tipo D/T.

El término "equilibrado de forma final" significa que se ha alcanzado el equilibrio de equilibración establecido a una temperatura de 23 °C y una presión de 1013,25 hPa. Como indicador para alcanzar el equilibrio de equilibración puede utilizarse el contenido total de ciclos determinado por cromatografía de gases definido como la suma de los contenidos de D<sub>4</sub>, D<sub>5</sub>, D<sub>6</sub> con respecto a la matriz de siloxano y determinado tras la derivatización de los  $\alpha,\omega$ -diacetoxipolidimetilsiloxanos a los correspondientes  $\alpha,\omega$ -diisopropoxipolidimetilsiloxanos o tras la derivatización de los acetoxisiloxanos ramificados a los correspondientes isopropoxisiloxanos ramificados. Mediante el uso de ácido acético según la invención se pueden lograr fácilmente proporciones inferiores a las proporciones de equilibrio habituales de aproximadamente el 13 por ciento en peso del contenido total de ciclos para los  $\alpha,\omega$ -diacetoxipolidimetilsiloxanos lineales y de aproximadamente el 8 por ciento en peso del contenido total de ciclos para los acetoxisiloxanos ramificados. En consecuencia, corresponde a una forma de realización preferida que las proporciones de equilibrio del contenido total de ciclos sean inferiores al 13, preferentemente inferiores al 12 por ciento en peso, para los  $\alpha,\omega$ -diacetoxipolidimetilsiloxanos lineales y que las proporciones de equilibrio del contenido total de ciclos sean inferiores al 8, preferentemente inferiores al 7 por ciento en peso, para los acetoxisiloxanos ramificados. La derivatización a los  $\alpha,\omega$ -diisopropoxipolidimetilsiloxanos o, respectivamente, a los isopropoxisiloxanos ramificados se elige deliberadamente, a este respecto para evitar una reacción de redispersión inducida térmicamente de los  $\alpha,\omega$ -diacetoxipolidimetilsiloxanos o, respectivamente, de los acetoxisiloxanos ramificados que puede producirse, dado el caso, en las condiciones del análisis por cromatografía de gases (para la reacción de redispersión véase, entre otros, J. Pola et al., Collect. Czech. Chem. Commun. 1974, 39(5), 1169-1176 y también W. Simmler, Houben-Weyl, Methods of Organic Chemistry, Vol. VI/2, 4ª edición, O-Metal Derivates of Organic Hydroxy Compounds, página 162 y siguientes)).

Según una forma de realización preferida, la reacción se lleva a cabo en el intervalo de temperatura de 140 a 160 °C y en un periodo de 4 a 8 horas.

En una forma de realización preferida de la invención se excluye el uso único de ácido trifluorometanosulfónico como catalizador, especialmente si no se utilizan siloxanos con unidades Q.

Otro objeto de la presente invención se refiere a siloxanos superácidos, en particular acidificados con ácido trifluorometanosulfónico, equilibrados de forma final, que portan grupos  $\alpha,\omega$ -acetoxi, que contienen contenidos de ciclos totales, definidos como la suma de las proporciones de contenido de los siloxanos cíclicos que comprenden D<sub>4</sub>, D<sub>5</sub> y D<sub>6</sub> con respecto a la matriz de siloxano y determinados mediante cromatografía de gases después de su derivatización a los correspondientes  $\alpha,\omega$ -isopropoxisiloxanos lineales, inferiores al 13, preferentemente inferiores al 12 por ciento en peso, producidos según un procedimiento según la invención tal como se ha descrito anteriormente.

Otro objeto de la presente invención se refiere a siloxanos superácidos, en particular acidificados con ácido trifluorometanosulfónico, equilibrados de forma final, que portan grupos acetoxi, que contienen proporciones de contenido de ciclos totales, definidos como la suma de los contenidos de los siloxanos cíclicos que comprenden D<sub>4</sub>, D<sub>5</sub> y D<sub>6</sub> con respecto a la matriz de siloxano y determinados mediante cromatografía de gases después de su derivatización a los correspondientes isopropoxisiloxanos ramificados inferiores al 8, preferentemente inferiores al 7 por ciento en peso, producidos según un procedimiento según la invención tal como se ha descrito anteriormente.

Otro objeto de la presente invención se refiere al uso de los siloxanos superácidos, en particular acidificados con ácido trifluorometanosulfónico, equilibrados de forma final, que portan grupos acetoxi, tal como se ha descrito anteriormente, como materiales de partida para la producción de polietersiloxanos enlazados a SiOC, para su uso en estabilizadores de espuma de PU, en antiespumantes, en demulsionantes, en emulsionantes y en aditivos para barnices y reguladores de flujo; así como para su uso como desaireadores; como estabilizadores de espuma, en particular como estabilizadores de espuma de poliuretano; como agentes humectantes; como agentes de hidrofobación; como agentes reguladores de flujo; para la producción de dispersiones poliméricas; para la producción de adhesivos o sellantes; para el tratamiento de superficies de fibras, partículas o tejidos, en particular para el acabado o la impregnación de textiles,

para la producción de toallas de papel, en el recubrimiento de materiales de carga; para la producción de formulaciones de limpieza y de cuidado para uso doméstico o para aplicaciones industriales, en particular para la producción de suavizantes de tejidos; para la producción de composiciones cosméticas, farmacéuticas y dermatológicas, en particular formulaciones cosméticas de limpieza y de cuidado, agentes para el tratamiento del cabello y agentes para el postratamiento del cabello; para la limpieza y el cuidado de superficies duras; como coadyuvantes de procesamiento en la extrusión de termoplásticos; para la producción de cuerpos moldeados termoplásticos y/o como coadyuvante en fitoprotección; para la producción de composiciones de materiales de construcción.

### Ejemplos

Los siguientes ejemplos sirven únicamente para explicar la presente invención al experto en la técnica y no representan limitación alguna del objeto reivindicado. La determinación de los contenidos de agua se realiza básicamente utilizando el procedimiento de Karl-Fischer, de conformidad con las normas DIN 51777, DGF E-III 10 y DGF C-III 13a. La espectroscopía de RMN de  $^{29}\text{Si}$  sirvió para realizar un seguimiento de la reacción en todos los ejemplos. En el ámbito de la presente invención, las muestras de RMN de  $^{29}\text{Si}$  se disuelven en  $\text{CDCl}_3$  a 22 °C a una frecuencia de medición de 79,49 MHz en un espectrómetro Bruker Avance III equipado con un cabezal de muestra 287430 con una anchura de hueco de 10 mm y se miden frente a tetrametilsilano (TMS) como patrón externo [ $\delta(^{29}\text{Si}) = 0,0 \text{ ppm}$ ].

Las GPC (cromatografía de permeación en gel) se registran utilizando THF como fase móvil en una combinación de columnas SDV 1000/10000A, longitud 65 cm, DI 0,80, a una temperatura de 30 °C en un sistema SECcurity<sup>2</sup> GPC 1260 (PSS Polymer Standards Service GmbH).

Los cromatogramas de gases se realizan en un dispositivo GC 7890B de Agilent Technologies equipado con una columna HP-1; 30 m x 0,32 mm ID x 0,25  $\mu\text{m}$  dF (Agilent Technologies N<sup>o</sup> 19091Z-413E) e hidrógeno como gas portador con los siguientes parámetros:

Detector: FID; 310 °C

Inyector: División; 290 °C

Modo: flujo constante de 2 ml/min

Programa de temperaturas: 60 °C con 8 °C/min -150 °C con 40 °C/min - 300 °C 10 min.

Como indicador para alcanzar el equilibrio de equilibración, el contenido total de ciclos determinado por cromatografía de gases se define como la suma de los contenidos de  $\text{D}_4^-$ ,  $\text{D}_5^-$ ,  $\text{D}_6^-$  con respecto a la matriz de siloxano y determinado tras la derivatización de los  $\alpha,\omega$ -diacetoxipolidimetilsiloxanos a los correspondientes  $\alpha,\omega$ -diisopropoxipolidimetilsiloxanos. La derivatización a los  $\alpha,\omega$ -diisopropoxipolidimetilsiloxanos se elige deliberadamente, a este respecto, para evitar una reacción de redisociación inducida térmicamente de los  $\alpha,\omega$ -diacetoxipolidimetilsiloxanos que puede producirse, dado el caso, en las condiciones del análisis por cromatografía de gases (para la reacción de redisociación véase, entre otros, J. Pola et al., Collect. Czech. Chem. Commun. 1974, 39(5), 1169-1176 y también W. Simmler, Houben-Weyl, Methods of Organic Chemistry, Vol. VI/2, 4<sup>a</sup> edición, O-Metal Derivates of Organic Hydroxy Compounds, página 162 y siguientes)).

### Ejemplo 1

Producción de un siloxano cíclico-ramificado con una relación D/T deseada de 6 : 1

En un matraz de fondo redondo de cuatro bocas de 10 l con agitador KPG y equipado con condensador de reflujo se calientan 783 g (4,39 mol) de metiltrietoxisilano junto con 978,7 g (2,64 mol) de decametilsiloxano a 60 °C con agitación se cargan 2,98 g de ácido trifluorometanosulfónico y se equilibran durante 4 horas. A continuación se añaden 237 g de agua, así como 59,3 g de etanol y se calienta la preparación durante otras 2 horas a temperatura de reflujo. Se añaden 159,0 g de agua, así como 978,8 g (2,64 mol) de decametilsiloxano ( $\text{D}_5$ ), se sustituye el condensador de reflujo por un puente de destilación y en el espacio de la siguiente hora se separan por destilación los componentes volátiles hasta 90 °C. A continuación se añaden a la preparación de reacción 3000 ml de tolueno y el agua que se encuentra aún en el sistema de material se elimina por destilación en un separador de agua hasta una temperatura del fondo de 100 °C. La preparación de reacción se deja enfriar hasta aproximadamente 60 °C, el ácido se neutraliza mediante la adición de 60,0 g de bicarbonato de sodio sólido y después se agita durante 30 minutos adicionales para asegurar la neutralización completa. Después de enfriar a 25 °C, las sales se separan utilizando un filtro de pliegues.

El tolueno utilizado como disolvente se elimina por destilación a 70 °C y un vacío auxiliar aplicado < 1 mbar. El fondo de destilación es un líquido incoloro y de fácil movilidad cuyo espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  muestra una relación D/T de 6,2: 1 (objetivo 6,0 : 1). Con respecto a la suma de las unidades de Si registradas espectroscópicamente, las unidades D y T, que portan grupos Si-alcoxi o, respectivamente, SiOH, representan una proporción del 0,52 por ciento en moles. El análisis por cromatografía de gases del líquido presenta, además, una proporción de aproximadamente el 15 por

ciento en peso de ciclos de siloxano simples en forma de D<sub>4</sub>, D<sub>5</sub> y D<sub>6</sub>. La GPC presenta una amplia distribución de pesos moleculares, caracterizada por Mw = 55258 g/mol; Mn 1693 g/mol y Mw/Mn = 32,63.

### Ejemplo 2 (según la invención)

Producción de un siloxano ramificado terminado en acetoxi con adición de ácido acético al 1,5%

En un matraz de cuatro bocas de 1000 ml con agitador KPG, termómetro interno y equipado con condensador de reflujo se disponen con agitación 49,9 g (0,489 mol) de anhídrido de ácido acético junto con 268,1 g de los ciclos DT producidos en el ejemplo 1 (relación D/T según el espectro de RMN de <sup>29</sup>Si = 6,18 : 1, M = 525,42 g/mol y una proporción de agrupaciones SiOH/SiOEt del 0,52% en moles) y 188,5 g de decametilciclopentasiloxano (D<sub>5</sub>) y se añaden 1,03 g (0,56 ml) de ácido trifluorometanosulfónico (el 0,2% en masa con respecto a la preparación total) y 7,6 g de ácido acético (el 1,5% con respecto a la masa de los reactantes) y se calienta rápidamente a 150 °C. La mezcla de reacción al comienzo ligeramente turbia se deja durante 6 horas a esta temperatura con agitación adicional

Después de enfriar la preparación, se aísla un líquido incoloro-transparente y de fácil movilidad, cuyo espectro de RMN de <sup>29</sup>Si confirma la presencia de grupos Si-acetoxi con un rendimiento de aproximadamente el 88,2% con respecto al anhídrido de ácido acético utilizado y la desaparición completa de proporciones detectables espectroscópicamente de grupos Si-alcoxi y SiOH.

*Conversión del acetoxisiloxano ramificado en el isopropoxisiloxano ramificado correspondiente para la caracterización analítica*

Inmediatamente después de la síntesis, se mezclan 100,0 g de este acetoxisiloxano ramificado equilibrado acidificado con ácido trifluorometanosulfónico en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas de 250 ml equipado con un agitador KPG, un termómetro interno y equipado con condensador de reflujo junto con 23,2 g de un isopropanol secado sobre un tamiz molecular con agitación a 22 °C. A continuación se carga la mezcla de reacción mediante introducción de amoníaco gaseoso (NH<sub>3</sub>) hasta que la reacción sea alcalina (papel indicador universal húmedo) y después se agita a esta temperatura durante otros 45 minutos. Las sales precipitadas se separan por medio de un filtro de pliegues.

Se aísla un líquido transparente e incoloro cuyo espectro de RMN de <sup>29</sup>Si acompañante confirma la conversión cuantitativa del acetoxisiloxano ramificado en un isopropoxisiloxano ramificado.

Se extrae una parte alícuota de este isopropoxisiloxano ramificado y se analiza mediante cromatografía de gases. El cromatograma de gases presenta los siguientes contenidos (datos en porcentaje en masa):

D <sub>4</sub>	D <sub>5</sub>	D <sub>6</sub>	Suma (D <sub>4</sub> - D <sub>6</sub> )	Contenido de isopropanol
2,3%	1,4%	0,4%	4,1%	7,1%

Teniendo en cuenta el exceso de isopropanol, los contenidos en ciclos de siloxano (D<sub>4</sub>, D<sub>5</sub> y D<sub>6</sub>) se calculan en este caso con respecto únicamente a la proporción de siloxano.

### Ejemplo 3 (no según la invención)

Producción de un siloxano ramificado terminado en acetoxi

En un matraz de cuatro bocas de 1000 ml con agitador KPG, termómetro interno y equipado con condensador de reflujo se disponen con agitación 49,9 g (0,489 mol) de anhídrido de ácido acético junto con 268,1 g de los ciclos DT producidos en el ejemplo 1 (relación D/T según el espectro de RMN de <sup>29</sup>Si = 6,18 : 1, M = 525,42 g/mol y una proporción de grupos SiOH/SiOEt del 0,52% en moles) y 188,5 g de decametilciclopentasiloxano (D<sub>5</sub>) y se añaden 1,03 g (0,56 ml) de ácido trifluorometanosulfónico (el 0,2% en masa con respecto a la preparación total) y se calienta rápidamente a 150 °C. La mezcla de reacción al comienzo ligeramente turbia se deja durante 6 horas a esta temperatura con agitación adicional

Después de enfriar la preparación, se aísla un líquido incoloro-transparente y de fácil movilidad, cuyo espectro de RMN de <sup>29</sup>Si confirma la presencia de grupos Si-acetoxi con un rendimiento de aproximadamente el 92,3% con respecto al anhídrido de ácido acético utilizado y la desaparición completa de proporciones detectables espectroscópicamente de grupos Si-alcoxi y SiOH.

*Conversión del acetoxisiloxano ramificado en el isopropoxisiloxano ramificado correspondiente para la caracterización analítica*

Inmediatamente después de la síntesis, se mezclan 100,0 g de este acetoxisiloxano ramificado equilibrado acidificado con ácido trifluorometanosulfónico en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas de 250 ml equipado con un agitador KPG, un termómetro interno y equipado con condensador de reflujo junto con 23,2 g de un isopropanol secado sobre

un tamiz molecular con agitación a 22 °C. A continuación se carga la mezcla de reacción mediante introducción de amoníaco gaseoso (NH<sub>3</sub>) hasta que la reacción sea alcalina (papel indicador universal húmedo) y después se agita a esta temperatura durante otros 45 minutos. Las sales precipitadas se separan por medio de un filtro de pliegues.

5 Se aísla un líquido transparente e incoloro cuyo espectro de RMN de <sup>29</sup>Si acompañante confirma la conversión cuantitativa del acetoxisiloxano ramificado en un isopropoxisiloxano ramificado.

Se extrae una parte alícuota de este isopropoxisiloxano ramificado y se analiza mediante cromatografía de gases. El cromatograma de gases presenta los siguientes contenidos (datos en porcentaje en masa):

10

D <sub>4</sub>	D <sub>5</sub>	D <sub>6</sub>	Suma (D <sub>4</sub> - D <sub>6</sub> )	Contenido de isopropanol
2,03%	21,85%	0,83%	24,71%	11,7%

Teniendo en cuenta el exceso de isopropanol, los contenidos en ciclos de siloxano (D<sub>4</sub>, D<sub>5</sub> y D<sub>6</sub>) se calculan en este caso con respecto únicamente a la proporción de siloxano.

#### 15 Ejemplo 4 (según la invención)

Producción de un polidimetilsiloxano lineal terminado en acetoxi con adición de ácido acético al 1,5%

20 En un matraz de cuatro bocas de 1000 ml con agitador KPG, termómetro interno y equipado con condensador de reflujo se disponen con agitación 77,3 g (0,757 mol) de anhídrido de ácido acético junto con 732,8 g (1,98 mol) de decametilciclopentasiloxano (D<sub>5</sub>) y 12,2 g de ácido acético (el 1,5% en peso con respecto a la masa total de los reactantes) y se añaden 1,62 g (0,88 ml) de ácido trifluorometanosulfónico (el 0,2% en masa con respecto a la preparación total) y se calientan rápidamente a 150°C. La mezcla de reacción al comienzo ligeramente turbia se deja durante 6 horas a esta temperatura con agitación adicional

25

Después de enfriar la preparación se aísla un líquido incoloro-transparente y de fácil movilidad cuyo espectro de <sup>29</sup>Si-RMN confirma la presencia de grupos Si-acetoxi con un rendimiento de aproximadamente el 93% con respecto al anhídrido de ácido acético utilizado, de forma correspondiente a un α,ω-diacetoxipolidimetilsiloxano con una longitud de cadena total media de aproximadamente 14.

30

*Conversión del α,ω-diacetoxipolidimetilsiloxano en el α,ω-diisopropoxipolidimetilsiloxano correspondiente para la caracterización analítica*

35 Inmediatamente después de la síntesis, se mezclan 50,0 g de este ácido trifluorometanosulfónico, α,ω-diacetoxipolidimetilsiloxano equilibrado en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas de 250 ml equipado con agitador KPG, termómetro interno y condensador de reflujo junto con 11,3 g de un isopropanol secado sobre un tamiz molecular con agitación a 22 °C. A continuación se carga la mezcla de reacción mediante introducción de amoníaco gaseoso (NH<sub>3</sub>) hasta que la reacción sea alcalina (papel indicador universal húmedo) y después se agita a esta temperatura durante otros 45 minutos. Las sales precipitadas se separan por medio de un filtro de pliegues.

40

Se aísla un líquido transparente e incoloro cuyo espectro de RMN de <sup>29</sup>Si acompañante confirma la conversión cuantitativa del α,ω-diacetoxipolidimetilsiloxano en un α,ω-diisopropoxipolidimetilsiloxano.

45 Se extrae una parte alícuota de este α,ω-diisopropoxipolidimetilsiloxano y se analiza mediante cromatografía de gases. El cromatograma de gases presenta los siguientes contenidos (datos en porcentaje en masa):

D <sub>4</sub>	D <sub>5</sub>	D <sub>6</sub>	Suma (D <sub>4</sub> - D <sub>6</sub> )	Contenido de isopropanol
4,94%	4,04%	1,07%	10,06%	11,00%

Teniendo en cuenta el exceso de isopropanol, el contenido de los ciclos de siloxano (D<sub>4</sub>, D<sub>5</sub> y D<sub>6</sub>) se calcula en este caso con respecto únicamente a la proporción de siloxano.

50

#### Ejemplo 5 (según la invención)

Producción de un polidimetilsiloxano lineal terminado en acetoxi con adición de ácido acético al 3,0%

55 En un matraz de cuatro bocas de 1000 ml con agitador KPG, termómetro interno y equipado con condensador de reflujo se disponen con agitación 77,3 g (0,757 mol) de anhídrido de ácido acético junto con 732,8 g (1,98 mol) de decametilciclopentasiloxano (D<sub>5</sub>) y 24,3 g de ácido acético (el 3,0% en peso con respecto a la masa total de los reactantes) y se añaden 1,62 g (0,88 ml) de ácido trifluorometanosulfónico (el 0,2% en masa con respecto a la preparación total) y se calienta rápidamente a 150°C. La mezcla de reacción al comienzo ligeramente turbia se deja durante 4 horas a esta temperatura con agitación adicional

60

Después de enfriar la preparación se aísla un líquido incoloro-transparente y de fácil movilidad cuyo espectro de  $^{29}\text{Si}$ -RMN confirma la presencia de grupos Si-acetoxi con un rendimiento de aproximadamente el 93% con respecto al anhídrido de ácido acético utilizado, de forma correspondiente a un  $\alpha,\omega$ -diacetoxipolidimetilsiloxano con una longitud de cadena total media de aproximadamente 14.

*Conversión del  $\alpha,\omega$ -diacetoxipolidimetilsiloxano en el  $\alpha,\omega$ -diisopropoxipolidimetilsiloxano correspondiente para la caracterización analítica*

Inmediatamente después de la síntesis, se mezclan con agitación a 22 °C 50,0 g de este  $\alpha,\omega$ -diacetoxipolidimetilsiloxano equilibrado en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas de 250 ml equipado con agitador KPG, termómetro interno y condensador de reflujo con 11,3 g de un isopropanol secado sobre un tamiz molecular. A continuación se carga la mezcla de reacción mediante introducción de amoníaco gaseoso ( $\text{NH}_3$ ) hasta que la reacción sea alcalina (papel indicador universal húmedo) y después se agita a esta temperatura durante otros 45 minutos. Las sales precipitadas se separan por medio de un filtro de pliegues.

Se aísla un líquido transparente e incoloro cuyo espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  acompañante confirma la conversión cuantitativa del  $\alpha,\omega$ -diacetoxipolidimetilsiloxano en un  $\alpha,\omega$ -diisopropoxipolidimetilsiloxano.

Se extrae una parte alícuota de este  $\alpha,\omega$ -diisopropoxipolidimetilsiloxano y se analiza mediante cromatografía de gases. El cromatograma de gases presenta los siguientes contenidos (datos en porcentaje en masa):

D <sub>4</sub>	D <sub>5</sub>	D <sub>6</sub>	Suma (D <sub>4</sub> - D <sub>6</sub> )	Contenido de isopropanol
4,09%	2,62%	0,86%	7,57%	4,60%

Teniendo en cuenta el exceso de isopropanol, los contenidos en ciclos de siloxano (D<sub>4</sub>, D<sub>5</sub> y D<sub>6</sub>) se calculan en este caso con respecto únicamente a la proporción de siloxano.

#### **Ejemplo 6 (no según la invención)**

Producción de un poldimetilsiloxano lineal terminado en acetoxi

En un matraz de cuatro bocas de 1000 ml con agitador KPG, termómetro interno y equipado con condensador de reflujo se disponen con agitación 77,3 g (0,757 mol) de anhídrido de ácido acético junto con 732,8 g (1,98 mol) de decametilciclopentasiloxano (D<sub>5</sub>) y se añaden 1,62 g (0,88 ml) de ácido trifluorometanosulfónico (el 0,2% en masa con respecto a la preparación total) y se calienta rápidamente a 150°C. La mezcla de reacción al comienzo ligeramente turbia se deja durante 6 horas a esta temperatura con agitación adicional

Después de enfriar la preparación se aísla un líquido incoloro-transparente y de fácil movilidad cuyo espectro de  $^{29}\text{Si}$ -RMN confirma la presencia de grupos Si-acetoxi con un rendimiento de aproximadamente el 90% con respecto al anhídrido de ácido acético utilizado, de forma correspondiente a un  $\alpha,\omega$ -diacetoxipolidimetilsiloxano con una longitud de cadena total media de aproximadamente 14.

*Conversión del  $\alpha,\omega$ -diacetoxipolidimetilsiloxano en el  $\alpha,\omega$ -diisopropoxipolidimetilsiloxano correspondiente para la caracterización analítica*

Inmediatamente después de la síntesis, se mezclan 50 g de este  $\alpha,\omega$ -diacetoxipolidimetilsiloxano equilibrado acidificado con ácido trifluorometanosulfónico en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas de 250 ml equipado con agitador KPG, termómetro interno y condensador de reflujo junto con 11,3 g de un isopropanol secado sobre un tamiz molecular con agitación a 22 °C. A continuación se carga la mezcla de reacción mediante introducción de amoníaco gaseoso ( $\text{NH}_3$ ) hasta que la reacción sea alcalina (papel indicador universal húmedo) y después se agita a esta temperatura durante otros 45 minutos. Las sales precipitadas se separan por medio de un filtro de pliegues.

Se aísla un líquido transparente e incoloro cuyo espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  acompañante confirma la conversión cuantitativa del  $\alpha,\omega$ -diacetoxipolidimetilsiloxano en un  $\alpha,\omega$ -diisopropoxipolidimetilsiloxano.

Se extrae una parte alícuota de este  $\alpha,\omega$ -diisopropoxipolidimetilsiloxano y se analiza mediante cromatografía de gases. El cromatograma de gases presenta los siguientes contenidos:

D <sub>4</sub>	D <sub>5</sub>	D <sub>6</sub>	Suma (D <sub>4</sub> - D <sub>6</sub> )	Contenido de isopropanol
1,72%	39,12%	0,88	41,72	9,50

Teniendo en cuenta el exceso de isopropanol, los contenidos en ciclos de siloxano (D<sub>4</sub>, D<sub>5</sub> y D<sub>6</sub>) se calculan en este caso con respecto únicamente a la proporción de siloxano.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir siloxanos superácidos, en particular acidificados con ácido trifluorometanosulfónico, equilibrados de forma final, que portan grupos acetoxi, caracterizado por que
- 5 se hacen reaccionar siloxanos cíclicos, en particular que comprenden D<sub>4</sub> y/o D<sub>5</sub>, y/o mezclas de siloxanos cíclicos-ramificados del tipo D/T, dado el caso en mezcla con siloxanos que portan grupos hidroxilo y/o silanos y/o siloxanos que portan grupos acetoxi y/o alcoxi, utilizando un superácido, en particular
- 10 ácido trifluorometanosulfónico, como catalizador, con anhídrido acético y con la adición de ácido acético, en el que los siloxanos cíclicos-ramificados del tipo D/T son mezclas de siloxanos cíclicos-ramificados del tipo D/T que además de siloxanos que presentan unidades D y T también contienen siloxanos con unidades Q, con la condición de que en estas mezclas la proporción de átomos de Si procedentes de unidades Q sea  $\leq 10\%$  en masa a  $\geq 0\%$  en masa, preferentemente  $\leq 5\%$  en masa a  $\geq 0\%$  en masa, con respecto a la totalidad de todos los átomos de Si.
- 15
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que los ácidos utilizados además del ácido acético son superácidos que presentan un valor de pKa inferior a -3,0, preferentemente ácidos sulfónicos fluorados y/o perfluorados, ácido fluorosulfónico HSO<sub>3</sub>F, ácido fluoroantimónico HSbF<sub>6</sub>, ácido perbutanosulfónico C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>H y de forma muy particularmente preferida ácido trifluorometanosulfónico CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H.
- 20
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que como silanos que portan grupos acetoxi se utilizan diacetoxidimetilsilano y/o triacetoximetilsilano.
- 25
4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que como silanos que portan grupos alcoxi se emplean trietoxisilano y/o trimetoxisilano y/o dietoxisilano.
- 30
5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que se añade ácido acético en cantidades del 0,4 al 3,5 por ciento en peso, preferentemente del 0,5 al 3 por ciento en peso, de forma preferida del 0,8 al 1,8 por ciento en peso, de forma particularmente preferida en cantidades de 1,0 a 1,5 por ciento en peso, con respecto a la matriz de reacción
- 35 que comprende anhídrido acético y siloxanos cíclicos que comprenden D<sub>4</sub> y/o D<sub>5</sub> o, respectivamente, que comprende anhídrido acético y mezclas de siloxanos cíclicos-ramificados del tipo D/T o, respectivamente, que comprende siloxanos cíclicos que comprenden D<sub>4</sub> y/o D<sub>5</sub> y mezclas de siloxanos cíclicos-ramificados del tipo D/T.
- 40
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que se utilizan mezclas de siloxanos cíclicos-ramificados del tipo D/T que están constituidas por siloxanos que presentan unidades D y T y cuya proporción sumada determinable mediante espectroscopia de RMN de <sup>29</sup>Si de las unidades D y T que presentan grupos Si-alcoxi y/o SiOH presentes en la matriz de siloxano es  $\leq 2$  por ciento en moles, preferentemente inferior al 1 por ciento en moles, y que contienen además ventajosamente al menos el 5 por ciento en peso de ciclos de siloxano, tales como preferentemente octametilciclotetrasiloxano (D<sub>4</sub>), decametilciclopentasiloxano (D<sub>5</sub>) y/o mezclas de los mismos
- 45
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que se utilizan mezclas de siloxanos cíclicos-ramificados que presentan unidades D y T cuya proporción sumada determinable mediante espectroscopia de RMN de <sup>29</sup>Si de las unidades D y T que presentan grupos Si-alcoxi y/o SiOH presentes en la matriz de siloxano es superior al 2 e inferior al 10 por ciento en moles.
- 50
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que además del ácido acético se utiliza también un superácido, en particular ácido trifluorometanosulfónico, en cantidades del 0,1 al 1,0 por ciento en masa, preferentemente del 0,1 al 0,3 por ciento en masa, con respecto a la matriz de reacción que comprende anhídrido acético y siloxanos cíclicos, en particular que comprenden D<sub>4</sub> y/o D<sub>5</sub>, y/o mezclas de siloxanos cíclicos-ramificados del tipo D/T.
- 55
9. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que la reacción se lleva a cabo en el intervalo de temperatura de 140 a 160 °C y en un periodo de 4 a 8 horas.
- 60
10. Siloxanos superácidos, en particular acidificados con ácido trifluorometanosulfónico, equilibrados de forma final, lineales, que portan grupos  $\alpha,\omega$ -acetoxi, producidos según un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 9, caracterizados por que presentan contenidos totales de ciclos definidos como la suma de las proporciones de contenido de los siloxanos cíclicos que comprenden D<sub>4</sub>, D<sub>5</sub> y D<sub>6</sub> con respecto a la matriz de siloxano y determinados mediante cromatografía de gases después de su derivatización a los  $\alpha,\omega$ -isopropoxisiloxanos lineales correspondientes inferiores al 13, preferentemente inferiores al 12, por ciento en peso.
- 65

5 11. Siloxanos superácidos, en particular acidificados con ácido trifluorometanosulfónico, equilibrados de forma final, ramificados, que portan grupos acetoxi, producidos según un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 9, caracterizados por que presentan contenidos totales de ciclos definidos como la suma de las proporciones de contenido de los siloxanos cíclicos que comprenden D<sub>4</sub>, D<sub>5</sub> y D<sub>6</sub> con respecto a la matriz de siloxano y determinados mediante cromatografía de gases después de su derivatización a los  $\alpha,\omega$ -isopropoxisiloxanos lineales correspondientes inferiores al 8, preferentemente inferiores al 7, por ciento en peso..

10 12. Utilización de siloxanos superácidos, en particular acidificados con ácido trifluorometanosulfónico, equilibrados de forma final, que portan grupos acetoxi según la reivindicación 10 u 11 como materiales de partida para la producción de polietersiloxanos enlazados a SiOC, para su uso en estabilizadores de espuma de PU, en antiespumantes, en demulsionantes, en emulsionantes y en aditivos para barnices y reguladores de flujo; así como para su uso como desaireadores; como estabilizadores de espuma, en particular como estabilizadores de espuma de poliuretano; como agentes humectantes; como agentes de hidrofobación; como agentes reguladores de flujo; para la producción de dispersiones poliméricas; para la producción de adhesivos o sellantes; para el tratamiento de superficies de fibras, partículas o tejidos, en particular para el acabado o la impregnación de textiles, para la producción de toallas de papel, en el recubrimiento de materiales de carga; para la producción de formulaciones de limpieza y de cuidado para uso doméstico o para aplicaciones industriales, en particular para la producción de suavizantes de tejidos; para la producción de composiciones cosméticas, farmacéuticas y dermatológicas, en particular formulaciones cosméticas de limpieza y de cuidado, agentes para el tratamiento del cabello y agentes para el postratamiento del cabello; para la limpieza y el cuidado de superficies duras; como coadyuvantes de procesamiento en la extrusión de termoplásticos; para la producción de cuerpos moldeados termoplásticos y/o como coadyuvante en fitoprotección; para la producción de composiciones de materiales de construcción.