

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 986 717**

51 Int. Cl.:

C08G 77/46 (2006.01)

C08G 77/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.05.2019** E 19176874 (6)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.07.2024** EP 3744759

54 Título: **Procedimiento para la producción de polietersiloxanos enlazados a SiOC ramificados en la parte de siloxano**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.11.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

KNOTT, WILFRIED y
DUDZIK, HORST

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 986 717 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 polietersiloxanos enlazados a SiOC ramificados en la parte de siloxano

5 La invención se refiere a un procedimiento para la producción de polietersiloxanos enlazados a SiOC ramificados en la parte de siloxano. Además, la invención se refiere también a preparaciones compuestas por un poliéter de silicona ramificado enlazado a SiOC junto con un polieterol y un polieterol ocupado en los extremos con grupos acetilo. Además, la invención se refiere al uso de estos polietersiloxanos enlazados a SiOC ramificados en la parte de siloxano como agentes antiespumantes, como estabilizadores de espuma, agentes humectantes, aditivos de esmaltado y de fluidez así como como desemulsionantes.

10 Como referencia para la nomenclatura M, D, T, Q usada en el marco de esta publicación para la descripción de las unidades constructivas de organopolisiloxanos se cita W. Noll, Chemie und Technologie der Silicone, Verlag Chemie GmbH, Weinheim (1960), página 2 y siguientes.

15 Los procedimientos más antiguos para la producción de polietersiloxanos enlazados a SiOC ramificados se basan sustancialmente en la química del clorosilano (metiltriclorosilano y dimetiltriclorosilano) y prevén la unión de los sustituyentes poliéter mediante la reacción de los siloxanos que portan grupos SiCl con el respectivo polieterol en presencia de bases auxiliares adecuadas, para unirse al ácido clorhídrico que se libera durante la reacción de enlace en forma de sales. Aunque los clorosilanos sencillos, que proceden directamente de la síntesis de Müller-Rochow (síntesis directa), son también favorables, el almacenamiento y la manipulación de estos eductos corrosivos de manera cáustica plantean a escala de producción algunos problemas tal como, por ejemplo, cuestiones sobre resistencias de material, temáticas de gases de escape, de residuos, etc., lo que hace que tales procesos antiguos sean cada vez menos atractivos desde el punto de vista actual.

20 Las solicitudes de patente europea EP3321304A1 y EP3401353A1 se refieren a mezclas de siloxanos cíclicos-ramificados de tipo D/T y enseñan su procesamiento adicional para dar siloxanos ramificados funcionalizados y/o aceites de silicona ramificados. El procesamiento adicional dado a conocer en las mismas tiene lugar mediante el equilibrado ácido de los siloxanos con estructura D/T con silanos y/o siloxanos.

25 Según esto, los polietersiloxanos enlazados a SiOC ramificados en la parte de siloxano son así accesibles, por ejemplo, al equilibrar mezclas de siloxanos cíclicos-ramificados de tipo D/T con dietoxidimetilsilano y llevar a cabo entonces en el sentido de una transesterificación, por ejemplo, el cambio catalizado por metal de los sustituyentes etoxi por restos polialquilenoxi.

30 Sin embargo, el dietoxidimetilsilano es un agente de modificación costoso, lo que limita su utilización extensa.

35 Por consiguiente, el objetivo técnico que debe alcanzarse consiste concretamente en encontrar un procedimiento sencillo y al mismo tiempo económico, que permita la producción de polietersiloxanos enlazados a SiOC ramificados en la parte de siloxano.

40 Además, debido al aspecto de la sostenibilidad en el objetivo de síntesis que debe alcanzarse según la invención deben evitarse conscientemente eductos tales como clorosilanos/clorosiloxanos así como productos intermedios tales como los alquilhalogenosiloxanos tratados con ácidos minerales, por ejemplo, los sulfatos de clorosiloxanilo bien conocidos. Además, los polietersiloxanos enlazados a SiOC ramificados en la parte de siloxano deberían disponer de una buena calidad desde el punto de vista de la técnica de aplicación.

45 Siloxanos ramificados y no ramificados, que portan grupos aciloxi o acetoxi en sus extremos dialquilsiloxi-terminales, se conocen ya por el documento US 3595885, en el que se describe su producción partiendo de siloxanos sustituidos de manera terminal con halógeno mediante la reacción con ácidos carboxílicos mono- y/o polibásicos, las sales de ácidos carboxílicos correspondientes o los anhídridos de tales ácidos carboxílicos. En particular, la utilización de ácidos carboxílicos y sus anhídridos en los sistemas equilibrados, considerados en el mismo, conduce siempre a la presencia del ácido sulfúrico incorporado a los esqueletos de siloxano en forma de grupos sulfato de puente, lo que se explica por el uso preferido de los sulfatos de clorosiloxanilo utilizados en el mismo como educto. Sin embargo, como conoce el experto en la técnica, los siloxanos con puentes de sulfato son especies reactivas que, por ejemplo, durante su almacenamiento y en función de la temperatura y la humedad que entre eventualmente al sistema pueden participar en reacciones secundarias no deseadas con liberación de ácido sulfúrico.

50 Igualmente, por algunas publicaciones y solicitudes de derecho de protección se conoce la apertura no equilibrante de ciclos de siloxano no ramificados sencillos con acetanhídrido para dar siloxanos de cadena corta, que portan grupos acetoxi terminales en la cadena, en presencia de catalizadores.

55 Así, Borisov y Sviridova describen la apertura de dimetilsiloxanos cíclicos con acetanhídrido en presencia de cantidades catalíticas de cloruro de hierro(III) para dar α,ω -acetoxisiloxanos de cadena corta (S. N. Borisov, N. G. Sviridova, J. Organomet. Chem. 11 (1968), 27-33). Lewis *et al.* se dedican en el documento US 4066680 a la producción de α,ω -siloxanodioles de cadena corta, haciendo reaccionar octametilciclotetrasiloxano con acetanhídrido

en arcillas blanqueadoras tratadas con ácido e hidrolizando las mezclas así obtenidas de α,ω -acetoxisiloxanos de cadena corta en agua ajustada de manera alcalina.

5 Por el documento US 3346610 se conoce igualmente un acceso a siloxanos de cadena corta, que portan grupos acetoxi, que se basa en la modificación de acetoxi inducida por halogenuro de metal de siloxanos cíclicos tensados, al hacer reaccionar estos con compuestos de silicona que contienen grupos acetoxi. Un gran número de halogenuros de metal activos para Friedel-Crafts actúan en este caso como catalizador, destacándose el cloruro de cinc como preferido. Un planteamiento especial del documento US 3346610 radica en la modificación de acetoxi de ciclos de diorganosiloxano tensados evitando conscientemente operaciones de equilibrado.

10 Por consiguiente, el estado de la técnica se refiere a trabajos, que prevén la apertura de siloxanos cíclicos - a este respecto en ocasiones de ciclosiloxanos tensados - con reactantes que contienen grupos aciloxi y su planteamiento es obtener especies de siloxano de cadena corta lineales definidas y que todavía deben separarse mediante la destilación fraccionada.

15 Sin embargo, los compuestos de siloxano sintetizados de este modo, de masas molares definidas, de cadena pura, modificados con acetoxi, no son adecuados para la producción de siloxanos organomodificados, en particular polietersiloxanos, que tienen cabida en aplicaciones técnicas exigentes como, por ejemplo, en la estabilización de espuma de PU o en la desespumación de combustibles, etc. Las sustancias activas, que van dirigidas de manera efectiva a un campo de aplicación de este tipo, se caracterizan siempre por una amplia distribución de oligómeros que comprende masas molares altas, medianas y bajas, dado que a los oligómeros contenidos en la misma en función de su masa molar y con ello de su comportamiento de difusión se les deben atribuir muy a menudo objetivos tensídicos diferenciados en diferentes ventanas de tiempo del respectivo proceso. Sin embargo, especialmente en el caso de los siloxanos organomodificados ramificados, debido al comportamiento de reactividad discutido al principio de las unidades M, D y T, solo puede conseguirse una buena distribución de oligómeros combinada con una distribución uniforme lo más estadística posible de unidades siloxano en las moléculas individuales, cuando el material iniciador utilizado de tipo D/T ya satisface por sí mismo una función de distribución.

20 Los aciloxiorganopolisiloxanos y a este respecto en particular los organosiloxanos con grupos aciloxi en los extremos se conocen como materiales de partida para reacciones secundarias. Así, por ejemplo, pueden hidrolizarse los grupos aciloxi en un diorganosiloxano, tras lo cual puede deshidratarse el hidrolizado y polimerizarse el hidrolizado deshidratado formando diorganopolisiloxano que presenta fluidez. Estos polisiloxanos que presentan fluidez son adecuados como materiales de partida para la producción de cauchos y aceites viscosos, que pueden endurecerse para dar elastómeros de silicona.

25 Los organosiloxanos dotados de grupos aciloxi en los extremos pueden obtenerse, por ejemplo, mediante la reacción de un alquilsiloxano y de un ácido orgánico y/o su anhídrido en presencia de ácido sulfúrico como catalizador. Un procedimiento de este tipo se describe en el documento de patente estadounidense 2910496 (Bailey *et al.*). Aunque según este procedimiento también se obtienen en principio organosiloxanos con grupos aciloxi en los extremos, al proceso es inherente la desventaja de que el producto de reacción está compuesto por una mezcla de siloxanos que contienen aciloxi y silanos que portan grupos aciloxi de diferente composición. En particular, la enseñanza expone a este respecto que los copolímeros de alquilsiloxano que se componen de unidades M, D y T se dividen mediante el procedimiento en trimetilaciloxisilano, di-aciloxidimetilsiloxano y metiltriaciloxisilano. Por consiguiente, Bailey obtiene en el caso de la reacción de octametilciclotetrasiloxano con anhídrido de ácido acético y ácido acético tras la neutralización del ácido sulfúrico utilizado como catalizador, la separación de las sales y la extracción de agua, el ácido acético restante y acetanhídrido, una mezcla de sustancias compleja y de ninguna manera un equilibrado, que someta entonces a la destilación fraccionada (véase el ejemplo, *ibid.*). La identidad a nivel de sustancia de las fracciones II y IV obtenidas a ese respecto sigue siendo poco clara, de modo que acto seguido es difícil obtener productos definidos, o separarlos en altos rendimientos de la mezcla.

30 Haciendo referencia a Bailey *et al.* (documento US 2910496), el documento DE 1545110 (A1) (Omiotanski *et al.*) enseña un procedimiento, en el que un grupo aciloxi de un aciloxisiloxano se hace reaccionar con el grupo hidroxilo de un polímero de polioxialquilenhidroxi formando un polímero mixto de bloque de siloxano-oxialquileno y un ácido carboxílico, eliminándose el ácido carboxílico de la mezcla de reacción. Las reacciones realizadas sin disolvente, descritas en el mismo, requieren en parte tiempos de reacción considerables (de hasta 11,5 horas (ejemplo 1)), temperaturas de reacción muy altas (de 150 a 160°C (ejemplo 1)) y la aplicación de un vacío auxiliar o el lavado de la matriz de reacción con nitrógeno seco durante toda la duración de la reacción.

35 Sorprendentemente se ha encontrado ahora que en la parte de siloxano pueden producirse polietersiloxanos enlazados a SiOC ramificados partiendo de siloxanos cíclicos-ramificados de tipo D/T

40 haciendo reaccionar en una primera etapa siloxanos cíclicos-ramificados de tipo D/T de manera catalizada por ácido con acetanhídrido dado el caso en mezcla con ciclos de siloxano sencillos y/o siloxanos que portan grupos hidroxilo y/o silanos y/o siloxanos que portan grupos acetoxi y/o alcoxi para dar siloxanos ramificados, que portan grupos acetoxi, y

realizando en una segunda etapa el equilibrado del siloxano ramificado modificado con acetoxi con ácidos, preferiblemente superácidos, en particular añadiendo ácido acético, y

5 haciendo reaccionar en una tercera etapa el acetoxisiloxano ácido dado el caso en presencia de bases y dado el caso en presencia de un disolvente inerte con polieteroles,

10 tratándose en el caso de los siloxanos cíclicos-ramificados de tipo D/T utilizados de mezclas de siloxanos cíclicos-ramificados de tipo D/T, que además de siloxanos que presentan unidades D y T contienen también siloxanos con unidades Q, con la condición de que en estas mezclas el porcentaje de átomos de Si procedentes de unidades Q suponga de $\leq 10\%$ en masa a $\geq 0\%$ en masa, preferiblemente de $\leq 5\%$ en masa a $\geq 0\%$ en masa, pudiendo ser el límite inferior > 0 o $= 0\%$ en masa, pero siendo en particular $> 0\%$ en masa, en cada caso con respecto a la totalidad de todos los átomos de Si.

15 Los siloxanos cíclicos-ramificados de tipo D/T que pueden utilizarse preferiblemente en la primera etapa tanto se describen a modo de ejemplo en la parte experimental como se describen muy detalladamente también, por ejemplo, en las solicitudes de patente EP 3321304 A1, EP 3401353 A1 dadas a conocer. Por consiguiente, ambas publicaciones EP pertenecen en toda su extensión al contenido de divulgación de esta solicitud. La provisión de mezclas de siloxanos cíclicos-ramificados de tipo D/T, que además de siloxanos que presentan unidades D y T contienen también aquellos con unidades Q, es posible sin más para el experto en la técnica, por ejemplo, en analogía con la enseñanza de las dos publicaciones mencionadas usando, por ejemplo, ésteres de ácido silícico ($\text{Si}(\text{OR})_4$) que proporcionan unidades Q.

20 Según una forma de realización preferida de la invención, los ácidos utilizados en la etapa 1 y/o 2 son superácidos. El experto en la técnica conoce ampliamente los superácidos, a este respecto se trata en general de ácidos, que son más fuertes que el ácido sulfúrico concentrado al 100 por 100 (H_2SO_4 : valor $\text{pK}_s = -3,0$). Para la cuantificación de la fuerza ácida se usa en general la función de acidez de Hammett.

25 Según una forma de realización preferida adicional de la invención, los ácidos utilizados en la etapa 1 y/o 2 son por tanto superácidos, que presentan un valor pK_a menor de $-3,0$, preferiblemente comprenden ácidos sulfónicos fluorados y/o perfluorados, ácido fluorosulfónico HSO_3F , ácido fluoroantimónico HSbF_6 , ácido perfluorobutanossulfónico $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{H}$ y de manera muy especialmente preferible ácido trifluorometanosulfónico $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$.

30 Según una forma de realización preferida de la invención, en la etapa 1 se utilizan silanos que portan grupos acetoxi, en particular diacetoxidimetilsilano y/o triacetoximetilsilano.

35 Según una forma de realización preferida adicional de la invención, en la etapa 1 se utilizan silanos que portan grupos alcoxi, en particular trietoxi- y/o trimetoxi- y/o dietoxi- y/o trietoxisilano y/o éster del ácido silícico ($\text{Si}(\text{OR})_4$), preferiblemente con R = metilo o etilo.

40 Según una forma de realización preferida adicional de la invención, en la etapa 1 se utilizan mezclas de siloxanos cíclicos-ramificados de tipo D/T, que comprenden siloxanos que presentan unidades D y T, con la condición de que el porcentaje sumario que puede determinarse con espectroscopía ^{29}Si -RMN de las unidades D y T presentes en la matriz de siloxano, que presentan grupos Si-alcoxi y/o SiOH, sea menor del 2 por ciento en moles, preferiblemente menor del 1 por ciento en moles, y que contengan por lo demás ventajosamente al menos el 5% en peso de ciclos de siloxano, tal como preferiblemente octametilciclotetrasiloxano (D4), decametilciclopentasiloxano (D5) y/o sus mezclas.

45 Según una forma de realización preferida adicional de la invención, en la etapa 1 se utilizan mezclas de siloxanos cíclicos-ramificados de tipo D/T, que comprenden siloxanos que presentan unidades D y T, con la condición de que el porcentaje sumario que puede determinarse con espectroscopía ^{29}Si -RMN de las unidades D y T presentes en la matriz de siloxano, que presentan grupos Si-alcoxi y/o SiOH, sea mayor del 2 por ciento en moles y menor del 10 por ciento en moles.

50 El término disolvente inerte comprende todo aquel disolvente, que en las condiciones de la reacción expuesta en el presente documento no reaccionan o en todo caso reaccionan en una medida minúscula con potenciales parejas de reacción. En particular, el disolvente inerte es un disolvente aromático, preferiblemente alquilaromático, y de manera muy especialmente preferible tolueno.

55 Los ciclos de siloxano sencillos, añadidos todavía dado el caso en la etapa de acetilación, comprenden en particular octametilciclotetrasiloxano, decametilciclopentasiloxano, dodecametilciclohexasiloxano y/o sus mezclas compuestas de manera arbitraria, lo que corresponde a una forma de realización preferida de la invención.

60 La observación que también aquellas mezclas de los siloxanos que presentan unidades D y T son adecuadas para el procesamiento adicional según la invención, que presentan un contenido elevado de grupos Si-alcoxi y/o SiOH, no es tampoco predecible para el experto en la técnica considerando las dificultades descritas en la solicitud de patente europea EP EP3401353A1 y en el documento EP 3467006 A1 durante su equilibrado.

Así, en el marco de la invención presente en el presente documento en la parte experimental además del uso según la invención de un siloxano cíclico-ramificado con una relación D/T pretendida de 6:1 y un contenido de unidades Si detectadas espectroscópicamente, que presentan grupos Si-alcoxi o SiOH, del 0,43 por ciento en moles (ejemplos 2, 3, 4 y 5) se muestra igualmente el uso según la invención de un siloxano cíclico-ramificado con una relación D/T pretendida de 6:1 y un contenido de unidades Si detectadas espectroscópicamente, que presentan grupos Si-alcoxi o SiOH, del 4,0 por ciento en moles (ejemplos 7 y 8).

Dado que los polietersiloxanos enlazados a SiOC ramificados en la parte de siloxano, que resultan según la invención, se derivan de oligómeros de siloxano equilibrados, se garantiza la calidad desde el punto de vista de la técnica de aplicación.

La producción de un esqueleto de siloxano ramificado de manera sencilla, que porta grupos acetoxi, mediante la sustitución del cloro unido a silicio por ácido acético así como el cambio asociado a la producción de sales de grupos acetoxi, por restos polieteroxi, se describen en el documento US 4380451, *ibid.* ejemplo 1. A este respecto, con agitación intensa se dispone previamente el siloxano que porta grupos acetoxi en tolueno y se deja afluir una mezcla de un polieterol iniciado con butanol en tolueno en el plazo de 15 minutos, para introducir entonces amoniaco en el plazo de 45 minutos. Se calienta la mezcla de reacción entonces hasta 80°C, se añade una cantidad pequeña de isopropanol y se satura la matriz en el transcurso de 3 horas adicionalmente con amoniaco. Tras enfriar hasta temperatura ambiente se separan las sales mediante filtración y se destila el tolueno a 100°C y un vacío auxiliar de 20 mbar.

Sin embargo, esta ruta de síntesis que se basa en clorosilanos y asociada con una producción de sales considerable es desventajosa desde los puntos de vista de la producción empresarial, dado que hay que aceptar un esfuerzo considerable para la filtración así como pérdidas de producto asociadas con ello.

Sin embargo, en el marco de esta invención se estableció además sorprendentemente que el cambio de resto acetoxi por polieteroxi en siloxanos también puede realizarse sin la utilización de una cantidad, suficiente para la neutralización de ácido acético liberado, de base auxiliar añadida, tal como, por ejemplo, amoniaco, de manera exitosa y cuantitativa (ejemplos 3 y 4).

Por consiguiente, es un objeto adicional y una forma de realización preferida adicional de esta invención el cambio libre de sales de grupos acetoxi, que están unidos a esqueletos de siloxano ramificados, por restos polieteroxi, al hacer reaccionar el siloxano ramificado que porta grupos acetoxi ácidos, preferiblemente superácidos, en particular de ácido trifluorometanosulfónico, dado el caso en presencia de bases en un disolvente junto con el polieterol con agitación y entonces en el marco de una destilación se eliminan el ácido acético generado y dado el caso ya presente en el sistema y restos del acetanhídrido utilizado dado el caso junto con porcentajes del disolvente utilizado. Esto corresponde a una forma de realización preferida de la invención para el cambio de los grupos acetoxi unidos a siloxano mediante la reacción con polieteroles.

A ese respecto, se prefieren aquellos disolventes, que son inertes en el sentido de la reacción de sustitución pretendida (cambio de resto acetoxi por polieteroxi) y forman de manera preferida con el ácido acético generado y el dado el caso ya presente en el sistema un azeótropo que puede separarse térmicamente. Esto corresponde a una forma de realización preferida adicional de la invención, prefiriéndose la utilización de un disolvente aromático, preferiblemente alquilaromático.

Entre los disolventes que forman azeótropos binarios con ácido acético se prefiere de manera muy especial tolueno. Por tanto, la utilización de tolueno corresponde a una forma de realización preferida de la invención. Los puntos de ebullición de tolueno y ácido acético se indican con 110,6 o 118,5°C y el punto de ebullición del azeótropo binario con 105,4°C. El azeótropo presenta una composición del 72% en peso de tolueno y del 28% en peso de ácido acético (fuente: Handbook of Chemistry and Physics, 58ª edición, página D2, CRC-Press (1977-1978), West Palm Beach).

La eliminación térmica, asociada con la formación de azeótropos, del ácido acético garantiza el cambio completo de las funciones acetoxi unidas al esqueleto de siloxano por restos polieteroxi y corresponde por tanto a una forma de realización especialmente preferida de la invención.

A este respecto, se prefiere muy especialmente además la aplicación de un vacío auxiliar, dado que minimiza la carga térmica del polietersiloxano ramificado, enlazado a SiOC, generado (ejemplos 3 y 5).

Si se hace reaccionar la mezcla que se produce según la invención tras la segunda etapa que contiene un siloxano equilibrado, que porta grupos acetoxi, ramificado en la parte de siloxano, además de dado el caso acetanhídrido no reaccionado y el ácido catalizador que se encuentra en la misma en la tercera etapa con un polieterol sin añadir una base con calor, entonces se generan en función de la estequiometría seleccionada de los reactantes, de la temperatura y del tiempo de reacción, además del poliéter de silicona ramificado enlazado a SiOC también porcentajes variables de un poliéter ocupado en los extremos con grupos acetilo. Esto corresponde a una forma de realización preferida de la invención.

Si por el contrario se dispone previamente una base auxiliar tal como, por ejemplo, hidrogenocarbonato de sodio en el polietanol y se aplica después al mismo la mezcla que procede de la segunda etapa que contiene un siloxano equilibrado, que porta grupos acetoxi, ramificado en la parte de siloxano, además de acetanhídrido no reaccionado y el ácido catalizador que se encuentra en la misma, entonces la neutralización temprana del ácido conduce a que no se observe ninguna esterificación del poliéter hidroxifuncional (ejemplo 4). Esto corresponde a una forma de realización preferida de la invención.

Según la invención, el cambio de los grupos acetoxi unidos a siloxano tiene lugar de manera especialmente preferible en presencia de una base, en particular en presencia de hidrogenocarbonato de sodio, amoníaco o de una amina orgánica.

Sin embargo, si se lleva a cabo la neutralización del ácido presente en el sistema de reacción en un momento posterior - en particular tras la separación térmica del ácido acético generado, del acetanhídrido restante y dado el caso del disolvente utilizado, entonces se ocupa el polietanol que se encuentra en el sistema en menores porcentajes con grupos de extremo acetilo. La mayor duración de actuación del ácido presente en el sistema conduce además según la experiencia con frecuencia a productos con una coloración algo más intensa (ejemplo 3).

En este caso, tras la eliminación destilativa del ácido acético, la preparación obtenida según la invención está compuesta por un poliéter de siloxano ramificado enlazado a SiOC junto con un polietanol y un polietanol ocupado en los extremos con grupos acetilo. Tales preparaciones con una funcionalidad hidroxil reducida pueden ser interesantes en aplicaciones especiales y son igualmente objeto de la presente invención.

Este subproducto típico de la invención puede detectarse mediante espectroscopía ^{13}C -RMN y ^1H -RMN acompañante, dado que en particular es característico el desplazamiento del carbono de carboxilato esterificado con poliéter con δ de aproximadamente 171,5 ppm.

Sin embargo, sorprendentemente también se encontró que la transformación libre de disolvente de siloxanos que presentan funciones acetoxi, ramificados, ácidos, preferiblemente superácidos, en particular de ácido trifluorometanosulfónico, a polietersiloxanos enlazados a SiOC, ramificados en la parte de siloxano, se consigue cuantitativamente de manera muy rápida (en el plazo de 1 hora) y además a temperaturas muy moderadas ($T = 50^\circ\text{C}$) (ejemplo 4).

Si el cambio de los grupos acetoxi unidos a siloxano tiene lugar de manera libre de disolvente mediante la reacción con polieteroles, entonces se trata en consecuencia de una forma de realización preferida adicional de la invención.

Por consiguiente, es un objeto adicional y una forma de realización preferida adicional de esta invención el cambio libre de sales de funciones acetoxi unidas a esqueletos de siloxano ramificados por restos polieteroxi, al hacer reaccionar el siloxano ramificados, que porta grupos acetoxi ácidos, preferiblemente superácidos, en particular de ácido trifluorometanosulfónico, junto con el polietanol liberando ácido acético.

Las ventajas de esta etapa de proceso libre de sales, según la invención, son evidentes para el experto en la técnica, dado que las etapas de filtración en los procedimientos de producción siempre requieren mucho tiempo, están afectadas por pérdidas y además son relevantes desde el punto de vista de la eliminación.

En el marco de la presente invención se estableció que la funcionalización con acetoxi de los ciclos DT puede catalizarse en principio mediante la utilización de ácidos tanto homogéneos como heterogéneos. Igualmente se encontró que con este fin son adecuados ácidos tanto de Lewis como de Brønstedt. En particular pueden utilizarse superácidos de Lewis, cloruro de hierro(III) anhidro, Filtrol® (arcilla blanqueadora muy ácida o arcillas blanqueadoras tratadas con ácido), ácido sulfúrico concentrado y de manera especialmente preferible ácido trifluorometanosulfónico para la catálisis de la etapa de acetilación. Esto corresponde a una forma de realización preferida de la invención.

Los superácidos de Lewis se conocen en sí y se describen detalladamente en la publicación de L. Greb, Chem. Eur. J. 2018, 24, 17881 - 17896 (2018), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. Este término de los superácidos de Lewis se asume en el marco de la presente invención. En particular los superácidos de Lewis expuestos explícitamente la dicha publicación en el punto 7, págs. 17886 a 17890, preferiblemente en los subpuntos 7.1. grupo 13, 7.2. grupo 14, 7.3. grupo 15 así como 7.4. grupo 16, son superácidos de Lewis en el sentido de la presente invención.

Sin embargo, en cuanto a su eficacia los catalizadores ácidos se diferencian mucho.

Se encontró que preferiblemente el superácido, en particular el ácido trifluorometanosulfónico no solo facilita la incorporación de funciones acetoxi al siloxano ramificado, sino que además también garantiza el equilibrio completo del siloxano ramificado, que porta grupos acetoxi, así obtenido. Además de otros procedimientos analíticos, tal como la cromatografía de permeación en gel (GPC), para la evaluación apta para la práctica de la calidad de equilibrio conseguida ya es adecuada una prueba manual sencilla, en la que se aplica a una tapa de baquelita negra un volumen

de desde 0,2 hasta 0,4 ml del acetoxisiloxano ácido, preferiblemente superácido, en particular de ácido trifluorometanosulfónico, ramificado que debe someterse a prueba y se deja endurecer al aire.

5 Los acetoxisiloxanos ramificados, completamente equilibrados, forman después en el transcurso de menos de 1 minuto un gel blanco, sólido, cuya presencia destaca bien con respecto al fondo de la tapa de baquelita negra (ejemplo 2 y ejemplo 7). Por el contrario, los acetoxisiloxanos ramificados, equilibrados de manera incompleta, proporcionan siempre solo muestras con un porcentaje de gel parcial y líquido residual.

10 Si los acetoxisiloxanos ramificados, que resultan de la funcionalización con acetoxi de los ciclos DT, se someten a esta prueba sensible, entonces queda claro que aunque cloruro de hierro(III) anhidro, Filtrol® (arcilla blanqueadora muy ácida o arcillas blanqueadoras tratadas con ácido) y ácido sulfúrico concentrado catalizan la funcionalización con acetoxi, no conducen a acetoxisiloxanos ramificados, completamente equilibrados.

15 Si se desea pueden someterse entonces los acetoxisiloxanos equilibrados de manera incompleta a un equilibrado con superácido, en particular ácido trifluorometanosulfónico.

20 Por lo demás se prefiere especialmente superácido, en particular ácido trifluorometanosulfónico, en el sentido de que no presenta ninguna tendencia a la coloración del producto tal como el cloruro de hierro(III) y tampoco tiene que separarse como el sólido ácido Filtrol® mediante filtración obligatoriamente del producto intermedio.

El superácido, preferiblemente el ácido trifluorometanosulfónico, debe permanecer más bien en el producto intermedio de siloxano ramificado, que porta grupos acetoxi (véanse el ejemplo según la invención 1 y el ejemplo según la invención 2).

25 Para la introducción de los grupos acetoxi se utiliza superácido (tal como preferiblemente ácido trifluorometanosulfónico) preferiblemente en concentraciones de desde el 0,05 hasta el 0,2 por ciento en peso (% en peso), de manera especialmente preferible en concentraciones de desde el 0,07 hasta el 0,15 por ciento en peso (% en peso) con respecto a la masa total de la mezcla básica de reacción. Esto corresponde a una forma de realización preferida de la invención.

30 Los inventores han establecido además que los acetoxisiloxanos ramificados, completamente equilibrados, pueden producirse muy rápida y ventajosamente si se hacen reaccionar los siloxanos cíclicos-ramificados de tipo D/T de manera catalizada por superácido, preferiblemente de manera catalizada por ácido trifluorometanosulfónico, con acetanhídrido dado el caso en mezcla con ciclos de siloxano sencillos añadiendo ácido acético a siloxanos ramificados, que portan grupos acetoxi, lo que corresponde a una forma de realización muy especialmente preferida de la invención.

35 Preferiblemente se añade ácido acético en cantidades de desde el 0,4 hasta el 3,5 por ciento en peso, preferiblemente del 0,5 al 3 por ciento en peso, preferiblemente del 0,8 al 1,8 por ciento en peso, de manera especialmente preferible en cantidades de desde el 1,0 hasta el 1,5 por ciento en peso con respecto a la matriz de reacción compuesta por acetanhídrido, siloxanos cíclicos-ramificados de tipo D/T y dado el caso ciclos de siloxano sencillos, lo que corresponde a una forma de realización muy especialmente preferida de la invención.

40 En el marco de una investigación amplia, los inventores han establecido que la adición de ácido acético además de para alcanzar la funcionalización con acetoxi sirve para garantizar un resultado de equilibrado perfecto ya tras un tiempo de reacción muy corto (véase el ejemplo 9). Además de la prueba de la tapa de baquelita descrita anteriormente (prueba manual), como indicador para alcanzar el equilibrio de equilibrado se recurre al contenido de ciclos total determinado mediante cromatografía de gases definido como la suma de los contenidos D₄, D₅, D₆ con respecto a la matriz de siloxano y establecido tras la derivatización de los acetoxisiloxanos ramificados para dar los isopropoxisiloxanos ramificados correspondientes. A este respecto, la derivatización para dar los isopropoxisiloxanos ramificados se selecciona conscientemente, para impedir una reacción de escisión de vuelta inducida térmicamente, que tiene lugar dado el caso en las condiciones del análisis de cromatografía de gases, de los acetoxisiloxanos ramificados (en relación con la reacción de escisión de vuelta véanse 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 pág. 162 y siguientes)). Según la invención, este contenido de ciclos total debe presentar preferiblemente menos del 8 por ciento en peso, preferiblemente menos del 7 por ciento en peso en la matriz de siloxano compuesto por isopropoxisiloxanos ramificados.

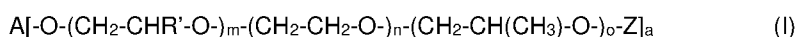
45 Por consiguiente, cloruro de hierro(III) anhidro, Filtrol® (arcilla blanqueadora muy ácida) y ácido sulfúrico concentrado como catalizadores solo abordan la primera etapa del procedimiento según la invención, mientras que el superácido, preferiblemente el ácido trifluorometanosulfónico, como catalizador condensa la primera y la segunda etapa ventajosamente en una etapa de proceso, es decir, cataliza tanto la acetilación de los siloxanos cíclicos-ramificados de tipo D/T como el equilibrado del acetoxisiloxano. Más allá de eso, el superácido, preferiblemente el ácido trifluorometanosulfónico, puede utilizarse, como se explica, para el procesamiento posterior de acetoxisiloxanos equilibrados de manera incompleta.

65

Por tanto, corresponde a una forma de realización preferida de la invención que en el caso de la utilización del superácido, preferiblemente del ácido trifluorometanosulfónico, como catalizador se condensen la primera etapa del procedimiento según la invención, es decir la reacción catalizada por ácido de mezclas de siloxanos cíclicos ramificados de tipo D/T dado el caso en mezcla con ciclos de siloxano sencillos con acetanhídrido y esto preferiblemente añadiendo ácido acético para dar siloxanos ramificados, que portan grupos acetoxi, y la segunda etapa, es decir el equilibrado de los siloxanos ramificados modificados con acetoxi, en una única etapa de proceso.

En la etapa final (es decir la tercera) del procedimiento según la invención se lleva a cabo el cambio de los grupos acetoxi mediante la reacción del acetoxisiloxano ácido, preferiblemente superácido, preferiblemente de ácido trifluorometanosulfónico, con polieteroles.

A este respecto, los polieteroles que pueden utilizarse según la invención son preferiblemente aquellos de fórmula (I)



con

A es o bien hidrógeno o bien un resto orgánico saturado o insaturado que presenta al menos un átomo de carbono, preferiblemente un resto orgánico que presenta al menos un átomo de carbono de un compuesto iniciador orgánico para la preparación del compuesto, de manera especialmente preferible un grupo metilo, etilo, propilo, butilo, vinilo o alilo,

R' es independientemente entre sí un grupo alquilo saturado con 2-18 átomos de C o un resto aromático, o preferiblemente un grupo etilo o un resto fenilo,

Z es o bien hidrógeno, un resto hidrocarbonado saturado o insaturado, lineal o ramificado, con 1-18 átomos de C, preferiblemente un grupo metilo, etilo, propilo, butilo, vinilo o alilo, o bien

es el resto de un ácido orgánico de fórmula $-C(=O)-ZE$, siendo ZE un resto orgánico, preferiblemente un resto hidrocarbonado saturado u olefínicamente insaturado, lineal o ramificado, con de 1 a 17 átomos de C, preferiblemente un grupo metilo, o es un resto hidrocarbonado aromático con de 6 a 20 átomos de C, preferiblemente un resto fenilo, o bien

es el resto de fórmula $-C(=O)-O-ZC$, siendo ZC un resto orgánico, preferiblemente un resto hidrocarbonado saturado u olefínicamente insaturado, lineal o ramificado, con de 1 a 18 átomos de C, es preferiblemente un grupo metilo, etilo, o un resto hidrocarbonado aromático con de 6 a 20 átomos de C, preferiblemente un resto fenilo,

m es igual a de 0 a 50, preferiblemente de 0 a 30, de manera especialmente preferible de 0 a 20

n es igual a de 0 a 250, preferiblemente de 3 a 220, de manera especialmente preferible de 5 a 200

o es igual a de 0 a 250, preferiblemente de 3 a 220, de manera especialmente preferible de 5 a 200

a es igual de 1 a 8, preferiblemente mayor de 1 a 6, de manera especialmente preferible 1, 2, 3 o 4,

con la condición de que la suma de m, n y o sea igual a o mayor de 1 y con la condición de que al menos A o Z representen hidrógeno.

Preferiblemente se usan compuestos de fórmula (I), que presentan exclusivamente átomos de hidrógeno, átomos de oxígeno y átomos de carbono.

Los números de índice reproducidos en el presente documento y los intervalos de valores de los índices indicados pueden entenderse como valores medios (media en peso) de la posible distribución estadística de las estructuras realmente presentes y/o sus mezclas. Esto es válido también para fórmulas estructurales reproducidas en sí exactamente como tales, tal como, por ejemplo, para la fórmula (I).

Las unidades designadas con m, n y o pueden estar opcionalmente mezcladas estadísticamente o también estar contenidas por bloques en la cadena. Las distribuciones estadísticas pueden estar constituidas por bloques con un número arbitrario de bloques y una secuencia arbitraria o regirse por una distribución aleatorizada, también pueden estar constituidas de manera alternante o también formar a través de la cadena un gradiente, en particular pueden formar también todas las formas mixtas, en las que pueden sucederse dado el caso grupos de diferentes distribuciones. Realizaciones especiales pueden conducir a que las distribuciones estadísticas experimenten limitaciones por la realización. Para todos los intervalos, que no estén afectados por la limitación, no se varía la distribución estadística.

Por resto A se entienden en el marco de la presente invención preferiblemente restos de sustancias, que forman el inicio del compuesto que debe producirse de fórmulas (I), que se obtiene mediante la adición de óxidos de alquileo. El compuesto iniciador se selecciona preferiblemente del grupo de los alcoholes, polieteroles o fenoles. Preferiblemente, como compuesto iniciador que contiene el grupo A se usa un polieteralcohol mono- o multivalente y/o alcohol mono- o multivalente, o sus mezclas arbitrarias. Para el caso de que se hayan usado varios compuestos iniciadores A como mezcla, el índice a también puede estar sujeto a una distribución estadística. Z puede ser además también el resto de un compuesto iniciador Z-OH.

Como monómeros en la reacción de alcoxilación se utilizan preferiblemente óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y/u óxido de estireno así como mezclas arbitrarias de estos epóxidos. Los diferentes monómeros pueden utilizarse en forma pura o mezclados. También puede tener lugar la dosificación de un epóxido adicional a un epóxido ya presente en la mezcla de reacción de manera continua a lo largo del tiempo, de modo que se genere un gradiente de concentración creciente del epóxido añadido de manera continua. Los polioxilalquilenos generados están sujetos así a una distribución estadística en el producto final, pudiendo determinarse limitaciones mediante la dosificación. En el caso mencionado aquí de la adición continua de un epóxido adicional a un epóxido ya presente en la mezcla de reacción puede esperarse entonces a lo largo de la longitud de cadena un gradiente de estructura. El experto en la técnica conoce las relaciones entre dosificación y estructura del producto.

Preferiblemente se utilizan en el procedimiento según la invención como compuestos de fórmula (I) aquellos que presentan una masa molar promedio en peso de desde 76 hasta 10.000 g/mol, preferiblemente de desde 100 hasta 8.000 g/mol y de manera especialmente preferible de desde 200 hasta 6.000 g/mol.

Como compuestos de fórmula (I) pueden utilizarse preferiblemente aquellos compuestos, que han resultado de un compuesto de fórmula (II)



derivándose el resto A de compuestos seleccionados del grupo de los alcoholes monoméricos, oligoméricos o poliméricos mono- o multivalentes, fenoles, hidratos de carbono o derivados de hidrato de carbono, utilizándose de manera especialmente preferible aquellos compuestos, en los que el resto A se deriva de uno o varios alcoholes del grupo de butanol, 1-hexanol, octanol, dodecanol, alcohol estearílico, viniloxibutanol, 2-etilhexanol, ciclohexanol, alcohol bencílico, etilenglicol, propilenglicol, di-, tri- o polietilenglicol, 1,2-propilenglicol, di- y polipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol, sorbitol, alcohol alílico, alcohol vinílico o de compuestos que portan grupos hidroxilo, a base de sustancias naturales.

De manera especialmente preferible se utilizan aquellos compuestos, que se encuentran en forma líquida a una presión de 101325 Pa y una temperatura de 23°C. Entre estos se prefieren de manera muy especial butildiglicol, dipropilenglicol y propilenglicol.

Compuestos de fórmula (I) que pueden utilizarse como polieteroles según la invención y procedimientos para su producción se describen, por ejemplo, en los documentos EP 0075703, US 3775452 y EP 1031603. Los procedimientos adecuados se sirven, por ejemplo, de catalizadores básicos como, por ejemplo, los hidróxidos alcalinos y los metilatos alcalinos. Especialmente extendida y conocida desde hace muchos años es la utilización de KOH. Normalmente se hace reaccionar un iniciador hidroxifuncional, en la mayoría de los casos de bajo peso molecular, es decir, con un peso molecular de menos de 200 g/mol, tal como butanol, alcohol alílico, propilenglicol o glicerol en presencia del catalizador alcalino con un óxido de alquileo tal como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o una mezcla de diferentes óxidos de alquileo para dar un polioxilalquilenpoliéter. Las condiciones de reacción muy alcalinas en esta denominada polimerización viva promueven diferentes reacciones secundarias. Los compuestos de fórmulas (II) pueden producirse también mediante catálisis de cianuro metálico doble. Los poliéteres producidos mediante la catálisis de cianuro metálico doble tienen por regla general un contenido especialmente bajo de grupos de extremo insaturados de menos de o igual a 0,02 miliequivalentes por gramo de compuesto de poliéter (meq/g), preferiblemente menos de o igual a 0,015 meq/g, de manera especialmente preferible menos de o igual a 0,01 meq/g (método de determinación ASTM D2849-69), contienen claramente menos monooles y tienen por regla general una polidispersidad reducida de menos de 1,5. La polidispersidad (PD) puede calcularse según un método en sí conocido para el experto en la técnica, al determinarse mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) tanto el peso molecular promedio en número (Mn) como el peso molecular promedio en peso (Mw). La polidispersidad resulta como $PD = Mw/Mn$. La producción de tales poliéteres se describe, por ejemplo, en el documento US-A 5158922 y el documento EP-A 0654302.

Independientemente del modo de producción, son preferiblemente adecuados los compuestos de fórmula (I) que presentan preferiblemente una polidispersidad Mw/Mn de desde 1,0 hasta 1,5, preferiblemente con una polidispersidad de desde 1,0 hasta 1,3.

En función del extremo terminal de óxido de alquileo, los polieteroles que deben utilizarse según la invención pueden presentar una función OH primaria o secundaria. Bajo el aspecto de la resistencia hidrolítica conseguida

posteriormente de los polietersiloxanos enlazados a SiOC obtenidos se prefiere en el marco de la enseñanza inventiva la utilización de aquellos polieteroles, que presenta una función alcohol secundaria.

5 El cambio según la invención de los grupos acetoxi mediante la reacción con polieteroles para dar polietersiloxanos enlazados a SiOC puede tener lugar en presencia de disolventes o puede tener lugar preferiblemente sin disolvente mediante el mezclado estrecho de los reactantes con agitación a temperaturas de reacción de preferiblemente 20°C a 60°C.

10 A este respecto, la relación molar de los reactantes se dimensiona en particular de tal manera que se utilice al menos 1 mol de funcionalidad OH unida a poliéter por mol de grupo acetoxi del siloxano ramificado. Preferiblemente se utilizan de 1 a 2 moles de funcionalidad OH unida a poliéter, preferiblemente de 1,1 a 1,6 moles de funcionalidad OH unida a poliéter, de manera especialmente preferible de 1,2 a 1,4 moles de funcionalidad OH unida a poliéter por mol de grupo acetoxi del siloxano ramificado.

15 Los polietersiloxanos ramificados, enlazados a SiOC, utilizados en un gran número de aplicaciones tensioactivas, están marcados con frecuencia porque contienen restos poliéter de diferente composición y/o peso molecular. Por consiguiente es una posibilidad de diseño del procedimiento según la invención hacer reaccionar el siloxano ramificado equilibrado, que contiene grupos acetoxi, en la 3ª etapa con una mezcla de polieteroles de diferente tipo. El experto en la técnica está familiarizado con el comportamiento de reacción en parte diferente de los polieteroles utilizados de modo que, dedicado al objetivo de provocar una actividad tensioactiva especial, hace algunos ensayos manuales orientados con mezclas de polieteroles y evalúa entonces estos productos así obtenidos en cada caso desde el punto de vista de la técnica de aplicación, para conseguir un resultado óptimo.

20 El cambio de los grupos acetoxi mediante la reacción con polieteroles tiene lugar según la invención preferiblemente en el transcurso de desde 30 minutos hasta 3 horas.

25 Un objeto adicional de la invención es una preparación, producida según el procedimiento según la invención tal como se describió anteriormente, que contiene al menos un poliéter de silicona ramificado, enlazado a SiOC, un polieterol y un poliéter ocupado en los extremos con un grupo acetilo, con la condición de que el resto poliéter contenido en el poliéter de silicona sea químicamente idéntico al resto poliéter del polieterol y al resto poliéter del polieterol ocupado en los extremos con un grupo acetilo y que el porcentaje del poliéter de silicona ramificado, enlazado a SiOC, ascienda al menos al 50 por ciento en masa con respecto a la preparación total.

30 Un objeto adicional de la invención es el uso de esta preparación, producida según el procedimiento según la invención tal como se describió anteriormente, como agentes antiespumantes, como estabilizadores de espuma, agentes humectantes, aditivos de esmaltado y de fluidez así como como desemulsionantes.

35 Un objeto adicional de la invención es el uso de polietersiloxanos enlazados a SiOC ramificados en la parte de siloxano, producidos tal como se describió anteriormente, como agentes antiespumantes, en particular como agentes antiespumantes de diésel; como agentes de desaireación; como estabilizador de espuma, en particular como estabilizador de espuma de poliuretano; como agente humectante; como aditivo de esmaltado y de fluidez; como desemulsionante; como agente de hidrofobización; como agente de control de la fluidez; para la producción de dispersiones poliméricas; para la producción de adhesivos o sustancias sellantes; para el tratamiento superficial de fibras, partículas o estructuras planiformes, en particular para el apresto o la impregnación de textiles, para la producción de pañuelos de papel, en el recubrimiento de cargas; para la producción de formulaciones de limpieza y de cuidado para el uso doméstico o para aplicaciones industriales, en particular para la producción de suavizantes; para la producción de composiciones cosméticas, farmacéuticas y dermatológicas, en particular formulaciones de limpieza y de cuidado cosméticas, productos de tratamiento del cabello y productos de tratamiento posterior del cabello; para la limpieza y el cuidado de superficies duras; como adyuvantes de proceso en la extrusión de termoplastos; para la producción de cuerpos moldeados termoplásticos y/o como adyuvante en la fitoprotección; para la producción de composiciones de sustancias constructivas.

Ejemplos

55 Los siguientes ejemplos sirven al experto en la técnica solo para la explicación de esta invención y no representan ninguna limitación del procedimiento reivindicado. La determinación según la invención de los contenidos de agua tiene lugar básicamente con el método de Karl-Fischer basándose en las normas DIN 51777, DGF E-III 10 y DGF C-III 13a. La espectroscopía ²⁹Si-RMN sirvió en todos los ejemplos para el seguimiento de la reacción.

60 Las muestras de ²⁹Si-RMN se miden en el marco de esta invención a una frecuencia de medición de 79,49 MHz en un espectrómetro Bruker Avance III, que está equipado con un cabezal de muestras 287430 con 10 mm de anchura de intersticio, a 22°C disueltas en CDCl₃ y frente a tetrametilsilano (TMS) como patrón externo [$\delta(^{29}\text{Si}) = 0,0 \text{ ppm}$].

65 Los ciclos DT utilizados en los ejemplos se producen según los procedimientos de la solicitud de patente europea todavía no publicada EP 17195510.7, del documento EP 17169876.4 o de la solicitud de patente europea EP 3 321 304 A1.

Los cromatogramas de gases se registran en un aparato de GC de tipo GC 7890B de la empresa Agilent Technologies equipado con una columna de tipo HP-1; 30m x 0,32mm ID x 0,25µm dF (Agilent Technologies n.º 19091Z-413E) e hidrógeno como gas portador con los siguientes parámetros:

5 detector: FID; 310°C

inyector: dividido; 290°C

10 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.

15 Como indicador para alcanzar el equilibrio de equilibrado se recurre al contenido de ciclos total determinado mediante cromatografía de gases definido como la suma de los contenidos D₄, D₅, D₆ con respecto a la matriz de siloxano y establecido tras la derivatización de los α,ω-diacetoxipolidimetilsiloxanos para dar los α,ω-diisopropoxipolidimetilsiloxanos correspondientes. A este respecto, la derivatización para dar los α,ω-diisopropoxipolidimetilsiloxanos se selecciona conscientemente, para evitar una reacción de escisión de vuelta inducida térmicamente, que tiene lugar dado el caso en las condiciones del análisis mediante cromatografía de gases, de los α,ω-diacetoxi-polidimetilsiloxanos (en relación con la reacción de escisión de vuelta véanse 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 pág. 162 y siguientes)).

25 Los polieteroles utilizados presentan contenidos de agua de aproximadamente el 0,2% en masa y se usan sin un secado previo adicional. El tolueno utilizado presenta un contenido de agua del 0,03% en masa y se usa igualmente sin secado previo.

30 Para garantizar la estabilidad en almacenamiento importante en particular desde el punto de vista de la logística de producción, los acetoxisiloxanos ramificados, producidos según la invención, se almacenan, en el caso de que en los respectivos ejemplos de síntesis no se describa explícitamente lo contrario, en primer lugar a 23°C de temperatura de almacenamiento a lo largo de un periodo de tiempo de 3 semanas en frascos de vidrio, antes de que se hagan reaccionar con los polieteroles para dar los copolímeros de bloque de siloxano-polioxialquileo ramificados, enlazados a SiOC, correspondientes o para dar los isopropoxisiloxanos ramificados correspondientes.

35 Ejemplo de referencia 1 Producción de un siloxano cíclico-ramificado con una relación D/T pretendida de 6:1 En un matraz redondo de cuatro bocas de 10 l con agitador KPG y enfriador de reflujo colocado encima se calientan 783 g (4,39 moles) de metiltrietoxisilano junto con 978,7 g (2,64 moles) de decametilciclopentasiloxano con agitación hasta 60°C, se aplican 2,98 g de ácido trifluorometanosulfónico y se equilibra durante 4 horas. Entonces se añaden 237 g de agua así como 59,3 g de etanol y se calienta la mezcla básica durante 2 horas más hasta la temperatura de reflujo. Se añaden 159,0 g de agua así como 978,8 g (2,64 moles) de decametilciclopentasiloxano (D₅) y se cambia el enfriador de reflujo por un puente de destilación y se eliminan por destilación en el plazo de la siguiente hora los componentes volátiles hasta 90°C. Se añaden entonces a la mezcla básica de reacción 3000 ml de tolueno y se elimina mediante destilación hasta una temperatura de residuo de 100°C en el separador de agua el agua que se encuentra todavía en el sistema de sustancias. Se deja enfriar la mezcla básica de reacción hasta aproximadamente 60°C, se neutraliza el ácido mediante la adición de 60,0 g de hidrogenocarbonato de sodio sólido y entonces se sigue agitando para la neutralización completa todavía 30 minutos más. Tras enfriar hasta 25°C se separan las sales con ayuda de un filtro de pliegues.

50 A 70°C y un vacío auxiliar aplicado de < 1 mbar se elimina por destilación el tolueno utilizado como disolvente. El residuo de destilación es un líquido de movilidad fácil, incoloro, cuyo espectro de ²⁹Si-RMN presenta una relación D/T de 5,2:1 (se pretende 6,0:1). Con respecto a la suma de las unidades Si detectadas espectroscópicamente les corresponde a las unidades D y T, que grupos Si-alcoxi o SiOH, un porcentaje del 0,43 por ciento en moles. El análisis de cromatografía de gases del líquido demuestra además un porcentaje de aproximadamente el 15 por ciento en peso de ciclos de siloxano sencillos en forma de D₄, D₅ y D₆. La GPC presenta una distribución de masa molar amplia, caracterizada por Mw = 55258 g/mol; Mn 1693 g/mol y Mw/Mn = 32,63.

Ejemplo de referencia 2 (etapas 1 y 2)

60 Producción de un siloxano ramificado, terminado con acetoxi

En un matraz de cuatro bocas de 500 ml con agitador KPG, termómetro interno y enfriador de reflujo colocado encima se disponen previamente 22,8 g (0,223 moles) de anhídrido de ácido acético junto con 101,2 g de los ciclos DT producidos en el ejemplo 1 (relación D/T según el espectro de ²⁹Si-RMN = 5,2:1, M = 452,8 g/mol y un porcentaje de agrupaciones SiOH/SiOEt del 0,43% en moles) y 125,9 g de decametilciclopentasiloxano (D₅) con agitación y se mezclan con 0,25 g (0,15 ml) de ácido trifluorometanosulfónico (el 0,1% en masa con respecto a la mezcla básica

total) y se calienta rápidamente hasta 150°C. La mezcla de reacción al inicio ligeramente turbia se deja a esta temperatura con agitación adicional durante 6 horas.

5 Tras el enfriamiento de la mezcla básica se aísla un líquido de movilidad fácil, incoloro-transparente, cuyo espectro de ²⁹Si-RMN demuestra la presencia de grupos Si-acetoxi en un rendimiento de aproximadamente el 80% con respecto al anhídrido de ácido acético utilizado así como la desaparición completa de porcentajes detectables espectroscópicamente de grupos Si-alcoxi y SiOH. Aproximadamente 0,7 ml del líquido se aplican con ayuda de una pipeta a una tapa de baquelita negra. En menos de 1 minuto se forma un gel blanco, sólido, sin porcentajes líquidos, cuya presencia destaca bien con respecto al fondo de la tapa de baquelita negra y el equilibrado completo del acetoxisiloxano.

Ejemplo de referencia 3 (etapa 3)

15 Producción de un polietersiloxano enlazado a SiOC, ramificado, en tolueno con neutralización posterior

En un matraz de cuatro bocas de 500 ml con agitador KPG, termómetro interno y enfriador de reflujo colocado encima se disponen previamente 76,1 g de un polieterol iniciado con butanol (porcentaje de óxido de propileno del 100%) con una masa molar de 1935 g/mol (masa molar determinada según el índice OH) en 200 ml de tolueno con agitación y se mezclan con 20 g del acetoxisiloxano tratado con ácido trifluorometanosulfónico ramificado, producido en el ejemplo 2. Entonces se calienta la mezcla de reacción durante 1 hora con agitación constante hasta 40°C. El enfriador de reflujo se sustituye entonces por un puente de destilación con patrón de destilado y con aplicación de un vacío auxiliar se libera de manera destilativa la mezcla básica a 70°C de tolueno y ácido acético.

25 Tras el enfriamiento se mezcla el residuo de destilación con 1,9 g de hidrogenocarbonato de sodio y se deja introducir por agitación la sal aproximadamente 30 minutos. Entonces se separan las sales con ayuda de un filtro prensa a través de un disco de filtración Seitz K 300.

30 Se obtiene un polietersiloxano ramificado enlazado a SiOC, oscuro-amarillento, cuyo espectro de ²⁹Si-RMN garantiza la estructura pretendida. Un espectro de ¹³C-RMN complementario muestra que aproximadamente el 8 por ciento en moles del polieterol utilizado en exceso se encuentra en forma acetilada.

Ejemplo de referencia 4 (etapa 3)

35 Producción libre de disolvente de un polietersiloxano enlazado a SiOC, ramificado, con neutralización previa

En un matraz de cuatro bocas de 500 ml con agitador KPG, termómetro interno y enfriador de reflujo colocado encima se disponen previamente 76,1 g de un polieterol iniciado con butanol (porcentaje de óxido de propileno del 100%) con una masa molar de 1935 g/mol (masa molar determinada según el índice OH) con agitación, se mezclan con 0,4 g de hidrogenocarbonato de sodio y entonces se deja introducir por agitación la sal aproximadamente 30 minutos. Se añaden 20 g del acetoxisiloxano tratado con ácido trifluorometanosulfónico ramificado, producido en el ejemplo 2, y se calienta la mezcla básica durante 1 hora con agitación hasta 50°C.

45 Entonces se sustituye el enfriador de reflujo por un puente de destilación con patrón y con aplicación de un vacío auxiliar de ≤ 1 mbar (bomba de aceite) se elimina mediante destilación el ácido acético a una temperatura de residuo de 100°C en el transcurso de 3 horas. Tras enfriar hasta 25°C se mezcla el residuo de destilación con 1,9 g de NaHCO₃. Se deja introducir por agitación el hidrogenocarbonato 30 minutos y entonces se separan las sales con ayuda de un filtro prensa a través de un disco de filtración Seitz K 300.

50 Se obtiene un líquido con movilidad fácil, claro-amarillento-transparente, cuyo espectro de ²⁹Si-RMN asociado demuestra la estructura del polietersiloxano enlazado a SiOC, ramificado, pretendido. Un espectro de ¹³C-RMN complementario muestra que no hay ningún porcentaje del polieterol en forma acetilada.

Ejemplo de referencia 5 (etapa 3)

55 Producción de un polietersiloxano enlazado a SiOC, ramificado, en tolueno con neutralización previa

En un matraz de cuatro bocas de 500 ml con agitador KPG, termómetro interno y enfriador de reflujo colocado encima se disponen previamente 76,1 g de un polieterol iniciado con butanol (porcentaje de óxido de propileno del 100%) con una masa molar de 1935 g/mol (masa molar determinada según el índice OH) en 200 ml de tolueno con agitación y se mezclan con 20 g del acetoxisiloxano tratado con ácido trifluorometanosulfónico ramificado, producido en el ejemplo 2.

65 La mezcla de reacción se calienta durante 30 minutos con agitación constante hasta 50°C. Entonces se alimenta en el transcurso de 30 minutos más en primer lugar la cantidad necesaria para la neutralización de amoniaco gaseoso a la matriz de reacción. En el transcurso de 45 minutos más se alimenta además una ligera corriente de amoniaco, de modo que la mezcla de reacción muestra claramente una reacción alcalina (papel indicador húmedo).

Las sales precipitadas se separan a través de un filtro de pliegues doble de la fase de tolueno.

5 En el evaporador rotatorio a 70°C de temperatura de residuo y un vacío auxiliar aplicado de 1 mbar se libera el producto bruto de manera destilativa de tolueno.

10 Se aísla la preparación prácticamente incolora de un polietersiloxano ramificado enlazado a SiOC, cuya estructura pretendida se garantiza mediante un espectro de ²⁹Si-RMN. La espectroscopía ¹³C-RMN y ¹H-RMN acompañantes demuestran además que no hay ningún porcentaje de polieterol ocupado en los extremos con acetilo.

Ejemplo de referencia 6

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

15 En un matraz redondo de cuatro bocas de 500 ml con agitador KPG y enfriador de reflujo colocado encima se calientan 52,2 g (0,293 moles) de metiltrietoxisilano junto con 130,3 g (0,351 moles) de decametilciclopentasiloxano con agitación hasta 60°C, se les aplican 0,400 g de ácido trifluorometanosulfónico y se equilibra durante 4 horas. Entonces se añaden 15,8 g de agua así como 4,0 g de etanol y se calienta la mezcla básica durante 4 horas más hasta la temperatura de reflujo (aproximadamente 80°C). Se añaden 10,6 g de agua así como 200 ml de decametilciclopentasiloxano (D₅) y se cambia el enfriador de reflujo por un puente de destilación y se eliminan por destilación en el plazo de la siguiente hora los componentes volátiles hasta 90°C. Se deja la mezcla básica de reacción durante 2 horas más a 90°C, se deja enfriar entonces hasta 50°C y se añaden 5 ml de una disolución de amoniaco acuosa, al 25%, y se sigue agitando para la neutralización completa todavía una hora más.

25 A 100°C y un vacío auxiliar aplicado de < 1 mbar se eliminan mediante destilación el agua y el decametilciclopentasiloxano (D₅) utilizado como disolvente. Tras el enfriamiento del residuo de destilación se separa con ayuda de un filtro de pliegues del triflato de amonio precipitado. El filtrado es un líquido de movilidad fácil, incoloro, cuyo espectro de ²⁹Si-RMN presenta una relación D/T de 6,44:1 (pretendido 6,0:1). Con respecto a la suma de las unidades Si detectadas espectroscópicamente les corresponde a las unidades D y T, que portan grupos Si-alcoxi o SiOH, un porcentaje del 4,0 por ciento en moles.

30 Ejemplo de referencia 7 (etapas 1 y 2)

Producción de un siloxano ramificado, terminado con acetoxi

35 En un matraz de cuatro bocas de 500 ml con agitador KPG, termómetro interno y enfriador de reflujo colocado encima se disponen previamente 22,8 g (0,223 moles) de anhídrido de ácido acético junto con 121,8 g de los ciclos DT producidos en el ejemplo 5 (relación D/T según el espectro de ²⁹Si-RMN = 6,44:1, M = 544,71 g/mol y un porcentaje de agrupaciones SiOH/SiOEt del 4,0% en moles) y 106,5 g de decametilciclopentasiloxano (D₅) con agitación y se mezclan con 0,25 g (0,15 ml) de ácido trifluorometanosulfónico (el 0,1% en masa con respecto a la mezcla básica total) y se calienta rápidamente hasta 150°C. La mezcla de reacción al inicio ligeramente turbia se deja a esta temperatura con agitación adicional durante 6 horas.

45 Tras el enfriamiento de la mezcla básica se aísla un líquido de movilidad fácil, incoloro-transparente, cuyo espectro de ²⁹Si-RMN demuestra la presencia de grupos Si-acetoxi en un rendimiento de aproximadamente el 80% con respecto al anhídrido de ácido acético utilizado así como la desaparición completa de porcentajes detectables espectroscópicamente de grupos Si-alcoxi y SiOH. Aproximadamente 0,7 ml del líquido se aplican con ayuda de una pipeta a una tapa de baquelita negra. En menos de 1 minuto se forma un gel blanco, sólido, sin porcentajes líquidos, que destaca bien con respecto al fondo de la tapa y el equilibrado completo del acetoxisiloxano.

50 Ejemplo de referencia 8 (etapa 3)

Producción libre de disolvente de un polietersiloxano enlazado a SiOC, ramificado, con neutralización previa

55 En un matraz de cuatro bocas de 500 ml con agitador KPG, termómetro interno y enfriador de reflujo colocado encima se disponen previamente 76,1 g de un polieterol iniciado con butanol (porcentaje de óxido de propileno del 100%) con una masa molar de 1935 g/mol (masa molar determinada según el índice OH) con agitación, se mezclan con 0,4 g de triisopropanolamina y entonces se deja introducir por agitación la amina aproximadamente 30 minutos. Se añaden 20 g del acetoxisiloxano tratado con ácido trifluorometanosulfónico ramificado, producido en el ejemplo 7, y se calienta la mezcla básica durante 1 hora con agitación hasta 50°C.

65 Entonces se sustituye el enfriador de reflujo por un puente de destilación con patrón y con aplicación de un vacío auxiliar de ≤ 1 mbar (bomba de aceite) se elimina mediante destilación el ácido acético a una temperatura de residuo de 100°C en el transcurso de 3 horas. Tras enfriar hasta 25°C se mezcla el residuo de destilación con 1,9 g de NaHCO₃. Se deja introducir por agitación el hidrogenocarbonato 30 minutos y entonces se separan las sales con ayuda de un filtro prensa a través de un disco de filtración Seitz K 300.

Se obtiene un líquido con movilidad fácil, claro-amarillento-transparente, cuyo espectro de ²⁹Si-RMN asociado demuestra la estructura del polietersiloxano enlazado a SiOC, ramificado, pretendido. Un espectro de ¹³C-RMN complementario muestra que no hay ningún porcentaje del polieterol en forma acetilada.

5 Ejemplo de referencia 9 (etapa 2 preferida)

Producción de un siloxano ramificado, terminado con acetoxi

10 En un matraz de cuatro bocas de 1000 ml con agitador KPG, termómetro interno y enfriador de reflujo colocado encima se disponen previamente 49,9 g (0,489 mol) de anhídrido de ácido acético junto con 268,1 g de los ciclos DT producidos correspondientemente al ejemplo 1 (relación D/T según el espectro de ²⁹Si-RMN = 6,18:1, M = 525,42 g/mol y un porcentaje de agrupaciones SiOH/SiOEt del 0,52% en moles) y 188,5 g de dexametilciclopentasiloxano (D₅) con agitación y se mezclan con 1,03 g (0,56 ml) de ácido trifluorometanosulfónico (el 0,2% en masa con respecto a la mezcla básica total) y 7,6 g de ácido acético (el 1,5% con respecto a la masa de los reactantes) y se calienta rápidamente hasta 150°C. La mezcla de reacción al inicio ligeramente turbia se deja a esta temperatura con agitación adicional durante 6 horas.

20 Tras el enfriamiento de la mezcla básica se aísla un líquido de movilidad fácil, incoloro-transparente, cuyo espectro de ²⁹Si-RMN demuestra la presencia de grupos Si-acetoxi en un rendimiento de aproximadamente el 88,2% con respecto al anhídrido de ácido acético utilizado así como la desaparición completa de porcentajes detectables espectroscópicamente de grupos Si-alcoxi y SiOH.

25 Transformación del acetoxisiloxano ramificado al isopropoxisiloxano ramificado correspondiente para la caracterización analítica

30 Directamente tras la síntesis se mezclan 100,0 g de este acetoxisiloxano ramificado, equilibrado, tratado con ácido trifluorometanosulfónico, en un matraz redondo de cuatro bocas de 250 ml equipado con agitador KPG, termómetro interno y enfriador de reflujo colocado encima junto con 23,2 g de un isopropanol secado a través de tamiz molecular con agitación a 22°C. La mezcla de reacción se lleva entonces mediante la introducción de amoníaco gaseoso (NH₃) hasta la reacción alcalina (papel indicador universal húmedo) y entonces se sigue agitando todavía 45 minutos a esta temperatura. Las sales precipitadas se separan con ayuda de un filtro de pliegues.

35 Se aísla un líquido transparente, incoloro, cuyo espectro de ²⁹Si-RMN acompañante demuestra la transformación cuantitativa del acetoxisiloxano ramificado a un isopropoxisiloxano ramificado.

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

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

40 Teniendo en cuenta el exceso de isopropanol, a este respecto se calculan los contenidos de ciclos de siloxano (D₄, D₅ y D₆) solo con respecto al porcentaje de siloxano.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la producción de polietersiloxanos enlazados a SiOC, ramificados en la parte de siloxano, partiendo de siloxanos cíclicos-ramificados de tipo D/T, **caracterizado porque**

en una primera etapa se hacen reaccionar siloxanos cíclicos-ramificados de tipo D/T de manera catalizada por ácido con acetanhídrido dado el caso en mezcla con ciclos de siloxano sencillos y/o siloxanos que portan grupos hidroxil y/o silanos y/o siloxanos que portan grupos acetoxil y/o alcoxi para dar siloxanos ramificados, que portan grupos acetoxil, y

en una segunda etapa se realiza el equilibrado del siloxano ramificado modificado con acetoxil con ácidos, preferiblemente superácidos, en particular añadiendo ácido acético, y

en una tercera etapa se hace reaccionar el acetoxisiloxano ácido, preferiblemente superácido, dado el caso en presencia de bases y dado el caso en presencia de un disolvente inerte con polieteroles,

tratándose en el caso de los siloxanos cíclicos-ramificados de tipo D/T de mezclas de siloxanos cíclicos-ramificados de tipo D/T, que además de siloxanos que presentan unidades D y T contienen también siloxanos con unidades Q, con la condición de que en estas mezclas el porcentaje de átomos de Si procedentes de unidades Q suponga de $\leq 10\%$ en masa a $\geq 0\%$ en masa, preferiblemente de $\leq 5\%$ en masa a $\geq 0\%$ en masa, con respecto a la totalidad de todos los átomos de Si.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** los ácidos utilizados en la etapa 1 y/o 2 son superácidos, que presenta un valor pKa-Wert menor de -3,0, que comprenden preferiblemente ácidos sulfónicos fluorados y/o perfluorados, ácido fluorosulfónico HSO_3F , ácido fluoroantimónico HSbF_6 , ácido perfluorobutanossulfónico $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{H}$ y de manera muy especialmente preferible ácido trifluorometanosulfónico $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** como silanos que portan grupos acetoxil se utilizan diacetoxidimetilsilano y/o triacetoxidimetilsilano.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 3, **caracterizado porque** como silanos que portan grupos alcoxi se utilizan trietoxi- y/o trimetoxi- y/o dietoxil y/o trietoxisilano.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 4, comprendiendo las mezclas de siloxanos cíclicos-ramificados de tipo D/T siloxanos que presentan unidades D y T, con la condición de que el porcentaje sumario que puede determinarse con espectroscopía ^{29}Si -RMN de las unidades D y T presentes en la matriz de siloxano, que presentan grupos Si-alcoxi y/o SiOH, sea menor del 2 por ciento en moles, preferiblemente menor del 1 por ciento en moles, y que contengan por lo demás al menos el 5% en peso de ciclos de siloxano, tal como preferiblemente octametilciclotetrasiloxano (D_4), decametilciclopentasiloxano (D_5) y/o sus mezclas,

o,

comprendiendo las mezclas de siloxanos cíclicos-ramificados de tipo D/T siloxanos que presentan unidades D y T con la condición de que el porcentaje sumario que puede determinarse con espectroscopía ^{29}Si -RMN de las unidades D y T presentes en la matriz de siloxano, que presentan grupos Si-alcoxi y/o SiOH, sea mayor del 2 por ciento en moles y menor del 10 por ciento en moles.

6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, comprendiendo los ciclos de siloxano sencillos, añadidos todavía dado el caso en la etapa de acetilación, en particular octametilciclotetrasiloxano, decametilciclopentasiloxano, dodecametilciclohexasiloxano y/o sus mezclas compuestas de manera arbitraria.

7.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** se añade ácido acético en cantidades de desde el 0,4 hasta el 3 por ciento en peso, preferiblemente del 0,5 al 1,8 por ciento en peso, preferiblemente del 0,8 al 1,6 por ciento en peso, de manera especialmente preferible en cantidades de desde el 1,0 hasta el 1,5 por ciento en peso con respecto a la matriz de reacción, compuesta por acetanhídrido, siloxanos cíclicos-ramificados de tipo D/T y dado el caso ciclos de siloxano sencillos.

8.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 7, teniendo lugar el cambio de los grupos acetoxil unidos a siloxano al menos en presencia de una base, en particular en presencia de hidrogenocarbonato de sodio, amoniaco o de una amina orgánica.

9.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 8, teniendo lugar el cambio de los grupos acetoxil unidos a siloxano tiene lugar mediante la reacción con polieteroles usando un disolvente inerte, preferiblemente usando un disolvente inerte y que forma al mismo tiempo azeótropo con el ácido acético generado y dado el caso ya presente,

ES 2 986 717 T3

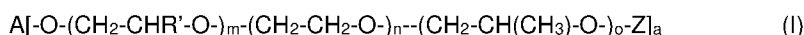
siendo el disolvente inerte ventajosamente un disolvente aromático, preferiblemente alquilaromático, y de manera muy especialmente preferible tolueno.

5 10.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 8, teniendo lugar el cambio de los grupos acetoxi unidos a siloxano de manera libre de disolvente mediante la reacción con polieteroles.

10 11.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 10, utilizándose superácidos de Lewis, cloruro de hierro(III) anhidro, arcillas blanqueadoras tratadas con ácido, ácido sulfúrico concentrado o de manera especialmente preferible superácido, en particular ácido trifluorometanosulfónico, y de manera muy especialmente preferible ácido trifluorometanosulfónico en presencia de ácido acético como catalizador en la etapa de acetilación.

12.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 11, utilizándose como polieteroles

15 preferiblemente aquellos de fórmula (I)



con

20 A es o bien hidrógeno o bien un resto orgánico saturado o insaturado que presenta al menos un átomo de carbono, preferiblemente un resto orgánico que presenta al menos un átomo de carbono de un compuesto iniciador orgánico para la preparación del compuesto, de manera especialmente preferible un grupo metilo, etilo, propilo, butilo, vinilo o alilo,

25 R' es independientemente entre sí un grupo alquilo saturado con 2-18 átomos de C o un resto aromático, o preferiblemente un grupo etilo o un resto fenilo,

30 Z es o bien hidrógeno, un resto hidrocarbonado saturado o insaturado, lineal o ramificado, con 1-18 átomos de C, preferiblemente un grupo metilo, etilo, propilo, butilo, vinilo o alilo, o bien

el resto de un ácido orgánico de fórmula $-C(=O)-ZE$, siendo ZE un resto orgánico, preferiblemente un resto hidrocarbonado saturado u olefinicamente insaturado, lineal o ramificado, con de 1 a 17 átomos de C, preferiblemente un grupo metilo, o es un resto hidrocarbonado aromático con de 6 a 20 átomos de C, preferiblemente un resto fenilo, o bien

35 es el resto de fórmula $-C(=O)-O-ZC$, siendo ZC un resto orgánico, preferiblemente un resto hidrocarbonado saturado u olefinicamente insaturado, lineal o ramificado, con de 1 a 18 átomos de C, preferiblemente un grupo metilo, etilo, o es un resto hidrocarbonado aromático con de 6 a 20 átomos de C, preferiblemente un resto fenilo,

40 m es igual a de 0 a 50, preferiblemente de 0 a 30, de manera especialmente preferible de 0 a 20

n es igual a de 0 a 250, preferiblemente de 3 a 220, de manera especialmente preferible de 5 a 200

45 o es igual a de 0 a 250, preferiblemente de 3 a 220, de manera especialmente preferible de 5 a 200

a es igual de 1 a 8, preferiblemente mayor de 1 a 6, de manera especialmente preferible 1, 2, 3 o 4,

50 con la condición de que la suma de m, n y o sea igual a o mayor de 1 y con la condición de que al menos A o Z representen hidrógeno.

55 13.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 12, utilizándose al menos 1 mol de funcionalidad OH unida a poliéter por mol de grupo acetoxi del siloxano ramificado, preferiblemente de 1 a 2 moles de funcionalidad OH unida a poliéter, preferiblemente de 1,1 a 1,6 moles de funcionalidad OH unida a poliéter, de manera especialmente preferible de 1,2 a 1,4 moles de funcionalidad OH unida a poliéter por mol de grupo acetoxi del siloxano ramificado.

60 14.- Preparación producida según una de las reivindicaciones 1 a 13, que contiene al menos un poliéter de silicona ramificado, enlazado a SiOC, un polieterol y un poliéter ocupado en los extremos con un grupo acetilo, con la condición de que el resto poliéter contenido en el poliéter de silicona sea químicamente idéntico al resto poliéter del polieterol y al resto poliéter del poliéter ocupado en los extremos con un grupo acetilo y que el porcentaje del poliéter de silicona ramificado, enlazado a SiOC, ascienda al menos al 50 por ciento en masa con respecto a la preparación total.

15.- Uso de la preparación según la reivindicación 14, como agente antiespumante, como estabilizador de espuma, agente humectante, aditivo de esmaltado y de fluidez o como desemulsionante.

65 16.- Uso de polietersiloxanos enlazados a SiOC ramificados en la parte de siloxano, producidos según una de las reivindicaciones 1 a 13, como agentes antiespumantes, en particular como agentes antiespumantes de diésel; como

5 agentes de desaireación; como estabilizador de espuma, en particular como estabilizador de espuma de poliuretano; como agente humectante; como aditivo de esmaltado y de fluidez; como desemulsionante; como agente de hidrofobización; como agente de control de la fluidez; para la producción de dispersiones poliméricas; para la producción de adhesivos o sustancias sellantes; para el tratamiento superficial de fibras, partículas o estructuras planiformes, en particular para el apresto o la impregnación de textiles, para la producción de pañuelos de papel, en el recubrimiento de cargas; para la producción de formulaciones de limpieza y de cuidado para el uso doméstico o para aplicaciones industriales, en particular para la producción de suavizantes; para la producción de composiciones cosméticas, farmacéuticas y dermatológicas, en particular formulaciones de limpieza y de cuidado cosméticas, productos de tratamiento del cabello y productos de tratamiento posterior del cabello;

10 superficies duras; como adyuvantes de proceso en la extrusión de termoplastos; para la producción de cuerpos moldeados termoplásticos y/o como adyuvante en la fitoprotección; para la producción de composiciones de sustancias constructivas.