

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 913 783**

51 Int. Cl.:

C08G 77/14 (2006.01)

C08G 77/34 (2006.01)

C08L 83/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.05.2019** **E 19176868 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.04.2022** **EP 3744753**

54 Título: **Procedimiento para la purificación de acetoxisiloxanos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
06.06.2022

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

KNOTT, WILFRIED;
WINDBIEL, DAGMAR;
DUDZIK, HORST;
HENNING, FRAUKE y
CASSENS, JAN

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 913 783 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 purificación de acetoxisiloxanos

La invención se refiere a un procedimiento para la purificación de acetoxisiloxanos, a los acetoxisiloxanos purificados obtenidos de este modo, así como a su empleo como materiales de partida para la producción de polietersiloxanos enlazados con SiOC.

Con referencia a los documentos EP 3467006A1 y EP 3492513 A1, que se ocupan de la producción de polietersiloxanos enlazados con SiOC, empleándose como etapas intermedias reactivas ácido trifluorometanosulfónico, acetoxisiloxanos equilibrados de tipo estructural lineal, o también ramificado, la enseñanza de la solicitud de patente EP3611215 A1 presenta un procedimiento para la producción de siloxanos de ácido trifluorometanosulfónico, equilibrados terminalmente, que portan grupos acetoxi, en los que se hacen reaccionar siloxanos cíclicos, que comprenden en especial D₄ y/o D₅, y/o mezclas de siloxanos cíclicos-ramificados de tipo D/T bajo empleo de ácido trifluorometanosulfónico como catalizador con anhídrido acético y bajo adición de ácido acético.

Los documentos EP3611216 A1, EP3611214 A1 y EP3492513 A1 presentan procedimientos para la producción de siloxanos modificados con acetoxi, en los que se emplean como eductos ciclos de siloxano DT, o bien ciclos de siloxano simples, que contienen solo unidades D.

El documento EP 3492513 A1 se refiere a un procedimiento para la producción de polietersiloxanos ramificados en la parte de siloxano, enlazados con SiOC, partiendo de mezclas de siloxanos cíclicos-ramificados de tipo D/T, haciéndose reaccionar en un primer paso siloxanos cíclicos-ramificados de tipo D/T mediante catálisis ácida con anhídrido acético, en caso dado en mezcla con ciclos de siloxano simples, para dar siloxanos que portan grupos acetoxi, ramificados, y realizándose en un segundo paso la equilibración del siloxano ramificado modificado con acetoxi con ácido trifluorometanosulfónico, y haciéndose reaccionar en un tercer paso el acetoxisiloxano de ácido trifluorometanosulfónico con polieteroles, en caso dado en presencia de bases y en caso dado en presencia de un disolvente inerte. El acetoxisiloxano ramificado obtenido en este caso también contiene aproximadamente 0,10 moles de anhídrido de ácido acético libre, además de ácido trifluorometanosulfónico empleado, por mol de función acetoxi unida a Si.

Con el objetivo de estructuras de poliéter de silicona no ramificadas, sino lineales, enlazadas a SiOC, los documentos EP3611216 A1 y EP3611214 A1 explican a tal efecto que se pueden producir α,ω -diacetoxipolidimetilsiloxanos equilibrados mediante la reacción de ciclos de siloxano (D₄/D₅) con anhídrido acético en presencia de ácido trifluorometanosulfónico cargándose los reactivos, bajo buen entremezclado de estos, con 0,1 a 0,3 por ciento en masa de ácido trifluorometanosulfónico, referido a la masa de reacción total, y calentándose después a temperaturas de 140 a 160°C durante el tiempo de 4 a 8 horas. A este respecto, a partir de la mezcla de reacción, ligeramente turbia al inicio, se obtiene un α,ω -diacetoxipolidimetilsiloxano de ácido trifluorometanosulfónico claro, equilibrado, que también contiene 0,125 moles de anhídrido acético libre, referido al equivalente de anhídrido acético unido químicamente en el α,ω -diacetoxipolidimetilsiloxano.

La solicitud de patente EP3663346 A1 describe (i) sistemas de reacción para la producción de siloxanos que portan funciones acetoxi, que comprenden a) silanos y/o siloxanos que portan grupos alcoxi y/o b) silanos y/o siloxanos que portan grupos acetoxi, c) silanos y/o siloxanos que portan grupos hidroxilo c) en caso dado ciclos de siloxano simples y/o ciclos DT, d) un medio de reacción que comprende anhídrido de ácido acético, ácido perfluoroalcanosulfónico, así como ácido acético preferentemente, (ii) un procedimiento para la producción de siloxanos lineales o ramificados que portan funciones acetoxi, así como su empleo para la producción de polietersiloxanos, y pertenece asimismo al contenido divulgativo de esta solicitud en su totalidad.

Según la solicitud citada anteriormente es posible, por ejemplo, llegar a un siloxano ramificado que porta grupos acetoxi terminales haciéndose reaccionar un equilibrado de silicona (= equilibrado previo) que porta grupos alcoxi terminales, ramificado como único reactivo con un medio de reacción constituido por anhídrido de ácido acético, ácido trifluorometanosulfónico y ácido acético.

Alternativamente, el documento EP3663346 A1 en el sentido de otra forma de realización preferente explica que también se puede disponer todos los reactivos y/o combinaciones de los mismos desde el comienzo directamente con el medio de reacción bajo buen entremezclado y seguidamente hacer reaccionar mediante calentamiento y eliminación de productos secundarios volátiles, a partir de lo cual se produce directamente un siloxano que porta grupos acetoxi terminales, ramificado.

Siguiendo la enseñanza del documento EP3663346 A1 puede ser ventajoso, dependiendo de la estructura deseada del siloxano que porta grupos acetoxi terminales, seleccionar un procedimiento secuenciado, es decir, bajo utilización de un equilibrado previo, o bien un procedimiento concertado (bajo disposición de todos los reactivos y/o combinaciones de los mismos desde el comienzo).

En la práctica operacional, independientemente de la analítica automatizada costosa y en parte prolongada (como por ejemplo espectroscopía de ^1H -, ^{13}C - y ^{29}Si -RMN), se desea poder determinar rápidamente el contenido en silicio activo de grupos unidos mediante métodos químicos en húmedo para tener una base de cálculo para la determinación estequiométrica de cargas de producción. La presencia de ácido trifluorometanosulfónico y anhídrido de ácido acético en los precursores de acetoxisilano reactivos obtenidos según los documentos EP3492513 A1 o EP3611214 A1, EP3611216 A1 y EP3663346 A1 o la presencia de ácido trifluorometanosulfónico, anhídrido de ácido acético y ácido acético según el documento EP3611215 A1 dificulta considerablemente la determinación del contenido titrimétrica de grupos acetoxi unidos en el silicio, ya que esta se debe determinar siempre además del anhídrido de ácido acético presente en la matriz, o bien además de anhídrido de ácido acético y ácido acético. Por consiguiente, para el registro de especies acetoxi individuales dentro de la matriz material compleja son inevitables titulaciones dobles o múltiples.

Es de especial importancia la base de cálculo fiable para la determinación estequiométrica de cargas de producción, en especial en relación con la producción de copolímeros en bloques de polidimetilsiloxano-polioxialquileño enlazados con SiOC, lineales, con unidades (AB) recurrentes. En la solicitud de patente EP3611214 A1, que se refiere a un procedimiento para la producción de estos copolímeros en bloques de polidimetilsiloxano-polioxialquileño, se explica que se debería seleccionar la proporción molar de α,ω -diacetoxisiloxanos respecto a polieterdioles preferentemente en el intervalo de 0,90 a 1,10, preferentemente en el intervalo 0,95 a 1,05, de modo especialmente preferente en el intervalo 0,99 a 1,01, ya que el grado de polimerización obtenible se vincula directamente al cumplimiento de una estequiometría de reactivos casi perfecta.

Como aspecto adicional, en relación con la elaboración posterior de acetoxisiloxanos de ácido trifluorometanosulfónico ramificados, que contienen aún anhídrido acético, el documento EP3492513 A1 explica que la neutralización del ácido presente en el sistema de reacción, efectuada en un momento posterior - y ácido acético producido en especial tras la separación térmica, anhídrido acético residual y disolvente, empleado en caso dado, conduce a una esterificación parcial del polieterol que se encuentra en el sistema con ácido acético. Además, según la experiencia, el tiempo de acción más largo del ácido trifluorometanosulfónico presente en el sistema proporciona frecuentemente productos más fuertemente decolorados. (Ejemplo 3, *ibid.*).

Tras eliminación por destilación de ácido acético se obtiene un preparado que está constituido por un poliéter de silicona ramificado enlazado a SiOC, además de un polieterol y un polieterol bloqueado terminalmente con grupos acetilo. Tales preparados con funcionalidad hidroxil reducida son de interés para aplicaciones especiales, pero no para la dimensión de posibles aplicaciones.

Soprendentemente, ahora se descubrió que las proporciones de superácido presentes tanto en los acetoxisiloxanos ramificados (véase el documento EP3492513 A1) como también en los lineales (véase los documentos EP3611214 A1 y EP3611216 A1), en especial ácido trifluorometanosulfónico, como también anhídrido acético, o bien también ácido trifluorometanosulfónico, anhídrido de ácido acético y ácido acético se pueden eliminar fácilmente según el documento EP3611215 A1 y, por consiguiente, se puede llegar a acetoxisiloxanos purificados que reducen tanto el esfuerzo de determinación titrimétrica como también el esfuerzo para evitar polieteroles acetilados.

El documento US4066680 A da a conocer un procedimiento para la producción de α,ω -siloxanodioles a partir de α,ω -diacetoxisiloxanos como producto intermedio. Los α,ω -diacetoxisiloxanos se producen mediante reacción de siloxanos cíclicos, anhídrido acético, ácido acético y arcilla activada con ácido bajo reflujo.

El documento CA1125780 A da a conocer un procedimiento para la producción de α,ω -diacetoxisiloxanos mediante reacción de siloxanos cíclicos, anhídrido acético, ácido acético y arcilla activada con ácido bajo reflujo.

Además, ahora se descubrió sorprendentemente que los acetoxisiloxanos purificados según la invención se pueden liberar fácilmente de ciclos de siloxano simples (que comprenden $\text{D}_4/\text{D}_5/\text{D}_6$) mediante destilación, preferentemente bajo aplicación de un vacío auxiliar, sin que se produzca la formación de impurezas no deseadas y en especial tampoco la aparición de una reacción denominada Back-Biting, de la que proceden de nuevo siloxanos cíclicos por lo demás. La posibilidad de separación de ciclos en la etapa de siloxano reactivo (acetoxisiloxano) hallada según la invención es de gran significado técnico, ya que el mercado exige cada vez más aditivos de silicona exentos de VOC (Volatile Organic Compound), organomodificados, por otra parte la separación térmica de ciclos de siloxano a partir del producto final se dificulta al contener siempre los ciclos separados por destilación en la etapa de siloxano organomodificado proporciones variables de productos orgánicos arrastrados, de modo que esta se puede reutilizar con limitaciones para la síntesis de cuerpos básicos. Además, la carga térmica de polietersiloxano estructurado como SiOC alberga siempre el peligro acrecentado de decoloraciones de producto no deseadas.

El dilema que resulta de los requisitos de calidad de producto por un lado y de ausencia de ciclos por otro lado se discute detalladamente en el documento WO 2013/050149A1, que tiene como objetivo un proceso de extracción asistido por disolvente para la eliminación de siliconas cíclicas a partir de productos basados en silicona y, a este respecto, enseña el empleo de glioxalacetales como tetraetoxi- y tetrametoxietano como disolvente que forma azeótropos para la eliminación por destilación de siloxanos cíclicos a partir de siloxanos aminofuncionales.

Según la invención, la purificación de acetoxisiloxanos obtenidos preferentemente según los documentos EP3492513 A1 o EP3611214 A1, EP3611216 A1 y EP3663346 A1 se efectúa de modo que se introduce amoniaco en el acetoxisiloxano, en caso dado disuelto en un disolvente inerte, en especial de ácido trifluorometanosulfónico, que contiene anhídrido acético y en caso dado ácido acético, equilibrado, de modo preferente equilibrado terminalmente, se separa por filtración el precipitado, que comprende en especial triflato amónico y acetato amónico y acetamida, y después se somete el filtrado obtenido, en caso dado, a una destilación para la separación de ciclos de siloxano (D₄/D₅/D₆), así como del disolvente inerte empleado en caso dado, o de modo que se carga el acetoxisiloxano, en caso dado disuelto en un disolvente inerte, en especial de ácido trifluorometanosulfónico, que contiene anhídrido acético y en caso dado ácido acético, equilibrado, de modo preferente equilibrado terminalmente, con una base sólida y/o líquida, preferentemente con sal de acetato, se separa por filtración el precipitado, en especial precipitado de triflato, y después se somete el filtrado obtenido, en caso dado, a una destilación para la separación de ácido acético, de anhídrido acético, de ciclos de siloxano (D₄/D₅/D₆), así como del disolvente inerte empleado en caso dado.

El objeto de la invención ante estos antecedentes es un procedimiento para la purificación de acetoxisiloxanos ácidos, preferentemente superácidos, en especial de ácido trifluorometanosulfónico, equilibrados, de modo preferente equilibrados terminalmente, que contienen anhídrido acético, en el que

- (a) el acetoxisiloxano, en caso dado disuelto en un disolvente inerte, ácido, preferentemente superácido, en especial de ácido trifluorometanosulfónico, que contiene anhídrido acético y en caso dado ácido acético, equilibrado, de modo preferente equilibrado terminalmente, se carga con una base,
- (b) el precipitado se separa por filtración y
- (c) el filtrado obtenido se purifica, en caso dado mediante destilación.

El concepto "equilibrado terminalmente" se refiere a que se ha alcanzado el equilibrio de balance de equilibrio que se ajusta a una temperatura de 23°C y una presión de 1013,25 hPa. Como indicador para la consecución del balance de equilibrio se puede recurrir al contenido en ciclos de siloxano determinado mediante cromatografía de gases, definido como la suma de contenidos en D₄, D₅, D₆, referido a la matriz de siloxano y calculado tras la derivatización de α,ω -diacetoxipolidimetilsiloxanos para dar los correspondientes α,ω -diisopropoxipolidimetilsiloxanos, o bien tras la derivatización de acetoxisiloxanos ramificados para dar los correspondientes isopropoxisiloxanos ramificados. El empleo de ácido acético posibilita en este caso el fácil descenso por debajo de proporciones de equilibrio, habituales en caso contrario, de aproximadamente 13 por ciento en peso del contenido en ciclos total en el caso de α,ω -diisopropoxipolidimetilsiloxanos lineales y de aproximadamente 8 por ciento en peso del contenido en ciclos total en el caso de acetoxisiloxanos ramificados. Por consiguiente, corresponde a una forma de realización preferente descender por debajo de proporciones de equilibrio del contenido en ciclos total de menos de 13, preferentemente menos de 12 por ciento en peso, en el caso de α,ω -diisopropoxipolidimetilsiloxanos lineales, y proporciones de equilibrio del contenido en ciclos total de menos de 8, preferentemente menos de 7 por ciento en peso, en el caso de acetoxisiloxanos ramificados. A tal efecto, la derivatización para dar los α,ω -diisopropoxipolidimetilsiloxanos, o bien para dar los isopropoxisiloxanos ramificados, se selecciona deliberadamente para impedir una reacción de redisección de los α,ω -diacetoxipolidimetilsiloxanos, o bien de los acetoxisiloxanos ramificados, que se efectúa en caso dado bajo las condiciones de análisis por cromatografía de gases, inducida térmicamente (respecto a la reacción de redisección 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, 4th Edition, O-Metal Derivates of Organic Hydroxy Compounds páginas 162 y siguientes)).

Según una forma preferente de realización de la invención, en el paso (a) se introduce amoniaco como base, después se separa por filtración el precipitado, que comprende en especial triflato amónico, acetato amónico y acetamida, y entonces se somete el filtrado obtenido, en caso dado, a una destilación para la separación de ciclos de siloxano (D₄/D₅/D₆), así como del disolvente inerte, empleado en caso dado, realizándose el tratamiento de siloxano con amoniaco preferentemente en el intervalo de temperaturas de 0°C a 50°C, preferentemente entre 15°C a 35°C.

Según otra forma preferente de realización de la invención, en el paso (a) se carga con una base sólida y/o líquida, y después se separa por filtración el precipitado, que siempre contiene en especial sales de triflato y acetatos, así como, en caso dado, acetamidas, así como, en caso dado, la base sólida empleada en exceso, y entonces se somete el filtrado obtenido, en caso dado, a una destilación para la separación de ácido acético, aún presente en caso dado, así como de anhídrido acético, aún presente en caso dado, y de ciclos de siloxano (D₄/D₅/D₆), así como del disolvente inerte, empleado en caso dado, comprendiendo la base sólida y/o líquida a emplear un hidrogenocarbonato y/o carbonato de metales alcalinos o alcalinotérreos, a este respecto, en caso dado, también en forma de un hidrato y/o una base amínica orgánica, que comprende aminas primarias y/o secundarias y/o aminas terciarias, en especial también aminas que portan grupos hidroxialquilo como diisopropanolamina y/o triisopropanolamina o, de modo especialmente preferente, una sal de acetato, realizándose el tratamiento en el intervalo de temperaturas de 0°C a 140°C, preferentemente en el intervalo de temperaturas de 20°C a 110°C.

Sorprendentemente, se descubrió que el cuerpo salino separado tras introducción de amoniaco, en especial el cuerpo salino mixto de triflato amónico/acetato amónico/acetamida, según las condiciones de precipitación seleccionadas, se

produce como sal gruesa, y frecuentemente también en forma de una sal esférica convenientemente cristalizada. Este aspecto morfológico es de importancia considerable para la aplicación técnica de la invención en tanto que facilita considerablemente la separación por filtración del líquido (baja pérdida de presión hidráulica en la torta de filtración) y al mismo tiempo minimiza las pérdidas de acetoxisiloxano que se registran debido a la adhesión en el cuerpo salino.

- 5 En el caso de empleo de amoníaco se cuantifica la cantidad mínima de amoníaco a emplear, en especial en la cantidad en suma de ácido, que comprende en especial ácido trifluorometanosulfónico y en caso dado ácido acético, así como anhídrido acético, presente en especial en el acetoxisiloxano equilibrado terminalmente. No obstante, debido a consideraciones prácticas para asegurar la precipitación completa, se seleccionan ventajosamente excesos de amoníaco, referidos a la cantidad total de reactivos, no cuantificándose demasiado elevado el exceso de amoníaco
- 10 bajo aspectos económicos, así como de eliminación. Según la invención se emplea preferentemente el exceso estequiométrico de una a 10 veces, de modo especialmente preferente el exceso estequiométrico de amoníaco de una a 5 veces.

- 15 Preferentemente se deben evitar excesos de amoníaco mayores y en especial combinados con tiempos de reacción largos y temperaturas, ya que los inventores a este respecto han observado en el espectro de ^{29}Si -RMN la degradación de siloxanos muy cortos que portan grupos acetoxi bajo prolongación de la longitud media de cadenas de siloxano, a determinar de manera fiable, por ejemplo, en la relación de integración de grupos finales acetoxi respecto a unidades D.

- 20 De este modo, por ejemplo con ayuda de espectroscopía de ^{29}Si -RMN, en muestras de α,ω -diacetoxipolidimetilsiloxano de ácido trifluorometanosulfónico equilibradas terminalmente, cargadas a 22°C con mayores excesos de amoníaco, dependiendo del tiempo de acción y siguiendo la serie de reactividad, en primer lugar se puede observar la desaparición de cuerpos de acetoxi silánicos, como por ejemplo diacetoxidimetilsilano ($N = 1$), entonces de α,ω -diacetoxitetrametildisiloxano ($N = 2$) y después la degradación de α,ω -diacetoxihexametiltrisiloxano ($N = 3$), y después también la degradación de oligómeros superiores.

- 25 Según la invención, en la variante de realización que prevé la introducción de amoníaco, la purificación de acetoxisiloxano ácido, preferentemente de ácido trifluorometanosulfónico, que contiene anhídrido acético y en caso dado ácido acético, equilibrado, de modo preferente equilibrado terminalmente, con amoníaco se efectúa en el intervalo de temperaturas de 0°C a 50°C, preferentemente entre 15°C y 35°C.

El acetoxisiloxano obtenido tras separación por filtración de la sal mixta es un intermedio de silicona reactivo, a almacenar de manera estable con exclusión de humedad, que es apropiado directamente, por ejemplo, para la elaboración posterior para dar polietersiloxanos enlazados con SiOC.

- 30 Los acetoxisiloxanos lineales o ramificados obtenidos según la invención conforme a la variante de realización que prevé la introducción de amoníaco, liberados de ácido y anhídrido de ácido acético, poseen una estabilidad al almacenamiento mejorada en comparación con los materiales de partida no tratados y además, en especial, los acetoxisiloxanos ramificados muestran una tendencia reducida a la gelificación en contacto con agua. Este aspecto de la ganancia de estabilidad obtenida según la invención citado en último lugar se puede verificar muy fácilmente de manera experimental aplicándose pequeños volúmenes (por ejemplo aproximadamente 1 ml) de acetoxisiloxano ramificado no tratado, o bien tratado según la invención, sobre una tapa de baquelita y mezclándose entonces con pocos mililitros de agua destilada. En el umbral de minutos, el acetoxisiloxano ramificado no tratado sufre una gelificación completa bajo formación de una red de silicona blanca, mientras que la gelificación que se establece en el eje temporal en el caso de acetoxisiloxano ramificado, tratado según la invención, empleado en el experimento
- 35 comparativo, se extiende claramente (más de 24 horas).
- 40

No obstante, tratando el aspecto de ausencia de VOC abordado anteriormente, de manera opcional, el acetoxisiloxano purificado según la invención también se puede someter a una siguiente destilación para - como ya se ha expuesto - reducir la proporción de ciclos de siloxano simples ($D_4/D_5/D_6$), así como también separar un disolvente inerte, empleado en caso dado.

- 45 Según la invención, para ambas variantes de realización (introducción de amoníaco y empleo de bases líquidas o sólidas) se consideran inertes aquellos disolventes que no tienden a la reacción con los componentes presentes en la matriz de acetoxisiloxano, en especial alcanos, cicloalcanos, compuestos aromáticos y compuestos aromáticos de alquilo, a este respecto en especial tolueno. No obstante, respecto al gasto de separación evitable, según la invención es especialmente preferente la purificación sin disolvente de acetoxisiloxanos.

- 50 Frente a los acetoxisiloxanos originales, en especial de ácido trifluorometanosulfónico, que contienen anhídrido acético y en caso dado ácido acético, el olor acético de los acetoxisiloxanos purificados según la invención es muy claramente menor.

La base sólida y/o líquida a emplear según la invención preferentemente según la otra variante de realización es, de modo preferente, un hidrogenocarbonato y/o carbonato de metales alcalinos o alcalinotérreos, a este respecto también

en forma de un hidrato y/o una base amínica orgánica que comprende aminas primarias, secundarias y terciarias, entre estas también aquellas que portan, por ejemplo, una función hidroxialquilo, como por ejemplo diisopropanolamina o triisopropanolamina, o de modo más preferente una sal de acetato.

- 5 Según una forma preferente de realización de la invención, el tratamiento del siloxano de ácido trifluorometanosulfónico, equilibrado, de modo preferente equilibrado terminalmente, que porta grupos acetoxi, con una base sólida y/o líquida, se realiza en el intervalo de temperaturas de 0°C a 140°C, preferentemente en el intervalo de temperaturas de 20°C a 110°C.

- 10 Naturalmente, la temperatura ideal en la adición de una base sólida y/o líquida también está marcada por las propiedades fisicoquímicas de la base sólida y/o líquida. En el caso de empleo de acetato potásico, a emplear de modo especialmente preferente según la invención, se recomienda seleccionar la temperatura de adición de la base por encima de 90°C, mejor a 100°C, para asegurar una buena solubilidad y con ello una eficacia de acetato potásico en el siloxano de ácido trifluorometanosulfónico, equilibrado, de modo preferente equilibrado terminalmente, que porta grupos acetoxi (Ejemplo 5). En este caso, para el especialista son suficientes algunos ensayos orientativos para determinar la temperatura de adición óptima en cada caso.

- 15 Según la invención, según la variante de realización que prevé el empleo de una base sólida y/o líquida, el acetoxisiloxano, en caso dado disuelto en un disolvente inerte, de ácido trifluorometanosulfónico, que contiene anhídrido acético y en caso dado ácido acético, equilibrado, de modo preferente equilibrado terminalmente, se carga de modo preferente con una sal de acetato.

- 20 La cantidad mínima de base sólida y/o líquida a emplear preferentemente conforme a esta variante de realización según la invención, preferentemente una sal de acetato, se cuantifica en la cantidad de ácido, en especial ácido trifluorometanosulfónico, presente en el acetoxisiloxano equilibrado, de modo preferente equilibrado terminalmente. No obstante, debido a consideraciones prácticas para asegurar la precipitación completa, siempre se seleccionan excesos de base sólida y/o líquida, preferentemente de una sal de acetato, referidos al equivalente de ácido, en especial equivalente de ácido trifluorometanosulfónico. Según la invención se emplea preferentemente el exceso estequiométrico de una a 10 veces, de modo especialmente preferente el exceso estequiométrico de una a 5 veces
- 25 de base sólida y/o líquida, preferentemente de una sal de acetato, referido al equivalente de ácido, en especial al equivalente de ácido trifluorometanosulfónico.

Según la invención, como sales de acetato se emplean preferentemente los acetatos de sodio, potasio, magnesio, aluminio. Es especialmente preferente el acetato potásico.

- 30 Tras la introducción de la base sólida y/o líquida, preferentemente de una sal de acetato, se forma un precipitado de triflato, que se puede separar mediante filtración simple. El acetoxisiloxano obtenido tras separación por filtración es un intermedio de siloxano reactivo, a almacenar de manera estable con exclusión de humedad, que es apropiado directamente, por ejemplo, para la elaboración posterior para dar polietersiloxanos enlazados con SiOC, o bien también, en caso dado, se puede someter a una destilación para la separación de ácido acético, de anhídrido acético,
- 35 de ciclos de siloxano (D₄/D₅/D₆), así como del disolvente inerte, empleado en caso dado.

Todos los acetoxisiloxanos purificados según la invención se pueden elaborar posteriormente con facilidad mediante reacción con polieteroles, o bien polieterdioles, para dar los correspondientes polietersiloxanos lineales, o bien ramificados, que portan enlaces SiOC (Ej. 4, 7 y 8).

Ejemplos

- 40 Los siguientes ejemplos sirven al especialista únicamente para la explicación de esta invención y no representan ningún tipo de limitación del procedimiento reivindicado. La determinación de los contenidos en agua según la invención se efectúa en principio con el método de Karl-Fischer en ajuste a la norma DIN 51777, DGF E-III 10 y DGF C-III 13a. La espectroscopía de ²⁹Si-NMR sirvió para el seguimiento de la reacción en todos los ejemplos.

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

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

- 50 Detector: FID; 310°C

Inyector: Split; 290°C

Modo: flujo constante 2 ml/min

Programa de temperatura: 60°C mit 8°C/min -150°C mit 40°C/min - 300°C 10 min.

Como indicador para la consecución del balance de equilibrio se puede recurrir al contenido en ciclos de siloxano determinado mediante cromatografía de gases, definido como la suma de contenidos en D₄, D₅, D₆, referido a la matriz de siloxano y calculado tras la derivatización de α,ω -diacetoxipolidimetilsiloxanos, o bien de acetoxisiloxanos ramificados, para dar los correspondientes α,ω -diisopropoxipolidimetilsiloxanos, o bien para dar los correspondientes isopropoxisiloxanos ramificados. A tal efecto, la derivatización para dar los isopropoxisiloxanos se selecciona deliberadamente para impedir una reacción de redispersación de los acetoxisiloxanos, que se efectúa en caso dado bajo las condiciones de análisis por cromatografía de gases, inducida térmicamente (respecto a la reacción de redispersación véase, entre otros, J. Pola et., Czech. Chem. Commun. 1974, 39(5), 1169-1176 y también W. Simmler, Houben-Weyl, Methods of Organic Chemistry, Vol. VI/2, 4th Edition, O-Metal Derivates of Organic Hydroxy Compounds páginas 162 y siguientes)).

Los polieteroles empleados poseen contenidos en agua de aproximadamente 0,2 % en masa y se emplean sin secado previo posterior. El tolueno, o bien el alquilbenceno (C₁₀-C₁₃) empleado, poseen un contenido en agua de 0,03 % en masa, y se emplean asimismo sin secado previo.

El índice de OH de los polieteroles se determina según la norma DGF C-V 17 a (53), o bien según Ph. Eur. 2.5.3 método A, acetilándose en primer lugar los grupos hidroxilo de la muestra a analizar con anhídrido de ácido acético en presencia de piridina, y titrándose entonces el ácido acético liberado como consumo de KOH en mg por gramo de polieterdiol en el ámbito de una titración diferencial (ensayo en blanco, consideración del exceso en anhídrido acético).

Ejemplo 1 (no correspondiente a la invención)

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

En un matraz esférico de cuatro bocas de 10 l con agitador KPG y refrigerante de reflujo superpuesto se calientan 783 g (4,39 mol) de metiltrietoxisilano junto con 978,7 g (2,64 mol) de decametilsilicopentasiloxano bajo agitación a 60°C, se cargan con 2,98 g de ácido trifluorometanosulfónico y se equilibran durante 4 horas. Después se añaden 237 g de agua, así como 59,3 g de etanol, y se calienta la carga durante 2 horas más a temperatura de reflujo. Se añaden 159,0 g de agua, así como 978,8 g (2,64 mol) de decametilsilicopentasiloxano (D₅) y se sustituye el refrigerante de reflujo por un puente de destilación y se destilan los componentes volátiles hasta 90°C en la siguiente hora. Se añaden 3000 ml de tolueno a la carga de reacción y se destila el agua que se encuentra aún el sistema de sustancias en el separador de agua hasta una temperatura de cola de 100°C. Se enfría la carga de reacción a aproximadamente 60°C, se neutraliza el ácido mediante adición de 60,0 g de hidrogenocarbonato sódico y se reagita entonces 30 minutos más para la neutralización completa. Tras enfriamiento a 25°C se separan las sales con ayuda de un filtro de pliegues.

A 70°C y con un vacío auxiliar aplicado de < 1 mbar se separa por destilación el tolueno empleado como disolvente. La cola de destilación es un líquido incoloro, fácilmente móvil, cuyo espectro de ²⁹Si-RMN indica una relación D/T de 6,18 : 1 (deseada 6,0 : 1). Respecto a la suma de unidades Si registradas por espectroscopía, a las unidades D y T que portan grupos Si-alcoxi, o bien SiOH, se asigna una proporción de 0,52 por ciento en moles. El análisis por cromatografía de gases de líquido demuestra una proporción de aproximadamente 15 por ciento en peso de ciclos de siloxano simples en forma de D₄, D₅ y D₆. La GPC presenta una amplia distribución de masa molar, caracterizada por Mw = 55258 g/mol; Mn 1693 g/mol y Mw/ Mn = 32,63.

Ejemplo 2 (no correspondiente a la invención)

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

En un matraz de cuatro bocas de 1000-ml con agitador KPG, termómetro interno y refrigerante de reflujo superpuesto se disponen 49,9 g (0,489 mol) de anhídrido de ácido acético junto con 268,1 g de ciclos DT producidos en el Ejemplo 1 (relación D/ T según espectro de ²⁹Si-RMN = 6,18 : 1, M = 525,42 g/mol y una proporción de agrupaciones SiOH/SiOEt de 0,52 % en moles) y 188,5 g de decametilsilicopentasiloxano (D₅) bajo agitación y se mezclan con 1,03 g (0,56 ml) de ácido trifluorometanosulfónico (0,2 % en masa, referido a la carga total) y 7,6 g de ácido acético (1,5 % referido a la masa de reactivos) y se calienta rápidamente a 150°C. La mezcla de reacción ligeramente turbia al comienzo se deja a esta temperatura durante 6 horas bajo agitación adicional.

Tras enfriamiento de la carga se aísla un líquido incoloro-claro, fácilmente móvil, cuyo espectro de ²⁹Si-RMN demuestra la presencia de grupos Si-acetoxi en un rendimiento de aproximadamente 88,2 %, referido al anhídrido de ácido acético empleado, así como la completa desaparición de proporciones de grupos Si-alcoxi y SiOH detectables mediante espectroscopía.

Transformación de acetoxisiloxano ramificado en el correspondiente isopropoxisiloxano ramificado para la caracterización analítica

Inmediatamente tras la síntesis se mezclan 25,0 g de este acetoxisiloxano de ácido trifluorometanosulfónico equilibrado ramificado en un matraz esférico de cuatro bocas de 100 ml, equipado con agitador KPG, termómetro interno y refrigerante de reflujo superpuesto, junto con 5,8 g de un isopropanol desecado sobre tamiz molecular bajo agitación a 22°C. La mezcla de reacción se carga entonces mediante introducción de amoníaco gaseoso (NH₃) hasta reacción alcalina (papel indicador universal húmedo) y después se reagita 45 minutos más a esta temperatura. Las sales precipitadas se separan con ayuda de un filtro de pliegues. Se aísla un líquido incoloro, claro, cuyo espectro de ²⁹Si-RMN acompañante demuestra la transformación cuantitativa de acetoxisiloxano ramificado en un isopropoxisiloxano ramificado.

Se extrae y se analiza mediante cromatografía de gases una alícuota de este isopropoxisiloxano ramificado. 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 en isopropanol
2,5 %	1,6 %	0,6 %	4,7 %	9,7 %

A este respecto, bajo consideración del exceso en isopropanol se calculan los contenidos en ciclos de siloxano (D₄, D₅ y D₆) referidos únicamente a la proporción de siloxano.

Ejemplo 3 (según la invención)

Purificación de acetoxisiloxano ramificado obtenido en el Ejemplo 2

En un matraz esférico de cuatro bocas de 500-ml, dotado de un agitador KPG, refrigerante de reflujo superpuesto, termómetro interno y tubo de introducción de gas, se disponen 150 g de acetoxisiloxano de ácido trifluorometanosulfónico ramificado, obtenido en el Ejemplo 2, a 23°C bajo agitación. En el transcurso de 30 minutos se introducen aproximadamente 3 l de amoníaco gaseoso (rotámetro). Ya después de 5 minutos, la fase líquida agitada se enturbia debido a la precipitación de sales incipiente.

Una vez concluida la introducción de amoníaco se libera el líquido de sedimento con ayuda de una prensa de filtración (disco filtrante Seitz K 300). La torta de filtración que se encuentra en el disco filtrante está constituida por cristales gruesos, ligeramente parduzcos. Se aísla como filtrado un líquido claro, incoloro, que se expone a un vacío de bomba de aceite de aproximadamente 1 mbar durante aproximadamente 5 minutos en el evaporador rotatorio para la eliminación de amoníaco, en caso dado aún disuelto en este.

Un espectro de ²⁹Si-RMN demuestra el mantenimiento estructural de siloxano ramificado, que porta grupos acetoxi. En contrapartida al material de partida no tratado resulta una estabilidad a la hidrólisis considerablemente acrecentada, que se muestra, por ejemplo, en que el material purificado posee una tendencia a la gelificación muy reducida en todo caso en contacto con agua. En el ensayo manual simple se puede poner en contacto aproximadamente 1 ml de acetoxisiloxano ramificado, purificado según la invención, con unas gotas de agua sobre una tapa de baquelita negra. A este respecto, no se produce la gelificación completa del material no purificado, que en caso contrario se inicia en el umbral de minutos (formación de una capa de gel sólida, blanca).

Ejemplo 4 (según la invención)

Reacción de acetoxisiloxano ramificado purificado obtenido en el Ejemplo 3 para dar un polietersiloxano (estabilizador de espuma blanda de poliuretano)

En un matraz de cuatro bocas de 500 ml con agitador KPG, termómetro interno y refrigerante de reflujo superpuesto se disponen 169,4 g de una mezcla de polietanol iniciada con butanol (proporción de óxido de propileno de 47 por ciento en masa, proporción de óxido de etileno de 53 por ciento en masa) con una masa molar media de 2200 g/ mol (masas molares individuales determinadas según índice de OH respectivo) en 200 ml de tolueno bajo agitación, y se mezclan con 40 g del acetoxisiloxano ramificado purificado producido en el Ejemplo 3.

La mezcla de reacción se calienta durante 30 minutos a 50°C bajo agitación continua. Después se introduce en la matriz de reacción en primer lugar la cantidad de amoníaco gaseoso requerida para la neutralización en el transcurso de otros 30 minutos. En el transcurso de otros 45 minutos se introduce aún una ligera corriente de amoníaco, de modo

que la mezcla de reacción muestra reacción claramente alcalina (papel indicador húmedo). Las sales precipitadas se separan de la fase de tolueno a través de un filtro de pliegues doble.

- 5 El producto bruto se libera de tolueno mediante destilación en el evaporador rotatorio a 70°C de temperatura de cola y con un vacío auxiliar aplicado de 1 mbar. Se aísla el preparado casi incoloro de un polietersiloxano ramificado enlazado con SIOC, cuya estructura deseada se asegura mediante un espectro de ^{29}Si -RMN.

Ejemplo 5 (según la invención)

Purificación de acetoxisiloxano ramificado obtenido en el Ejemplo 2

- 10 En un matraz esférico de cuatro bocas de 500-ml, provisto de un agitador KPG, refrigerante de reflujo superpuesto, termómetro interno y tubo de introducción de gas, se disponen 150 g de acetoxisiloxano de ácido trifluorometanosulfónico ramificado, obtenido en el Ejemplo 2, a 100°C bajo agitación. Se añaden 0,3 g (0,004 mol) de acetato potásico sólido. Se reagita la carga 30 minutos más a 100°C y después se enfría a una temperatura de aproximadamente 35°C.

- 15 Después se libera el líquido de sedimento con ayuda de una prensa de filtración (disco filtrante Seitz K 300). La torta de filtración que se encuentra en el disco filtrante está constituida por cristales gruesos, casi incoloros. Se aísla como filtrado un líquido incoloro, claro.

- 20 Un espectro de ^{29}Si -RMN demuestra el mantenimiento estructural de siloxano ramificado, que porta grupos acetoxi. En contrapartida al material de partida no tratado resulta una estabilidad a la hidrólisis claramente acrecentada, que se muestra, por ejemplo, en que el material purificado posee una tendencia a la gelificación apenas reducida en contacto con agua. En el ensayo manual simple se puede poner en contacto aproximadamente 1 ml de acetoxisiloxano ramificado, purificado según la invención, con unas gotas de agua sobre una tapa de baquelita negra. A este respecto, no se produce la gelificación completa del material no purificado, que en caso contrario se inicia en el umbral de minutos (formación de una capa de gel sólida, blanca).

Destilación del filtrado para la eliminación de ácido acético, anhídrido de ácido acético y ciclos de siloxano

- 25 La destilación de una hora se efectuó a 130°C y con un vacío auxiliar aplicado de aproximadamente 1 mbar en el evaporador rotatorio. El residuo de destilación se reutiliza

Transformación de acetoxisiloxano ramificado en el correspondiente isopropoxisiloxano ramificado para la caracterización analítica

- 30 Se mezclan 25,0 g de este acetoxisiloxano ramificado purificado por destilación en un matraz esférico de cuatro bocas de 100 ml, equipado con agitador KPG, termómetro interno y refrigerante de reflujo superpuesto, junto con 5,8 g de un isopropanol desecado sobre tamiz molecular bajo agitación a 22°C. La mezcla de reacción se carga entonces mediante introducción de amoníaco gaseoso (NH_3) hasta reacción alcalina (papel indicador universal húmedo) y después se reagita 45 minutos más a esta temperatura. Las sales precipitadas se separan con ayuda de un filtro de pliegues. Se aísla un líquido incoloro, claro, cuyo espectro de ^{29}Si -RMN acompañante demuestra la transformación cuantitativa de acetoxisiloxano ramificado en un isopropoxisiloxano ramificado.

- 35 Se extrae y se analiza mediante cromatografía de gases una alícuota de este isopropoxisiloxano ramificado. 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 en isopropanol
0,28 %	0,11 %	0,05 %	0,44 %	10,1 %

A este respecto, bajo consideración del exceso en isopropanol se calculan los contenidos en ciclos de siloxano (D₄, D₅ y D₆) referidos únicamente a la proporción de siloxano.

40 Ejemplo 6

Reacción de acetoxisiloxano ramificado destilado obtenido en el Ejemplo 5 para dar un polietersiloxano (estabilizador de espuma blanda de poliuretano)

En un matraz de cuatro bocas de 500 ml con agitador KPG, termómetro interno y refrigerante de reflujo superpuesto se disponen 169,4 g de una mezcla de polieterol iniciada con butanol (proporción de óxido de propileno de 47 por ciento en masa, proporción de óxido de etileno de 53 por ciento en masa) con una masa molar media de 2200 g/mol (masas molares individuales determinadas según índice de OH respectivo) en 200 ml de tolueno bajo agitación, y se mezclan con 40 g del acetoxisiloxano ramificado destilado en el Ejemplo 5.

La mezcla de reacción se calienta durante 30 minutos a 50°C bajo agitación continua. Después se introduce en la matriz de reacción en primer lugar la cantidad de amoníaco gaseoso requerida para la neutralización en el transcurso de otros 30 minutos. En el transcurso de otros 45 minutos se introduce aún una ligera corriente de amoníaco, de modo que la mezcla de reacción muestra reacción claramente alcalina (papel indicador húmedo).

Las sales precipitadas se separan de la fase de tolueno a través de un filtro de pliegues doble. El producto bruto se libera de tolueno mediante destilación en el evaporador rotatorio a 70°C de temperatura de cola y con un vacío auxiliar aplicado de 1 mbar.

Se aísla un polietersiloxano ramificado casi incoloro, enlazado con SIOC, cuya estructura deseada se asegura mediante un espectro de cromatografía de gases de ^{29}Si -RMN y cuyo contenido en ciclos de siloxano (D_4 , D_5 y D_6) registrado mediante cromatografía de gases es menor que 0,08 por ciento en masa.

Ejemplo 7 (no correspondiente a la invención)

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

En un matraz de cuatro bocas de 1000 ml con agitador KPG, termómetro interno y refrigerante de reflujo superpuesto se disponen 77,3 g (0,757 mol) de anhídrido de ácido acético junto con 732,8 g (1,98 mol) de decametilsilicopentasiloxano (D_5) y 12,2 g de ácido acético (1,5 % en peso referido a la masa total de reactivos) bajo agitación y se mezclan con 1,62 g (0,88 ml) de ácido trifluorometanosulfónico (0,2 por ciento en masa referido a la carga total) y se calientan rápidamente a 150°C. La mezcla de reacción ligeramente turbia al comienzo se deja a esta temperatura durante 6 horas bajo agitación adicional.

Tras enfriamiento de la carga se aísla un líquido incoloro-claro, fácilmente móvil, cuyo espectro de ^{29}Si -RMN demuestra la presencia de grupos Si-acetoxi en un rendimiento de aproximadamente 93 %, referido al anhídrido de ácido acético empleado, correspondientemente a un α,ω -diacetoxipolidimetilsiloxano con una longitud de cadena total media de aproximadamente 14.

Transformación de α,ω -diacetoxipolidimetilsiloxano en el correspondiente α,ω -diisopropoxipolidimetiloxano para la caracterización analítica

Inmediatamente tras la síntesis se mezclan 50,0 g de este α,ω -diacetoxipolidimetilsiloxano de ácido trifluorometanosulfónico equilibrado en un matraz esférico de cuatro bocas de 250 ml, equipado con agitador KPG, termómetro interno y refrigerante de reflujo superpuesto, junto con 11,3 g de un isopropanol desecado sobre tamiz molecular bajo agitación a 22°C. La mezcla de reacción se carga entonces mediante introducción de amoníaco gaseoso (NH_3) hasta reacción alcalina (papel indicador universal húmedo) y después se reagita 45 minutos más a esta temperatura. Las sales precipitadas se separan con ayuda de un filtro de pliegues. Se aísla un líquido incoloro, claro, cuyo espectro de ^{29}Si -RMN acompañante demuestra la transformación cuantitativa de α,ω -diacetoxipolidimetilsiloxano en un α,ω -diisopropoxipolidimetilsiloxano. Se extrae y se analiza mediante cromatografía de gases una alícuota de este α,ω -diisopropoxipolidimetilsiloxano. El cromatograma de gases presenta los siguientes contenidos (datos en porcentaje en masa):

D_4	D_5	D_6	Suma ($\text{D}_4 - \text{D}_6$)	Contenido en isopropanol
4,94 %	4,04 %	1,07 %	10,05 %	11,00 %

A este respecto, bajo consideración del exceso en isopropanol se calculan los contenidos en ciclos de siloxano (D_4 , D_5 y D_6) referidos únicamente a la proporción de siloxano.

Ejemplo 8 (según la invención)

Purificación de acetoxisiloxano lineal obtenido en el Ejemplo 7

5 En un matraz esférico de cuatro bocas de 500-ml, dotado de un agitador KPG, refrigerante de reflujo superpuesto, termómetro interno y tubo de introducción de gas, se disponen 310,4 g de acetoxisiloxano de ácido trifluorometanosulfónico lineal, obtenido en el Ejemplo 5, a 23°C bajo agitación. En el transcurso de 30 minutos se introducen aproximadamente 3 l de amoníaco gaseoso (rotámetro). Ya después de 5 minutos, la fase líquida agitada se enturbia debido a la precipitación de sales incipiente.

10 Una vez concluida la introducción de amoníaco se libera el líquido de sedimento con ayuda de una prensa de filtración (disco filtrante Seitz K 300). La torta de filtración que se encuentra en el disco filtrante está constituida por cristales gruesos, ligeramente parduzcos. Se aísla como filtrado un líquido claro, incoloro, que se expone a un vacío de bomba de aceite de aproximadamente 1 mbar durante aproximadamente 5 minutos en el evaporador rotatorio para la eliminación de amoníaco, en caso dado aún disuelto en este.

Un espectro de ^{29}Si -RMN demuestra el mantenimiento estructural de siloxano lineal, que porta grupos α,ω -acetoxi.

Ejemplo 9 (según la invención)

15 Reacción del acetoxisiloxano lineal purificado obtenido en el Ejemplo 8 para dar un copolímero en bloques lineal de polidimetilsiloxano-polioxialquileo enlazado con SiOC de tipo estructural ABA en tolueno con amoníaco como base auxiliar.

20 En un matraz de cuatro bocas de 500 ml con agitador KPG, termómetro interno y refrigerante de reflujo superpuesto se disponen 96,0 g de un polieterol iniciado con butanol que contiene grupos polipropilenoxi de masa molar media 1935 g/ mol (determinada según índice de OH) junto con 126 ml de tolueno bajo agitación. Después se añaden 30,0 g de siloxano lineal purificado terminado en acetoxi, producido en el Ejemplo 6. Ya después de agitación de 5 minutos a 23°C, la matriz de reacción es clara. Con ayuda de un tubo de introducción, en el transcurso de 45 minutos se introduce amoníaco gaseoso en la matriz de reacción agitada adicionalmente en corriente moderada, hasta que un ensayo de puntos realizado en papel indicador universal húmedo señala claramente reacción alcalina.

25 En el transcurso de otros 45 minutos se introduce una corriente de amoníaco reducida y se calienta la mezcla de reacción a 50°C. Se concluye la introducción de gas y se deja enfriar la carga a 23°C antes de separar del líquido las sales que se encuentran en esta con ayuda de un filtro de pliegues. El filtrado claro obtenido de este modo se libera de elementos volátiles a 70°C de temperatura de baño y con un vacío auxiliar aplicado de < 1 mbar en el evaporador rotatorio.

30 Se aísla un copolímero en bloques de polidimetilsiloxano-polioxialquileo incoloro, claro, de estructura ABA, cuyo espectro de ^{29}Si -RMN asegura la estructura deseada. Con el fin de la estabilización final, el polietersiloxano se mezcla aún con 0,2 % de N-metilmorfolina.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la purificación de acetoxisiloxanos ácidos, preferentemente superácidos, en especial de ácido trifluorometanosulfónico, equilibrados, de modo preferente equilibrados terminalmente, que contienen anhídrido acético, caracterizado por que

- 5 (a) el acetoxisiloxano, en caso dado disuelto en un disolvente inerte, ácido, preferentemente superácido, en especial de ácido trifluorometanosulfónico, que contiene anhídrido acético y en caso dado ácido acético, equilibrado, de modo preferente equilibrado terminalmente, se carga con una base,
- 10 (b) el precipitado se separa por filtración y
- (c) el filtrado obtenido se purifica, en caso dado mediante destilación.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en el paso (a) se introduce amoníaco como base,

y después se separa por filtración el precipitado, que comprende en especial triflato amónico, acetato amónico y acetamida, y después se somete el filtrado obtenido, en caso dado, a una destilación para la separación de ciclos de siloxano (que comprenden en especial D₄, D₅, D₆), así como del disolvente inerte empleado en caso dado,

- 15 realizándose el tratamiento de siloxano con amoníaco preferentemente en el intervalo de temperaturas de 0°C a 50°C, de modo preferente entre 15°C y 35°C,

empleándose ventajosamente el exceso estequiométrico de amoníaco de una a 10 veces, de modo especialmente preferente el exceso estequiométrico de amoníaco de una a 5 veces, referido a la cantidad en suma de ácido, que comprende en especial ácido trifluorometanosulfónico, así como, en caso dado, ácido acético y anhídrido acético,

20 presente en el acetoxisiloxano equilibrado, de modo preferente equilibrado terminalmente.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que en el paso (a) se carga con una base sólida y/o líquida, y después se separa por filtración el precipitado, que comprende en especial sales de trifluorometanosulfonato, y entonces se somete el filtrado obtenido, en caso dado, a una destilación, en especial para la separación de ácido acético, de anhídrido acético, de ciclos de siloxano (D₄/D₅/D₆), así como del disolvente inerte, empleado en caso dado,

- 25 comprendiendo la base sólida y/o líquida a emplear un hidrogenocarbonato y/o carbonato de metales alcalinos o alcalinotérreos, a este respecto, en caso dado, también en forma de un hidrato y/o una base amínica orgánica, que comprende aminas primarias y/o secundarias y/o aminas terciarias, en especial también aminas que portan grupos hidroxialquilo como diisopropanolamina y/o triisopropanolamina o, de modo especialmente preferente, una sal de acetato,

- 30 realizándose el tratamiento de siloxano con una base sólida y/o líquida preferentemente en el intervalo de temperaturas de 0°C a 140°C, de modo preferente en el intervalo de temperaturas de 20°C a 110°C, empleándose ventajosamente el exceso estequiométrico de base sólida y/o líquida de una a 10 veces, de modo especialmente preferente el exceso estequiométrico de base sólida y/o líquida de una a 5 veces, referido al equivalente de ácido a neutralizar, en especial al equivalente de ácido trifluorometanosulfónico.

- 35 4. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que los siloxanos a purificar que portan grupos acetoxi se producen a partir de siloxanos cíclicos, que comprenden en especial D₄ y/o D₅ y/o a partir de siloxanos que portan grupos hidroxilo y/o a partir de mezclas de siloxanos cíclicos-ramificados de tipo D/T bajo empleo de ácido, preferentemente superácido, en especial de ácido trifluorometanosulfónico como catalizador con anhídrido acético y bajo adición de ácido acético o por que los siloxanos lineales o ramificados a purificar que portan funciones acetoxi se producen en un sistema de reacción que comprende
- 40

a) silanos y/o siloxanos que portan grupos alcoxi y/o

a) silanos y/o siloxanos que portan grupos acetoxi y/o

c) silanos y/o siloxanos que portan grupos hidroxilo,

d) en caso dado ciclos de siloxano simples y/o ciclos de DT,

- 45 e) un medio de reacción que comprende anhídrido de ácido acético, ácido perfluoroalcanosulfónico

(en especial ácido trifluorometanosulfónico), así como ácido acético preferentemente.

5. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el siloxano a purificar que contiene grupos acetoxi contiene ácido acético en cantidades de 0,4 a 3,5 por ciento en peso, preferentemente 0,5 a 3 por ciento en peso, de modo preferente 0,8 a 1,8 por ciento en peso, de modo especialmente preferente en cantidades de 1,0 a 1,5 por ciento en peso, referido al siloxano a purificar que porta grupos acetoxi.
- 5 6. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el siloxano a purificar que porta grupos acetoxi se produce a partir de mezclas de siloxanos cíclicos-ramificados de tipo D/T,
- 10 siendo preferente que las mezclas de siloxanos cíclicos-ramificados de tipo D/T estén constituidas exclusivamente por siloxanos que presentan unidades D y T, y cuya proporción en suma, determinable con espectroscopía de ^{29}Si -RMN, de unidades D y T presentes en la matriz de siloxano, que presentan grupos Si-alcoxi y/o SiOH, es ≤ 2 por ciento en moles, preferentemente menor a 1 por ciento en moles, y conteniendo estas mezclas preferentemente al menos 5 por ciento en peso de ciclos de siloxano, como preferentemente octametilciclotetrasiloxano (D_4), dexametilciclopentasiloxano (D_5) y/o sus mezclas,
- 15 o siendo preferente que el siloxano a purificar que porta grupos acetoxi se produzca a partir de mezclas de siloxanos cíclicos-ramificados, de modo preferente que presentan exclusivamente unidades D y T, cuya proporción en suma, determinable con espectroscopía de ^{29}Si -RMN, de unidades D y T presentes en la matriz de siloxano, que presentan grupos Si-alcoxi y/o SiOH, es mayor que 2 y menor que 10 por ciento en moles.
- 20 7. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que los siloxanos lineales que portan grupos α,ω -acetoxi a purificar, ácidos, preferentemente superácidos, en especial de ácido trifluorometanosulfónico, equilibrados, de modo preferente equilibrados terminalmente, presentan contenidos en ciclos totales, definidos como suma de las proporciones de contenido de siloxanos cíclicos que comprenden D_4 , D_5 y D_6 , referidas a la matriz de siloxano y determinadas mediante cromatografía de gases, de menos de 13, preferentemente menos de 12 por ciento en peso, tras su derivatización para dar los correspondientes α,ω -isopropoxisiloxanos lineales.
- 25 8. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que los siloxanos lineales que portan grupos acetoxi a purificar, ácidos, preferentemente superácidos, en especial de ácido trifluorometanosulfónico, equilibrados, de modo preferente equilibrados terminalmente, presentan contenidos en ciclos totales, definidos como suma de las proporciones de contenido de siloxanos cíclicos que comprenden D_4 , D_5 y D_6 , referidas a la matriz de siloxano y determinadas mediante cromatografía de gases, de menos de 8, preferentemente menos de 7 por ciento en peso, tras su derivatización para dar los correspondientes isopropoxisiloxanos lineales.
- 30 9. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que los siloxanos a purificar que portan grupos acetoxi contienen superácidos, en especial ácido trifluorometanosulfónico, en cantidades de 0,1 a 1,0 por ciento en masa, preferentemente 0,1 a 0,3 por ciento en masa.
- 35 10. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que como disolvente inerte se emplean alcanos, cicloalcanos, compuestos aromáticos y compuestos aromáticos de alquilo, a este respecto en especial tolueno.
11. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que se procede sin disolvente.
- 40 12. Siloxanos equilibrados terminalmente lineales que portan grupos α,ω -acetoxi producidos conforme a un procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, 7, 9 a 11, caracterizados por que presentan contenidos en ciclos totales, definidos como suma de las proporciones de contenido de siloxanos cíclicos que comprenden D_4 , D_5 y D_6 , referidas a la matriz de siloxano y determinadas mediante cromatografía de gases, de menos de 13, preferentemente menos de 12 por ciento en peso, tras su derivatización para dar los correspondientes α,ω -isopropoxisiloxanos lineales.
- 45 13. Siloxanos equilibrados terminalmente ramificados que portan grupos acetoxi producidos conforme a un procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, así como 8 a 12, caracterizados por que presentan contenidos en ciclos totales, definidos como suma de las proporciones de contenido de siloxanos cíclicos que comprenden D_4 , D_5 y D_6 , referidas a la matriz de siloxano y determinadas mediante cromatografía de gases, de menos de 8, preferentemente menos de 7 por ciento en peso, tras su derivatización para dar los correspondientes isopropoxisiloxanos ramificados.
- 50 14. Empleo de siloxanos purificados, equilibrados terminalmente, que portan grupos acetoxi según la reivindicación 12 o la reivindicación 13 como materiales de partida para la producción de polietersiloxanos enlazados con SiOC para su empleo en estabilizadores de espuma de PU, en antiespumantes, en desemulsionantes, en emulsionantes y en aditivos de barnices y niveladores.