

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 988 517**

51 Int. Cl.:

**C08G 77/14** (2006.01)

**C08K 5/09** (2006.01)

**C08L 83/04** (2006.01)

**C08L 83/06** (2006.01)

**C08K 5/549** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.05.2019** **E 19176876 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2024** **EP 3744756**

54 Título: **Sistemas acetoxi**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**20.11.2024**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KNOTT, WILFRIED;**  
**DUDZIK, HORST y**  
**FAVRESSE, PHILIPPE**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 988 517 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

## Sistemas acetoxi

5 La invención se refiere a sistemas acetoxi y a su uso, en particular para la producción de siloxanos equilibrados en los extremos que portan grupos acetoxi con longitudes de cadena mayores que 3 átomos de silicio, así como a su uso para la producción de compuestos de silicio basados en SiOC, en particular para la preparación de poliéter siloxanos basados en SiOC.

10 El documento DE 1039516 (Bailey et al.) enseña un procedimiento para la preparación de compuestos de aciloxisilicio de cadena corta de la fórmula  $X[RXSiO]_nSiX_2R$ , en donde n representa un número entero de 0 a 2, R representa un grupo alquilo y X representa un grupo alquilo o aciloxi y al menos un grupo designado con X es un grupo aciloxi, el cual se basa en que se calienta una mezcla a base de un alquilpolisiloxano y un ácido monocarboxílico con 1 a 18 átomos de carbono, alifático o aromático, o su anhídrido en presencia de un catalizador ácido a 50 hasta 235 °C, en particular a 100 hasta 200 °C, y el agua formada se elimina continuamente de la mezcla de reacción.

15 Mientras que la enseñanza del documento DE 1039516 (Bailey et al.) se basa en el hecho de que la cantidad del ácido monocarboxílico utilizada no es crítica y puede emplearse en un intervalo de 1,0 a 5 moles por átomo gramo del silicio unido en el alquilsiloxano y que en lugar de todo o parte del ácido monocarboxílico se puede utilizar la cantidad equivalente del correspondiente anhídrido de ácido, se ha descubierto sorprendentemente en el marco de la presente invención que la cantidad de ácido monocarboxílico empleada, en particular ácido acético, contrariamente a lo esperado, tiene incluso una importancia decisiva para la calidad que se puede alcanzar del siloxano deseado que porta grupos acetoxi con longitudes de cadena superiores a 3 átomos de silicio. Como muestran experimentos de reajuste del documento DE  
20 1039516 mediante la reacción de alquilpolisiloxanos tales como, por ejemplo, decametilciclopentasiloxano, con anhídrido acético en presencia de un catalizador ácido tal como, por ejemplo, ácido sulfúrico concentrado, se pueden obtener polidimetilsiloxanos lineales portadores de grupos acetoxi. Sin embargo, estos  $\alpha,\omega$ -diacetoxipolidimetilsiloxanos aún no han alcanzado el estado equilibrado final. Por otro lado, experimentos de reajuste de este tipo también apuntan a que la reacción prometida por Bailey et al. en el documento DE 1039516 de alquilpolisiloxanos tales como, por ejemplo, decametilciclopentasiloxano con ácido acético en presencia de un catalizador ácido tal como, por ejemplo, ácido sulfúrico concentrado ni siquiera conduce a polidimetilsiloxanos portadores de grupos acetoxi.

La enseñanza de Bailey no abre el camino a siloxanos de estructura definida y equilibrados en los extremos que presentan grupos acetoxi.

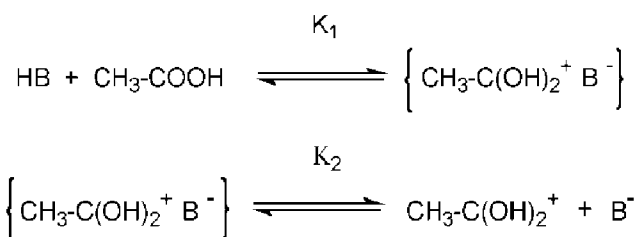
30 El documento US4066680A da a conocer un procedimiento para la preparación de  $\alpha,\omega$ -siloxanodíoles a partir de  $\alpha,\omega$ -diacetoxisiloxanos como un producto intermedio. Los  $\alpha,\omega$ -diacetoxisiloxanos se preparan a reflujo mediante la reacción de siloxanos cíclicos, siloxanodíoles o diaciloxisiloxanos con anhídrido acético, ácido acético y arcilla activada por ácido.

35 Tras extensas investigaciones, los inventores pudieron encontrar que es importante ajustar una determinada relación molar de ácido de Brønstedt a ácido acético en la matriz de reacción, que se compone de al menos materia(s) prima(s) de siloxano, acetanhídrido, ácido acético y ácido de Brønstedt, que permita no solo una funcionalización acetoxi sobre el silicio, sino también asegurar el equilibrio final deseado del acetoxisiloxano resultante.

40 En este contexto, según la invención se descubrió de manera completamente sorprendente que, aparte de las enseñanzas representadas, p. ej., en las solicitudes de patente europea EP3611215 A1 y EP3492513 A1, que se refieren al uso de ácido trifluorometanosulfónico en combinación con ácido acético en sistemas de reacción que contienen, además, ciclos de siloxano y/o siloxanos hidroxifuncionales, también se pueden emplear ácidos de Brønstedt claramente más débiles que el ácido trifluorometanosulfónico ( $pK_a = -13,6$ ) para obtener siloxanos equilibrados en los extremos que contienen grupos acetoxi.

45 Sin estar ligado a teoría alguna, se supone que solo cuando el ácido de Brønstedt se disuelve en ácido acético como electrolito no acuoso, adquiere la acidez del sistema necesaria para lograr el equilibrio final deseado, que no tendría debido a su posición solo en la serie de resistencia del ácido de Hammet. Se supone que según la invención se forma un ion acetato-ácido  $CH_3C(OH)_2^+$ , cuya existencia se detectó en otro lugar mediante la caracterización de su estructura cristalina en forma del hexafluoroantimoniato  $CH_3C(OH)_2^+SbF_6^-$  (R. Minkwitz, T. Hertel, Z. Naturforsch. B, Tomo 52 (10), pp. 1283-1286). A este respecto, la fuerza del ácido de Hammet del ácido de Brønstedt fuerte utilizado según la invención, expresada como valor  $pK_s$  (o valor  $pK_a$  en español), es un parámetro necesario, pero en ningún caso suficiente, para alcanzar el  
50 equilibrio final pretendido según la invención.

Los inventores parten del hecho de que el ácido catalíticamente activo en el sistema de acetilación anhidro es siempre el ion acetato ácido  $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})_2^+$ , lo que probablemente se explica por el hecho de que el sistema de acetilación anhidro no permite la existencia de un ácido más fuerte. Además se encontró que el valor pKa del ácido de Brönstedt empleado es un parámetro importante para la formación de este ácido acético protonado. El par de iones resultante de la protonación del ácido acético con un ácido de Brönstedt siempre contiene, por consiguiente, el anión  $\text{B}^-$  del ácido de Brönstedt.



10

con HB = ácido de Brönstedt

Los inventores parten del hecho de que la actividad catalítica observada es función del grado de disociación de este par de iones (acetato-catión de ácido-anión de ácido de Brönstedt). Lo complicadas que son las relaciones en la predicción de la acidez sistémica en sistemas de ácido acético-ácido de Brönstedt debido a la conexión de una reacción de transferencia de protones del ácido de Brönstedt al ácido acético y luego a la posterior disociación del par de iones así formado se ilustran tanto con S. Bruckenstein e I. M. Kolthoff en J. Am. Chem. Soc. 78, 1 e ibid. 10 (1956) con ayuda de sus investigaciones sobre los equilibrios ácido-base en ácido acético glacial, así como en G. W. Ceska y E. Grunwald en J. Am. Chem. Soc. 89, 1371 e ibid. 1377 (1967), quienes investigan las constantes de equilibrio y los efectos sustituyentes de, entre otras cosas, acetatos de anilinio sustituidos en ácido acético glacial.

15

20

Dado que la constante de disociación  $K_2$  del par de iones individual (acetato-catión de ácido-anión de ácido de Brönstedt) no se conoce o bien es difícil de determinar, se supone de forma simplificada que en el marco de la presente invención, la concentración mínima de catión acetato de ácido libre requerida para la efectividad catalítica deseada está determinada en primer término por la concentración del catión acetato-ácido unido presente en el par de iones.

25

Dado que la concentración de acetato-catión de ácido unido en el par de iones depende directamente de las concentraciones de ácido acético, ácido de Brönstedt y su valor pKa individual, aparte de todas las consideraciones de química física y teórica hechas aquí, según la invención para que el experto pueda identificar un sistema catalítico adecuado compuesto por ácido acético y ácido de Brönstedt, bastan solo unos pocos ensayos manuales orientativos. Como ácidos de Brönstedt adecuados en el marco de la invención, que permiten la preparación ventajosa de siloxanos tanto lineales como ramificados con extremos equilibrados portadores de grupos acetoxi, se han de mencionar, en particular, los siguientes:

30

ácido protónico con un valor pKa  $\leq -1,30$ , tal como preferentemente ácido nítrico, ácido metanosulfónico y/o ácido para-toluenosulfónico, preferentemente ácidos protónicos con un valor pKa  $\leq -2,90$ , tales como preferentemente ácido sulfúrico, de forma especialmente preferente ácidos protónicos con un valor pKa  $\leq -4,90$ , tal como preferentemente ácidos perfluoroalcanosulfónicos tales como, en particular, ácido heptafluoropropanosulfónico, ácido pentafluoroetanosulfónico, ácido perclórico y/o ácido clorosulfónico, entre los cuales se prefieren particularmente los ácidos perfluoroalcanosulfónicos, así como, además, preferiblemente resinas de intercambio iónico de ácido sulfónico y/o ácido perfluoroalquilsulfónico, por ejemplo en forma de los tipos disponibles comercialmente Amberlyst® y Lewatit®, pero también en forma de resinas de ácido perfluoroalquilsulfónico tales como Nafion® (en este caso, por ejemplo del tipo NR 50).

35

40

Según la invención, la relación cuantitativa molar entre el ácido de Brönstedt HB utilizado y el ácido acético debería ser adecuada para la intensidad del ácido individual, con un valor pKa de  $\leq -4,90$  en el intervalo de

$$1/30 \leq \frac{[\text{HB}]}{[\text{CH}_3\text{-COOH}]} \leq 1/3$$

y en el caso de ácidos de Brönstedt con un valor pKa  $\leq -1,30$  y  $\geq -4,80$  en el intervalo de

$$1/10 \leq \frac{[HB]}{[CH_3-COOH]} \leq 1$$

Los ácidos de Brönstedt con un valor pKa  $\leq -4,90$  se denominan ácidos de Brönstedt de categoría A en el sentido de esta invención. Los ácidos de Brönstedt con un valor pKa  $\leq -1,30$  y  $\geq 4,80$  se denominan ácidos de Brönstedt de categoría B en el sentido de esta invención.

- 5 Según la invención, la expresión "ácido de Brönstedt" comprende los ácidos de Brönstedt puros que presentan un valor pKa en particular entre  $\leq -1,3$  y  $> -13,5$ , pero preferentemente también mezclas adecuadas de los mismos.

Así, según la invención, se excluye el empleo exclusivo de ácido trifluorometanosulfónico, así como de ácido trifluorometanosulfónico y ácido acético, pero según la invención es muy preferido emplear mezclas del ácido trifluorometanosulfónico con otros ácidos de Brönstedt, con la condición de que el ácido de Brönstedt utilizado presente al menos parcialmente un valor pKa entre  $\leq -1,3$  y  $> -13,5$ .

Esta preferencia según la invención del empleo de mezclas de ácido trifluorometanosulfónico se explica también por la observación experimental de que con una relación cuantitativa molar casi comparable de ácido de Brönstedt HB empleado a ácido acético tal como, por ejemplo, (0,24 frente a 0,213) en los Ejemplos 5 y 6, siempre que el sistema muestre un excelente rendimiento de equilibrio, el ácido de Brönstedt más fuerte, en este caso el ácido trifluorometanosulfónico (procedente del triflato de sodio) además del ácido metanosulfónico (Ejemplo 6) en comparación con el ácido sulfúrico solo (Ejemplo 5).

Según la invención se prefieren mezclas de ácidos de Brönstedt de la categoría A) y de la categoría B) como ácido de Brönstedt HB se emplea en una relación cuantitativa molar a ácido acético en el intervalo de  $\geq 1/30$  y  $\leq 1$ .

Asimismo, los inventores pudieron comprobar que en el procedimiento según la invención la concentración de acetanhídrido en el sistema de reacción elegido para la producción de siloxanos equilibrados en los extremos que portan grupos acetoxi, preferiblemente está dimensionada de modo que el agua formada sistémicamente se convierta en cada momento en ácido acético.

Como lo demuestran los experimentos de manera convincente, los ácidos de Brönstedt fuertes tales como, p. ej. ácido sulfúrico (valor pKa = -3,0) y también el ácido trifluorometanosulfónico, que se considera un superácido (valor pKa = -13,6, N. Gigant, Synlett, 2013, 24, 0399-0400) mediante la adición según la invención de una cierta cantidad de ácido acético, despliegan la acidez del sistema necesaria para lograr el objetivo preferido de equilibrio final ya dentro de un tiempo de reacción corto tal como, p. ej., 6 horas. Generalmente, se considera como superácidos los ácidos que poseen un valor pKa =  $< -3,0$ , es decir, menor que el valor pKa asociado con ácido sulfúrico al 100 %.

Con la expresión "finalmente equilibrado" se da a entender que se ha alcanzado el equilibrio, el cual se ajusta a una temperatura de 23 °C y una presión de 1013,25 hPa. Como indicador para lograr el equilibrio, se puede recurrir al contenido total de ciclos determinado por cromatografía de gases, definido como la suma de los contenidos de D<sub>4</sub>, D<sub>5</sub>, D<sub>6</sub> referidos a la matriz de siloxano y determinados después de la derivatización de los  $\alpha,\omega$ -diacetoxipolidimetilsiloxanos a los  $\alpha,\omega$ -diisopropoxipolidimetilsiloxanos correspondientes o bien después de la derivatización de los acetoxisiloxanos ramificados para formar los correspondientes isopropoxisiloxanos ramificados. El empleo del ácido acético según la invención posibilita el rebase por abajo sin problemas de las proporciones de equilibrio por lo demás habituales de aproximadamente 13 por ciento en peso del contenido total de ciclos en el caso de los  $\alpha,\omega$ -diacetoxipolidimetilsiloxanos lineales y de aproximadamente 8 por ciento en peso del contenido total de ciclos en el caso de los acetoxisiloxanos ramificados. Por consiguiente, corresponde a una forma de realización particularmente preferida de la presente invención que las proporciones de equilibrio del contenido total de ciclos se rebasen por abajo menos de 13, preferiblemente menos de 12 por ciento en peso en el caso de los  $\alpha,\omega$ -diacetoxipolidimetilsiloxanos lineales y proporciones de equilibrio del contenido total de ciclos se rebasen por abajo menos de 8, preferiblemente menos de 7 por ciento en peso en el caso de los acetoxisiloxanos ramificados. La derivatización a los  $\alpha,\omega$ -diisopropoxipolidimetilsiloxanos o bien a los isopropoxisiloxanos ramificados se elige en este caso deliberadamente para evitar cualquier reacción de retroescisión inducida térmicamente de los  $\alpha,\omega$ -diacetoxipolidimetilsiloxanos o bien de los acetoxisiloxanos ramificados que pueda tener lugar bajo las condiciones del análisis cromatográfico de gases (para la reacción de retroescisión, véase, entre otros, J. Pola et al., Collect. Czech. Chem. Commun. 1974, 39(5), 1169-1176 y también W. Simmler, Houben-Weyl, Methods of Organic Chemistry, Vol. VI/2, 4ª Edición, O-Metal Derivates of Organic Hydroxy Compounds p. 162 y siguientes).

Los hallazgos anteriores son componente de esta invención.

El objeto principal de esta invención es un sistema de reacción para la preparación de siloxanos portadores de funciones acetoxi con longitudes de cadena mayores que 3 átomos de silicio, que comprende

- 5 a) silanos y/o siloxanos portadores de grupos alcoxi y/o  
 b) silanos y/o siloxanos portadores de grupos acetoxi y/o  
 c) silanos y/o siloxanos portadores de grupos hidroxilo y/o  
 d) ciclos de siloxano simples y/o ciclos DT,  
 así como  
 e) un medio de reacción que comprende anhídrido acético, ácido de Brönstedt así como ácido acético,

10 prefiriéndose especialmente ácidos de Brönstedt con un valor  $pK_a \leq -1,30$ , preferentemente con un valor  $pK_a \leq -2,90$ , de manera particularmente preferente con un valor  $pK_a \leq -4,90$ , y en donde el ácido acético está contenido en el sistema de reacción en cantidades de 0,4 a 15,0 por ciento en peso, preferentemente de 0,5 a 10,0 por ciento en peso, preferentemente de 0,8 a 6,5 por ciento en peso, de forma especialmente preferente en cantidades de 1,0 a 6,0 por ciento en peso, referido al sistema de reacción,  
 15 en donde la relación cuantitativa molar del ácido de Brönstedt empleado con respecto al ácido acético, en el caso de los ácidos de Brönstedt de categoría A), que presentan un valor  $pK_a \leq -4,90$ , se encuentra en el intervalo de  $\geq 1/30$  y  $\leq 1/3$  y en el caso de los ácidos de Brönstedt de categoría B), que presentan un valor  $pK_a \leq -1,30$  a  $\geq -4,80$ , se encuentra en el intervalo de  $\geq 1/10$  y  $\leq 1$  y en el caso de mezclas de los ácidos de Brönstedt de categoría A) y categoría B) se encuentra en el intervalo de  $\geq 1/30$  y  $\leq 1$ ,  
 20 con la condición de que (i) se excluya el empleo exclusivo de ácido trifluorometanosulfónico, así como de ácido trifluorometanosulfónico y ácido acético, y/o de que (ii) el ácido de Brönstedt empleado presente al menos parcialmente un valor  $pK_a$  entre  $\leq -1,3$  y  $\geq -13,5$ .

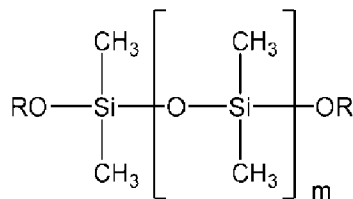
25 Compilaciones detalladas de los valores de  $pK_a$  de los ácidos de Brönstedt se encuentran en la bibliografía y se pueden encontrar y deducir de ella, p. ej., CRC Handbook of Chemistry and Physics 99ª edición, pero también en fuentes electrónicas tales como, por ejemplo, Evans pKa Tabla, [evans.rc.fas.harvard.edu/pdf/evans\\_pKa\\_table.pdf](http://evans.rc.fas.harvard.edu/pdf/evans_pKa_table.pdf). y "Das Periodensystem der Elemente online, pKs-Werte absteigend nach Wert sortiert", 2010-2019, ©René Rausch. Para la determinación del valor  $pK_a$  están disponibles, además, los métodos conocidos por el experto en la materia. Aparte de valores de  $pK_a$  referenciados eventualmente diferentes la titulación potenciométrica se manifiesta como un método especialmente adecuado para la determinación exacta de valores de  $pK_a$  en el sentido de la presente invención. Este método se ha establecido desde hace mucho tiempo, véase, p. ej., Benet L.Z., Goyan J.E.: Potentiometric determination of dissociation constants; J. Pharm. Sci. 56, 665-680 (1967).

35 Si se emplean mezclas de ácidos de Brönstedt tales como, preferentemente, ácidos de Brönstedt de la categoría A con ácidos de Brönstedt de la categoría B, entonces se trata de una forma de realización preferida de la invención. Esto es aplicable igualmente al empleo de combinaciones de sal de ácido de Brönstedt y ácido de Brönstedt, que se describe con más detalle más adelante.

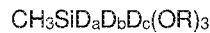
40 Según una forma de realización preferida de la invención, un sistema de reacción según la invención, previsto para la preparación de siloxanos ramificados portadores de funciones acetoxi en los extremos, se caracteriza porque se emplean un silano y/o siloxano portador de grupos alcoxi y que contiene al menos un grupo T y/o Q y/o un silano/siloxano portador de grupos acetoxi y que contiene al menos un grupo T y/o Q, y/o ciclos DT.

Si en el marco de la invención se emplean alcoxisilanos, preferentemente dimetildiacoxisilanos, metiltrialcoxisilanos y/o ésteres del ácido ortoalquilsilícico  $Si(OR)_4$ , con R = radical alquilo, radical alquilo ramificado o radical cicloalquilo, con 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente con 1 a 4, de manera especialmente preferida R = etil-, entonces está presente otra forma de realización preferida de la invención.

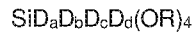
45 Si en el marco de la invención se emplean alcoxisiloxanos lineales y/o ramificados, preferentemente los de la fórmula:



con  $m = 1$  a 300, preferentemente 12 a 150, de manera particularmente preferida  $m = 20$  a 80, o



5 o



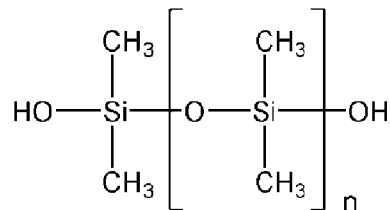
con a, b, c y d independientemente entre sí de 1 a 100, preferiblemente de 2 a 50, de manera especialmente preferida de 10 a 30 y

10 R = radical alquilo, radical alquilo ramificado, radical cicloalquilo con 1 a 10 átomos de carbono, preferiblemente con 1 a 4, de manera especialmente preferida R = etil-, entonces está presente otra forma de realización preferida de la invención.

15 Si en el marco de la invención los alcoxisiloxanos empleados resultan del equilibrio ácido de dimetildialcoxisilanos o metiltrialcoxisilanos con ciclos de siloxano simples (en particular, que comprenden  $\text{D}_4$  y/o  $\text{D}_5$ ), entonces está presente otra forma de realización preferida de la invención.

Si en el marco de la invención se emplean ciclos de siloxano simples, que comprenden en particular  $\text{D}_3$  (hexametilciclotrisiloxano),  $\text{D}_4$  (octametilciclotetrasiloxano),  $\text{D}_5$  (decametilciclopentasiloxano) y/o  $\text{D}_6$  (dodecametilciclohexasiloxano), siendo especialmente preferidos  $\text{D}_4$  y/o  $\text{D}_5$ , y  $\text{D}_5$  es el más preferido, está presente otra forma de realización preferida de la invención.

20 Si en el marco de la invención se emplean silanos hidroxil-funcionales y/o siloxanos hidroxil-funcionales, se emplean preferentemente dimetilsilanol  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OH})_2$ , metilsilanol  $(\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_3)$  y/o ácido orto-silícico  $\text{Si}(\text{OH})_4$  y/o como siloxanos hidroxil-funcionales, preferiblemente  $\alpha,\omega$ -polidimetilsiloxanodíoles de la siguiente fórmula:



25 con  $n = 1$  a 300, preferentemente  $n = 12$  a 150, de manera particularmente preferida  $n = 20$  a 80, entonces está presente otra forma de realización preferida de la invención.

Si en el marco de la invención se emplean siloxanos cíclicamente ramificados del tipo DT, preferentemente

30 a) mezclas de siloxanos ramificados cíclicamente del tipo D/T, que (preferiblemente de forma exclusiva) se componen de siloxanos que presentan unidades D y T y cuya porción sumatoria de las unidades D y T presentes en la matriz de siloxano, determinable por espectroscopía  $^{29}\text{Si}$ -RMN, que presentan grupos Si-alcoxi y/o SiOH, es  $\leq 2$  por ciento en moles, preferiblemente menor que 1 por ciento en moles, y que contienen preferiblemente al menos 5 por ciento en peso de ciclos de siloxano, tales como preferiblemente  $\text{D}_4$  (octametilciclotetrasiloxano),  $\text{D}_5$  (decametilciclopentasiloxano) y/o sus mezclas, o bien

35 b) mezclas de siloxanos ramificados cíclicamente que presentan (preferiblemente de forma exclusiva) unidades D y T, cuya porción sumatoria de las unidades D y T presentes en la matriz de siloxano, determinable por espectroscopía  $^{29}\text{Si}$ -RMN, que presentan grupos Si-alcoxi y/o SiOH, es mayor que 2 y menor que 10 por ciento en moles,

entonces está presente otra forma de realización preferida de la invención.

La provisión de siloxanos cíclicamente ramificados del tipo DT se representa a modo de ejemplo en el Ejemplo 1.

40 De manera especialmente preferida según la invención, el ácido de Brönstedt a emplear es un ácido perfluoroalcanosulfónico, en este caso, con excepción del empleo exclusivo de ácido trifluorometanosulfónico o de ácido trifluorometanosulfónico y ácido acético.

- Desde un punto de vista técnico del procedimiento y económico, no es preferible añadir grandes cantidades de ácido acético a la matriz de reacción compuesta por materias primas de siloxano y anhídrido acético, ya que ésta también debe eliminarse de nuevo a más tardar durante el procesamiento posterior del siloxano portador de grupos acetoxi obtenido. Por consiguiente, el procedimiento según la invención se caracteriza porque se añade ácido acético en cantidades de 0,4 a 15,0 por ciento en peso, preferentemente 0,5 a 10,0 por ciento en peso, preferentemente 0,8 a 6,5 por ciento en peso, de forma especialmente preferente en cantidades de 1,0 a 6,0 por ciento en peso, referido a la matriz de reacción, que comprende silanos y/o siloxanos portadores de grupos alcoxi y/o silanos y/o siloxanos portadores de grupos acetoxi, y/o silanos y/o siloxanos portadores de grupos hidroxilo y/o, eventualmente, ciclos de siloxano simples y/o ciclos DT y anhídrido acético.
- Según una forma de realización preferida de la invención, la reacción se lleva a cabo en el intervalo de temperaturas de preferentemente 140 a 160 °C y durante un período de 4 a 8 horas.
- Por ejemplo, si se hace reaccionar decametilciclopentasiloxano con anhídrido acético durante 6 horas a 150 °C con la adición de 1,5 por ciento en peso de ácido acético y 0,6 por ciento en peso de ácido sulfúrico concentrado y luego se derivatiza el  $\alpha,\omega$ -diacetoxisiloxano resultante para dar  $\alpha,\omega$ -diisopropoxisiloxano, entonces el análisis cromatográfico de gases realizado presenta un contenido de ciclos total definido como la suma de los contenidos de D<sub>4</sub>, D<sub>5</sub>, D<sub>6</sub>, referidos a la matriz de siloxano, de 59,6 por ciento en peso (Ejemplo 5).
- Por el contrario, si se hace reaccionar decametilciclopentasiloxano y anhídrido acético durante 6 horas a 150 °C con la adición de 6,0 por ciento en peso de ácido acético y 1,0 por ciento en peso de ácido sulfúrico concentrado y luego se derivatiza el  $\alpha,\omega$ -diacetoxisiloxano resultante para dar  $\alpha,\omega$ -diisopropoxisiloxano, entonces el análisis cromatográfico de gases realizado presenta un contenido de ciclos total definido como la suma de los contenidos de D<sub>4</sub>, D<sub>5</sub>, D<sub>6</sub>, referidos a la matriz de siloxano, de 10,3 por ciento en peso y demuestra por consiguiente un equilibrio completo.
- Asimismo, según la invención también es posible hacer reaccionar la cantidad de ácido acético necesaria para conseguir el medio de equilibrio ácido, al menos parcialmente in situ, es decir, por ejemplo mediante la reacción de un siloxanol, por ejemplo un  $\alpha,\omega$ -siloxanodiol, con una cantidad de anhídrido acético ya prevista para ello en el peso neto del reaccionante, de modo que resulta la cantidad correspondiente de ácido acético. Esto corresponde a una forma de realización especialmente preferida de la invención.
- Si, por ejemplo, se reemplaza una parte del decametilciclopentasiloxano por un  $\alpha,\omega$ -siloxan-diol, el cual, en calidad de suministrador de agua químico, transforma una parte del acetanhídrido en ácido acético, de modo que, referido a la tanda total, están presentes 5,6 por ciento en peso de ácido acético y 0,6 por ciento en peso de ácido sulfúrico concentrado y luego se deja que reaccione durante 6 horas a 150 °C, entonces el análisis cromatográfico de gases realizado después de la subsiguiente derivatización del  $\alpha,\omega$ -diacetoxisiloxano resultante para dar  $\alpha,\omega$ -diisopropoxisiloxano, presenta un contenido de ciclos total definido como la suma de los contenidos de D<sub>4</sub>, D<sub>5</sub>, D<sub>6</sub>, referidos a la matriz de siloxano, de 14,1 por ciento en peso.
- Además, según la invención también es posible, y corresponde a una forma de realización especialmente preferida de la invención, proporcionar al menos parcialmente in situ el ácido de Brönstedt requerido para conseguir el medio de equilibrio ácido, es decir, proporcionar in situ, por ejemplo, mediante reacción de triflato de sodio con ácido sulfúrico concentrado en la matriz de reacción. Con ello se accede a mezclas de ácido trifluorometanosulfónico y ácido sulfúrico, que en este caso representan entonces el ácido de Brönstedt utilizado según la invención. Igualmente, según la invención, también se han acreditado combinaciones de sal del ácido de Brönstedt y ácido de Brönstedt, tales como preferentemente triflato de aluminio/ácido metanosulfónico, triflato de bismuto/ácido metanosulfónico y/o triflato de sodio/ácido metanosulfónico (véase también el Ejemplo 6). El empleo de combinaciones de sal del ácido de Brönstedt y ácido de Brönstedt corresponde a una forma de realización especialmente preferida de la invención. Por consiguiente, en el marco de esta invención, resultan fácilmente comprensibles para el experto en la materia una pluralidad de combinaciones de sal del ácido de Brönstedt y ácido de Brönstedt empleables.
- Un sistema de reacción según la invención, en el que el ácido de Brönstedt resulta de la combinación in situ de un ácido de Brönstedt con un valor pKa  $\leq -1,30$ , preferiblemente con un valor pKa  $\leq -2,90$ , de manera particularmente preferida con un valor pKa  $\leq -4,90$  con la sal de un ácido de Brönstedt, en donde el ácido de Brönstedt contenido en ella presenta un valor pKa  $\leq -1,30$ , preferiblemente un valor pKa  $\leq -2,90$ , de manera particularmente preferida un valor pKa  $\leq -4,90$ , corresponde por consiguiente a una forma de realización preferida.
- Como indicador para lograr el equilibrio, se recurre al contenido total de ciclos determinado por cromatografía de gases, definido como la suma de los contenidos de D<sub>4</sub>, D<sub>5</sub>, D<sub>6</sub> referidos a la matriz de siloxano y determinados después de la derivatización de los siloxanos ramificados portadores de grupos acetoxi para dar los correspondientes siloxanos ramificados portadores de grupos isopropoxi o bien de los  $\alpha,\omega$ -diacetoxipolidimetilsiloxanos para dar los  $\alpha,\omega$ -diisopropoxipolidimetilsiloxanos. La derivatización para dar los siloxanos ramificados portadores de grupos isopropoxi o

bien los  $\alpha,\omega$ -diisopropoxi-polidimetilsiloxanos se elige en este caso deliberadamente para evitar una reacción de retroescisión inducida térmicamente de los siloxanos ramificados portadores de grupos acetoxi o bien de los  $\alpha,\omega$ -diacetoxi-polidimetilsiloxanos que pueda tener lugar bajo las condiciones del análisis cromatográfico de gases (para la reacción de retroescisión, véase, entre otros, J. Pola et al., Collect. Czech. Chem. Commun. 1974, 39(5), 1169-10 1176 y W. Simmler, Houben-Weyl, Methods of Organic Chemistry, Vol. VI/2, 4ª Edición, O-Metal Derivates of Organic Hydroxy Compounds p. 162 y siguientes).

Otro objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de siloxanos lineales o ramificados portadores de funciones acetoxi, con longitudes de cadena mayores que 3 átomos de silicio, en el que

- a) silanos y/o siloxanos portadores de grupos alcoxi y/o
- b) silanos y/o siloxanos portadores de grupos acetoxi y/o
- c) silanos y/o siloxanos portadores de grupos hidroxil y/o
- d) ciclos de siloxano simples, en particular que comprenden D4 y/o D5 y/o ciclos DT,

se hacen reaccionar con anhídrido acético, ácido de Brönstedt y ácido acético, empleándose ácidos de Brönstedt con un valor  $pK_a \leq 1,30$ , preferentemente con un valor  $pK_a \leq 2,90$ , de manera particularmente preferente con un valor  $pK_a \leq -4,90$ , y en el que el ácido acético está contenido en cantidades de 0,4 a 15,0 por ciento en peso, preferentemente de 0,5 a 10,0 por ciento en peso, preferentemente de 0,8 a 6,5 por ciento en peso, de forma especialmente preferente en cantidades de 1,0 a 6,0 por ciento en peso, referido a la matriz de reacción, en donde la relación cuantitativa molar del ácido de Brönstedt empleado con respecto al ácido acético,

- en el caso de los ácidos de Brönstedt de categoría A), que presentan un valor  $pK_a \leq -4,90$ , se encuentra en el intervalo de  $\geq 1/30$  y  $\leq 1/3$  y
- en el caso de los ácidos de Brönstedt de categoría B), que presentan un valor de  $pK_a \leq -1,30$  a  $\geq -4,80$ , se encuentra en el intervalo de  $\geq 1/10$  y  $\leq 1$  y
- en el caso de mezclas de los ácidos de Brönstedt de categoría A) y categoría B) se encuentra en el intervalo de  $\geq 1/30$  y  $\leq 1$ ,

con la condición de que (i) se excluya el empleo exclusivo de ácido trifluorometanosulfónico y ácido acético, y/o de que (ii) el ácido de Brönstedt empleado presente al menos parcialmente un valor  $pK_a$  entre -1,3 y  $> -13,5$ , en donde el ácido de Brönstedt se proporciona al menos parcialmente in situ, preferiblemente mediante el empleo de una combinación de sal de ácido de Brönstedt-ácido de Brönstedt, tal como preferiblemente triflato de aluminio/ácido metanosulfónico, triflato de bismuto/ácido metanosulfónico y/o triflato de sodio/ácido metanosulfónico.

Una forma de realización preferida de este procedimiento para la preparación de siloxanos ramificados portadores de funciones acetoxi en los extremos prevé que como componente a) pase a emplearse un equilibrado de siloxano ramificado portador de grupos alcoxi en los extremos.

Una forma de realización preferida de este procedimiento para la preparación de siloxanos ramificados portadores de funciones acetoxi en los extremos prevé que se dispongan todos los componentes a) y/o b), así como opcionalmente c) y eventualmente d) y se hagan reaccionar junto con anhídrido acético, ácido de Brönstedt y ácido acético.

Una forma de realización preferida de este procedimiento para la preparación de  $\alpha,\omega$ -diacetoxipolidimetilsiloxanos prevé que el componente c) se haga reaccionar solo y/o eventualmente junto con ciclos de siloxano simples con anhídrido acético, ácido de Brönstedt y ácido acético.

Una forma de realización preferida de este procedimiento prevé que se lleve a cabo empleando un sistema de reacción como se describe en detalle anteriormente.

En el caso de los poliétersiloxanos basados en SiOC, también existen aquellos tensioactivos activos, particularmente con especial atención a los antiespumantes de estructura muy simple, en los que el objetivo muy exigente de alcanzar el estado equilibrado en los extremos en la etapa de procesamiento del siloxano portador de grupos acetoxi no se requiera de forma absolutamente necesaria. Para requisitos de este tipo, bastante menos exigentes, es suficiente según la invención preparar siloxanos portadores de grupos acetoxi, que presentan un contenido de ciclos total, definido como la suma de las porciones de contenido de los siloxanos cíclicos que comprenden D4, D5 y D6, referido a la matriz de siloxano y determinado mediante cromatografía de gases después de su derivatización a los correspondientes isopropoxisiloxanos de menos del 20 por ciento en peso, según un procedimiento como se describe anteriormente. Esto corresponde a una forma de realización preferida de la invención. Para el experto en la materia está claro que en estos casos especiales de la tecnología de

producción, los rendimientos espacio-tiempo que se pueden lograr se compensan con el esfuerzo operativo que se espera para eliminar, p. ej., por destilación, la mayor carga del ciclo de siloxano en el paso de procesamiento posterior.

Ante estos antecedentes, otro objeto de la invención son los siloxanos de ácido de Brönstedt, lineales portadores de grupos  $\alpha,\omega$ -acetoxi equilibrados en los extremos y con longitudes de cadena mayores que 3 átomos de silicio, que presentan contenidos de ciclo totales, definidos como la suma de las proporciones de contenido de los siloxanos cíclicos que comprenden D<sub>4</sub>, D<sub>5</sub> y D<sub>6</sub> sobre la matriz de siloxano y determinados mediante cromatografía de gases después de su derivatización a los correspondientes  $\alpha,\omega$ -isopropoxisiloxanos lineales de menos de 20, preferiblemente menos de 13, de manera particularmente preferida menos de 12 por ciento en peso, preferiblemente preparados según un procedimiento como el descrito anteriormente.

Ante estos antecedentes, otro objeto de la invención son los siloxanos de ácido de Brönstedt, ramificados portadores de grupos acetoxi equilibrados en los extremos con longitudes de cadena mayores que 3 átomos de silicio, preferiblemente preparados según un procedimiento como se ha descrito anteriormente, que presentan contenidos de ciclo totales, definidos como la suma de las proporciones de contenido de los siloxanos cíclicos que comprenden D<sub>4</sub>, D<sub>5</sub> y D<sub>6</sub> sobre la matriz de siloxano y determinados mediante cromatografía de gases después de su derivatización a los correspondientes isopropoxisiloxanos ramificados de menos de 20, preferiblemente menos de 8, de manera particularmente preferida menos de 7 por ciento en peso.

Otro objeto de la invención es el uso de siloxanos portadores de grupos acetoxi, preparados empleando un sistema de reacción como el descrito anteriormente, para la preparación de poliétersiloxanos, en particular para la producción de estabilizadores de espuma de poliuretano, antiespumantes, pinturas, aditivos de pinturas, niveladores y dispersantes y/o dismulsificantes.

#### Ejemplos:

Los siguientes ejemplos sirven únicamente para explicar esta invención al experto en la técnica y no representan limitación alguna del objeto reivindicado. La determinación de los contenidos de agua tiene lugar básicamente utilizando el método de Karl-Fischer, basándose en las Normas DIN 51777, DGF E-III 10 y DGF C-III 13a. La espectroscopía <sup>29</sup>Si-RMN sirvió para controlar la reacción en todos los ejemplos.

Las muestras de <sup>29</sup>Si-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 sonda 287430 con un ancho de rendija de 10 mm, disuelto a 22 °C en CDCl<sub>3</sub> y medido como patrón externo [ $\delta(^{29}\text{Si}) = 0,0 \text{ ppm}$ ] frente a tetrametilsilano (TMS).

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

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

Detector: FID; 310 °C  
 Inyector: Split; 290 °C  
 Modo: caudal constante 2 mL/min  
 Programa de temperaturas: 60 °C con 8 °C/min -150 °C con 40 °C/min - 300 °C 10 min.

Como indicador para lograr el equilibrio, se recurre al contenido total de ciclos determinado por cromatografía de gases, definido como la suma de los contenidos de D<sub>4</sub>, D<sub>5</sub>, D<sub>6</sub> referidos a la matriz de siloxano y determinados después de la derivatización de los siloxanos ramificados portadores de grupos acetoxi para dar los correspondientes siloxanos ramificados portadores de grupos isopropoxi o bien de los  $\alpha,\omega$ -diacetoxipolidimetilsiloxanos para dar los  $\alpha,\omega$ -diisopropoxipolidimetilsiloxanos. La derivatización para dar los siloxanos portadores de grupos isopropoxi ramificados o bien los  $\alpha,\omega$ -diisopropoxi-polidimetilsiloxanos se elige en este caso deliberadamente para evitar una reacción de retroescisión inducida térmicamente de los siloxanos portadores de grupos acetoxi ramificados o bien de los  $\alpha,\omega$ -diacetoxi-polidimetilsiloxanos que pueda tener lugar bajo las condiciones del análisis cromatográfico de gases (para la reacción de retroescisión, véase, entre otros, J. Pola et al., Collect. Czech. Chem. Commun. 1974, 39(5), 1169-10 1176 y W. Simmler, Houben-Weyl, Methods of Organic Chemistry, Vol. VI/2, 4<sup>a</sup> Edición, O-Metal Derivates of Organic Hydroxy Compounds p. 162 y siguientes)).

Salvo que se indique lo contrario, todos los datos deben entenderse como porcentaje en peso.

**Ejemplo 1 (no según la invención):**

**Preparación de un siloxano cíclicamente ramificado con una relación D/T deseada de 6 : 1**

5 En un matraz de fondo redondo de cuatro bocas de 10 l con agitador KPG y condensador de reflujo adjunto se calientan con agitación a 60 °C 783 g (4,39 mol) de metiltrietoxisilano junto con 978,7 g (2,64 mol) de decametilciclopentasiloxano, se cargan con 2,98 g de ácido trifluorometanosulfónico y se equilibran durante 4 horas. A continuación se añaden 237 g de agua, así como 59,3 g de etanol y se calienta durante otras 2 horas a temperatura de reflujo. Se añaden 159,0 g de agua, así como 978,8 g (2,64 mol) de decametilciclopentasiloxano (D<sub>5</sub>), se sustituye el condensador de reflujo por un puente de destilación y en el espacio de la siguiente hora se separan por destilación los componentes volátiles hasta 90 °C. A continuación se añaden a la tanda de 10 reacción 3000 ml de tolueno y el agua que queda en el sistema de material se separa por destilación en un separador de agua hasta una temperatura del fondo de 100 °C.

15 La tanda de reacción se deja enfriar hasta aproximadamente 60 °C, el ácido se neutraliza añadiendo 60,0 g de hidrógeno-carbonato de sodio sólido y luego se agita durante 30 minutos más para asegurar la neutralización completa. Después de enfriar a 25 °C, las sales se separan con ayuda de un filtro plegado.

20 El tolueno empleado como disolvente se separa por destilación a 70 °C y un vacío auxiliar aplicado de < 1 mbar. El fondo de destilación es un líquido incoloro y fácilmente móvil cuyo espectro de <sup>29</sup>Si-RMN asigna una relación D/T de 6,2 : 1 (objetivo 6,0 : 1). Referido a la suma de las unidades de Si registradas espectroscópicamente, las unidades D y T, que portan grupos Si-alcoxi o bien SiOH, representan el 0,52 por ciento en moles. El análisis por cromatografía de gases del líquido presenta, además, una proporción de aprox. 15 por ciento en peso de ciclos de siloxano simples en forma de D<sub>4</sub>, D<sub>5</sub> y D<sub>6</sub>. El GPC presenta una amplia distribución de pesos moleculares, caracterizada por Mw = 55258 g/mol; Mn 1693 g/mol y Mw/Mn = 32,63.

**Ejemplo 2 (según la invención):**

25 **Preparación de un siloxano ramificado terminado en acetoxi con 6,0 % en masa de ácido acético añadido y 1,0 % en masa de adición de ácido sulfúrico**

30 En un matraz de cuatro bocas de 1000 ml con agitador KPG, termómetro interno y condensador de reflujo adjunto se disponen con agitación 49,9 g (0,489 mol) de anhídrido acético junto con 268,1 g de los ciclos DT (D/T) preparados en el Ejemplo 1 (relación D/T según el espectro de <sup>29</sup>Si-RMN = 6,18 : 1, M = 525,42 g/mol y una proporción de grupos SiOH/SiOEt de 0,52 % en moles) y 188,5 g de decametilciclopentasiloxano (D<sub>5</sub>) con agitación y se mezclan con 5,07 g de ácido sulfúrico (1,0 % en masa basado en la tanda total) y 30,4 g de ácido acético (6,0 % en masa basado en la masa de los reaccionantes) y se calienta rápidamente a 150 °C. La mezcla de reacción inicialmente ligeramente turbia se deja bajo agitación adicional durante 6 horas a esta temperatura. Después de enfriar la tanda se aísla un líquido incoloro, transparente y fácilmente móvil, cuyo espectro de <sup>29</sup>Si-RMN confirma la presencia de grupos Si-acetoxi con un rendimiento de aprox. 88,2 % referido al anhídrido acético empleado, así como la desaparición completa de porciones detectables espectroscópicamente de 35 grupos Si-alcoxi y SiOH.

**Transferencia del acetoxisiloxano ramificado al correspondiente isopropoxisiloxano ramificado para la caracterización analítica:**

40 Inmediatamente después de la síntesis, se mezclan con agitación a 22 °C 100,0 g de este acetoxisiloxano de ácido de Brønstedt ramificado equilibrado en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas de 250 ml equipado con agitador KPG, termómetro interno y condensador de reflujo adjunto con 23,2 g de un isopropanol secado sobre tamiz molecular. A continuación, mediante la introducción de amoníaco gaseoso (NH<sub>3</sub>), la mezcla de reacción se carga hasta la reacción alcalina (papel indicador universal húmedo) y luego se continúa agitando a esta temperatura durante otros 45 minutos. Las sales precipitadas se separan con ayuda de un filtro plegado. Se aísla un líquido transparente e incoloro, cuyo espectro de <sup>29</sup>Si-RMN adjunto muestra la conversión cuantitativa del acetoxisiloxano ramificado en un isopropoxisilano ramificado. 45 Se retira una parte alícuota de este isopropoxisiloxano ramificado y se analiza mediante cromatografía de gases. El cromatograma de gases muestra los siguientes contenidos (datos en porcentaje de masa):

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

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

### Ejemplo 3 (según la invención):

#### 5 Preparación de un polidimetilsiloxano equilibrado en los extremos, terminado en acetoxi, lineal con 6,0 % en masa de adición de ácido acético y 1,0 % en masa de adición de ácido sulfúrico:

En un matraz de cuatro bocas de 1000 ml con agitador KPG, termómetro interno y condensador de reflujo adjunto se disponen con agitación 77,3 g (0,757 mol) de anhídrido acético junto con 732,8 g de decametilsiloxano (D<sub>5</sub>) y 48,6 g de ácido acético (6,0 % en masa referido a la masa total de los reaccionantes) y se mezclan con 8,10 g de ácido sulfúrico (1,0 por ciento en masa referido a la masa total) y se calienta rápidamente a 150 °C. La mezcla de reacción inicialmente ligeramente turbia se deja bajo agitación adicional durante 6 horas a esta temperatura.

Después de enfriar la muestra se aísla un líquido incoloro, transparente y fácilmente móvil, cuyo espectro de <sup>29</sup>Si-RMN confirma la presencia de grupos Si-acetoxi con un rendimiento de aprox. 93 % referido al anhídrido acético empleado, de manera correspondiente a un α,ω-diacetoxipolidimetilsiloxano con una longitud de cadena total media de aprox. 14.

#### Transformación del α,ω-diacetoxipolidimetilsiloxano en el α,ω-diisopropoxipolidimetilsiloxano correspondiente:

Inmediatamente después de la síntesis, se mezclan con agitación a 22 °C 50,0 g de este α,ω-diacetoxipolidimetilsiloxano de ácido de Brønstedt equilibrado en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas de 250 ml equipado con agitador KPG, termómetro interno y condensador de reflujo adjunto con 11,3 g de un isopropanol seco sobre tamiz molecular. Después, mediante la introducción de amoníaco gaseoso (NH<sub>3</sub>), se carga hasta la reacción alcalina (papel indicador universal húmedo) y luego se continúa agitando a esta temperatura durante otros 45 minutos. Las sales precipitadas se separan con ayuda de un filtro plegado. Se aísla un líquido transparente e incoloro, cuyo espectro de <sup>29</sup>Si-RMN adjunto confirma la conversión cuantitativa del α,ω-diacetoxipolidimetilsiloxano en un α,ω-diisopropoxipolidimetilsiloxano.

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

D <sub>4</sub>	D <sub>5</sub>	D <sub>6</sub>	Suma (D <sub>4</sub> - D <sub>6</sub> )	Contenido de isopropanol
5,50 %	3,70 %	1,10 %	10,30 %	12,0 %

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

### 30 Ejemplo 4 (no según la invención):

#### Preparación de un polidimetilsiloxano equilibrado en los extremos, terminado en acetoxi, lineal con 1,5 % en masa de adición de ácido acético y 0,2 % en masa de adición de ácido trifluorometanosulfónico:

En un matraz de cuatro bocas de 1000 ml con agitador KPG, termómetro interno y condensador de reflujo adjunto se disponen con agitación 77,3 g (0,757 mol) de anhídrido acético junto con 732,8 g (1,98 mol) de decametilsiloxano (D<sub>5</sub>) y 12,2 g de ácido acético (1,5 % en peso referido a la masa total de los reaccionantes) y se mezclan con 1,62 g (0,88 ml) de ácido trifluorometanosulfónico (0,2 por ciento en masa referido a la masa total) y se calienta rápidamente a 150 °C. La mezcla de reacción inicialmente ligeramente turbia se deja bajo agitación adicional durante 6 horas a esta temperatura.

Después de enfriar la muestra se aísla un líquido incoloro, transparente y fácilmente móvil, cuyo espectro de <sup>29</sup>Si-RMN confirma la presencia de grupos Si-acetoxi con un rendimiento de aprox. 93 % referido al anhídrido acético empleado, de manera correspondiente a un α,ω-diacetoxipolidimetilsiloxano con una longitud de cadena total media de aprox. 14.

#### Transformación del α,ω-diacetoxipolidimetilsiloxano en el α,ω-diisopropoxipolidimetilsiloxano correspondiente para la caracterización analítica:

Inmediatamente después de la síntesis, se mezclan con agitación a 22 °C 50,0 g de este α,ω-diacetoxipolidimetilsiloxano equilibrado en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas de 250 ml equipado con un agitador KPG, un termómetro

interno y un condensador de reflujo adjunto con 11,3 g de un isopropanol secado sobre tamiz molecular. A continuación, mediante la introducción de amoníaco gaseoso (NH<sub>3</sub>), la mezcla de reacción se carga hasta la reacción alcalina (papel indicador universal húmedo) y luego se continúa agitando a esta temperatura durante otros 45 minutos. Las sales precipitadas se separan con ayuda de un filtro plegado. Se aísla un líquido transparente e incoloro, cuyo espectro de <sup>29</sup>Si-RMN adjunto confirma la conversión cuantitativa del α,ω-diacetoxipolidimetilsiloxano en un α,ω-diisopropoxipolidimetilsiloxano.

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

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

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

#### Ejemplo 5 (no según la invención):

#### Preparación de un polidimetilsiloxano terminado en acetoxi, lineal con 1,5 % en masa de adición de ácido acético y con 0,6 % en masa de adición de ácido sulfúrico:

En un matraz de cuatro bocas de 1000 ml con agitador KPG, termómetro interno y condensador de reflujo adjunto se disponen con agitación 77,3 g (0,757 mol) de anhídrido acético junto con 732,8 g (1,98 mol) de decametilciclopentasiloxano (D<sub>5</sub>) y 12,2 g de ácido acético (1,5 % en masa referido a la masa total de los reaccionantes) y se mezclan con 4,86 g de ácido sulfúrico (0,6 por ciento en masa referido a la tanda total) y se calienta rápidamente a 150 °C. La mezcla de reacción inicialmente ligeramente turbia se deja bajo agitación adicional durante 6 horas a esta temperatura.

Después de enfriar la tanda se aísla un líquido incoloro, transparente y fácilmente móvil, cuyo espectro de <sup>29</sup>Si-RMN confirma la presencia de grupos Si-acetoxi con un rendimiento de aprox. 90 % referido al anhídrido acético empleado, de manera correspondiente a un α,ω-diacetoxipolidimetilsiloxano con 15 una longitud de cadena total media de aprox. 14.

#### Transformación del α,ω-diacetoxipolidimetilsiloxano en el α,ω-diisopropoxipolidimetilsiloxano correspondiente

Inmediatamente después de la síntesis, se mezclan con agitación a 22 °C 50,0 g de este α,ω-diacetoxipolidimetilsiloxano de ácido de Brønstedt en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas de 250 ml equipado con un agitador KPG, un termómetro interno y un condensador de reflujo adjunto con 11,3 g de un isopropanol secado sobre tamiz molecular. A continuación, mediante la introducción de amoníaco gaseoso (NH<sub>3</sub>), la mezcla de reacción se carga hasta la reacción alcalina (papel indicador universal húmedo) y luego se continúa agitando a esta temperatura durante otros 45 minutos. Las sales precipitadas se separan con ayuda de un filtro plegado. Se aísla un líquido transparente e incoloro, cuyo espectro de <sup>29</sup>Si-RMN adjunto confirma la conversión cuantitativa del α,ω-diacetoxipolidimetilsiloxano en un α,ω-diisopropoxipolidimetilsiloxano.

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

D <sub>4</sub>	D <sub>5</sub>	D <sub>6</sub>	Suma (D <sub>4</sub> - D <sub>6</sub> )	Contenido de isopropanol
1,80 %	56,6 %	1,20 %	59,60 %	13,00 %

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

#### Ejemplo 6 (según la invención):

#### Preparación de un polidimetilsiloxano equilibrado en los extremos, terminado en acetoxi, lineal con 1,5 % en masa de adición de ácido acético y con 0,5 % en masa de adición de triflato de sodio, así como 0,5 % de adición de ácido metanosulfónico:

En un matraz de cuatro bocas de 500 ml con agitador KPG, termómetro interno y condensador de reflujo adjunto se disponen con agitación 30,8 g (0,302 mol) de anhídrido acético junto con 269,1 g (0,73 mol) de decametilciclopentasiloxano (D<sub>5</sub>) y 4,5 g de ácido acético (1,5 % en masa referido a la masa total de los

reaccionantes) y se mezclan con 1,5 g de triflato de sodio (0,009 mol) y 1,5 g de ácido metanosulfónico (0,016 mol) y se calienta rápidamente a 150 °C. La mezcla de reacción inicialmente ligeramente turbia se deja bajo agitación adicional durante 6 horas a esta temperatura.

- 5 Después de enfriar la tanda se aísla un líquido incoloro, transparente y fácilmente móvil, cuyo espectro de  $^{29}\text{Si}$ -RMN confirma la presencia de grupos Si-acetoxi con un rendimiento de aprox. 91 % referido al anhídrido acético empleado, de manera correspondiente a un  $\alpha,\omega$ -diacetoxipolidimetilsiloxano con una longitud de cadena total media de aprox. 12.

#### Transformación del $\alpha,\omega$ -diacetoxipolidimetilsiloxano en el $\alpha,\omega$ -diisopropoxipolidimetilsiloxano correspondiente

- 10 Inmediatamente después de la síntesis, se mezclan con agitación a 22 °C 50,0 g de este  $\alpha,\omega$ -diacetoxipolidimetilsiloxano de ácido de Brönstedt equilibrado en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas de 250 ml equipado con agitador KPG, termómetro interno y condensador de reflujo adjunto con 11,3 g de un isopropanol secado sobre tamiz molecular. A continuación, mediante la introducción de amoníaco gaseoso ( $\text{NH}_3$ ), la mezcla de reacción se carga hasta la reacción alcalina (papel indicador universal húmedo) y luego se continúa agitando a esta temperatura durante otros 45 minutos. Las sales precipitadas se separan con ayuda de un filtro plegado. Se aísla un líquido transparente e incoloro, cuyo espectro de  $^{29}\text{Si}$ -RMN adjunto confirma la conversión cuantitativa del  $\alpha,\omega$ -diacetoxipolidimetilsiloxano en un  $\alpha,\omega$ -diisopropoxipolidimetilsiloxano.

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

D <sub>4</sub>	D <sub>5</sub>	D <sub>6</sub>	Suma (D <sub>4</sub> - D <sub>6</sub> )	Contenido de isopropanol
5,30 %	3,40 %	1,20 %	9,90 %	11,00 %

- 20 Teniendo en cuenta el exceso de isopropanol, el contenido de los ciclos de siloxano (D<sub>4</sub>, D<sub>5</sub> y D<sub>6</sub>) se calcula en este caso basándose únicamente en la porción de siloxano.

#### Ejemplo 7 (según la invención):

#### Preparación de un polidimetilsiloxano equilibrado en los extremos, terminado en acetoxi, lineal con 10 % en masa de adición de ácido acético y con 5,0 % en masa de adición de ácido metanosulfónico:

- 25 En un matraz de cuatro bocas de 500 ml con agitador KPG, termómetro interno y condensador de reflujo adjunto se disponen con agitación 22,7 g (0,222 mol) de anhídrido acético junto con 230,2 g (0,62 mol) de decametilciclopentasiloxano (D<sub>5</sub>) y 25,3 g de ácido acético (0,42 mol, 10,0 % en masa referido a la masa total de los reaccionantes) y se mezclan con 12,6 g de ácido metanosulfónico (0,13 mol, 5,0 % en masa referido a la masa total de los reaccionantes) y se calienta rápidamente a 140 °C, ajustándose condiciones de reflujo. La mezcla de reacción inicialmente ligeramente turbia se deja bajo agitación adicional durante 6 horas a esta temperatura.

Después de enfriar la tanda se aísla un líquido incoloro, transparente y fácilmente móvil, cuyo espectro de  $^{29}\text{Si}$ -RMN confirma la presencia de grupos Si-acetoxi con un rendimiento de aprox. 93 % referido al anhídrido acético empleado, de manera correspondiente a un  $\alpha,\omega$ -diacetoxipolidimetilsiloxano con una longitud de cadena total media de aprox. 16.

#### Transformación del $\alpha,\omega$ -diacetoxipolidimetilsiloxano en el $\alpha,\omega$ -diisopropoxipolidimetilsiloxano correspondiente:

- 35 Inmediatamente después de la síntesis, se mezclan con agitación a 22 °C 50,0 g de este  $\alpha,\omega$ -diacetoxipolidimetilsiloxano de ácido de Brönstedt equilibrado en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas de 250 ml equipado con agitador KPG, termómetro interno y condensador de reflujo adjunto con 11,3 g de un isopropanol secado sobre tamiz molecular. A continuación, mediante la introducción de amoníaco gaseoso ( $\text{NH}_3$ ), la mezcla de reacción se carga hasta la reacción alcalina (papel indicador universal húmedo) y luego se continúa agitando a esta temperatura durante otros 45 minutos. Las sales precipitadas se separan con ayuda de un filtro plegado. Se aísla un líquido transparente e incoloro, cuyo espectro de  $^{29}\text{Si}$ -RMN adjunto confirma la conversión cuantitativa del  $\alpha,\omega$ -diacetoxipolidimetilsiloxano en un  $\alpha,\omega$ -diisopropoxipolidimetilsiloxano.

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

45

D <sub>4</sub>	D <sub>5</sub>	D <sub>6</sub>	Suma (D <sub>4</sub> - D <sub>6</sub> )	Contenido de isopropanol
5,05 %	3,98 %	1,10 %	10,13 %	12,00 %

## ES 2 988 517 T3

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

REIVINDICACIONES

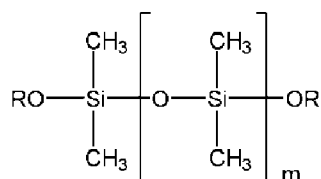
1. Sistema de reacción para la preparación de siloxanos portadores de funciones acetoxi equilibradas en los extremos con longitudes de cadena mayores que 3 átomos de silicio, que comprenden

- 5 a) silanos y/o siloxanos portadores de grupos alcoxi y/o  
 b) silanos y/o siloxanos portadores de grupos acetoxi y/o  
 c) silanos y/o siloxanos portadores de grupos hidroxil y/o  
 d) ciclos de siloxano simples y/o ciclos DT, así como  
 e) un medio de reacción que comprende anhídrido acético, ácido de Brönstedt, así como ácido acético,  
 10 empleándose de manera especialmente preferida ácidos de Brönstedt con un valor pKa ≤ -1,30, preferentemente con un valor pKa ≤ -2,90, de manera particularmente preferente con un valor pKa ≤ -4,90, y en donde el ácido acético está contenido en el sistema de reacción en cantidades de 0,4 a 15,0 por ciento en peso, preferentemente de 0,5 a 10,0 por ciento en peso, preferentemente de 0,8 a 6,5 por ciento en peso, de forma especialmente preferente en cantidades de 1,0 a 6,0 por ciento en peso, referido al sistema de reacción, en donde la relación cuantitativa molar del ácido de Brönstedt empleado con respecto al ácido acético, en el caso de los ácidos de Brönstedt de categoría A), que presentan un valor pKa ≤ -4,90, se encuentra en el intervalo de ≥ 1/30 y ≤ 1/3 y en el caso de los ácidos de Brönstedt de categoría B), que presentan un valor pKa ≤ -1,30 a ≥ -4,80, se encuentra en el intervalo de ≥ 1/10 y ≤ 1 y en el caso de mezclas de los ácidos de Brönstedt de categoría A) y categoría B) se encuentra en el intervalo de ≥ 1/30 y ≤ 1, con la condición de que (i) se excluya el empleo exclusivo de ácido trifluorometanosulfónico, así como de ácido trifluorometanosulfónico y ácido acético, y/o de que (ii) el ácido de Brönstedt empleado presente al menos parcialmente un valor pKa entre -1,3 y > -13,5.

2. Sistema de reacción según la reivindicación 1, para la preparación de siloxanos ramificados portadores de funciones acetoxi en los extremos, **caracterizado por que** se emplean un silano y/o siloxano portador de grupos alcoxi y que contiene al menos un grupo T y/o Q y/o un silano/siloxano portador de grupos acetoxi y que contiene al menos un grupo T y/o Q, y/o ciclos DT.

30 3. Sistema de reacción según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** se emplean alcoxisilanos, preferentemente dimetildiacoxisilanos, metiltriacoxisilanos y/o ésteres del ácido orto-alquilsilícico Si(OR)<sub>4</sub>, con R = radical alquilo, radical alquilo ramificado o radical cicloalquilo, con 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente con 1 a 4, de manera especialmente preferida R = etil-.

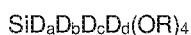
35 4. Sistema de reacción según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** se emplean alcoxisilanos lineales y/o ramificados, preferiblemente los de la fórmula:



con m = 1 a 300, preferentemente 12 a 150, de manera particularmente preferida m = 20 a 80, o



o



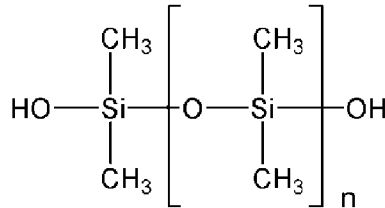
con a, b, c y d en cada caso independientemente entre sí de 1 a 100, preferiblemente de 2 a 50, de manera especialmente preferida de 10 a 30 y

R = radical alquilo, radical alquilo ramificado, radical cicloalquilo con 1 a 10 átomos de carbono, preferiblemente con 1 a 4, de manera especialmente preferida R = etil-.

50 5. Sistema de reacción según la reivindicación 4, en donde los alcoxisilanos empleados resultan del equilibrio ácido de dimetildiacoxisilanos o metiltriacoxisilanos con ciclos siloxano simples (en particular, que comprenden D<sub>4</sub> y/o D<sub>5</sub>).

6. Sistema de reacción según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** se emplean ciclos de siloxano simples, que comprenden en particular D<sub>3</sub> (hexametilciclotrisiloxano), D<sub>4</sub> (octametilciclotetrasiloxano), D<sub>5</sub> (decametilciclopentasiloxano) y/o D<sub>6</sub> (dodecametilciclohexasiloxano), siendo especialmente preferidos D<sub>4</sub> y/o D<sub>5</sub>, y D<sub>5</sub> es el más preferido.

5 7. Sistema de reacción según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** se emplean silanos hidroxifuncionales y/o siloxanos hidroxifuncionales, preferentemente dimetilsilanol (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(OH)<sub>2</sub>, metilsilanol (CH<sub>3</sub>Si(OH)<sub>3</sub>) y/o ácido orto-silícico Si(OH)<sub>4</sub> y/o como siloxanos hidroxifuncionales, preferiblemente α,ω-polidimetilsiloxanodíoles de la siguiente fórmula:



10 con n = 1 a 300, preferiblemente n = 12 a 150, de manera particularmente preferida n = 20 a 80.

8. Sistema de reacción según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** se emplean siloxanos cíclicamente ramificados del tipo DT, preferiblemente

15 j) mezclas de siloxanos cíclicamente ramificados del tipo D/T, que se componen de siloxanos que presentan unidades D y T y cuya porción sumatoria de las unidades D y T presentes en la matriz de siloxano, determinable por espectroscopía <sup>29</sup>Si-RMN, que presentan grupos Si-alcoxi y/o SiOH, es ≤ 2 por ciento en moles, preferiblemente menor que 1 por ciento en moles, y que contienen preferiblemente al menos 5 por ciento en peso de ciclos de siloxano, tales como preferiblemente octametilciclotetrasiloxano (D<sub>4</sub>), decametilciclopentasiloxano (D<sub>5</sub>), y/o sus mezclas, o bien

20 jj) mezclas de siloxanos ramificados cíclicamente que presentan unidades D y T, cuya porción sumatoria de las unidades D y T presentes en la matriz de siloxano, determinable por espectroscopía <sup>29</sup>Si-RMN, que presentan grupos Si-alcoxi y/o SiOH, es mayor que 2 y menor que 10 por ciento en moles.

25 9. Sistema de reacción según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** el ácido de Brønstedt requerido para el sistema de reacción se proporciona al menos parcialmente in situ, preferiblemente mediante el empleo de una combinación de sal de ácido de Brønstedt-ácido de Brønstedt, tal como preferiblemente triflato de aluminio/ácido metanosulfónico, triflato de bismuto/ácido metanosulfónico y/o triflato de sodio/ácido metanosulfónico y/o triflato de sodio/ácido sulfúrico.

30 10. Procedimiento para la preparación de siloxanos de ácido de Brønstedt, lineales o ramificados, portadores de funciones acetoxi equilibradas en los extremos con longitudes de cadena mayores que 3 átomos de silicio, **caracterizado por que**

- 35 a) silanos y/o siloxanos portadores de grupos alcoxi y/o  
 b) silanos y/o siloxanos portadores de grupos acetoxi y/o  
 c) silanos y/o siloxanos portadores de grupos hidroxil y/o  
 d) ciclos de siloxano simples, en particular que comprenden D<sub>4</sub> y/o D<sub>5</sub> y/o ciclos DT, se hacen reaccionar con anhídrido acético, ácido de Brønstedt así como ácido acético,

40 en el que

se emplean ácidos de Brønstedt con un valor pKa ≤ 1,30, preferentemente con un valor pKa ≤ 2,90, de manera particularmente preferente con un valor pKa ≤ -4,90, y

45 en el que el ácido acético está contenido en cantidades de 0,4 a 15,0 por ciento en peso, preferentemente de 0,5 a 10,0 por ciento en peso, preferentemente de 0,8 a 6,5 por ciento en peso, de forma especialmente preferente en cantidades de 1,0 a 6,0 por ciento en peso, referido a la matriz de reacción,

en el que

la relación cuantitativa molar del ácido de Brønstedt empleado con respecto al ácido acético, en el caso de los ácidos de Brønstedt de categoría A), que presentan un valor pKa ≤ -4,90, se encuentra en el intervalo de ≥ 1/30 y ≤ 1/3 y

50 en el caso de los ácidos de Brønstedt de categoría B), que presentan un valor pKa ≤ -1,30 a ≥ -4,80, se encuentra en el intervalo de ≥ 1/10 y ≤ 1 y

en el caso de mezclas de los ácidos de Brønstedt de categoría A) y categoría B) se encuentra en el intervalo de ≥ 1/30 y ≤ 1,

- con la condición de que (i) se excluya el empleo exclusivo de ácido trifluorometanosulfónico y ácido acético, y/o de que (ii) el ácido de Brønsted empleado presente al menos parcialmente un valor pKa entre - 1,3 y > - 13,5, en el que
- 5 el ácido de Brønstedt se proporciona al menos parcialmente in situ, preferiblemente mediante el empleo de una combinación de sal de ácido de Brønstedt-ácido de Brønstedt, tal como preferiblemente triflato de aluminio/ácido metanosulfónico, triflato de bismuto/ácido metanosulfónico y/o triflato de sodio/ácido metanosulfónico y/o triflato de sodio/ácido sulfúrico.
- 10 11. Procedimiento según la reivindicación 10, para la preparación de siloxanos ramificados portadores de funciones acetoxi en los extremos **caracterizado por que** como componente a) pasa a emplearse un equilibrado de silicona ramificado portador de grupos alcoxi en los extremos.
- 15 12. Procedimiento según la reivindicación 10 u 11, para la preparación de siloxanos ramificados portadores de funciones acetoxi en los extremos, **caracterizado por que** todos los componentes a) y/o b), así como opcionalmente c) y eventualmente d) se disponen juntos y se hacen reaccionar junto con anhídrido acético, ácido de Brønstedt, así como ácido acético.
- 20 13. Procedimiento según la reivindicación 10, para la preparación de  $\alpha,\omega$ -diacetoxipolidimetilsiloxanos, **caracterizado por que** el componente c) se hace reaccionar solo y/o eventualmente junto con ciclos de siloxano simples con anhídrido acético, ácido de Brønstedt, así como ácido acético.
- 25 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 a 13, **caracterizado por que** se lleva a cabo con el empleo de un sistema de reacción como se define en una de las reivindicaciones 1 a 9.
- 30 15. Siloxanos de ácido de Brønstedt, lineales portadores de grupos  $\alpha,\omega$ -acetoxi equilibrados en los extremos, con longitudes de cadena mayores que 3 átomos de silicio, que presentan contenidos de ciclo totales, definidos como la suma de las proporciones de contenido de los siloxanos cíclicos que comprenden D<sub>4</sub>, D<sub>5</sub> y D<sub>6</sub> referido a la matriz de siloxano y determinados mediante cromatografía de gases después de su derivatización a los correspondientes  $\alpha,\omega$ -isopropoxisiloxanos lineales de menos de 20, preferiblemente menos de 13, de manera particularmente preferida menos de 12 por ciento en peso, preferiblemente preparados según un procedimiento según la reivindicación 10 o las reivindicaciones 13-14.
- 35 16. Siloxanos de ácido de Brønstedt, ramificados portadores de grupos acetoxi equilibrados en los extremos con longitudes de cadena mayores que 3 átomos de silicio, preferiblemente preparados según un procedimiento según las reivindicaciones 10 a 12 o 14, **caracterizado por que** presentan contenidos de ciclo totales, definidos como la suma de las proporciones de contenido de los siloxanos cíclicos que comprenden D<sub>4</sub>, D<sub>5</sub> y D<sub>6</sub> referidos a la matriz de siloxano y determinados mediante cromatografía de gases después de su derivatización a los correspondientes isopropoxisiloxanos ramificados de menos de 20, preferiblemente menos de 8, de manera particularmente preferida menos de 7 por ciento en peso.
17. Uso de siloxanos portadores de grupos acetoxi equilibrados en los extremos, preparados empleando un sistema de reacción como se define en una de las reivindicaciones 1 a 9, en particular según al menos una de las reivindicaciones 10 a 14, para la preparación de poliétersiloxanos, en particular para la producción de estabilizadores de espuma de poliuretano, antiespumantes, pinturas, aditivos de pinturas, niveladores y dispersantes y/o dismulsificantes.