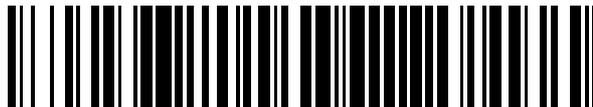


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 554 607**

51 Int. Cl.:

C07F 7/18 (2006.01)

C09C 1/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.03.2010 E 10711369 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.09.2015 EP 2421874**

54 Título: **Composición que contiene compuestos orgánicos de silicio con funcionalidad amino cuaternaria, así como su obtención y empleo**

30 Prioridad:

20.04.2009 DE 102009002477

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

22.12.2015

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**STANDKE, BURKHARD;
WASSMER, CHRISTIAN;
VÖGTLIN, TIM;
LIPPERT, IRENE;
SCHARFE, STEFAN;
LACH, HEINZ;
BATZ-SOHN, CHRISTOPH y
HASENZAHN, STEFFEN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 554 607 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

Composición que contiene compuestos orgánicos de silicio con funcionalidad amino cuaternaria, así como su obtención y empleo

5 La invención se refiere a una nueva composición acuosa y a procedimientos para su obtención, que comprende compuestos orgánicos de silicio con funcionalidad amino cuaternaria, en especial en forma de oligómeros y polímeros, que se pueden presentar parcialmente hidrolizados a completamente hidrolizados, y en especial son hidrosolubles, y las composiciones presentan una fracción de VOC extremadamente reducida, así como a su empleo, en especial – pero no exclusivamente – en pastas de papel, para la cationización de revestimientos de chorro de tinta, para el acabado de materiales fibrosos y/o materiales textiles, para la mejora de la aptitud para teñido de sustratos, a modo de ejemplo en fibras textiles, hilos, papel, láminas, o también sustratos revestidos correspondientemente, para la inhibición, o bien supresión del crecimiento de microorganismos o una carga electrostática, por indicar sólo algunas posibilidades de aplicación especialmente ventajosas.

15 Generalmente, son conocidos desde hace tiempo alcoxisilanos organofuncionales con función nitrógeno cuaternario, es decir, con un grupo catiónico que contiene un nitrógeno organofuncionalizado. Independientemente del valor de pH, el nitrógeno cuaternario dispone de una funcionalidad catiónica. Hasta la fecha, su obtención era posible sólo a través de procedimientos costosos, a modo de ejemplo bajo presión elevada en el autoclave. Otra ventaja de estos alcoxisilanos es la liberación de alcoholes de hidrólisis en el medio ambiente en su empleo de disoluciones de aplicación basadas en agua conocidas.

20 La obtención de organosilanos catiónicos y su empleo parcial en fases acuosas se reseña en los siguientes documentos. El documento DE 881654 da a conocer la obtención de silanos cuaternarios en el autoclave bajo condiciones anhidras. El documento NL 6517163 da a conocer otros procedimientos para la obtención de metilarilsilanos cuaternarios, el documento DE 1262272 da a conocer la obtención de siliconas correspondientes. También los documentos DE 2221349, DE 2648240, US 4035411, US 4005118 y US 4005119 dan a conocer procedimientos para la obtención de silanos cuaternarios.

25 El documento DE 3120195, en el ejemplo 18, da a conocer un procedimiento en el que se hace reaccionar una amina terciaria con un silano halogenoalquilfuncional durante casi 50 horas a 150°C hasta que se ha formado un líquido viscoso; durante la reacción no se efectúa adición de agua.

30 Los documentos DE 2222997, DE 2229580 y DE 2408192 describen el empleo de alcoxisilanos cuaternarios aminofuncionales para la inhibición del crecimiento de microorganismos. El documento GB 882067 da a conocer una aptitud para teñido mejorada de materiales difíciles de teñir, como teflón, o también cuero, mediante empleo de silanos correspondientes. La obtención de organosilanos con funcionalidad cuaternaria se efectúa en cada caso en disolventes apróticos orgánicos, o bajo exclusión de humedad y bajo presión elevada. Los silanos obtenidos según este procedimiento o sus formulaciones acuosas contienen grandes cantidades de disolvente. Esto conduce a inconvenientes considerables en muchas aplicaciones, como un punto de inflamación reducido, que requiere protección extra, o una causa de daños medioambientales debidos a una elevada carga de VOC.

35 El documento EP 0054748 da a conocer un procedimiento en el que se hace reaccionar, a modo de ejemplo, 3-cloropropiltrióxosilano con trimetilamina acuosa como amina terciaria en el autoclave bajo presión elevada. Debido a la alta temperatura de reacción necesaria, de 120°C y más elevada, la reacción requiere adicionalmente un control de reacción bajo presión elevada en el autoclave. Mediante empleo de silanos alcoxilfuncionales y mezclas de alcohol-agua como disolvente, las formulaciones basadas en agua contienen cantidades considerables de VOC. De este modo, de los ejemplos 1, 2, 3, 6, 7, 8, 9 y 10 resultan contenidos en VOC en las formulaciones finales entre aproximadamente un 16 y un 40 % en peso. Los ejemplos 4, 5 y 11 parten de organosilanos bromo-, o bien yodoalquilfuncionales, y debido a la problemática medioambiental de contraiones remanentes yoduro y bromuro se pueden considerar irrelevantes técnicamente.

45 En el documento WO 2008/076839 se emplea un silano cuaternario comercial (AEM 5772, Aegis Antimicrobial agent, producto activo: cloruro de 3-(trimetoxisilil)propildimetil-octadecilamonio), que contiene un 12 % de metanol. El documento US 4845256 da a conocer un procedimiento para la obtención de catalizadores cuaternarios de silano-yoduro alcalinotérreo para la reacción de alcoxisilanos cloroalquilfuncionales y aminas terciarias. Si bien el procedimiento descrito se desarrolla bajo presión normal a una temperatura de 100°C, es doblemente ventajoso. Por una parte se emplean yoduros alcalinotérreos, problemáticos para el medio ambiente, en cantidades considerables, y por otra parte, las disoluciones acuosas de aplicación contienen cantidades considerables de VOC, como metanol de hidrólisis y glicoles, que se emplean en los procedimientos descritos, y permanecen en la disolución de aplicación. El producto descrito en el ejemplo 1 genera en una disolución de aplicación acuosa más de un 50 % de VOC (referido a la disolución de metoxisilano cuaternario empleada [cloruro de 3-(trimetoxisilil)propil-decil-dimetil-amonio] disuelto en propilenglicolmonometiléter).

Los siguientes documentos dan a conocer la aplicación de silanos catiónicos aminofuncionales para la cationización de aplicaciones de papel para inyección de tinta.

5 El documento WO 2005/009745 A2 da a conocer partículas de óxido de aluminio catiónicas con silanos aminofuncionales. El documento US 20030175451 se refiere al revestimiento de sílice con silanos para la mejora de la resolución en aplicaciones de chorro de tinta. El documento US 20050170109 da a conocer el tratamiento de sílice con aminoalcoxisilanos, y su aplicación para papeles para inyección de tinta, y el documento DE 10 2007 012578 A1 la obtención de dispersiones de sílice catiónicas bajo empleo de aminosilanos primarios, secundarios o terciarios, y su empleo para revestimientos. Los documentos WO 2005/009745 A2, US 2005/170109 A1, así como US 10 2003/175451, mencionan generalmente la posibilidad de emplear un alcoxisilano cuaternario aminofuncional, como cloruro de trimetoxisilanpropil-N,N,N-trimetilamonio, o bien un silano substituido con cloruro de N,N,N-tributilamonio. No se dan a conocer ejemplos concretos.

15 En el documento DE 102007040802 A1 se describe el empleo exitoso de sistemas de siloxano pobres en VOC, protonados aminofuncionales, que contienen grupos silanol (Hydrosile) en la cationización de pastas de papel. La protonación de la función amino de estos sistemas es fuertemente dependiente del valor de pH. Por lo tanto, la resolución de estas aplicaciones requiere aún mejora. Para la elaborabilidad de pastas de papel son decisivos su viscosidad y su contenido en producto sólido. Cuanto más elevada es la viscosidad, tanto más se complica la elaboración, deseándose simultáneamente por motivos de capacidad un alto contenido en producto sólido de los sistemas.

20 Por lo tanto, existe además una demanda de compuestos orgánicos de silicio amino con funcionalidad amino cuaternaria reducidos en VOC, que posibilitan el ajuste de una viscosidad reducida con contenido en producto sólido simultáneamente elevado de dispersiones, a modo de ejemplo dispersiones de sílice, en especial de pastas de papel.

25 Era tarea de la presente invención poner a disposición composiciones reducidas en VOC que contienen compuestos orgánicos de silicio con funcionalidad aminoalquilo cuaternaria, así como un procedimiento económico para la obtención de composiciones reducidas en VOC que contienen orgánicos de silicio con funcionalidad aminoalquilo cuaternaria, que permita simultáneamente el ajuste de la viscosidad deseada y del contenido en producto sólido.

30 Según la invención, el problema se soluciona correspondientemente a las indicaciones en las reivindicaciones. El problema se soluciona en especial mediante la composición según la invención correspondientemente a las características de las reivindicaciones 13 a 17, así como mediante el procedimiento de obtención según la invención conforme a la reivindicación 1. En las reivindicaciones subordinadas, así como en la descripción, se indican formas de ejecución preferentes.

35 Sorprendentemente se pudo solucionar el problema al hacerse reaccionar alcoxisilanos halogenoalquifuncionales, en caso dado junto con otros compuestos de silicio organofuncionales, como alcoxisilanos organofuncionales y/o compuestos de silicio oligómeros o polímeros organofuncionales aptos para condensación, junto con aminas terciarias en presencia, o bien bajo adición de una cantidad definida de agua, y al eliminarse al menos parcialmente el alcohol de hidrólisis formado, de modo preferente, el alcohol de hidrólisis se elimina sensiblemente por completo. La reacción de cuaternización que tiene lugar en este caso, y la hidrólisis, al menos parcial, y en caso dado la condensación, es decir, incluyendo co-condensación, o bien condensación en bloques, se lleva a cabo 40 ventajosamente bajo control de temperatura, es decir, se calienta o se enfría según demanda, también se agita de modo apropiado la mezcla de reacción. En este caso, a partir de un átomo de nitrógeno, substituido con funcionalidad orgánica originalmente terciaria, de la amina terciaria, se obtiene un átomo de nitrógeno cuaternario, en especial bajo formación de compuestos orgánicos de silicio oligómero, o bien polímeros, con funcionalidad amino cuaternaria, obtenibles según la invención, que se explican más detalladamente a continuación.

45 Además, el alcohol de hidrólisis formado durante o tras la reacción de hidrólisis se puede eliminar por destilación de la mezcla de reacción acuosa, y en caso necesario se puede añadir agua, obteniéndose según la invención una disolución acuosa, apropiada para la aplicación ventajosa, o bien lista para aplicación, de dichos compuestos orgánicos de silicio con funcionalidad amino cuaternaria, preferentemente compuestos orgánicos de silicio con funcionalidad alquilamonio cuaternario (a continuación llamada también composición o sistema de silano de manera abreviada).

50 Las presentes composiciones presentan ventajosamente un contenido en VOC claramente por debajo de un 12 % en peso a un 0 % en peso, referido a la composición total. El contenido en compuestos orgánicos volátiles (VOC), en especial disolventes, como alcohol de hidrólisis, en una composición según la invención se sitúa preferentemente por debajo de un 5 % en peso, de modo especialmente preferente por debajo de un 2 % en peso, de modo muy especialmente preferente por debajo de un 1 % en peso, en especial de un 0,001 a un 0,5 % en peso, referido a la 55 composición total. Por lo tanto, a continuación, las presentes composiciones se denominan también exentas de VOC de manera abreviada. Además, las composiciones que contienen compuestos orgánicos de silicio,

aminoalquilfuncionales cuaternarios, obtenibles según la invención, son diluibles con agua prácticamente en cualquier proporción, en especial entre 1 : 100 a 100 : 1, así como en todas las proporciones situadas entre estos valores.

5 Los compuestos orgánicos de silicio con funcionalidad amino cuaternaria pueden ser en especial compuestos orgánicos de silicio oligómeros, o bien polímeros, que presentan por molécula al menos un resto aminoalquilfuncional cuaternario, en especial un resto alquilamoniofuncional cuaternario, comprendiendo al menos uno de los restos aminoalquilo un átomo de silicio, en especial un grupo silanol, o un organosilanol, un oligómero o polímero de compuestos orgánicos de silicio.

10 La invención posibilita ventajosamente la puesta a disposición de nuevos sistemas de silano organofuncionales reducidos en VOC (volatile organic compound), a continuación llamados composiciones, con función nitrógeno cuaternario (NR_4^+ , pudiendo los grupos R ser iguales o diferentes, y estando sililado al menos un grupo R, y estando unido R a N mediante enlace covalente a través de un átomo de C), que se pueden obtener ventajosamente a presión normal y en rendimiento elevado. Al menos un resto R comprende grupos orgánicos de silicio, en caso dado, R puede contener también otros heteroátomos. En suma, el sistema de silano según la invención puede presentar 15 estructuras lineales, ramificadas, cíclicas y/o reticuladas espacialmente, o bien zonas estructurales con estructuras M, D, T, o también estructuras en Q, en dependencia del procedimiento de obtención. A modo de ejemplo en el caso de adición de tetraalcoxilano a la mezcla de reacción.

20 En el ámbito de la invención se entiende por productos de condensación tanto productos de homo-, como también co-condensación de la reacción de alcoxilanos hidrolizados, silanoles, compuestos de silicio oligómeros, o también polímeros, que presentan grupos Si-OH, o compuestos orgánicos de silicio, así como también productos de condensación, bajo participación de co-condensados en bloques.

25 Además es sorprendente que en la transformación según la invención, dichas reacciones, como cuaternización, hidrólisis, y en caso dado condensación, se pueden llevar a cabo de manera prácticamente simultánea en una mezcla de reacción a temperaturas de reacción relativamente reducidas, por debajo de 100°C, y con ello de modo especialmente ventajoso. Otra ventaja especial del procedimiento según la invención es que la reacción a estas 30 temperaturas relativamente reducidas se puede desarrollar a presión normal. Por lo tanto, en el procedimiento según la invención se puede prescindir preferentemente del empleo de autoclaves, caros y complejos de manejar, ya que en dependencia de las aminas terciarias empleadas y su punto de ebullición, la reacción se lleva a cabo ventajosamente a presión normal, si el punto de ebullición de las aminas se sitúa por encima de la temperatura de reacción. El punto de ebullición de las aminas terciarias empleadas, en especial de la fórmula II, como se explica a continuación, se sitúa preferentemente por encima de 85°C, de modo especialmente preferente por encima de 100°C, en especial por encima de 120°C.

35 De este modo es especialmente sorprendente que tanto la reacción de cuaternización en el grupo halogenoalquilo del silano halogenoalquilfuncional empleado de la fórmula I, como también la hidrólisis, así como la condensación, o bien co-condensación de compuestos orgánicos de silicio presentes en la mezcla de reacción, no sólo se desarrollan simultáneamente, es decir, en el sentido de una reacción de una etapa, sino que, además, también se desarrollan de manera sensiblemente selectiva.

Sorprendentemente, se pudo solucionar el problema con un procedimiento para la obtención de una composición según la invención que contiene compuestos orgánicos de silicio con funcionalidad aminoalquilo cuaternaria,

40 - al hacerse reaccionar al menos un silano halogenoalquilofuncional de la fórmula I y/o en caso dado sus productos de hidrólisis, y/o productos de condensación, es decir, incluyendo homo-, co-condensados, o bien condensados en bloques,



45 donde los grupos R^1 son iguales o diferentes y R^1 representa un hidrógeno, un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 8 átomos de carbono, un grupo arilo, arilalquilo o acilo,

los grupos R^2 son iguales o diferentes y R^2 representa un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 8 átomos de carbono, un grupo arilo, arilalquilo o acilo,

50 los grupos R^3 son iguales o diferentes y R^3 representa un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 8 átomos de carbono, es decir, un grupo alquilo bivalente con 1 a 18 átomos de carbono, en este caso el grupo alquilo puede estar substituido o contener enlaces C-C olefínicos, preferentemente $-\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$, n es igual a 0 o 1 y Hal representa cloro o bromo, y x son iguales a 0, 1 o 2, y es igual a 0, 1 o 2 y (x + y) es igual a 0, 1 o 2,

- con una amina terciaria de la fórmula general II en presencia, o bien bajo adición de una cantidad definida de agua,



5 donde los grupos R^4 son iguales o diferentes y R^4 representa un grupo $(R^1O)_{3-x-y}(R^2)_xSi[(R^3)_nCH_2-]_{1+y}$, teniendo R^1 , R^2 , R^3 , n , x , y , así como $(x+y)$, del mismo modo el significado citado anteriormente, o representando un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 30 átomos de carbono, que además puede estar substituido, preferentemente con al menos un grupo de la serie $-N(R^5)_2$, pudiendo los grupos R^5 ser iguales o diferentes, y R^5 representa un hidrógeno, un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 8 átomos de carbono, un grupo aminoalquilo o $(R^1O)_{3-x-y}(R^2)_xSi[(R^3)_nCH_2-]_{1+y}$,
 10 $-SR^6$, pudiendo ser los grupos R^6 iguales o diferentes y representando R^6 un hidrógeno, un grupo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 8 átomos de carbono o $(R^1O)_{3-x-y}(R^2)_xSi[(R^3)_nCH_2-]_{1+y}$, o en caso dado sus productos de hidrólisis y/o condensación, $-OR^1$ o $(R^1O)_{3-x}(R^2)_xSi[(R^3)_nCH_2-]$ o, en caso dado, sus productos de hidrólisis y/o condensación, teniendo los grupos R^1 , R^2 , R^3 , x y n , independientemente entre sí, el significado citado anteriormente, estando enlazados, en caso dado, dos grupos R^4 por su parte entre sí y formando un ciclo con el nitrógeno de la amina terciaria,
 15 y al eliminarse al menos parcialmente el alcohol de hidrólisis formado.

Además, en el presente procedimiento se pueden emplear también otros componentes, a modo de ejemplo como catalizador, como agente diluyente o como componente de educto - solo por citar alguna de las posibilidades -.

Por consiguiente, es objeto de la presente invención un procedimiento para la obtención de una composición que contiene compuestos orgánicos de silicio con funcionalidad amino cuaternaria, que está caracterizado por que

- se hace reaccionar como componente A
 - (i) al menos un alcoxisilano halogenoalquilfuncional de la fórmula general I



25 donde los grupos R^1 son iguales o diferentes y R^1 representa un hidrógeno, un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 8 átomos de carbono, un grupo arilo, arilalquilo o acilo,

30 los grupos R^2 son iguales o diferentes, y R^2 representa un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 8 átomos de carbono, o un grupo arilo, arilalquilo o acilo,

los grupos R^3 son iguales o diferentes, y R^3 representa un grupo alquileo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 18 átomos de carbono,

n es igual a 0 o 1 y Hal representa cloro o bromo, y

x es igual a 0, 1 o 2, y es igual a 0, 1 o 2 y $(x + y)$ son iguales a 0, 1 o 2,

35 o

(ii) un producto de hidrólisis o condensación de al menos un alcoxisilano de la fórmula general I citada anteriormente, o

(iii) una mezcla de al menos un alcoxisilano de la fórmula general I citada anteriormente y un producto de hidrólisis y/o condensación de al menos un alcoxisilano de la fórmula general I citada anteriormente,

- con una amina terciaria de la fórmula general II como componente B



45 donde los grupos R^4 son iguales o diferentes y R^4 representa un grupo $(R^1O)_{3-x-y}(R^2)_xSi[(R^3)_nCH_2-]_{1+y}$, teniendo R^1 , R^2 , R^3 , n , x , y , así como $(x+y)$, del mismo modo el significado citado anteriormente, o representa un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 30 átomos de carbono, que además puede estar substituido, pudiendo, en caso dado, dos grupos R^4 estar enlazados entre sí y formar un ciclo con el nitrógeno de la amina terciaria,

- en presencia de una cantidad definida de agua, y
- el alcohol de hidrólisis formado se elimina al menos parcialmente del sistema, eliminándose disolvente, o bien diluyente volátil, y en caso dado grupos hidrolizables a disolvente volátil, en especial alcohol de

hidrólisis, hasta un contenido en la composición total de menos de un 12 % en peso, pudiéndose efectuar la eliminación de disolvente, o bien diluyente volátil, durante la reacción y/o a continuación mediante destilación, en especial bajo presión reducida en el intervalo de 1 a 1000 mbar.

5 Según la invención, en el procedimiento se mezcla ventajosamente un silano de la fórmula I, en especial un silano cloroalquifuncional, en caso dado su producto de hidrólisis y/o condensación, con una amina terciaria de la fórmula II, en presencia de 0,5 a 500 moles de agua por mol de átomo de silicio se efectúa una cuaternización – en el átomo de nitrógeno – e hidrólisis al menos parcial y condensación (de alcoxisilanos para dar grupos silanol, seguida de una condensación bajo formación de puentes Si-O-Si) – de compuestos de la fórmula I y II. La reacción se puede llevar a cabo preferentemente en un tipo de „reacción de una etapa“, a modo de ejemplo por cargas, pudiéndose separar por
10 destilación alcohol de hidrólisis ya durante la reacción, y pudiéndose dosificar adicionalmente agua, en lo esencial de manera simultánea. En este caso también se puede reducir la presión en el recipiente de reacción con tiempo de reacción creciente, es decir, las fracciones orgánicas volátiles, en especial el alcohol de hidrólisis producido, se eliminan del sistema al menos parcialmente mediante destilación bajo presión reducida.

15 Además, a la mezcla de reacción constituida por componente A y B se puede añadir como componente de educto C adicional al menos otro compuesto de silicio hidrolizable, preferentemente un compuesto de silicio organoalcoxifuncional, su condensado de hidrólisis, homo-, co-condensado, co-condensado en bloques, o mezclas de los mismos.

20 Según la reacción de cuaternización según la invención, hidrólisis, y condensación que tiene lugar al menos parcialmente, es decir, incluyendo posible homo-, co-condensación, condensación en bloques, o bien co-condensación en bloques, según el conocimiento químico son obtenibles compuestos orgánicos de silicio oligómeros y/o polímeros con al menos un resto con funcionalidad alquilamonio cuaternario, o también compuestos cíclicos con nitrógeno cuaternario, como por ejemplo un compuesto de N-alquilpiridinio.

25 Según la invención, el procedimiento se lleva a cabo en presencia, en especial bajo adición de una cantidad definida de agua, añadiéndose en especial 5 a 25 moles de agua por mol de átomos de silicio, preferentemente 10 a 20 moles de agua por mol de átomos de silicio, de modo especialmente preferente 12 a 17 moles de agua por mol de átomos de silicio. Generalmente, el agua se puede añadir de manera continua o discontinua, habiéndose mostrado especialmente ventajoso añadir el agua discontinuamente, preferentemente por cargas, y precisamente en 1 a 10 cargas, preferentemente en 2 a 5 cargas, de modo especialmente preferente en 3 cargas. De este modo, en el procedimiento según la invención se emplea agua preferentemente en una cantidad de 0,5 a 500 moles de agua por
30 mol de átomos de silicio presentes en la mezcla de reacción, preferentemente 5 a 25 moles de agua por mol de átomos de silicio hidrolizables, respecto a los componentes empleados A, así como, en caso dado, B, o bien C, de modo especialmente preferente 10 a 20 moles de agua por mol dichos átomos de silicio, en especial 12 a 17 moles de agua por mol de dichos átomos de silicio. En el procedimiento según la invención es además preferente dosificar el agua continua o discontinuamente en la mezcla de reacción de componentes de educto A, B, así como, en caso
35 dado, C, en especial añadir el agua discontinuamente bajo agitación, de modo especialmente preferente por cargas, en 1 a 10 cargas, en especial en 2 a 5 cargas. Además es preferente añadir el agua lo más rápidamente posible al silano de la fórmula I, a la amina terciaria de la fórmula II, o a la mezcla que comprende el silano y la amina. Sorprendentemente, también el momento y/o la adición por cargas de agua pueden tener una influencia especialmente buena sobre la viscosidad de la composición, con contenido en compuestos orgánicos de silicio aminofuncionales igual por lo demás. De modo preferente, la adición de agua se efectúa lo más directamente posible a continuación del mezclado de componentes de la fórmula I y II. Una adición de la cantidad de agua total en un paso para la reacción puede conducir a la formación de precipitados insolubles, que se deben filtrar de manera compleja, a modo de ejemplo para la obtención de disoluciones de la composición.

45 La reacción según la invención se lleva a cabo en especial a una presión de 1 mbar a 1,1 bar, preferentemente a presión atmosférica (presión normal), y a una temperatura de 20 a 150°C, preferentemente de 40 a 120°C, de modo especialmente preferente de 60 a 100°C, en especial de 80 a 95°C. De modo especialmente preferente, la reacción se lleva a cabo a una temperatura de reacción por debajo de 100°C y a presión normal, en especial alrededor de 1013,25 hPa más/menos 25 hPa.

50 También se puede llevar a cabo la presente reacción en presencia de un catalizador, en especial bajo adición de un catalizador de hidrólisis y/o condensación, a modo de ejemplo – pero no exclusivamente – un ácido orgánico o inorgánico, como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido cítrico, cloruro de hidrógeno, como gas, ácido clorhídrico concentrado o acuoso, ácido bórico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, por citar sólo algunos.

55 Además, para la puesta en práctica de la reacción, a la mezcla de reacción constituida por los componentes A y B, o a una mezcla de reacción constituida por los componentes A, B, y al menos otro componente C, se puede añadir un agente diluyente, a modo de ejemplo un alcohol, como metanol, etanol, isopropanol, a la mezcla de reacción, eliminándose en principio del sistema el agente diluyente añadido, de modo apropiado en la eliminación del alcohol de hidrólisis producido en la reacción.

A modo de ejemplo – pero no exclusivamente – en el procedimiento según la invención se puede emplear como componente A ventajosamente un compuesto de silicio de la serie 3-cloropropiltrimetoxisilano, 3-cloropropiltriethoxisilano, 3-cloropropilmetildimetoxisilano, 3-cloropropilmetildietoxisilano, 3-cloropropildimetilettoxisilano o 3-cloropropildimetilmetoxisilano, o un producto de hidrólisis o condensación de los alcoxisilanos citados anteriormente.

- 5 Generalmente, todos los compuestos que contienen grupos amino terciario conocidos por el especialista pueden ser apropiados como componente B para la obtención de la composición según la invención, si su punto de ebullición se sitúa por encima de 85°C, de modo especialmente preferente si su punto de ebullición se sitúa por encima de 100°C o por encima de 120°C.

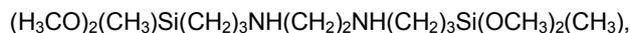
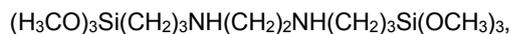
10 Una ventaja especial del procedimiento según la invención es la baja temperatura de reacción para la reacción, que se sitúa entre 20 y 150°C, en especial entre 40 y 120°C, preferentemente entre 60 y 100°C, de modo especialmente preferente entre 80 y 95°C, y de modo preferente a reacción se lleva a cabo esencialmente a presión normal. Según la invención, la reacción se puede llevar a cabo a una temperatura por debajo de 100°C, y preferentemente a presión normal.

15 A modo de ejemplo – pero no exclusivamente – en el procedimiento según la invención se puede emplear ventajosamente como componente B al menos una amina terciaria seleccionada a partir de la serie tetrametiletildiamina, pentametildietilentriamina, hexadecildimetilamina, octadecildimetilamina, tetradecildimetilamina, dodecildimetilamina, decildimetilamina, octildimetilamina, tetraetiletildiamina, pentaetildietilentriamina, hexadecildietilamina, octadecildietilamina, tetradecildietilamina, dodecildietilamina, decildietilamina, octildietilamina, iso-hexadecildimetilamina, iso-octadecildimetilamina, iso-tetradecildimetilamina, iso-dodecildimetilamina, iso-decildimetilamina, iso-octildimetilamina, iso-tetraetiletildiamina, iso-pentaetildietilentriamina, iso-hexadecildietilamina, iso-octadecildietilamina, iso-tetradecildietilamina, iso-dodecildietilamina, iso-decildietilamina, iso-octildietilamina, tris(trimetoxisililpropil)amina, tris(etoxisililpropil)amina, tris(tri-metoxisililmetil)amina, tris(trietoxisililmetil)amina.

25 Para la reacción de silano halogenoalquilfuncional, en especial de cloroalquilsilano de la fórmula I, se ajusta preferentemente una proporción molar de grupo alquilo halogenado respecto a grupo amino terciario, en especial de una amina de la fórmula II, V y/o VI, de 2 : 1 a 1 : m, siendo m el número de grupos amino terciarios, en especial m es un número entero entre 1 y 100. En el procedimiento según la invención es preferente emplear los componentes A y B en una proporción, siendo la proporción molar de compuesto de silicio en el sentido de la fórmula I respecto a compuesto amínico terciario en el sentido de la fórmula II de 2 : 1 a 1 : m, representando m el número de grupos
30 amina terciarios de la fórmula II, y siendo m un número entero entre 1 y 100, preferentemente de 1 a 10, de modo especialmente preferente 1,2,3,4,5,6 o 7, en especial 1 o 2.

Además, en el procedimiento según la invención se puede emplear ventajosamente los componentes A y C, que se indican aún más detalladamente a continuación, en una proporción molar de 1 : < 4, preferentemente 1 : 0 a 2, de modo especialmente preferente 1 : 0,001 a 1, en especial de 1 : 0,1 a 0,5.

35 A modo de ejemplo – pero no exclusivamente – en el procedimiento según la invención se puede emplear como componente C al menos un compuesto de silicio de la serie tetracloruro de silicio, tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetrapropoxisilano, metiltrimetoxisilano, metiltriethoxisilano, etiltrimetoxisilano, etiltriethoxisilano, n-propiltrimetoxisilano, n-propiltriethoxisilano, n-, o bien i-butiltrimetoxisilano, n-, o bien i-butiltriethoxisilano, n-, o bien i-octiltrimetoxisilano, n-, o bien i-octiltriethoxisilano, hexadeciltrimetoxisilano, hexadeciltriethoxisilano, viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, viniltris(2-metoxietoxi)silano, feniltrimetoxisilano, feniltriethoxisilano, tridecafluor-1,1,2,2-tetrahidrooctiltrimetoxisilano, tridecafluor-1,1,2,2-tetrahidrooctiltriethoxisilano, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropiltriethoxisilano, 1-mercaptometiltrimetoxisilano, 1-mercaptometiltriethoxisilano, 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano, 3-metacriloxisobutiltrimetoxisilano, 3-metacriloxisobutiltriethoxisilano, 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, 3-metacriloxipropiltriethoxisilano, 3-ureidopropiltrimetoxisilano, 3-ureidopropiltriethoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, 3-aminopropilmetildimetoxisilano, 3-aminopropilmetildietoxisilano, 1-aminometiltrimetoxisilano, 1-aminometiltriethoxisilano, 2-aminoetiltrimetoxisilano, 2-aminoetiltriethoxisilano, 3-aminoisobutiltrimetoxisilano, 3-aminoisobutiltriethoxisilano, N-n-butil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-n-butil-3-aminopropilmetildietoxisilano, N-n-butil-3-aminopropiltriethoxisilano, N-n-butil-3-aminopropilmetildimetoxisilano, N-n-butil-1-amino-metiltriethoxisilano, N-n-butil-1-aminometilmetildimetoxisilano, N-n-butil-1-aminometiltriethoxisilano, N-n-butil-1-aminometilmetiltriethoxisilano, bencil-3-aminopropiltrimetoxisilano, bencil-3-aminopropiltriethoxisilano, bencil-2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano, bencil-2-aminoetil-3-aminopropiltriethoxisilano, N-formil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-formil-3-aminopropiltriethoxisilano, N-formil-1-aminometilmetildimetoxisilano, N-formil-1-aminometilmetildietoxisilano, N-formil-1-aminometilmetiltriethoxisilano, diaminoetilen-3-propiltrimetoxisilano, diaminoetilen-3-propiltriethoxisilano, triaminodietilen-3-propiltrimetoxisilano, triaminodietilen-3-propiltriethoxisilano, (2-aminoetilamino)-etiltrimetoxisilano, (2-aminoetilamino)-etiltriethoxisilano, (1-aminoetilamino)-metiltrimetoxisilano, (1-aminoetilamino)-metiltriethoxisilano, tris(trimetoxisililpropil)amina, tris(triethoxisililmetil)amina, tris(trietoxisililmetil)amina, bis(trimetoxisililpropil)amina, bis(triethoxisililmetil)amina, bis(trietoxisililmetil)amina, bis(trimetoxisililmetil)amina, bis(dietoximetilsililpropil)amina, bis(dimetoximetilsililpropil)amina, bis(trietoxisililmetil)amina, bis(trimetoxisililmetil)amina, bis(dietoximetilsililmetil)amina, bis(dimetoximetilsililmetil)amina,

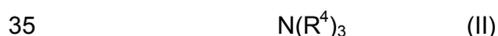


o una mezcla constituida al menos por dos de los compuestos citados anteriormente, o un producto de hidrólisis, o bien condensación, de uno de los compuestos citados anteriormente, o un producto de hidrólisis, condensación, co-condensación, condensación en bloques, o bien co-condensación en bloques, constituido por al menos dos de los compuestos citados anteriormente.

El alcohol de hidrólisis producido mediante hidrólisis en la reacción en el procedimiento según la invención, y el disolvente, o bien diluyente, añadido en caso dado, se elimina de modo apropiado mediante destilación, preferentemente se dosifica agua, para substituir esencialmente, en especial, la cantidad de agua, alcohol de hidrólisis y disolvente separada previamente por destilación. Alternativamente se puede añadir una cantidad arbitraria de agua. La destilación se efectúa preferentemente bajo presión reducida en el intervalo entre 0,01 y 1000 mbar, en especial entre 1 y 1000 mbar, preferentemente entre 80 y 300 mbar. El disolvente, o bien el alcohol de hidrólisis, se elimina de la mezcla de reacción hasta que la composición presenta un contenido en disolvente volátil, como alcohol de hidrólisis, y en caso dado grupos hidrolizables a disolvente volátil, como grupos alcoxi, de menos de un 12 % en peso a un 0 % en peso en la composición total, en especial por debajo de un 12 % en peso a un 0,0001 % en peso, preferentemente por debajo de un 10 % en peso a un 0 % en peso, de modo especialmente preferente por debajo de un 5 % en peso a un 0 % en peso, mejor por debajo de un 2 % en peso a un 0 % en peso, hasta por debajo de un 1 a un 0 % en peso. El contenido en disolvente volátil se sitúa de modo especialmente preferente entre un 0,5 y un 0,001 % en peso en la composición total.

Como disolvente volátil o grupos hidrolizables a disolventes volátiles se comprende alcoholes, como metanol, etanol, iso-propanol, n-propanol, y grupos alcoxi, que se hidrolizan para dar alcoholes, restos que contienen grupos aciloxi, así como el ácido acético o ácido fórmico derivado mediante hidrólisis, o también grupos ariloxi, que pueden formar fenoles, y también glicoles, así como glicoles parcialmente eterificados, como etilenglicol, dietilenglicol o metoxietanol, que se añaden a la formulación, o se producen mediante hidrólisis de sus sililésteres.

En el procedimiento según la invención se emplea de modo especialmente preferente una amina terciaria de la fórmula general II



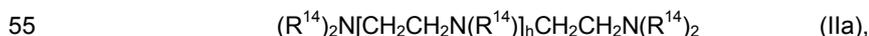
donde R^4 , independientemente entre sí, es un grupo alquilo lineal, ramificado, y/o cíclico, substituido o no substituido, con 1 a 30 átomos de carbono, en caso substituido con uno o varios grupos $-\text{NR}^5_2-$, $-\text{OR}^1-$ y/o $-\text{SR}^6-$, con R^1 , independientemente, igual a hidrógeno o R^4 ; R^5 es un grupo alquilo, alqueno con 1 a 30 átomos de carbono; y/o uno, dos o tres R^4 , independientemente, son $(\text{R}^1\text{O})_{3-x}(\text{R}^2)_x\text{Si}[(\text{R}^3)_n\text{CH}_2-]$, presentando R^1 , R^2 , R^3 , x y n el significado anterior, o en caso dado sus productos de hidrólisis y/o condensación. Convenientemente, al menos un R^4 puede comprender al menos un silanol oligómero organofuncional o co-condensado, co-condensado en bloques, R^4 comprende en especial un resto $(-\text{O}_{1/2-})_{3-x}(\text{R}^2)_x\text{Si}[(\text{R}^3)_n\text{CH}_2-]$ en un compuesto orgánico de silicio obtenido mediante condensación.

Alternativamente, dos R^4 como $(\text{R}^4)_2$, junto con un heteroátomo N, S u O, puede formar un ciclo o compuesto heteroaromático con 1 a 7 átomos de carbono, como por ejemplo, pero no exclusivamente, pirrol, piridina, etc.

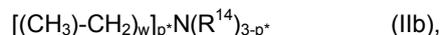
Otras aminas terciarias o compuestos amínicos, que se pueden emplear para la obtención del compuesto orgánico de silicio aminofuncional, para formar correspondientes productos, se dan a conocer a continuación.

Como aminas terciarias, en especial de la fórmula II, son apropiadas de modo especialmente preferente aminas con un punto de ebullición por encima de 85°C y/o en especial aminas seleccionadas a partir del siguiente grupo, como aminas de la fórmula IIa, IIb y/o una amina con un resto de la fórmula IIc y/o de la fórmula IId, a modo de ejemplo con IIc o IId como un grupo B de silano de la fórmula general III, y/o compuestos derivados de las mismas.

Del mismo modo, según la invención, en el procedimiento se puede emplear ventajosamente como amina terciaria de la fórmula II una amina seleccionada a partir de las fórmulas IIa y IIb,



donde R^{14} , independientemente, es un alquilo no ramificado, ramificado y/o cíclico, arilo, en especial bencilo, o alquilarilo con 1 a 20 átomos de carbono, siendo R^{14} preferentemente metilo o etilo, de modo especialmente preferente metilo, y h es igual a 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 o 7, en especial h es igual a 0, 1, 2, 3 o 4; IIa es preferentemente tetrametilendiamina o pentametildietilentriamina; con R^{14} igual a metilo (CH_3), IIa es igual a



5 donde w es igual a 2 hasta 20, en especial con w igual a 8 hasta 14, y R^{14} tiene el significado citado anteriormente, y p^* es igual a 1 o 2, como especialmente di-octilmetilamina, di-n-nonilmetilamina, di-n-decilmetilamina, di-n-undecilmetilamina, di-n-dodecilmetilamina, di-n-tridecilmetilamina o di-n-tetradecilmetilamina.

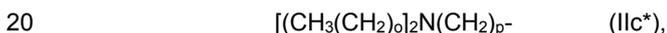
10 De modo especialmente preferente se emplean aminas terciarias del grupo tetrametiletilendiamina, pentametiletilentriamina, tetraetiletilendiamina, pentaetiletilentriamina y/o tributilamina, o mezclas que contienen al menos dos de estas aminas.

Generalmente se puede emplear también una amina cíclica terciaria y/o un compuesto amínico aromático en el presente procedimiento, como mediante reacción con N-alquil-pirrol, N-alquil-pirrolidina, N-alquil-piperidina, N-alquil-morfolina, N-alquil-imidazol, N-alquil-piperazina, piridina, pirazina.

15 Según otra alternativa se puede hacer reaccionar como amina terciaria de la fórmula II un alcoxisilano aminoalquilfuncional con un resto de la fórmula IIc, o su producto de hidrólisis y/o condensación, en el procedimiento según la reacción, a modo de ejemplo – pero no exclusivamente – la fórmula IIc o IIc* puede corresponder a un grupo B de la fórmula III

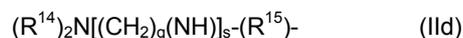


(IIc)

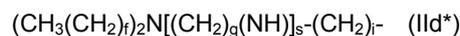


(IIc*),

25 siendo R^{15} un grupo alquileo, arileno o alquilenarilo lineal, ramificado y/o cíclico con 1 a 20 átomos de carbono, siendo en IIc y/o IIc* $0 \leq o \leq 6$, y siendo o independientemente = 0, 1, 2, 3, 4, 5 o 6 ist, en especial R^{15} puede ser $-(\text{CH}_2)_p-$, como se representa en la fórmula IIc*, siendo $0 \leq p \leq 6$, y p es independientemente = 0, 1, 2, 3, 4, 5 o 6, y/o la amina terciaria de la fórmula II puede presentar un resto de la fórmula II d, la fórmula II d o la fórmula II d* especial puede ser un resto de un alcoxisilano aminoalquilfuncional o su producto de hidrólisis y/o condensación; a modo de ejemplo – pero no exclusivamente – la fórmula II d o II d* puede corresponder también un grupo B de la fórmula III:



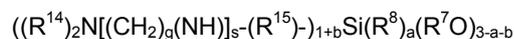
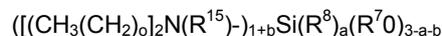
(II d)



(II d*)

35 donde R^{14} y R^{15} en II d, independientemente entre sí, tienen el significado citado anteriormente, y donde en la fórmula II d y/o II d* $0 \leq g \leq 6$, $0 \leq s \leq 6$, es decir, g y/o s son, independientemente, iguales a 0, 1, 2, 3, 4, 5 o 6, y/o, en la fórmula II d* R^{14} representa un grupo $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_f)$ y R^{15} representa un grupo $-(\text{CH}_2)_i-$, con $0 \leq f \leq 3$; $0 \leq g \leq 6$, $0 \leq s \leq 6$, $0 \leq i \leq 6$, es decir, $f = 0, 1$ o 2 ; g, s y/o i , independientemente, son iguales a 0, 1, 2, 3, 4, 5 o 6.

A continuación se indican ejemplos de estas aminas de la fórmula general II funcionalizadas con silano, estando substituidos los restos de compuestos como se define en IIc, IIc* y III:



con a igual a 0, 1 o 2, b igual a 0, 1 o 2 y $(a+b) < 3$.

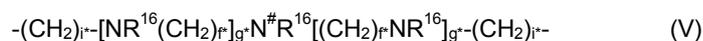
45 Adicionalmente y/o de manera alternativa, la amina terciaria puede ser una N-alquil-pirrolidina, N-aril-pirrolidina, N-alquil-piperidina, N-alqui-morfolina, N-alquil-imidazolina, N-alquil-piperazina, N,N'-dialquilpiperazina, acridina, fenacina, pirazina.

Aminas terciarias empleables son, convenientemente, trimetilamina, trietilamina y/o preferentemente al menos una de las siguientes aminas, seleccionadas a partir de triisopropylamina, tri-n-propylamina, tribencilamina, dimetiletilamina, dimetil-n-butylamina, dimetil-n-hexylamina, dietil-n-octylamina, dimetildodecylamina, dimetilpentadecylamina, dietiloctadecylamina, dimetilheptadecylamina, dietil-tetradecylamina, dimetilhexacosylamina, metiletilisopropylamina, metiletilbencilamina, dietildecylamina, metildipentylamina, cetiletilheptylamina, metiletilnonilamina, ciclopropyldimetilamina, ciclobutyldietilamina, ciclopentyldi-n-propylamina, ciclohexyldimetilamina, ciclohexyldietilamina, ciclohexylmetiletilamina, cicloheptyldimetilamina, ciclooctyldietilamina, ciclohexyldioctylamina, ciclononildimetilamina, ciclodecyldietilamina, cicloundecyldimetilamina, ciclododecyldietilamina, N-metil-pyrrolidina, (= N-metilazolidina según reglas de IUPAC), N-etilpyrrolidina, N-

isopropylpirrolidina, N-bencil-5-pirrolidina, N-metilpiperidina, N-etilpiperidina, N-n/iso-propylpiperidina, N-bencilpiperidina, N-metilmorfolina oder 4-metiltetrahidro-1,4-oxazina, N-etilmorfolina, N-n-butylmorfolina, N-bencilmorfolina, N-metilimidazolidina, N-etilimidazolidina, N-n-pentylimidazolidina, N-bencilimidazolidina, N-metilpiperazina, N-etilpiperazina, N-isopropylpiperazina, N-bencilpiperazina, N-metilthiazolidina, N-etilthiazolidina, N-metiloxazolidina, N-metiltetrahidro-1,4-tiazina, N-etiltetrahidro-1,4-tiazina, N-benciltetrahidro-1,4-tiazina, N-metilperhidroacepina, N-metilhexametenimina, N-etilperhidroacepina, N-bencilperhidroacepina, N-metilperhidrooxina (= N-metilheptametenimina), N-isopropylperhidrooxina, N-bencilperhidrooxina, N-etiltetrametenimina, N-metilpentametenimina, N-etilpentametenimina y N-bencilpentametenimina.

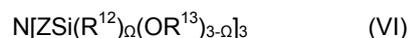
Como aminas terciarias de la fórmula II se pueden emplear preferentemente también los siguientes alcoxisilanos aminofuncionales con grupos amino terciarios, como en especial aminoalcoxisilanos terciarios, diaminoalcoxisilanos, triaminoalcoxisilanos, bis(trietoxisililalquil)amina o tris(trietoxisililalquil)amina.

Como compuestos de bis(alcoxisililalquil)amina entran en consideración en especial $(OR^{1**})_b R^{2*}_a Si-A-SiR^{2*}_a (OR^{1**})_b$, con a^* , $b^* = 0, 1, 2$ o 3 y $a^* + b^*$ igual a 3 por átomo de Si, siendo R^{1**} y R^{2*} , independientemente entre sí, alquilo con 1 a 24 átomos de carbono, preferentemente metilo, etilo y/o propilo, representando A un grupo bisaminoalquilfuncional de la fórmula V, pudiendo corresponder $N^\#$ en V al nitrógeno terciario (N) de la fórmula V,



donde R^{16} , independientemente, puede ser un grupo alquilo, arilo o alquilarilo ramificado, no ramificado y/o cíclico con 1 a 20 átomos de carbono, donde R^{16} es preferentemente metilo o etilo, es especialmente preferente metilo, y donde en la fórmula V i^* , f^* o g^* son en cada caso iguales o diferentes, independientemente entre sí, mit $i^* = 0$ a 8 , $f^* = 1, 2$ o 3 , $g^* = 0, 1$ o 2 y R^{1**} corresponde a un resto alquilo lineal, cíclico y/o ramificado con 1 a 4 átomos de carbono, i^* corresponde en especial a uno de los números 1, 2, 3 o 4, preferentemente 3, es especialmente preferente $[(H_5C_2O)_3Si(CH_2)_3NCH_3(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3]$.

Como tris(alcoxisililalquil)aminas, en especial de la fórmula VI, entran en consideración:



siendo Z, independientemente, un resto alquileo bivalente, en especial de la serie $-CH_2-$, $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$ o $-[CH_2CH(CH_3)CH_2]-$, R^{12} un resto alquilo lineal, ramificado y/o cíclico con 1 a 24 átomos de carbono, en especial con 1 a 16 átomos de carbono, preferentemente con 1 a 8 átomos de carbono, de modo especialmente preferente con 1 a 4 átomos de carbono, o un resto arilo, e independientemente $\Omega = 0$ o 1 , siendo R^{13} en cada caso, independientemente entre sí en VIII, un resto alquilo lineal, cíclico y/o ramificado con 1 a 24 átomos de carbono, en especial con 1 a 16 átomos de carbono, preferentemente con 1 a 8 átomos de carbono, de modo especialmente preferente con 1 a 4 átomos de carbono. R^{13} es preferentemente un resto metilo, etilo o propilo. El nitrógeno de la fórmula VIII corresponde también en este caso al nitrógeno (N) de la fórmula general V, y $[ZSi(R^{12})_\Omega (OR^{13})_{3-\Omega}]$ correspondería a un R^1 . Como tris(trialcoxisilil)amina terciaria se emplea preferentemente tris(trietoxisililpropil)amina o tris(trimetoxisililpropil)amina. Generalmente se pueden emplear compuestos de la fórmula VI, cuyos productos de hidrólisis y/o condensación se emplean como amina terciaria en el procedimiento según la invención.

En el procedimiento según la invención se emplea de modo especialmente preferente un silano halogenoalquilfuncional de la fórmula I, seleccionado a partir del siguiente grupo: cloropropiltrimetoxisilano, cloropropiltriethoxisilano, cloropropilmetildimetoxisilano y cloropropilmetildietoxisilano, y/o su producto de hidrólisis y/o condensación.

Otros alquilsilanos halogenados de la fórmula I, empleables preferentemente en el procedimiento según la invención, son seleccionados preferentemente a partir del grupo 3-cloropropiltrimetoxisilano, 3-cloropropiltriethoxisilano, 3-cloropropiltripropoxisilano, cloropropilmetildimetoxisilano, cloropropilmetildietoxisilano, cloropropildimetiletoxosilano, cloropropildimetilmetoxisilano, cloroetiltrimetoxisilano, cloroetiltriethoxisilano, cloroetilmetildimetoxisilano, cloroetilmetildietoxisilano, cloroetildimetilmetoxisilano, cloroetildimetiletoxosilano, clorometiltriethoxisilano, clorometiltrimetoxisilano, clorometilmetildimetoxisilano, clorometilmetildietoxisilano, clorometildimetilmetoxisilano, clorometildimetiletoxosilano, 2-cloroisopropiltris(metoxietoxi)silano, 3-cloropropilciclohexildietoxisilano, 3-cloroisobutiltrimetoxisilano, 3-cloroisobutiltriethoxisilano, 3-cloroisobutiltriethoxisilano, 3-cloroisobutilmetildimetoxisilano, 3-cloroisobutilmetildietoxisilano, 3-bromoisopropildietilciclohexoxisilano, 3-cloropropilciclohexildietoxisilano, 3-bromoisobutiltrimetoxisilano, 3-cloroisobutil-bis(etoxietoxi)metilsilano, 4-bromo-n-butyltriethoxisilano, 4-cloro-n-butildietoxiciclohexilsilano, 5-cloro-n-pentiltri-n-butoxisilano, 5-bromo-n-pentiltriethoxisilano, 4-bromo-3-metil-butildimetoxifenilsilano, 5-bromo-n-pentiltri-n-butoxisilano, 5-cloro-n-pentiltriethoxisilano, 6-cloro-n-hexiletoxodimetilsilano, 6-bromo-n-hexilpropildipropoxisilano, 6-cloro-n-hexildietoxietilsilano, 7-cloro-n-heptiltriethoxisilano, 7-cloroheptildimetoxicicloheptilsilano, 7-bromo-n-heptil-, dietoxiciclooctilsilano, 8-cloro-n-octiltriethoxisilano, 8-bromo-n-octildimetilciclohexoxisilano, 3-cloropropildietoxifenilsilano, 3-cloropropilmetoxietoxibenzilsilano, 3-bromopropildimetoxibenzilsilano, y/o sus productos de hidrólisis y/o homo- y/o co-condensación, o convenientemente 1,4-clorofeniltrimetoxisilano, 1,4-clorobenciltriethoxisilano y clorometil-p-metilfenil-trimetoxisilano, y/o sus productos de hidrólisis, y/o homo- y/o co-

condensación. De modo especialmente preferente se emplean alcoxisilanos cloroalquil-substituidos puros en el procedimiento según la invención.

5 En procedimientos preferentes, R³ en la fórmula I es un alquileo lineal, ramificado y/o cíclico con 1 a 18 átomos de carbono, en especial un metileno (-CH₂-), etileno [-(CH₂)₂-], propileno [-(CH₂)₃-], butileno [-(CH₂)₄- o (CH₂)CH(CH₃)(CH₂-)], y n = 0 con Hal igual a cloro. De modo especialmente preferente, la agrupación [(R³)_nCH₂Hal] es un grupo clorometileno, cloroetileno, 3-cloropropileno, 2-cloropropileno, 2-cloro-iso-propileno, clorobutileno, cloro-iso-butileno, cloropentilo, clorohexilo, clorociclohexilo, cloroheptilo, clorooctilo, cloro-n-octilo, clorociclooctilo. Convenientemente, también se pueden emplear los correspondientes grupos substituidos con bromo para Hal o una agrupación -[(R²)_nCH₂L] con L como grupo saliente con un grupo substituido con éster de ácido sulfónico (por ejemplo triflato), o grupos substituidos con ácido nítrico o ácido sulfúrico.

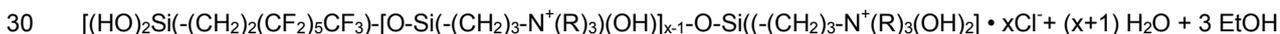
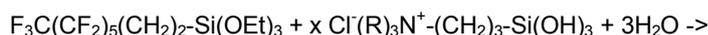
15 En una variante de procedimiento especialmente preferente, la reacción se efectúa en presencia de al menos otro compuesto de silicio organofuncional hidrosoluble, condensable, su condensado de hidrólisis, homo-, co-condensado, co-condensado en bloques, o mezclas de los mismos, en especial bajo formación de compuestos orgánicos de silicio oligómeros, o bien polímeros, con funcionalidad aminoalquilo cuaternaria, mediante reacciones de condensación.

20 Este compuesto de silicio, su condensado de hidrólisis, homo-, co-condensado, co-condensado en bloques, en especial compuestos de silicio monómeros, oligómeros o polímeros, o sus mezclas, se derivan en especial de al menos un compuesto de la fórmula III, y se pueden añadir al procedimiento especialmente junto con un compuesto de la fórmula I y/o II, como se define anteriormente, o tras adición de agua al menos sencilla. La co-condensación de dos alcoxisilanos se representa a continuación como modelo (en este caso, los grupos R pueden ser un grupo alquilo o aminoalquilo, a modo de ejemplo – pero no exclusivamente – metilo, etilo, propilo, butilo, N,N-dimetilaminoetilo):

co-condensación



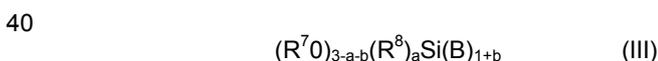
así como



pudiéndose continuar la condensación, o bien co-condensación, y pudiendo ser x un número de 1 a ∞.

35 En el procedimiento según la invención se pueden emplear como compuestos de silicio oligómeros o polímeros, a modo de ejemplo, pero no exclusivamente, compuestos como son conocidos, se pueden extraer, o se citan en los documentos WO 2006/010666, EP 0 846 717 A1, EP 0846 716 A1, EP 1 101 787 A1, EP 0 960 921 A1, EP 0 716 127 A1, EP 1 205 505 A, EP 0 518 056 A1, EP 0 814 110 A1, EP 1 205 481 A1 y EP 0 675 128 A, se hace referencia expresamente en su totalidad al contenido de manifestación de los presentes documentos.

De modo apropiado, a tal efecto se emplea como componente C, en especial durante la reacción, adicionalmente al menos un compuesto de silicio de la fórmula III funcionalizado con otros grupos organofuncionales, sus productos de hidrólisis, productos de condensación, o mezclas de los mismos, en el procedimiento según la invención,



45 siendo R⁷, independientemente entre sí, hidrógeno, un grupo alquilo lineal, ramificado y/o cíclico con 1 a 8 átomos de carbono, arilo, arilalquilo y/o acilo, de modo especialmente preferente alquilo con 1 a 5 átomos de carbono, preferentemente metilo, etilo, propilo, y R⁸, independientemente entre sí, un grupo alquilo lineal, ramificado y/o cíclico con 1 a 24 átomos de carbono; en especial con 1 a 16, preferentemente con 1 a 8 átomos de carbono; arilo, arilalquilo y/o acilo, y siendo

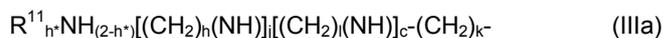
B un segundo grupo organofuncional, que es igual o diferente en cada caso, a igual a 0, 1 o 2, b igual a 0, 1

o 2, y $a + b < 3$,

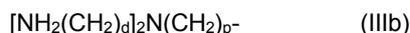
en especial, el compuesto de la fórmula III es seleccionado a partir de compuestos con

- 5 - B igual a $-(R^{10})_nR^9$, correspondiendo R^{10} a un alquileo y/o alquencileno lineal, ramificado y/o cíclico con 1 a 18 átomos de carbono, siendo n igual a 0 a 1, y R^9 , independientemente entre sí, un grupo alquilo con 1 a 30 átomos de carbono lineal, ramificado y/o cíclico, no sustituido o sustituido, que presenta, en caso dado, uno o varios $-NR^{3*}_2$, $-OR^{3*}$ y/o $-SR^{3*}$, con R^{3*} igual a hidrógeno y/o R^{3*} igual a R^9 , y/o siendo R^9 junto con un heteroátomo N, S u O un ciclo o compuesto heteroaromático con 1 a 7 átomos de carbono,
- 10 - B igual a $(R^{5*})_3(R^{6*})_xSi((R^{2*})CH_2)_y$, siendo R^{5*} , independientemente entre sí, hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono lineal, ramificado y/o cíclico, arilo, arilalquilo y/o acilo, preferentemente alquilo con 1 a 5 átomos de carbono, de modo especialmente preferente metilo, etilo, propilo, siendo R^{6*} , independientemente entre sí, un grupo alquilo con 1 a 24 átomos de carbono, en especial con 1 a 16, preferentemente con 1 a 8 átomos de carbono lineal, ramificado y/o cíclico, y/o arilo, arilalquilo y/o acilo, siendo R^{2*} un alquileo y/o alquencileno lineal, ramificado y/o cíclico, con 1 a 18 átomos de carbono, preferentemente un alquileo, y siendo x^* igual a 0, 1 o 2,

- 15 - B un resto aminofuncional primario, secundario y/o terciario de las fórmulas generales IIIa o IIIb,



20 donde $0 \leq h \leq 6$; $h^* = 0, 1$ o 2 , $j = 0, 1$ o 2 ; $0 \leq l \leq 6$; $c = 0, 1$ o 2 ; $0 \leq k \leq 6$ y R^{11} es un resto bencilo, arilo, vinilo, formilo, o un resto alquilo lineal, ramificado y/o cíclico con 1 a 8 átomos de carbono, preferentemente son $k = 3$, $c = 1$ o 2 , $l = 1, 2$ o 3 y $j = 0$, de modo especialmente preferente son $k = 3$, $c = 1$ o 2 , $l = 2$ para un resto (2-aminoetilen)-3-aminopropilo, o $j = 0$; $c = 2$ y $k = 3$, o también $j = 1$; $c = 1$ y $k = 3$ con $h = 2$, $l = 2$ para un resto triaminoetilen-3-propilo, y en la fórmula IIIb



25 $0 \leq d \leq 6$ y $0 \leq p \leq 6$, preferentemente con d igual a 1 o 2, y p igual a 3.

- 30 - B igual a $-(CH_2)_{i^*}[NH(CH_2)_{f^*}]_g-NH[(CH_2)_{r^*}NH]_j-(CH_2)_{i^*}-SiR^{2*}_a(OR^{1**})_b$ -(IIIc), donde i^* , f^* o g^* en la fórmula IIIc, en cada caso independientemente entre sí, son iguales o diferentes, con $i^* = 0$ a 8, $f^* = 1, 2$ o 3 , $g^* = 0, 1$ o 2 y R^{1**} corresponde a un resto alquilo lineal, cíclico y/o ramificado con 1 a 4 átomos de carbono, siendo i^* en especial uno de los números 1, 2, 3 o 4, preferentemente 3, con a^* , $b^* = 0, 1, 2$ o 3 y $a^* + b^*$ es igual a 3 y R^{2*} es un resto alquilo con 1 a 24 átomos de carbono,

- 35 - B un resto $R^{12}-Y_q-(CH_2)_s$, correspondiendo R^{12} a un resto alquilo mono-, oligo- o perfluorado con 1 a 20 átomos de carbono, o un resto arilo mono-, oligo- o perfluorado, correspondiendo además Y a un resto $-CH_2$, $-O$, -arilo o $-S$, y siendo $q = 0$ o 1 y $s = 0$ o 2 , en especial B corresponde a un resto alquilo perfluorado con 1 a 20 átomos de carbono,

- B un resto vinilo, alilo, iso-propenilo, un resto mercaptoalquilo, un resto sulfanalquilo, un resto ureidoalquilo, un resto acriloxialquilo, un resto metacriloxipropilo, o un resto alcoxi lineal, ramificado o cíclico con 1 a 24 átomos de carbono, en especial con 1 a 16 átomos de carbono, preferentemente con 1 a 4 átomos de carbono, en especial en el caso de a igual a 0 y b igual a 0, 1 o 2 en la fórmula III para un tetraalcoxisilano,

- 40 - B un resto hidroxialquilo, epoxi y/o éter, en especial un resto 3-glicidoxialquilo, 3-glicidoxipropilo, dihidroxialquilo, epoxialquilo, epoxicicloalquilo, polialquilglicolalquilo, o un resto polialquilglicol-3-propilo, o

- productos de hidrólisis y condensación, al menos parciales, de uno o al menos dos compuestos de la fórmula III.

45 Preferentemente, en el procedimiento se pueden emplear homo-, co-condensados, o también co-condensados en bloques de al menos dos compuestos de la fórmula III diferentes como compuestos de silicio oligómeros o polímeros, como son conocidos, a modo de ejemplo pero no exclusivamente, por el documento WO 2006/010666, así como por los documentos EP citados anteriormente.

Compuestos de la fórmula III preferentes son:

bis(trietoxisilylpropyl)amina $[(H_5C_2O)_3Si(CH_2)_3NH(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3]$, bis-AMEO]. Otros compuestos preferentes son:

(H₃CO)₃Si(CH₂)₃NH(CH₂)₃Si(OCH₃)₃ (bis-AMMO), (H₃CO)₃Si(CH₂)₃NH(CH₂)₂NH(CH₂)₃Si(OCH₃)₃ (bis-DAMO), (H₃CO)₃Si(CH₂)₃NH(CH₂)₂NH(CH₂)₂NH(CH₂)₃Si(OCH₃)₃ (bis-TRIAMO), bis(dietoximetilsilylpropyl)amina, bis(dimetoximetilsilylpropyl)amina, bis(trietoxisilylmetil)amina, bis(trimetoxisilylmetil)amina, bis(dietoximetilsilylmetil)amina, bis(dimetoximetilsilylmetil)amina, (H₃CO)₂(CH₃)Si(CH₂)₃NH(CH₂)₂NH(CH₂)₃Si(OCH₃)₂(CH₃) y/o (H₃CO)₃(CH₃)Si(CH₂)₃NH(CH₂)₂NH(CH₂)₂NH(CH₂)₃Si(OCH₃)₂(CH₃).

Silanos aminoalquilfuncionales de la fórmula III preferentes son:

diaminoetilen-3-propyltrimetoxisilano (H₂N(CH₂)₂NH(CH₂)₃Si(OCH₃)₃, DAMO); triaminodietilen-3-propyltrimetoxisilano H₂N(CH₂)₂NH(CH₂)₂NH(CH₂)₃Si(OCH₃)₃ (TRIAMO), (2-aminoetilamino)-etiltriethoxisilano, butyl-N-butyl-3-aminopropyltriethoxisilano, N-butyl-3-aminopropylmetildietoxisilano, N-butyl-3-aminopropyltrimetoxisilano, N-butyl-3-aminopropylmetildimetoxisilano, N-butyl-1-aminoetilmetildimetoxisilano, N-butyl-1-aminometiltrimetoxisilano, N-butyl-1-aminometilmetiltriethoxisilano, N-formyl-3-aminopropyltriethoxisilano, N-formyl-3-aminopropyltrimetoxisilano, N-formyl-1-aminometilmetildimetoxisilano y/o N-formyl-1-aminometilmetildietoxisilano, así como los correspondientes aminosilanos N-metil-, N-etil-, N-propyl-substituidos, o sus mezclas, como compuestos de silicio aminofuncionalizados se pueden emplear en especial los siguientes, como bis(3-trietoxisilylpropyl)amina, bis(3-trimetoxisilylpropyl)amina, 3-aminopropylmetildietoxisilano, 3-aminopropylmetildimetoxisilano, 3-aminopropyltriethoxisilano, aminoetil-N'-2-aminoetil-N-3-aminopropyltrimetoxisilano, N-(n-butyl)-3-aminopropyltrimetoxisilano, benzyl-2-aminoetil-3-aminopropyltrimetoxisilano, 2-aminoetil-3-aminopropylmetildimetoxisilano, 2-aminoetil-3-aminopropyltrimetoxisilano, y/o sus productos de hidrólisis, homo- y/o co-condensación y/o sus mezclas.

Como compuestos de silicio organofuncionalizados según el componente C se pueden emplear en especial también los siguientes, como feniltrimetoxisilano, feniltriethoxisilano, 3-glicidoxypiltriethoxisilano, 3-glicidoxypiltrimetoxisilano, tridecafluorooctyltriethoxisilano, etilpolisilicato, tetraetilortosilicato, tetra-n-propilortosilicato, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropiltriethoxisilano, 3-methacryloxypropiltrimetoxisilano, 3-methacryloxypropiltriethoxisilano, 3-methacryloxypropilmetildimetoxisilano, 3-methacryloxypropilmetildietoxisilano, 3-ureidopropiltriethoxisilano, 3-ureidopropiltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, viniltrimetoxisilano, viniltris(2-metoxietoxi)silano, vinilbenzyl-2-aminoetil-3-aminopropilpolisiloxano, en caso dado en metanol y/o sus productos de hidrólisis, homo- y/o co-condensación y/o sus mezclas.

Además, en el procedimiento según la invención puede ser preferente emplear como componente adicional óxidos metálicos, preferentemente óxidos metálicos con grupos hidroxilo aptos para la condensación. Estos son en especial sílice, ácido silícico pirógeno, ácido silícico precipitado, silicatos, ácido bórico, dióxido de titanio, óxido de aluminio, hidrato de óxido de aluminio, ATH (trihidróxido de aluminio, Al(OH)₃), hidróxido de magnesio (Mg(OH)₂), óxido de cerio, óxido de itrio, óxido de calcio, óxidos de hierro, óxido de circonio, óxido de hafnio, óxido de boro, óxido de galio, óxido de indio, óxido de estaño, óxido de germanio, así como los correspondientes hidróxidos e hidratos de óxido, así como mezclas de al menos dos de los compuestos citados anteriormente.

Para el ajuste del valor de pH y/o como catalizador, en cualquier momento se puede añadir a la composición o a la mezcla de reacción un ácido inorgánico u orgánico, como por ejemplo ácido fórmico, ácido acético, ácido clorhídrico, u otros ácidos de uso común para el especialista.

De modo especialmente preferente se emplean los siguientes compuestos de la fórmula I, II y de la fórmula III, sus productos de hidrólisis y/o condensación o mezclas de los mismos en el procedimiento según la invención para la obtención de compuestos orgánicos de silicio con funcionalidad aminocuaternario según la invención, y se hacen reaccionar, como preferentemente: fórmula I y II con fórmula III, correspondiendo el grupo B a un resto -[(R¹⁰)_nR⁹]_{1+b}; fórmula I y II con dos compuestos de la fórmula III con grupo B igual a -[(R¹⁰)_nR⁹]_{1+b}, y otro compuesto de la fórmula III con grupo B, correspondiendo el grupo B a un grupo aminofuncional primario, secundario y/o terciario de las fórmulas generales IIIa o IIIb; fórmula I y II con un compuesto de la fórmula III, correspondiendo el grupo B a un resto R¹²-Y_q-(CH₂)_s-; fórmula I y II con dos compuestos de la fórmula III diferentes, correspondiendo un grupo B a un resto R¹²-Y_q-(CH₂)_s- y otro grupo B a un grupo aminofuncional primario, secundario y/o terciario, en especial de las fórmulas generales IIIa y IIIb; fórmula I y II con un compuesto de la fórmula III, correspondiendo el grupo B a un resto hidroxialquilo, epoxi, en especial un resto 3-glicidiloxialquilo, 3-glicidiloxipropilo, dihidroxialquilo, epoxialquilo, epoxicicloalquilo; fórmula I y II con un tetraalcoxisilano de la fórmula III.

En el procedimiento según la invención, el silano o los silanos de la fórmula III y/o sus productos de hidrólisis, homo- y/o co-condensación, se pueden disponer al comienzo del procedimiento junto con el silano clorofuncionalizado, o añadir a una mezcla de reacción constituida por componente A y B en cualquier momento posterior en el transcurso del procedimiento. La adición se puede efectuar preferentemente tras la primera, segunda o tercera adición de agua.

El procedimiento según la invención se puede llevar a cabo en especial sin empleo de yoduros, y sensiblemente sin ningún tipo de empleo de disolventes, como glicoles o éteres glicólicos, es decir, sensiblemente sin adición de un disolvente. La obtención acuosa de compuestos orgánicos de silicio incluye además el empleo adicional de

hidrogenosilanos en el procedimiento según la invención.

5 El procedimiento según la invención se puede llevar a cabo ventajosamente como sigue. En primer lugar se mezcla el silano halogenoalquilfuncional, en especial un componente A, y en caso dado al menos un silano de la fórmula III, es decir, opcionalmente un componente C, en un recipiente de reacción apropiado, a modo de ejemplo un reactor de caldera de agitación con regulación de temperatura, instalación de dosificación y dispositivo de destilación; con la amina terciaria, en especial un componente B. En este caso, la temperatura se debía situar por debajo de la temperatura de ebullición de la amina empleada, así como también por debajo de la temperatura de ebullición del silano empleado. Preferentemente se dispone el silano, o la mezcla de silanos, y se añade con dosificación rápidamente la amina terciaria en el intervalo de pocos segundos. La proporción molar función cloroalquilo/funciones amino terciarias de los compuestos puede variar en el intervalo 2 : 1 a 1 : 10. En el caso de una proporción de 1 : 1, cada función cloroalquilo reacciona con una función amino. De modo preferente, la proporción de todas las funciones amino (primarias, secundarias y terciarias) respecto a cloroalquilo es aproximadamente 1 : 1. En el caso de selección de una proporción más reducida que 1 : 1, en la composición permanecen funciones amino sin reaccionar, que se pueden separar, o quedan en la disolución. Si la amina terciaria contiene más de una función amino terciaria, se puede emplear una proporción menor que 1 : 1 de amina terciaria respecto a función cloroalquilo, para hacer reaccionar todas las aminas terciarias con una función cloroalquilo.

Además se puede llevar a cabo una forma preferente de ejecución del procedimiento según la invención

- 20 - al mezclarse los componentes A y B, y opcionalmente C, pudiéndose añadir a la mezcla opcionalmente un agente diluyente, preferentemente un alcohol, de modo especialmente preferente metanol, etanol, isopropanol,
- al dosificarse agua a la mezcla, continua o discontinuamente, en una cantidad de 0,5 a 500 moles de agua por mol de átomos de silicio presentes, preferentemente bajo agitación, así como al añadirse opcionalmente un catalizador a la mezcla de reacción,
- 25 - al ajustarse la mezcla de reacción presente a una temperatura entre 20 y 150°C a presión ambiental o a presión reducida, y
- al eliminarse el alcohol de hidrólisis formado de la mezcla de reacción al menos parcialmente, de modo preferente esencialmente por completo, al igual que el disolvente, o bien diluyente, empleado en caso dado, y
- 30 - al diluirse opcionalmente con agua la composición obtenida de este modo, ajustándose el contenido en producto activo, es decir, en mezcla de compuestos orgánicos de silicio con funcionalidad amino cuaternaria, obtenida según el procedimiento, que contiene al menos un compuesto orgánico de silicio oligomerizado con funcionalidad amino cuaternaria, preferentemente a un 0,1 hasta un 99,9 % en peso en la composición, y al mezclarse o ponerse en contacto a continuación, en caso dado, con al menos otro componente de la serie de pigmentos, cargas, aglutinantes, reticulantes, aclaradores ópticos, espesantes, agentes auxiliares de reología, agentes auxiliares de esmaltado, u otro agente auxiliar.
- 35

40 A modo de ejemplo, en la reacción de 3-cloropropiltriethoxisilano (CPTEO) con tetrametiletilendiamina (TMEDA) puede ser suficiente una proporción de aproximadamente 1 : 2 de funciones cloroalquilo respecto a funciones amina para hacer reaccionar prácticamente todas las moléculas de TMEDA, véase a tal efecto el ejemplo 1. En el caso de una proporción de grupos funcionales de > 1 : 1 quedan funciones cloroalquilsililo sin reaccionar, que se pueden incorporar al producto final oligómero de modo concomitante mediante hidrólisis de funciones alcoxilsililo y condensación de las funciones silanol. Si durante la hidrólisis y la reacción de condensación se emplean otros alcoxilsilanos organofuncionales, como según la fórmula III, éstos se incorporan al producto oligómero según la invención, véase a tal efecto la fórmula VII de forma idealizada.

45 De este modo se pueden obtener compuestos orgánicos de silicio multifuncionales oligómeros o polímero con funcionalidad aminoalquilo cuaternaria según la invención, de la fórmula VII, que contienen aún otros grupos organofuncionales además de la función amino cuaternaria.

50 A modo de ejemplo en el caso de empleo de alquilalcoxilsilanos, por ejemplo metil-, propil-, butil-, isobutil-, octil-, isoocetil-, hexadeciltrialcoxilsilano o –metildietoxisilanos o –dimetilalcoxilsilanos, se pueden formar condensados de alquilsililo y co-condensados aminofuncionales cuaternarios. Del mismo modo se pueden introducir en el producto oligómero otras funciones orgánicas, como por ejemplo funciones amino, diamino, triamino, mercapto, glicidiloxi, (met)acriloxi, fluoralquilo.

En casos especiales se pueden emplear diluyentes, a modo de ejemplo también metanol o etanol, a modo de ejemplo para ajustar la viscosidad. Preferentemente no se emplea disolvente. Para el ajuste de la viscosidad y para

la solubilización se puede emplear también un diluyente en los siguientes pasos, hidrólisis y/o condensación, y en especial destilación. En el transcurso del paso de destilación se elimina de nuevo el disolvente.

De modo preferente, el proceso de mezcla se lleva a cabo lo más rápidamente posible. A continuación se efectúa la adición de agua, en especial en una cantidad entre 0,5 moles de agua por molde Si a 500 moles de agua por mol de Si. La adición se efectúa bajo agitación en un intervalo entre 1 minuto y 10 horas, preferentemente en el intervalo de 10 minutos a 1 hora. La mezcla de reacción, o bien disolución, se enturbia habitualmente en este caso. Se agita y se tempera, en especial entre 10°C y temperatura de reflujo, según eductos empleados, preferentemente se lleva a cabo la reacción a 20 hasta 150°C, de modo especialmente preferente por debajo de 100°C, hasta que se produce una disolución clara.

Preferentemente se cumple un tiempo de reacción bajo reflujo, en especial en el intervalo de temperaturas citado anteriormente, de 30 minutos a 24 horas, preferentemente 1 hora a 8 horas. En este intervalo de tiempo se puede añadir con dosificación agua adicional. A continuación se efectúa una separación por destilación de alcoholes de hidrólisis y disolventes, añadidos en caso dado. La cantidad separada por destilación se reemplaza por agua, preferentemente en las mismas cantidades. Esto se puede efectuar mediante adición continua o mediante adición en pasos parciales. Preferentemente se añade con dosificación en pasos parciales, ajustándose lo más elevada posible la velocidad de dosificación de modo preferente. La destilación se efectúa preferentemente bajo presión reducida, en especial entre 0,01 mbar y 1000 mbar, en especial entre 1 y 1000 mbar, de modo especialmente preferente entre 80 y 300 mbar. Preferentemente se destila hasta que en la cabeza de la columna de separación aún se puede identificar agua. El agua separada por destilación se completa mediante nueva adición de agua. Al final de la destilación se puede ajustar la concentración final de disolución deseada mediante adición de agua complementaria.

Por consiguiente, también son objeto de la presente invención compuestos orgánicos de silicio con funcionalidad aminoalquilo cuaternaria oligómeros, o bien polímeros, así como sus mezclas, obtenibles conforme al procedimiento según la invención.

Además es objeto de la presente invención una composición que contiene compuestos orgánicos de silicio, con funcionalidad aminoalquilo cuaternaria, y agua, obtenible conforme al procedimiento según la invención.

El contenido en compuesto orgánico de silicio con funcionalidad amino cuaternaria según la invención, en especial de la fórmula VII, se puede ajustar en las presentes composiciones, según demanda, en un intervalo entre un 0,001 y un 99,5 % en peso, preferentemente entre un 0,1 % en peso y un 90 % en peso, en la composición total.

Las composiciones según la invención se distinguen preferentemente por un contenido en producto activo, es decir, compuestos orgánicos de silicio con funcionalidad amino cuaternaria obtenidos según la invención, conteniendo la composición al menos un compuesto orgánico de silicio con funcionalidad amino cuaternaria oligomerizable, en la composición de un 0,1 a un 99,9 % en peso, preferentemente de un 0,5 a un 90 % en peso, de modo especialmente preferente de un 5 a un 70 % en peso, de modo muy especialmente preferente de un 7 a un 60 % en peso, en especial de un 10 a un 50 % en peso, dando por resultado todos los componentes de la composición en suma un 100 % en peso.

Las composiciones según la invención se distinguen además por un contenido en agua de un 0,0999 a un 99,9 % en peso, siendo éstas diluibles de modo ventajoso en prácticamente cualquier proporción con agua; éstas pueden presentar también un contenido en disolvente volátil, o bien alcohol de hidrólisis en la composición total, de menos de un 12 % en peso a un 0 % en peso, preferentemente por debajo de un 5 a un 0,0001 % en peso, dando por resultado todos los componentes en la composición en suma un 100 % en peso. Por consiguiente, el contenido en VOC de la composición asciende, como se define con anterioridad, ventajosamente a menos de un 12 % en peso en la composición total, de modo especialmente preferente por debajo de un 2 a un 0 % en peso.

Además, las composiciones según la invención pueden contener al menos otro de los siguientes componentes de la serie, pigmentos, colorantes, aglutinantes, reticulantes, aclaradores ópticos, sustancias auxiliares de esmaltado u otras sustancias auxiliares.

Ventajosamente, las composiciones según la invención presentan también una viscosidad de < 1500 mPa s, preferentemente < 1000 mPa s, de modo especialmente preferente 10 a 600 mPa s, en especial de 100 a 300 mPa s.

El producto final obtenido según la invención, o bien la composición según la invención, es generalmente líquida y poco a ligeramente viscosa, ascendiendo la viscosidad a menos de 1500 mPa s a 0,001 mPa s, preferentemente entre 1000 y 1 mPa s, preferentemente por debajo de 300 mPa s, preferentemente por debajo de 200 mPa s, de modo especialmente preferente por debajo de 100 mPa s, mejor entre 100 mPa s y 1 mPa s, son más preferentes intervalos de 200 a 1 mPa s, en especial de 100 a 10 mPa s (la viscosidad se determina según DIN 53015).

En caso necesario, una composición, o bien disolución de producto de silano obtenida según la invención, también se puede filtrar de modo convencional si se producen turbideces.

Una aplicación preferente para las composiciones según la invención es la obtención de pinturas. A tal efecto se obtiene de modo apropiado en primer lugar una dispersión de sílice acuosa, y se trata con el sistema de silano según la invención, habitualmente bajo acción de altas fuerzas de cizallamiento con ayuda de aparatos de dispersión habituales en el sector. La dispersión de sílice silanizada obtenida se distingue ventajosamente por un alto contenido en producto sólido una alta estabilidad al almacenaje y una baja tendencia a la sedimentación. Preferentemente, en un segundo paso se obtiene la pintura, que es especialmente apropiada para la obtención de papeles para inyección de tinta fotográficos, a partir de la dispersión de sílice silanizada mediante adición de agentes aglutinantes, preferentemente alcohol polivinílico y reticulante, preferentemente ácido bórico.

Es especialmente preferente una viscosidad de las pinturas preferentemente de menos de 600 mPa s, de modo especialmente preferente menos de 450 mPa s, de modo muy especialmente preferente menos de 200 mPa s, en especial de 2 a 150 mPa s, como en las condiciones seleccionadas en el ejemplo 9. Cuanto menor es el contenido en producto sólido de la composición, tanto más reducida es también la capacidad de las instalaciones de revestimiento accionadas con la misma, ya que los componentes volátiles de las pastas de papel (en este caso principalmente agua) se deben eliminar generalmente por vía térmica. Cuanto más elevado es el contenido en producto sólido de la formulación tanto menos agua se debe eliminar, y tanto más rápidamente se pueden accionar las instalaciones de revestimiento. Un contenido en producto sólido de > 15 % en peso es deseable para pastas de papel bajo las condiciones seleccionadas en el ejemplo 9.

Antes de la aplicación, en caso necesario, las composiciones según la invención, así como los productos finales según la invención, se pueden diluir con agua u otros disolventes, o también mezclas de los mismos, ventajosamente a un contenido entre un 10 y un 0,01 % en peso, preferentemente de un 5 a un 0,1 % en peso.

Por consiguiente, una composición según la invención puede contener, además de agua, un compuesto orgánico de silicio con funcionalidad aminoalquilo cuaternaria de la fórmula VII, o mezclas de los mismos, en especial compuestos oligómeros o polímeros, y en caso dado monómeros, de la fórmula VII, o mezclas de los mismos,



correspondiendo R^{1*} y R^* en cada caso, independientemente entre sí, a grupos organofuncionales iguales o diferentes, en caso dado dos R^* forman un ciclo con N, que está unido a través de un átomo de C con el nitrógeno cuaternario (N), y al menos R^{1*} , en caso dado también R^* , comprende un átomo de Si; los restos R^1 y R^{1*} , independientemente, comprenden un grupo $-CH_2-Si-$, y en caso dado al menos un resto alquilo; representando el nitrógeno un catión y Z un anión, la fórmula VII es especialmente un compuesto con funcionalidad alquilamonio cuaternario, Z es especialmente un cloruro bromuro, acetato, formiato, y R^{1*} en la fórmula VII es preferentemente un resto $(R^1O)_{3-x-y}(R^2)_xSi[(R^3)_nCH_2-$, con R^1 igual a hidrógeno y/o R^{1*} es un producto de hidrólisis o un producto de condensación oligómero o polímero de este resto sililo.

Según la invención, la presente composición está sensiblemente exenta de disolventes volátiles, preferentemente de alcohol de hidrólisis, y ya no libera alcohol de hidrólisis, en especial en el caso de reticulación.

También es objeto de la presente invención una composición que contiene compuestos orgánicos de silicio con funcionalidad amino cuaternaria y agua, obtenible conforme a un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, y caracterizado por un contenido en agua de un 0,0999 a un 99,9 % en peso, y un contenido en disolvente volátil, o bien alcohol de hidrólisis en la composición total de menos de un 12 % en peso a un 0 % en peso, preferentemente menos de un 5 a un 0,0001 % en peso, dando por resultado un 100 % todos los componentes en la composición en suma, presentando la composición una viscosidad de < 1500 mPa s. La composición que contiene compuestos orgánicos de silicio con funcionalidad aminoalquilo cuaternaria es obtenible de modo especialmente preferente según un procedimiento de las reivindicaciones 1 a 12, mediante reacción de los compuestos de las formulas I y II, como se definen anteriormente, en caso dado en presencia de al menos un compuesto de la fórmula III, como se define anteriormente, sus productos de hidrólisis, condensación, o mezclas de los mismos, en presencia de 0,5 a 500 moles de agua, y eliminación por destilación de al menos una parte del alcohol de hidrólisis. Preferentemente, la composición según la invención está sensiblemente exenta de disolventes orgánicos, y ya no libera esencialmente alcohol en el reticulado, en especial presenta un punto de inflamación por encima de 90°C.

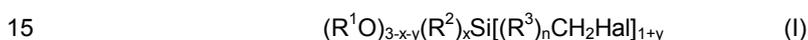
Es igualmente objeto de la invención una composición que contiene compuestos orgánicos de silicio con funcionalidad aminoalquilo cuaternaria y agua, conteniendo la composición compuestos orgánicos de silicio con funcionalidad aminoalquilo cuaternaria oligómeros y/o polímeros, y en caso dado monómeros, con al menos un grupo con funcionalidad aminoalquilo cuaternaria de la fórmula general VII, o mezclas de los mismos,



correspondiendo R^{1*} y R^* en cada caso, independientemente entre sí, a grupos organofuncionales iguales o diferentes, que están unidos a través de un átomo de C con el nitrógeno cuaternario (N), y en caso dado dos R^* forman un ciclo con N, y al menos R^{1*} , en caso dado también R^* , comprende un átomo de Si; los restos R^* y/o R^{1*} , independientemente, comprenden preferentemente un grupo $-CH_2-Si-$; siendo el nitrógeno un catión y Z un anión; la fórmula VII es especialmente un compuesto orgánico de silicio con funcionalidad alquilamonio cuaternario, Z es especialmente un cloruro bromuro, acetato, formiato, y R^{1*} en la fórmula VII es preferentemente un resto $(R^1O)_{3-x-y}(R^2)_xSi[(R^3)_nCH_2-$, con R^1 igual a hidrógeno y/o R^{1*} es un producto de hidrólisis o un producto de condensación oligómero o polímero de este resto;

5
10 y siendo obtenibles los compuestos orgánicos de silicio con funcionalidad aminoalquilo cuaternaria de la fórmula VII, o mezclas de los mismos, a partir de una reacción de cuaternización, y en caso dado hidrólisis y/o condensación al menos parcial

- de al menos un silano halogenoalquilfuncional de la fórmula I, y en caso dado sus productos de hidrólisis y/o condensación



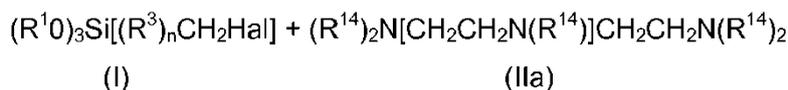
- correspondiendo R^3 a un alquileo y/o alquilenilo lineal, ramificado y/o cíclico con 1 a 18 átomos de carbono, preferentemente un alquileo, siendo n igual a 0 o 1, siendo Hal igual a cloro o bromo, preferentemente cloro, siendo R^1 , independientemente entre sí, hidrógeno, un grupo alquilo lineal, ramificado y/o cíclico con 1 a 8 átomos de carbono, arilo, arilalquilo y/o acilo, de modo especialmente preferente alquilo con 1 a 5 átomos de carbono, preferentemente metilo, etilo, propilo, y siendo R^2 , independientemente entre sí, un grupo alquilo lineal, ramificado y/o cíclico con 1 a 24 átomos de carbono, en especial con 1 a 16, preferentemente con 1 a 8 átomos de carbono, o arilo, arilalquilo y/o acilo, siendo x igual a 0, 1 o 2, siendo y igual a 0, 1 o 2 y siendo $x + y < 3$,
- con una amina terciaria de la fórmula general II,



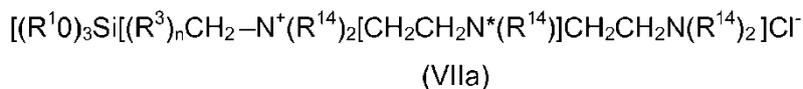
- correspondiendo R^4 , independientemente entre sí, a grupos organofuncionales, que están unidos a través de un átomo de C con el átomo de nitrógeno terciario (N), en caso dado dos R^4 forman un ciclo con N, R^4 es especialmente un grupo alquilo lineal, ramificado y/o cíclico, substituido o no substituido, con 1 a 30 átomos de carbono, en caso dado con uno o varios grupos $-NR^5$, $-OR^1$ y/o $-SR^6$, con R^6 , independientemente, igual a hidrógeno o R^4 ; y/o uno, dos o tres R^4 corresponden a $(R^1O)_{3-x}(R^2)_xSi[(R^3)_nCH_2-$, y en caso dado su producto de hidrólisis y/o condensación,
- en presencia de una cantidad definida de agua, en caso dado en presencia de un catalizador, seguida de una eliminación al menos parcial del alcohol de hidrólisis formado, y adición complementaria de agua.

35 Como cantidad definida de agua se añaden preferentemente 0,5 a 500 moles de agua por mol de átomos de silicio, en especial 5 a 25 moles de agua por mol de átomos de silicio, preferentemente 10 a 20 moles de agua por mol de átomos de silicio, de modo especialmente preferente 12 a 17 moles de agua por mol de átomos de silicio.

Como modelo, a partir de la reacción de cuaternización e hidrólisis parcial se puede formar, a modo de ejemplo, el siguiente compuesto de la fórmula VII:



->



40 o bajo formación de un átomo de nitrógeno cuaternario en la posición caracterizada con un (N*) y/o preferentemente correspondientes productos de hidrólisis, así como de condensación (véase las fórmulas VIIc y VIId).

ventajosamente por una baja viscosidad, con un contenido en producto sólido simultáneamente elevado, como se documenta mediante los ejemplos de ejecución. Esta combinación de baja viscosidad y alto contenido en producto sólido es una condición necesaria para una alta capacidad en la obtención de revestimientos. Al mismo tiempo, las composiciones según la invención están sensiblemente exentas de VOC, es decir, están esencialmente exentas de alcohol de hidrólisis y ya no liberan alcohol en el caso de reticulado. Por consiguiente, las composiciones según la invención presentan una resolución claramente mejorada respecto a composiciones conocidas.

Las composiciones reivindicadas son esencialmente estables al almacenaje. Esto significa que no muestran modificaciones visibles, como turbidez o sedimentación, o gelificación, en el intervalo de dos semanas, preferentemente 3 meses, de modo especialmente preferente 1 año.

También es objeto de la invención una formulación que comprende una composición según la invención, que contiene al menos uno de los siguientes componentes de la serie pigmentos, aglutinantes, reticulantes, aclaradores ópticos, agentes auxiliares de esmaltado, producto activo y/o producto auxiliar y/o carga.

Las composiciones según la invención se pueden emplear con muy buena aptitud en revestimientos de inyección de tinta, en especial para tintas para papel altamente brillantes.

En la solicitud de invención paralela „Hydrosile mit quaternärer Aminofunktion für Silicadispersionen in der IJP Anwendung“ se encuentra una descripción detallada de esta aplicación. La obtención de masas de papel, basada en una composición según la invención, se representa en el ejemplo 9d. Para el uso, la composición según la invención se puede aplicar sobre un substrato mediante inmersión, extensión, frotamiento, pulverizado, en especial con tamaños de gota por debajo de 200 μm , preferentemente menores que 100 μm hasta el intervalo de nanómetros; precipitación, revestimiento por rotación o todas las demás técnicas conocidas por el especialista. A tal efecto se ajusta en la composición una concentración de compuesto orgánico de silicio apropiada para el procedimiento aplicado. Por lo tanto, según procedimiento de elaboración, la concentración puede llegar de un 0,01 % en peso de compuesto orgánico de silicio a un 99,5 % en peso en la composición. Los procedimientos de aplicación son bastante conocidos por el especialista competente en cada caso. Además, de modo conocido en sí, un revestimiento aplicado sobre un substrato se puede endurecer, o bien secar con el substrato, bajo condiciones ambientales y/o mediante un tratamiento térmico y/o fotoquímico adicional. A modo de ejemplo, se puede tratar substratos inorgánicos u orgánicos con una composición según la invención, o emplear una composición según la invención como componente de educto en formulaciones.

De este modo, composiciones o formulaciones según la invención, que se basan en una composición según la invención, encuentran empleo ventajosamente para la modificación, el tratamiento y/o la obtención de substratos, artículos, materiales orgánicos, inorgánicos, materiales compuestos, pastas de papel, aplicaciones para inyección de tinta, agentes de revestimiento de papel, materiales textiles, cargas; en el caso de formulaciones de acción biocida, como en formulaciones de acción antibacteriana, fungicida, alguicida y/o virucida, o bien revestimientos, para el apresto de materiales fibrosos, hilos y/o materiales textiles, para la impregnación textil, para el acabado antiestático de superficies, en especial de materiales planos, fibrosos, tejidos, granulados y/o pulverulentos, como por ejemplo superficies de madera, superficies minerales, superficies de vidrio, cerámica, metal, material sintético, materiales de construcción minerales porosos, materiales fibrosos, a modo de ejemplo fibras textiles; o para el revestimiento anti-huellas dactilares o anticorrosión de materiales y metales, así como metales tratados previamente. Otros campos de aplicación comprenden un acabado antiestático de superficies, por ejemplo de materiales sintéticos, vidrio, cerámica, madera, superficies esmaltadas, materiales fibrosos, como fibras de vidrio, lana mineral, fibras de carbono, fibras de cerámica o fibras textiles (incluyendo tejidos obtenidos a partir de estas fibras), así como cargas minerales, a modo de ejemplo sílice, ácido silícico de precipitación, ácido silícico pirógeno, cuarzo, carbonato de calcio, yeso, ATH, Al_2O_3 alfa y gamma, hidróxido/óxido de magnesio, óxidos de hierro, minerales arcillosos, silicatos estratificados, u otras cargas de uso común para el especialista.

Además, los productos según la invención se pueden emplear para la modificación de cargas, o bien en combinación con otros silanos organofuncionales o hidrosilano, a modo de ejemplo para alcanzar una mayor aptitud para dispersión.

Es especialmente preferente el empleo de una composición en pastas de papel, en especial para aplicaciones para inyección de tinta, para la obtención de agentes de revestimiento de papel, como agente de revestimiento de papel, para el acabado de materiales fibrosos y/o textiles, para la impregnación textil o para la modificación de cargas. Otro empleo preferente es el revestimiento de filtros, tubos, válvulas, aparatos o instrumentos para medicina, en pinturas para piscina, para el revestimiento de azulejos o superficies que entran en contacto de nuevo con humedad o agua, como en piscinas, baños, cerámicas de baño, cerámicas de cocina, una película externa de edificios, como fachadas, cubiertas de techo, muebles de jardín, accesorios en el sector marino, cordelería, lona, película externa para barcos, así como otras aplicaciones conocidas por el especialista competente en este caso, en las que son conocidos los problemas con microorganismos, o también de vidrio, ventanas, lunas para automóviles, espejos, vidrios ópticos, instrumentos quirúrgicos, o componentes de instrumentos quirúrgicos e instrumentos quirúrgicos

5 microinvasivos, endoscopios o piezas de los mismos, cánulas tubos flexibles para medicina, herramientas para medicina y/o piezas de las mismas, implantes, prótesis, stents, lápidas, o de fibras, como fibras naturales y/o fibras sintéticas, como en especial algodón, cáñamo, lana, seda, poliéster, acetatos, y otros materiales de uso común para el especialista competente. Es especialmente preferente el empleo en cubiertas para heridas o también artículos higiénicos, como esparadrapos, gasas, pañales, almohadillas, así como otros artículos medicinales o higiénicos de uso común para el especialista competente. En este caso, el revestimiento puede ser de superficie completa en su extensión, o también alcanzar el intervalo de micro- a nanómetros.

10 Por consiguiente, es igualmente objeto de la presente invención el empleo de una composición obtenida, o bien obtenible según la invención, para la modificación, tratamiento y/u obtención de formulaciones, substratos, artículos, materiales orgánicos o inorgánicos, materiales compuestos, pastas de papel, aplicaciones para inyección de tinta, agentes de revestimiento de papel, materiales textiles, cargas, formulaciones de acción biocida, fungicida y/o virucida, para el acabado de materiales fibrosos, hilos y/o materiales textiles, para la impregnación de materiales textiles, para el acabado antiestático de superficies, en especial materiales planos, fibrosos, tejidos, granulados y/o pulverulentos.

15 Los siguientes ejemplos explican más detalladamente la presente invención, en especial el procedimiento según la invención, así como las composiciones según la invención, sin limitar la invención a estos ejemplos.

Ejemplos

Métodos de determinación

20 Se nitró cloruro hidrolizable mediante potenciografía con nitrato de plata (a modo de ejemplo Metrohm, tipo 682 vara de plata como electrodo indicador y electrodo de referencia de Ag/AgCl u otro electrodo de referencia apropiado). Contenido en cloruro total tras la disgregación de Wurtzschmitt. A tal efecto se disgrega la muestra con una bomba de Wurtzschmitt con peróxido sódico. Tras adición con ácido nítrico se mide cloruro mediante potenciografía con nitrato de plata, como anteriormente.

25 En una reacción completa de la función cloroalquilo con aminas terciarias, los valores analíticos para cloro hidrolizable y cloruro total son idénticos, y por consiguiente son una medida de la integridad de la reacción, ya que con cloruro total se determina la suma de cloruro salino (hidrocloruro de amina) y cloro unido mediante enlace covalente (función cloroalquilo), y con cloruro hidrolizable se determina exclusivamente cloruro salino o disociado con agua (en la presente hidrocloruro de amina). Al comienzo de la reacción, el valor para cloruro hidrolizable asciende a cero, y aumenta al valor que se mide para cloruro total una vez completada la reacción. Por lo tanto, de modo adicional, estos análisis son extraordinariamente apropiados para espectroscopía de ¹H y ¹³C NMR como control de reacción.

35 El contenido en alcohol tras hidrólisis se determina mediante cromatografía de gases. A tal efecto se hidroliza una muestra de una cantidad definida con ácido sulfúrico (5 g de muestra, 25 ml de H₂SO₄, w = 20 %). Se añaden 75 ml de agua destilada. A continuación se neutraliza con hidróxido sódico y se lleva a cabo una destilación de vapor de agua. Patrón interno 2-butanol. La determinación de nitrógeno, unido mediante enlace orgánico, amonio, etc. En nitrógeno unido mediante enlace orgánico se puede transformar en amonio por medio de disgregación de Kjeldahl, y determinar mediante acidimetría como amoniaco tras adición de hidróxido sódico (véase DIN 1310, DIN 32625, DIN 32630, DIN EN 25663-H11, DIN 38409-H12, AN-GAA 0629 - Büchi 322/343). La determinación de SiO₂ se efectúa tras descomposición por medio de ácido sulfúrico y catalizador de Kjeldahl, determinándose el peso de SiO₂ precipitado.

La viscosidad se efectúa generalmente según DIN 53015.

La determinación del contenido en producto sólido, es decir, de las fracciones no volátiles en preparados acuosos y que contienen disolvente, se puede llevar a cabo en ajuste a DIN/EN ISO 3251 (determinación de la fracción no volátil de esmaltes, pinturas y agentes aglutinantes para esmaltes y pinturas) como sigue (QM-AA):

- 45 Aparatos de ensayo - termómetro (exactitud de lectura 0,1 K)
- monocubeta de aluminio (d = aprox. 65 mm, h = aprox. 17 mm)
- balanza de análisis (exactitud 1 mg)
- estufa hasta 250°C
- desecador

Se calienta una muestra a una temperatura determinada (por ejemplo 125°C), para eliminar de este modo las fracciones volátiles de la muestra. Se registra el contenido en producto sólido (residuo de secado) de la muestra tras el tratamiento térmico.

- 5 En una monocubeta se pesa aproximadamente 1 g de muestra en una balanza de análisis (exactitud 1 mg). El producto se puede distribuir uniformemente en la monocoquilla mediante oscilación breve. La cubeta se almacena en una estufa 1 h a aproximadamente 125°C. Una vez concluido el proceso de secado se enfría la cubeta 20 min en un desecador, y se pesa de nuevo a 1 mg de exactitud en la balanza de análisis. Por ensayo se llevan a cabo al menos 2 determinaciones.

10
$$\text{Contenido en producto sólido (\%)} = \frac{\text{Pesada final (g)}}{\text{Pesada inicial (g)}} \times 100$$

Contenido en

producto sólido – proporción porcentual de masa de muestra antes y después del tratamiento

- 15 Pesada final - la masa de muestra tras el tratamiento
Pesada inicial - la masa de muestra antes del tratamiento

Ejemplo 1

Disolución basada en agua, exenta de VOC, de un sistema de silano cuaternario, obtenida a partir de 3-cloropropiltrietoxisilano (CPTEO) y tetrametiletilendiamina (TMEDA).

- 20 Aparato: reactor de agitación con dispositivo de destilación, termómetro de cola y cabeza, bomba de vacío, manómetro y dispositivo de dosificación

Empleo de sustancias

Eductos	m(educto) [g]	n(eductos) [mol]	w(eductos) [%]	Observación
Cloropropiltrietoxisilano	3206,2	13,31	37,3	M=240,8 g/mol
N,N,N,'N'-tetrametiletilendiamina	1547,2	13,31	18,0	M=116,21g/mol
Agua completamente desalinizada:				
1ª adición	1603,1		18,6	
2ª adición	641,3		7,5	
3ª adición	1600,0		18,6	
Σ (eductos)	8597,8			

- 25 m(etanol procedente de hidrólisis) = 1836,8 g; pesada final de producto tras filtración: 6521,4 g (teoría: 6761,1 g); pesada final de producto de destilación: 2946,5 g

Puesta en práctica

- 30 1. Reacción (duración aproximadamente 9,7 h): se dispone cloropropiltrietoxisilano y se añade rápidamente tetrametiletilendiamina bajo agitación. A continuación se efectúa la 1ª adición de agua en el intervalo de aproximadamente 20 minutos (corriente volumétrica aproximadamente 4,8 l/h) bajo agitación intensiva. La cola es ahora claramente turbia, se calienta 6 h bajo reflujo (aproximadamente 87°C). En el intervalo de 10 minutos se efectúa la 2ª adición de agua en la cola, entre tanto clarificada (corriente volumétrica aproximadamente 3,9 l/h). Tras 1,5 h más de calentamiento bajo reflujo se efectúa la 3ª adición de agua bajo agitación (en el intervalo de aproximadamente 20 minutos, corriente volumétrica aproximadamente 4,8 l/h).

- 35 2. Destilación (duración aproximadamente 9 h): a una temperatura de cola de 49°C a 54°C se separa por destilación etanol de hidrólisis bajo vacío (100 – 270 mbar). Tras separación por destilación de una mezcla de etanol/agua de

aproximadamente 1700 g se dosifican rápidamente 327 g de agua de modo subsiguiente. Para separar por destilación casi completamente el alcohol de hidrólisis se debe separar por destilación un exceso de al menos un 60 % (referido a la masa de etanol de hidrólisis). La cantidad de agua separada por destilación se alimenta de nuevo al final de la destilación.

- 5 3. Filtración (duración aproximadamente 1 h): a continuación se filtra el producto amarillento ligeramente turbio por medio de filtro de presión (2 l) y filtro de profundidad Seitz 500 a 0,8 bar de sobrepresión (rendimiento de filtración a $d_{\text{Filter}} = 14\text{cm}$: 18 l/h). Se obtiene un líquido claro ligeramente amarillento.

Análisis:

Determinación	Resultado	Teoría	Método
Viscosidad (20 °C) [mPa s]	70		DIN 53015
Densidad (20 °C) [g/ml]	1,107		DIN 51757
Índice de difracción (20 °C)	1,4224		DIN 51423
Color [mg Pt-Co/l]	75		
Producto sólido [%]	48,4		DIN 38409-1
pH	8,6		1:1 en agua, DIN 38404-C5
SiO ₂ [%]	11,8	11,8	Véase anteriormente
Etanol tras hidrólisis [%]	0,5		Véase anteriormente
N total [%]	5,0	5,5	Véase anteriormente
Cloruro total [%]	7,2	7,0	Véase anteriormente
Cloruro de hidrólisis [%]	7,1	7,0	Véase anteriormente

- 10 NMR: ¹³C-NMR: aprox. un 15 % de grupos TMEDA se presentan como bisaducto. Por 100 grupos SiCH₂ se presenta un 8 % en moles de TMEDA libre.

²⁹Si-NMR: 2,5 % de Si silano; 14,6 % de Si estructuras M; 49,7 % de Si estructuras D; 33,3 % de Si estructuras T

Ejemplo 2

- 15 Disolución basada en agua, exenta de VOC, de un sistema de silano cuaternario, obtenido a partir de 3-cloropropiltrióxidosilano y tetrametiletilendiamina con exceso de tetrametiletilendiamina.

Aparato: reactor de agitación con dispositivo de destilación, termómetro de cola y cabeza, bomba de vacío, manómetro y dispositivo de dosificación

Empleo de sustancias

Eductos	m(educto) [g]	n(eductos) [mol]	w(eductos) [%]	Observación
Cloropropiltrióxidosilano	401,19	1,67	36,37	M=240,8 g/mol
N,N,N,'N'-tetrametiletilendiamina	221,53	1,91	20,09	M=116,21g/mol
Agua completamente desalinizada:				
1ª adición	200,27		18,16	
2ª adición	79,82		7,24	
3ª adición	200,14		18,15	
Σ (eductos)	1102,95			

- 20 m(etanol tras hidrólisis) = 229,4 g; pesada final de producto: 859,24 g, teoría: 873,55 g; pesada final de producto de

destilación: 1073,13 g

Puesta en práctica

- 5 1. Reacción (duración aproximadamente 9,7 h): se dispone cloropropiltrióxido de silano y se añade rápidamente tetrametilendiamina bajo agitación. A continuación se efectúa la 1ª adición de agua en el intervalo de aproximadamente 20 minutos (corriente volumétrica aproximadamente 4,8 l/h) bajo agitación intensiva. La cola es ahora claramente turbia, se calienta 6 h bajo reflujo (aproximadamente 84-92°C). Sigue la 2ª adición de agua en la cola, entre tanto clarificada. Tras 1,5 h más de calentamiento bajo reflujo se efectúa la 3ª adición de agua bajo agitación, en el intervalo de 20 minutos (corriente volumétrica aproximadamente 4,8 l/h).
- 10 2. Destilación: a una temperatura de cola de 48°C a 53°C, ahora se separa por destilación el etanol de hidrólisis y el TMEDA excedente bajo vacío (100 – 270 mbar). Durante la destilación se alimentan de nuevo un total de 859,02 g de agua. Se obtiene un líquido claro de baja viscosidad.

Análisis:

Determinación	Resultado	Teoría	Método
Viscosidad (20 °C) [mPa s]	43,8		DIN 53015
Densidad (20 °C) [g/ml]	1,104		DIN 51757
Índice de difracción (20 °C)	1,4184		DIN 51423
Color [mg Pt-Co/l]	70		ISO 6271
Producto sólido [%]	48,3		DIN 38409-1
pH	8,2		1:1 en agua, DIN 38404-C5
SiO ₂ [%]	11,6	11,4	Véase anteriormente
Etanol tras hidrólisis [%]	< 0,1		Véase anteriormente
N total [%]	4,6	6,1	Véase anteriormente
Cloruro total [%]	7,0	6,8	Véase anteriormente
Cloruro de hidrólisis [%]	7,0	6,8	Véase anteriormente

- 15 NMR: los espectros de ¹H y ¹³C-NMR muestran como componente principal (aproximadamente un 75 % de silano empleado) el producto objetivo (el silano se presenta hidrolizado y oligomerizado):

la siguiente fórmula representa de manera idealizada la fórmula empírica del producto sólido resultante en el caso de eliminación completa del disolvente agua, así como del agua formada mediante condensación.



- 20 En este caso, n puede ser formalmente un número de 1 a ∞, preferentemente 4 a ∞.

El producto polímero en disolución acuosa presenta también grupos silanol, además de unidades siloxano.

Además se identifican cantidades reducidas de TMEDA no transformado y señales acompañantes. No hay ninguna referencia sobre CPTEO. Presumiblemente se presentan también cantidades reducidas de TMEDA transformado doblemente.

- 25 El espectro de ²⁹Si-NMR muestra: aproximadamente un 2 % de Si silan(x)ol; aproximadamente un 14 % de Si estructuras M; aproximadamente un 51 % de Si estructuras D; aproximadamente un 33 % de Si estructuras T.

Ejemplo 3

Disolución basada en agua, exenta de VOC, de un sistema de silano cuaternario, obtenido a partir de 3-cloropropiltrióxido de silano y tetrametilendiamina con exceso de 3-cloropropiltrióxido de silano.

Aparato: reactor de agitación con dispositivo de destilación, termómetro de cola y cabeza, bomba de vacío, manómetro y dispositivo de dosificación

Empleo de sustancias

Eductos	m(educto) [g]	n(eductos) [mol]	w(eductos) [%]	Observación
Cloropropiltriétoxosilano	401,68	1,67	38,32	M=240,8 g/mol
N,N,N,'N'-tetrametilendiamina	164,53	1,42	15,70	M=116,21g/mol
Agua completamente desalinizada:				
1ª adición	201,45		19,22	
2ª adición	80,15		7,65	
3ª adición	200,43		19,12	
Σ (eductos)	1048,24			

- 5 m(etanol tras hidrólisis) = 229,4 g; pesada final de producto tras filtración: 771,70 g, teoría: 818,84 g; pesada final de producto de destilación: 377,65 g

Puesta en práctica

- 10 1. Reacción (duración aproximadamente 9,7 h): se dispone cloropropiltriétoxosilano y se añade rápidamente tetrametilendiamina bajo agitación. A continuación se efectúa la 1ª adición de agua en el intervalo de aproximadamente 18 minutos bajo agitación intensiva. La cola es ahora claramente turbia, y se lleva a ebullición 6 h bajo reflujo (aproximadamente 82-84°C). Sigue la 2ª adición de agua en la cola, entre tanto clarificada, en el intervalo de 9 minutos. Tras 1,6 h más de ebullición bajo reflujo se efectúa la 3ª adición de agua bajo agitación, en el intervalo de aproximadamente 13 minutos.
- 15 2. Destilación: a una temperatura de cola de 52°C a 60°C, ahora se separa por destilación el etanol de hidrólisis bajo vacío (100 – 270 mbar). Durante la destilación se añaden con agitación de nuevo un total de 859,02 g de agua.
3. Filtración: a continuación se filtra el producto amarillento ligeramente turbio por medio de filtro de presión y Seitz K800. El líquido ligeramente turbio obtenido se filtra de nuevo a través de un Seitz K700. Se obtiene un líquido claro ligeramente amarillento.

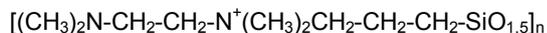
- 20 Análisis:

Determinación	Resultado	Teoría	Método
Viscosidad (20 °C) [mPa s]	88,2		DIN 53015
Densidad (20 °C) [g/ml]	1,114		DIN 51757
Índice de difracción (20 °C)	1,4239		DIN 51423
Color [mg Pt-Co/l]	65		ISO 6271
Producto sólido [%]	51,4		DIN 38409-1
pH	8,5		1:1 en agua, DIN 38404-C5
SiO ₂ [%]	12,5	12,2	Véase anteriormente
Etanol tras hidrólisis [%]	0,2		Véase anteriormente
N total [%]	4,6	4,8	Véase anteriormente
Cloruro total [%]	7,6	7,3	Véase anteriormente
Cloruro de hidrólisis [%]	7,1	7,3	Véase anteriormente

NMR: los espectros de ¹H y ¹³C-NMR muestran como componente principal (aproximadamente un 65 % de silano

empleado) el producto objetivo (el silano se presenta hidrolizado y oligomerizado):

la siguiente fórmula representa de manera idealizada la fórmula empírica del producto sólido resultante en el caso de eliminación completa de agua (véase la correspondiente observación en el ejemplo 2).



5

El producto polímero en disolución acuosa presenta también grupos silanol, además de unidades siloxano.

Además se identifica TMEDA no transformado y señales acompañantes. No hay ninguna referencia sobre CPTEO. Presumiblemente se presenta también TMEDA transformado doblemente.

10 El espectro de ^{29}Si -NMR muestra: aproximadamente un 2 % de Si silan(x)ol; aproximadamente un 12 % de Si estructuras M; aproximadamente un 46 % de Si estructuras D; aproximadamente un 40 % de Si estructuras T.

Ejemplo 4

Disolución basada en agua, exenta de VOC, de un sistema de silano cuaternario, obtenido a partir de cloropropiltriétoxosilano y tetrametilendiamina. Como modificación del modo de proceder se añadió la cantidad total de agua en una porción.

15 Aparato: reactor tubular con dispositivo de destilación, termómetro de cola y cabeza, bomba de vacío, manómetro y dispositivo de dosificación.

Empleo de sustancias

Eductos	m(educto) [g]	n(eductos) [mol]	w(eductos) [%]	Observación
Cloropropiltriétoxosilano	399,8	1,66	45,77	M=240,8 g/mol
N,N,N,N'-tetrametilendiamina	193,3	1,66	22,13	M=116,21g/mol
Agua completamente desalinizada	280,44		32,10	
Σ (eductos)	873,54			

20 Puesta en práctica: en un aparato de agitación con matraz de cuatro bocas de 2 l se disponen CPTEO y TMEDA bajo agitación. A esto se añade el agua completamente desalinizada a temperatura ambiente en el intervalo de 13 minutos. Se produce una fuerte turbidez. A una temperatura de cola de 82-86°C se calienta 5,5 h a reflujo. Se obtiene un líquido con precipitado blanco (insoluble en etanol o agua).

Ejemplo 5

25 Disolución basada en agua de un sistema de silano cuaternario, obtenido a partir de 3-cloropropiltriétoxosilano y N,N-dimetilendiamina.

Aparato:

reactor de agitación con refrigerante de reflujo, termómetro de cola y cabeza, dispositivo de dosificación.

Empleo de sustancias

Eductos	m(educto) [g]	n(eductos) [mol]	w(eductos) [%]	Observación
Cloropropiltriétoxosilano	107,79	0,448	34,1	M=240,8 g/mol
N,N-dimetilendiamina	39,44	0,447	12,5	M=88,15 g/mol
Agua completamente desalinizada:				
1ª adición	41,4		13,1	

ES 2 554 607 T3

Eductos	m(educto) [g]	n(eductos) [mol]	w(eductos) [%]	Observación
2ª adición	40,0		12,7	
3ª adición	47,1		14,9	
4ª adición	40,0		12,7	
Σ (eductos)	315,7			

m(etanol tras hidrólisis) = 61,8 g; pesada final de producto: 185,4 g, teoría: 315,7 g

- 5 Puesta en práctica: en un aparato de agitación con matraz de cuatro bocas de 0,5 l se disponen CPTEO y dimetiletilendiamina bajo agitación. A esto se añade 41,4 g de agua completamente desalinizada (1ª adición) a temperatura ambiente en el intervalo de 5 minutos. Se produce una fuerte turbidez y la reacción es ligeramente exotérmica. A continuación se calienta 4 h bajo reflujo a una temperatura de cola de 83 a 85°C, y en este intervalo de tiempo se añade con dosificación el agua en otras tres porciones. Se obtiene un líquido ligeramente lechoso, turbio, de baja viscosidad.

- 10 Análisis:

Determinación	Resultado	Método
pH	9,2	DIN 38404-C5
SiO ₂ [%]	6,6	Véase anteriormente
N total [%]	3,1	Véase anteriormente
Cloruro total [%]	4,1	Véase anteriormente
Cloruro de hidrólisis [%]	3,6	Véase anteriormente

Ejemplo 6

Disolución basada en agua, exenta de VOC, de un sistema de silano cuaternario, obtenido a partir de 3-cloropropiltrimetoxisilano (CPTMO) y tetrametiletilendiamina

- 15 Aparato: reactor de agitación con dispositivo de destilación, termómetro de cola y cabeza, bomba de vacío, manómetro y dispositivo de dosificación.

Empleo de sustancias

Eductos	m(educto) [g]	n(eductos) [mol]	w(eductos) [%]	Observación
Dynasilan® CPTMO	330,5	1,67	35,84	M=199,0 g/mol
N,N,N,'N'-tetrametiletilendiamina	193,9	1,67	21,03	M=116,21 g/mol
Agua completamente desalinizada:				
1ª adición	199,8		21,67	
2ª adición	79,95		8,67	
3ª adición	100,1		10,86	
4ª adición	17,8		1,93	
Σ (eductos)	922,05			

- 20 m(etanol tras hidrólisis) = 160,52 g; pesada final de producto tras filtración: 648,1 g, teoría: 761,63 g; pesada final de producto de destilación: 224,4 g.

5 Puesta en práctica: en un aparato de agitación con matraz de cuatro bocas de 1 l se disponen CPTEO y TMEDA bajo agitación. El tiempo total de 1,5 h se agita a 71 hasta 75°C. Después se añade gota a gota 199,8 g de agua completamente desalinizada a 71 hasta 87°C en el intervalo de 2,4 h. Se produce un líquido amarillento ligeramente turbio. Durante la adición gota a gota se separó por destilación el metanol de hidrólisis bajo vacío. A continuación se añaden gota a gota 79,95 g de agua completamente desalinizada en el intervalo de aproximadamente 16 minutos. Al día siguiente se añaden gota a gota 100,1 g de agua completamente desalinizada a una temperatura de cola de 35°C a 39°C en el intervalo de tres minutos, y a continuación se separan por destilación bajo vacío cantidades residuales de metanol de hidrólisis. Finalmente se añaden con agitación 17,8 g de agua completamente desalinizada. A continuación se filtra el producto amarillento, ligeramente turbio, por medio de filtro de presión y Seitz K900. Se obtiene un líquido claro amarillento viscoso.

Análisis:

Determinación	Resultado	Método
Viscosidad (20 °C) [mPa s]	450	DIN 53015
Densidad (20 °C) [g/ml]	1,129	DIN 51757
Producto sólido [%]	56,9	QM-AA AS-FA-SL 7001
pH	8,6	1:1 en agua, DIN 38404-C5
SiO ₂ [%]	14,1	Véase anteriormente
Metanol tras hidrólisis [%]	1,5	Véase anteriormente
Metanol libre [%]	1,5	Véase anteriormente
Cloruro total [%]	8,4	Véase anteriormente
Cloruro de hidrólisis [%]	8,4	Véase anteriormente

15 NMR: se presenta una oligomerización más fuerte (en comparación con la reacción con CPTEO/TMEDA). Los espectros muestran como componente principal (aproximadamente un 65 % de silano empleado) el producto objetivo (el silano se presenta hidrolizado y oligomerizado):

la siguiente fórmula representa de manera idealizada la fórmula empírica del producto sólido resultante en el caso de eliminación completa de agua (véase la correspondiente observación en el ejemplo 2).



20 El producto polímero en disolución acuosa presenta también grupos silanol, además de unidades siloxano.

Monoaducto de TMEDA = 83,6 % de bisaducto de TMEDA = 16,4 %.

El espectro de ²⁹Si-NMR muestra: aproximadamente un 0,7 % de silan(x)ol; aproximadamente un 9,0 % de Si estructuras M; aproximadamente un 49,6 % de Si estructuras D; aproximadamente un 40,7 % de Si estructuras T.

Ejemplo 7

25 Disolución basada en agua, exenta de VOC, de un sistema de silano cuaternario, obtenido a partir de 3-cloropropiltrimetoxisilano y tetrametiletildiamina, empleándose tetrametiletildiamina en exceso.

Aparato: reactor de agitación con dispositivo de destilación, termómetro de cola y cabeza, bomba de vacío, manómetro y dispositivo de dosificación.

Empleo de sustancias

Eductos	m(educto) [g]	n(eductos) [mol]	w(eductos) [%]	Observación
Dynasilan® CPTMO	298,3	1,50	28,37	M=199,0 g/mol

ES 2 554 607 T3

Eductos	m(educto) [g]	n(eductos) [mol]	w(eductos) [%]	Observación
N,N,N,'N'-tetrametiletilendiamina	261,8	2,25	24,93	M=116,21 g/mol
Agua completamente desalinizada:				
1ª adición	49,81		4,74	
2ª adición	99,91		9,51	
3ª adición	101,08		9,62	
4ª adición	144,8		13,79	
HCl w = 37 %	94,57		9,00	
Σ (eductos)	1050,27			

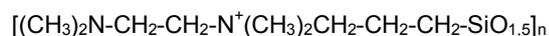
m(etanol tras hidrólisis) = 144,18 g; pesada final de producto tras filtración: 697,9 g; pesada final de producto de destilación: 308,9 g.

- 5 Puesta en práctica: en un aparato de agitación con matraz de cuatro bocas de 1 l se disponen CPTEO y TMEDA bajo agitación. El tiempo total de 1,5 h se agita a 60 hasta 70°C. Después se añade gota a gota 50 g de agua completamente desalinizada a 80 hasta 90°C en el intervalo de 30 min. Después se deja reaccionar 30 minutos de modo subsiguiente, y simultáneamente se separa por destilación a presión normal el metanol producido.
- 10 A continuación se añaden 2 veces gota a gota otros 100 g de agua en el intervalo de 30 min, y se deja reaccionar 30 min de modo subsiguiente. Se produce una disolución clara tan pronto se produce una turbidez, se interrumpe la adición de agua y se deja reaccionar de modo subsiguiente. Después de separar por destilación aproximadamente 145 g de metanol/agua no se continúa destilando. La reacción de CPTMO se determina por medio de diferencia de w (cloruro total) y w (cloruro de hidrólisis) de CPTMO. Una vez concluida la reacción se neutraliza con ácido clorhídrico al 37 %, y se ajusta un valor de pH de 7 (reacción exotérmica). A continuación se separa por destilación a 15 300 hasta 100 mbar y a una temperatura de cola hasta aproximadamente 55°C de metanol/agua. Si la carga se vuelve viscosa, se añaden aproximadamente 100 g de agua (teoría: metanol de hidrólisis en carga 1,5 molar: 144,2 g). Se debían destilar aproximadamente 290 g de mezcla de metanol/agua. Finalmente se añade de nuevo la cantidad de agua separada por destilación. El producto se filtra a través de un filtro de presión SEITZ K900. Se obtiene un líquido claro amarillento, ligeramente viscoso.
- 20 Análisis:

Determinación	Resultado	Método
Viscosidad (20 °C) [mPa s]	286	DIN 53015
Producto sólido [%]	68,3	DIN 38409-1
pH	7,1	1:1 en agua, DIN 38404-C5
SiO ₂ [%]	12,3	Véase anteriormente
Metanol tras hidrólisis [%]	0,1	Véase anteriormente
Metanol libre [%]	0,1	Véase anteriormente

NMR: los espectros muestran como componente principal (aproximadamente un 85 % de silano empleado) el producto objetivo (el silano se presenta hidrolizado y oligomerizado):

- 25 la siguiente fórmula representa de manera idealizada la fórmula empírica del producto sólido resultante en el caso de eliminación completa de agua (véase la correspondiente observación en el ejemplo 2).



El producto polímero en disolución acuosa presenta también grupos silanol, además de unidades siloxano.

El espectro de ²⁹Si-NMR muestra: aproximadamente un 1,5 % de silan(x)ol: aproximadamente un 8,4 % de Si

estructuras M; aproximadamente un 46,7 % de Si estructuras D; aproximadamente un 43,4 % de Si estructuras T.

Ejemplo 8

Disolución basada en agua, exenta de VOC, de un co-condensado de silano cuaternario, obtenido a partir de 3-cloropropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano (AMEO) y tetrametiletildiamina

- 5 Aparato: reactor de agitación con dispositivo de destilación, termómetro de cola y cabeza, bomba de vacío, manómetro y dispositivo de dosificación.

Empleo de sustancias

Eductos	m(educto) [g]	n(eductos) [mol]	w(eductos) [%]	Observación
Cloropropiltriethoxisilano	200,1	0,83	35,61	M=240,8 g/mol
N,N,N,'N'-tetrametiletildiamina	96,7	0,83	17,21	M=116,21 g/mol
Agua completamente desalinizada:				
1ª adición	100,0		17,80	
2ª adición	40,1		7,14	
3ª adición	100,1		17,81	
Dynasylan® AMEO	24,9	0,113	4,43	M= 221,0 g/mol
Σ (eductos)	561,9			

- 10 m(etanol tras hidrólisis) = 130,20 g; pesada final de producto: 413,3 g, teoría: 431,7 g; pesada final de producto de destilación: 219,5 g.

Puesta en práctica: en un aparato de agitación con matraz de cuatro bocas de 1 l se disponen CPTEO y TMEDA bajo agitación. A esto se añaden gota a gota en el intervalo de 15 min 100,0 g de agua completamente desalinizada (1ª adición) a temperatura ambiente. Se produce una fuerte turbidez y la reacción es ligeramente exotérmica. A continuación se calienta a aproximadamente 90°C de temperatura de cola 3 h bajo reflujo. Después se añade gota a gota Dynasylan® AMEO en el intervalo de aproximadamente 15 min, y a continuación se calienta 3 h más a aproximadamente 90°C de temperatura de cola. A continuación se añaden 40,0 g de agua completamente desalinizada (2ª adición) en el intervalo de 5 min, y se calienta de nuevo 1,5 h a 90°C. Finalmente se añaden de nuevo 100,0 g de agua completamente desalinizada (3ª adición) en el intervalo de 20 min bajo agitación.

- 20 Después se separa por destilación etanol/agua a 300-100 mbar y a una temperatura de cola de hasta unos 55°C (cantidad doble de la cantidad de etanol producida teóricamente). Si la carga se vuelve viscosa, se añade rápidamente agua. Una vez concluida la destilación se reemplaza la cantidad de agua separada por destilación por agua completamente desalinizada, y se enfría bajo agitación a RT. El producto se filtra a través de un filtro de presión SEITZ K700. Se obtiene un líquido claro ligeramente amarillo, de baja viscosidad.

- 25 Análisis:

Determinación	Resultado	Método
Viscosidad (20 °C) [mPa s]	180	DIN 53015
Densidad (20 °C) [g/ml]	1,117	DIN 51757
Color [mg de Pg-Co/l]	160	ISO 6271
Producto sólido [%]	50,1	DIN 38409-1
pH	8,5	1:1 en agua, DIN 38404-C5
SiO ₂ [%]	13,5	Véase anteriormente
Etanol tras hidrólisis [%]	0,1	Véase anteriormente
N total [%]	5,0	Véase anteriormente

Determinación	Resultado	Método
Cloruro total [%]	7,0	Véase anteriormente
Cloruro de hidrólisis [%]	7,0	Véase anteriormente

Ejemplo 9

5 Obtención de dispersiones de ácido silícico silanizadas, así como obtención de pastas de papel a partir de las mismas: sustancias: alcohol polivinílico: alcohol polivinílico parcialmente hidrolizado (firma Poval® PVA 235); disolución de ácido bórico: disolución acuosa de ácido bórico al 7 % en peso.

10 Ejemplo de obtención general: como ácido silícico se emplea un ácido silícico a pirógeno comercial con una superficie de 200 m²/g, un tamaño de partícula primaria de aproximadamente 12 nm y un contenido en SiO₂ de > 99,8 % en peso. La incorporación de ácido silícico pirógeno en la disolución acuosa se efectúa por medio del dispositivo de disolución Dispermat con disco de disolución „modelo pesado d = 60 mm“. La dispersión subsiguiente se efectúa por medio de dispersador rotor-estator Ultra Turrax T25. La pintura se obtiene en un vaso de precipitados con órgano de agitación (agitador magnético) a partir de la dispersión acuosa de ácido silícico, bajo adición de una disolución acuosa de un alcohol polivinílico parcialmente hidrolizado al 9,04 % en peso de la firma Kuraray, Poval® PVA 235, grado de hidrólisis 87-89 %, viscosidad 80-110 mPa s, y una disolución acuosa de ácido bórico al 7 % en peso.

15 **Ejemplo 9a**

Pintura bajo empleo de butilaminopropiltrimetoxisilano:

20 1. Obtención de la dispersión de ácido silícico silanizada: se disponen 600,13 g de agua completamente desalinizada y 10,0 g de una disolución acuosa de HCl al 18 % en peso. Por medio del dispositivo de disolución se dispersan 248,41 g de ácido silícico pirógeno. A continuación se dispersa de modo subsiguiente a 8000-10000 rpm 10 min. A continuación se efectúa una homogeneización adicional durante 10 min por medio de Ultra Turrax a 20500 rpm. A continuación se añaden lentamente 17,14 g de una disolución al 20 % en peso de butilaminopropiltrimetoxisilano en metanol, junto con otros 4,03 g de ácido clorhídrico al 18 % en peso. En este caso, el valor de pH no debe sobrepasar un valor de aproximadamente 4, ya que por encima del mismo la dispersión se vuelve altamente viscosa. Una vez concluida la adición de silano se dispersa adicionalmente unos 60 min más por medio de Ultra Turrax a 20500 rpm.

30 2. Obtención de una pintura a partir de: se disponen 1:65,15 g de agua completamente desalinizada. Bajo agitación se añaden 74,86 g de disolución de alcohol polivinílico. A continuación se introducen con agitación 124,97 g de dispersión de ácido silícico de 1. Después se añaden con dosificación 12,03 g de ácido bórico en el intervalo de 10 min. Se agita de modo subsiguiente 15 min. La pintura tiene las propiedades indicadas en la tabla „propiedades de la pintura“.

Ejemplo 9b

Pintura bajo empleo de un hidrolizado acuoso, exento de alcohol, a partir de butilaminopropiltrimetoxisilano.

El hidrolizado se obtiene de la siguiente manera:

35 aparato: matraz de cuatro bocas de 1 l, mecanismo de agitación con agitador de paletas, embudo de goteo, termómetro, puente de destilación con toma de vacío, matraz de depósito, nivel de bomba de vacío, baño de aceite con regulador

Empleo de sustancias

Eductos	m(real) [g]	Cantidad de sustancia [mol]	w/w [%]
Butilaminopropiltrimetoxisilano	249,53 g	1,06 moles	50 %
Ácido fórmico 85 %	68,10 g	1,48 moles + 40,6 % de exceso	13,7 %
Agua completamente desalinizada:	181,15 g	10,6 moles	36,3 %

ES 2 554 607 T3

Eductos	m(real) [g]	Cantidad de sustancia [mol]	w/w [%]
Suma Σ	498,8 g		

5 Puesta en práctica: se disponen agua completamente desalinizada y ácido fórmico bajo agitación, y se añade gota a gota butilaminopropiltrimetoxisilano, de modo que la temperatura de cola no sobrepase 60°C. Una vez concluida la adición gota a gota se mide el valor de pH. Se debía situar entre pH 4.0-5,0. Eventualmente se añaden con dosificación ácido fórmico o butilaminopropiltrimetoxisilano. A continuación se agita de modo subsiguiente con el baño de aceite 3 h a una temperatura de cola de 60°C. Antes de separar por destilación el metanol, se añaden 101,9 g de agua, de modo que el metanol separado por destilación se reemplaza de nuevo según volumen. A una presión de 130 mbar y a una temperatura de cola de 40-60°C se separan por destilación 203,8 g de metanol/agua. A 10 continuación se pesa la cola y se completa de nuevo con agua completamente desalinizada a la cantidad original de 499,0 g.

Análisis (producto):

Determinación	Resultado	Método
N total:	2,8 % (masas)	véase anteriormente
Contenido en Si:	5,9 % (masas)	
1H-NMR:	por resto n-butilaminosililo: 1,2 moles de formiato; 0,05 moles de metanol	
29Si-NMR:	1 % de monómeros	
	5 % de Si-M-	
	37 % de Si-D-	
	57 % de estructuras Si-T	
Valor de pH:	4,6	DIN 38404
Contenido en producto sólido:	44,0 % (masa)	véase QM-AA
Viscosidad (20°C):	27,9 mPa s	DIN 53015
Metanol tras hidrólisis:	0,6 % (masas)	véase anteriormente
Metanol libre	0,6 % (masas)	
Contenido en SiO ₂	12,7 % (masas)	véase anteriormente
Densidad (20°C)	1,012 g/cm ³	DIN 51757

15 1. Obtención de la dispersión de ácido silícico silanizada: se disponen 600,02 g de agua completamente desalinizada y 5,95 g de una disolución acuosa de HCl al 18 % en peso. Por medio del dispositivo de disolución se dispersan 260,84 g de ácido acético pirógeno. A continuación se dispersa adicionalmente 15 min a 5000 – 7000 rpm. A continuación se efectúa un homogeneizado subsiguiente durante 10 min por medio de Ultra Turrax a 20500 rpm. A continuación se añaden lentamente 34,16 g de producto hidrolizado de silano junto con 1,37 g más de ácido clorhídrico al 18 % en peso. En este caso, el valor de pH no debe sobrepasar un valor de aproximadamente 3, ya 20 que por encima del mismo la dispersión se vuelve altamente viscosa. Una vez concluida la adición de silano se dispersa adicionalmente aún unos 60 min por medio de Ultra Turrax a 20500 rpm.

25 2. Obtención de una pintura a partir de 1: se disponen 65,52 g de agua completamente desalinizada. Bajo agitación se añaden 75,30 g de disolución de alcohol polivinílico. A continuación se introducen con agitación 125,42 g de dispersión de ácido silícico de 1. Después se añaden con dosificación 12,00 g de disolución de ácido bórico en el intervalo de 10 minutos. Se agita de modo subsiguiente 15 min. La pintura tiene las propiedades indicadas en la tabla „propiedades de la pintura“.

Ejemplo 9c

Pintura bajo empleo de un hidrolizado acuoso, exento de alcohol, de butilaminopropiltrimetoxisilano:

el hidrolizado se obtiene como se describe en el ejemplo 9b.

5 1. Obtención de la dispersión de ácido silícico silanizada: se disponen 600,26 g de agua completamente desalinizada. Por medio del dispositivo de disolución se dispersan 259,45 g de ácido acético pirógeno. A continuación se dispersa adicionalmente 15 min a 5000 – 7000 rpm. A continuación se efectúa un homogeneizado subsiguiente durante 10 min por medio de Ultra Turrax a 20500 rpm. A continuación se añaden 4,82 g de una disolución de ácido fórmico al 85 % en peso en agua. Seguidamente se añaden lentamente 68,59 g de producto hidrolizado de silano. En este caso, el valor de pH no debe sobrepasar un valor de aproximadamente 4, ya que por encima del mismo la dispersión se vuelve altamente viscosa. Una vez concluida la adición de silano se dispersa adicionalmente aún unos 60 min por medio de Ultra Turrax a 20500 rpm.

10 2. Obtención de una pintura a partir de 1: se disponen 65,11 g de agua completamente desalinizada. Bajo agitación se añaden 75,35 g de disolución de alcohol polivinílico. A continuación se introducen con agitación 125,34 g de dispersión de ácido silícico de 1. Después se añaden con dosificación 12,08 g de disolución de ácido bórico en el intervalo de 10 minutos. Se agita de modo subsiguiente 15 min. La pintura tiene las propiedades indicadas en la tabla „propiedades de la pintura“.

15 **Ejemplo 9d**

Pintura bajo empleo del sistema de aminosilano acuoso, exento de alcohol, cuaternario del ejemplo 1:

20 1. Obtención de la dispersión de ácido silícico silanizada: se disponen 300,04 g de agua completamente desalinizada y 7,07 g de una disolución acuosa de HCl al 18 % en peso. Por medio del dispositivo de disolución se dispersan 129,34 g de ácido silícico pirógeno. A continuación se dispersa adicionalmente 15 min a 4000. A continuación se efectúa un homogeneizado subsiguiente durante 10 min por medio de Ultra Turrax a 20500 rpm. A continuación se añaden lentamente 31,20 g de producto hidrolizado de silano junto con 1,65 g más de ácido clorhídrico al 18 % en peso. En este caso, el valor de pH no debe sobrepasar un valor de aproximadamente 3, ya que por encima del mismo la dispersión se vuelve altamente viscosa. Una vez concluida la adición de silano se dispersa adicionalmente aún unos 60 min por medio de Ultra Turrax a 20500 rpm.

25 2. Obtención de una pintura a partir de 1: se disponen 65,00 g de agua completamente desalinizada. Bajo agitación se añaden 76,08 g de disolución de alcohol polivinílico. A continuación se introducen con agitación 127,25 g de dispersión de ácido silícico de 1. Después se añaden con dosificación 12,05 g de disolución de ácido bórico en el intervalo de 10 minutos. Se agita de modo subsiguiente 15 min. La pintura tiene las propiedades indicadas en la tabla „propiedades de la pintura“.

30 **Ejemplo 9e**

Pintura bajo empleo de un aminosilano cuaternario que contiene alcohol.

El aminosilano cuaternario se obtiene de la siguiente manera:

sistema de silano anhidro etanólico cuaternario obtenido a partir de cloropropiltrióxosilano y tetrametiletilendiamina.

Aparato: autoclave Büchi con termómetro de cola, manómetro y superposición de N2

35 **Empleo de sustancias**

Eductos	m(educto) [g]	n(eductos) [mol]	w(eductos) [%]	Observación
Cloropropiltrióxosilano	216,7	0,9	25,7	M=240,8 g/mol
N,N,N,'N'-tetrametiletilendiamina	104,6	0,9	12,4	M=116,21 g/mol
Etanol	520,7		61,8	

Pesada final de producto: 718,0 g, teoría: 751,3 g; cantidad total de muestra: 90,7 g.

Puesta en práctica:

se dispone cloropropiltrióxosilano, y se añade rápidamente tetrametiletilendiamina y etanol bajo agitación. A

5 continuación se lleva a cabo la reacción en el autoclave a una temperatura de cola de 140°C. La sobrepresión asciende en este caso a 4,3 bar. El control de reacción se efectúa dependiendo del tiempo por medio de GC. Una prolongación del tiempo de reacción de 5 h a 10 h conduce a una clara reducción de cloropropiltrióxido de silano con contenido en TMEDA casi constante: reacción hasta bis-aducto. Tras 10 h de tiempo de reacción se había alcanzado un grado de reacción de > 90 %. En este caso, en la cola se produjeron pequeñas precipitaciones (sedimento blanco). Este se separó por filtración, se lavó con n-heptano y se secó en el evaporador rotativo: m = 5,0 g.

Análisis:

Determinación	Resultado	Método
Densidad (20 °C) [g/ml]	0,856	DIN 51757
SiO ₂ [%]	6,6	Véase anteriormente
N total [%]	2,8	Véase anteriormente
Cloruro total [%]	3,5	Véase anteriormente
Cloruro de hidrólisis [%]	3,5	Véase anteriormente

10 1. Obtención de la dispersión de ácido silícico silanizada: se disponen 600,33 g de agua completamente desalinizada y 9,65 g de una disolución acuosa de HCl al 18 % en peso. Por medio del dispositivo de disolución se dispersan 248,79 g de ácido acético pirógeno. A continuación se dispersa adicionalmente 15 min a 6000. A continuación se efectúa un homogeneizado subsiguiente durante 10 min por medio de Ultra Turrax a 20500 rpm. A continuación se añaden lentamente 66,81 g de disolución de silano etanólica junto con 4,57 g más de ácido clorhídrico al 18 % en peso. En este caso, el valor de pH no debe sobrepasar un valor de aproximadamente 3,5, ya que por encima del mismo la dispersión se vuelve altamente viscosa. Una vez concluida la adición de silano se dispersa adicionalmente aún unos 60 min por medio de Ultra Turrax a 20500 rpm.

15 2. Obtención de una pintura a partir de 1: se disponen 64,94 g de agua completamente desalinizada. Bajo agitación se añaden 75,81 g de disolución de alcohol polivinílico. A continuación se introducen con agitación 126,95 g de dispersión de ácido silícico de 1. Después se añaden con dosificación 12,04 g de disolución de ácido bórico en el intervalo de 10 minutos. Se agita de modo subsiguiente 15 min. La pintura tiene las propiedades indicadas en la siguiente tabla.

Tabla „propiedades de las pinturas“:

Ejemplo	9a	9b	9c	9d	9e
Contenido en silano de la dispersión de ácido silícico/% en peso	1,8	1,9	3,7	3,7	1,9
Contenido en alcohol de la dispersión de ácido silícico/% en peso	7,9	0,0	0,0	0,0	6,4
Viscosidad de la pintura/ mPa s	129	589	174	83	423

25 De la tabla se desprende que, por medio de empleo de disoluciones alcohólicas de aminosilano (ejemplo 9a) son obtenibles pinturas de baja viscosidad, con una viscosidad < 150 mPa s. Si se emplea el mismo silano, pero como producto hidrolizado basado en agua, exento de alcohol, se alcanzan viscosidades aceptables por debajo de 300 mPa s sólo con dosificación casi duplicada (ejemplo 9c). En el caso de empleo de disoluciones de aminosilano cuaternarias basadas en agua (ejemplo 9d) se alcanzan excelentes viscosidades por debajo de 100 mPa s con la misma dosificación (en comparación con aminosilano basado en agua). Por el contrario, la misma sustancia activa de silano, empleada como disolución alcohólica no hidrolizada, muestra una viscosidad de pinturas inaceptable, así como un contenido en alcohol elevado, problemático.

30

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de una composición que contiene compuestos orgánicos de silicio con funcionalidad amino cuaternaria, caracterizado por que

- se hace reaccionar como componente A

5 (i) al menos un alcoxisilano halogenoalquilfuncional de la fórmula general I



donde los grupos R^1 son iguales o diferentes y R^1 representa un hidrógeno, un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 8 átomos de carbono, un grupo arilo, arilalquilo o acilo,

10 los grupos R^2 son iguales o diferentes, y R^2 representa un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 8 átomos de carbono, o un grupo arilo, arilalquilo o acilo,

los grupos R^3 son iguales o diferentes, y R^3 representa un grupo alquileo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 18 átomos de carbono,

n es igual a 0 o 1 y Hal representa cloro o bromo, y

15 x es igual a 0, 1 o 2, y es igual a 0, 1 o 2 y (x + y) son iguales a 0, 1 o 2,

o (ii) un producto de hidrólisis o condensación de al menos un alcoxisilano de la fórmula general I citada anteriormente,

o (iii) una mezcla de al menos un alcoxisilano de la fórmula general I citada anteriormente y un producto de hidrólisis y/o condensación de al menos un alcoxisilano de la fórmula general I citada anteriormente,

20 - con una amina terciaria de la fórmula general II como componente B



25 donde los grupos R^4 son iguales o diferentes y R^4 representa un grupo $(R^1O)_{3-x-y}(R^2)_xSi[(R^3)_nCH_2-]_{1+y}$, teniendo R^1 , R^2 , R^3 , n, x, y, así como (x+y), del mismo modo el significado citado anteriormente, o representa un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 30 átomos de carbono, que además puede estar substituido,

30 pudiendo, en caso dado, dos grupos R^4 estar enlazados entre sí y formar un ciclo con el nitrógeno de la amina terciaria,

- en presencia de una cantidad definida de agua, y

35 - el alcohol de hidrólisis formado se elimina al menos parcialmente del sistema, eliminándose disolvente, o bien diluyente volátil, y en caso dado grupos hidrolizables a disolvente volátil, en especial alcohol de hidrólisis, hasta un contenido en la composición total de menos de un 12 % en peso, pudiéndose efectuar la eliminación de disolvente, o bien diluyente volátil, durante la reacción y/o a continuación mediante destilación, en especial bajo presión reducida en el intervalo de 1 a 1000 mbar.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador, o bien bajo adición de un catalizador especial.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que como componente de educto C adicional se emplea al menos un compuesto de silicio hidrolizable, o bien condensable adicional, preferentemente un compuesto de silicio organoalcoxilfuncional, su condensado de hidrólisis, homo-, co-condensado o co-condensado en bloques, o mezclas de los mismos.

4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que se emplea agua en una cantidad de 0,5 a 500 moles de agua por mol de átomos de silicio presentes en la mezcla de reacción, preferentemente 5 a 25 moles de agua por mol de átomos de silicio hidrolizables, respecto a los componentes empleados A, así como, en caso dado, B, o bien C, de modo especialmente preferente 10 a 20 moles de agua por mol de dichos átomos de silicio, en especial 12 a 17 moles de agua por mol de dichos átomos de silicio, dosificándose el agua continua o discontinuamente en la mezcla de reacción de componentes de educto A, B, así como, en caso dado, C,

preferentemente se añade el agua discontinuamente bajo agitación, de modo especialmente preferente por cargas, en 1 a 10 cargas, en especial en 2 a 5 cargas, y la reacción se lleva a cabo a una presión de 1 mbar a 1,1 bar, preferentemente a presión atmosférica (presión normal), y a una temperatura de 20 a 150°C, preferentemente de 40 a 120°C, de modo especialmente preferente de 60 a 100°C, en especial de 80 a 95°C.

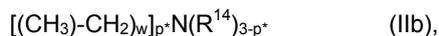
5 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que se elimina disolvente, o bien diluyente volátil, y en caso dado grupos hidrolizables a disolvente volátil, en especial alcohol hidroxílico, hasta un contenido en la composición total de menos de un 10 % en peso a un 0 % en peso, preferentemente por debajo de un 5 % en peso, de modo especialmente preferente un 2 % en peso a un 0,0001 % en peso, en especial un 1 a ≤ 0,5 % en peso, pudiéndose efectuar la eliminación de disolvente, o bien diluyente volátil, durante la reacción y/o a
10 continuación mediante destilación, en especial bajo presión reducida en el intervalo de 80 a 300 mbar.

6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que se emplea como componente A al menos un compuesto de silicio de la serie 3-cloropropiltrimetoxisilano, 3-cloropropiltriethoxisilano, 3-cloropropilmetildimetoxisilano, 3-cloropropilmetildietoxisilano, 3-cloropropildimetiletoxosilano o 3-cloropropildimetoxisilano, o un producto de hidrólisis o condensación de los alcóxidos citados anteriormente.

15 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que se emplea como componente B al menos una amina terciaria seleccionada a partir de la serie de compuestos de las fórmulas IIa y/o IIb,



20 donde R¹⁴, independientemente, es un grupo alquilo, arilo o alquilarilo no ramificado, ramificado o cíclico con 1 a 20 átomos de carbono, y h es igual a 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 o 7,



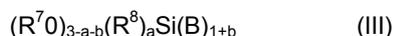
25 donde w es igual a 2 hasta 20, en especial con w igual a 7 hasta 17, y R¹⁴, independientemente, representa un grupo alquilo, arilo o alquilarilo no ramificado, ramificado o cíclico con 1 a 20 átomos de carbono, y p* es igual a 1 o 2,

empleándose como componente B preferentemente al menos una amina terciaria, seleccionada a partir de la serie tetraetildietilendiamina, pentametildietilentriammina, hexadecildimetilamina, octadecildimetilamina, tetradecildimetilamina, dodecildimetilamina, decildimetilamina, octildimetilamina, tetraetildietilendiamina, pentaetildietilentriammina, hexadecildietilamina, octadecildietilamina, tetradecildietilamina, dodecildietilamina, decildietilamina, octildietilamina, iso-hexadecildimetilamina, iso-octadecildimetilamina, iso-tetradecildimetilamina, iso-dodecildimetilamina, iso-decildimetilamina, iso-octildimetilamina, iso-tetraetildietilendiamina, iso-pentaetildietilentriammina, iso-hexadecildietilamina, iso-octadecildietilamina, iso-tetradecildietilamina, iso-dodecildietilamina, iso-decildietilamina, iso-octildietilamina, tris(trimetoxisililpropil)amina, tris(etoxisililpropil)amina, tris(tri-metoxisililmetil)amina, tris(trietoxisililmetil)amina.

35 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que los componentes A y B se emplean en una proporción, siendo la proporción molar de compuesto de silicio en el sentido de la fórmula I respecto a compuesto amínico terciario en el sentido de la fórmula II de 2 : 1 a 1 : m, representando m el número de grupos amina terciarios de la fórmula II, y siendo m un número entero entre 1 y 100, preferentemente de 1 a 10, de modo especialmente preferente 1, 2, 3, 4, 5, 6 o 7, en especial 1 o 2.

40 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que se emplean los componentes A y C en una proporción molar de 1 : < 4, preferentemente 1 : 0 a 2, de modo especialmente preferente 1 : 0,001 a 1, en especial de 1 : 0,1 a 0,5.

10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que se emplea como componente C al menos un compuesto de silicio de la fórmula III funcionalizado con grupos organofuncionales adicionales, sus productos de hidrólisis, productos de condensación, productos de co-, o bien condensación en bloques, o mezclas de los mismos,



50 donde R⁷, independientemente entre sí, representa hidrógeno, un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 8 átomos de carbono, un grupo arilo, arilalquilo o acilo, preferentemente alquilo con 1 a 5 átomos de carbono, de modo especialmente preferente metilo, etilo, n-propilo,

R⁸, independientemente entre sí, representa un grupo alquilo lineal, ramificado y/o cíclico con 1 a 24 átomos de carbono; preferentemente con 1 a 16, de modo especialmente preferente con 1 a 8 átomos de carbono; un grupo arilo o arilalquilo, y siendo

Los grupos B iguales o diferentes y representando B un grupo organofuncional,

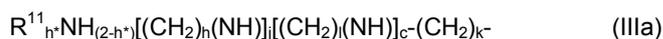
5 siendo a igual a 0, 1 o 2, b igual a 0, 1 o 2, y (a+b) igual a 0, 1 o 2,

siendo seleccionado el compuesto de la fórmula general III a partir de compuestos con

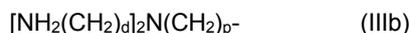
10 - B igual a $-(R^{10})_nR^9$, correspondiendo R¹⁰ a un alquileo y/o alquilenilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 18 átomos de carbono, siendo n igual a 0 a 1, y R⁹, independientemente entre sí, un grupo alquilo con 1 a 30 átomos de carbono lineal, ramificado o cíclico, no sustituido o sustituido, que puede presentar opcionalmente uno o varios grupos -NR^{3*}, -OR^{3*} y/o -SR^{3*}, con R^{3*}, independientemente, igual a hidrógeno, o con R^{3*} igual a R⁹, así como R⁹, junto con un heteroátomo N, S u O, es un ciclo o compuesto heteroaromático con 1 a 7 átomos de carbono,

15 - B igual a $(R^{5*}O)_{3-x}(R^{6*})_xSi[(R^{2*})CH_2-]$, representando R^{5*}, independientemente entre sí, un hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono lineal, ramificado o cíclico, o un arilo, arilalquilo o acilo, R^{6*}, independientemente entre sí, un grupo alquilo con 1 a 24 átomos de carbono lineal, ramificado o cíclico, o un arilo, arilalquilo o acilo, R^{2*} un grupo alquileo con 1 a 18 átomos de carbono lineal, ramificado o cíclico, o un grupo alquilenilo con 1 a 18 átomos de carbono, preferentemente un grupo alquileo, en especial $-(CH_2)_n-$, con n* igual a 0, 1 o 2, así como $-CH_2CH(CH_3)-$ y siendo x* igual a 0, 1 o 2,

20 - B un resto aminofuncional primario, secundario y/o terciario de las fórmulas generales IIIa o IIIb,



25 donde $0 \leq h \leq 6$; $h^* = 0, 1 \text{ o } 2$, $j = 0, 1 \text{ o } 2$; $0 \leq l \leq 6$; $c = 0, 1 \text{ o } 2$; $0 \leq k \leq 6$ y R¹¹ corresponde a un resto bencilo, arilo, vinilo, formilo, o un resto alquilo lineal, ramificado y/o cíclico con 1 a 8 átomos de carbono, y en la fórmula IIIb



$0 \leq d \leq 6$ y $0 \leq p \leq 6$, preferentemente con d igual a 1 o 2, y p igual a 3,

30 - B igual a $-(CH_2)_i-[NH(CH_2)_r]_g-NH[(CH_2)_r-NH]_g-(CH_2)_i-SiR^{2*}_a(OR^{1**})_b-$ (IIIc), donde i*, f* o g* en la fórmula IIIc, en cada caso independientemente entre sí, son iguales o diferentes, con i* = 0 a 8, f* = 1, 2 o 3, g* = 0, 1 o 2 y R^{1**} corresponde a un resto alquilo lineal, cíclico y/o ramificado con 1 a 4 átomos de carbono, siendo i* en especial uno de los números 1, 2, 3 o 4, con a*, b* = 0, 1, 2 o 3 y (a* + b*) es igual a 3 y R^{2*} es un resto alquilo con 1 a 24 átomos de carbono,

35 - B un resto R¹²-Y_q-(CH₂)_s-, correspondiendo R¹² a un resto alquilo mono-, oligo- o perfluorado con 1 a 20 átomos de carbono, o un resto arilo mono-, oligo- o perfluorado, correspondiendo además Y a un resto -CH₂-, -O-, -arilo o -S-, y siendo q = 0 o 1 y s = 0 o 2, en especial B corresponde a un resto alquilo perfluorado con 1 a 20 átomos de carbono,

40 - B un resto vinilo, alilo, iso-propenilo, un resto mercaptoalquilo, un resto sulfanalquilo, un resto ureidoalquilo, un resto acriloxialquilo, en especial metacriloxipropilo, o un resto alcoxi lineal, ramificado o cíclico con 1 a 24 átomos de carbono, en especial con 1 a 16 átomos de carbono, preferentemente con 1 a 4 átomos de carbono, en especial en el caso de a igual a 0 y b igual a 0, 1 o 2 en la fórmula III para un tetraalcoxisilano,

- B un resto hidroxialquilo, epoxi y/o éter, en especial un resto 3-glicidoxialquilo, 3-glicidoxipropilo, dihidroxialquilo, epoxialquilo, epoxicicloalquilo, polialquilglicolalquilo, o un resto polialquilglicol-3-propilo, o

- productos de hidrólisis y condensación, al menos parciales, de uno o al menos dos compuestos de la fórmula III.

45 11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10,

caracterizado por que se emplea como componente C al menos un compuesto de silicio de la serie tetracloruro de silicio, tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetrapropoxisilano, metiltrimetoxisilano, metiltrietoxisilano,

5 etiltrimetoxisilano, etiltriethoxisilano, n-propiltrimetoxisilano, n-propiltriethoxisilano, n-, o bien i-butiltrimetoxisilano, n-, o bien i-butiltriethoxisilano, n-, o bien i-octiltrimetoxisilano, n-, o bien i-octiltriethoxisilano, hexadeciltrimetoxisilano, hexadeciltriethoxisilano, viniltriethoxisilano, viniltrimetoxisilano, viniltris(2-metoxietoxi)silano, feniltrimetoxisilano, feniltriethoxisilano, tridecafluor-1,1,2,2-tetrahidrooctiltrimetoxisilano, tridecafluor-1,1,2,2-tetrahidrooctiltriethoxisilano, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropiltriethoxisilano, 1-mercaptometiltrimetoxisilano, 1-mercaptometiltriethoxisilano, 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano, 3-metacriloxiisobutiltrimetoxisilano, 3-metacriloxiisobutiltriethoxisilano, 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, 3-metacriloxipropiltriethoxisilano, 3-metacriloxipropilmetildimetoxisilano, 3-metacriloxipropilmetildietoxisilano, 3-ureidopropiltriethoxisilano, 3-ureidopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, 3-aminopropilmetildimetoxisilano, 3-aminopropilmetildietoxisilano, 1-aminometiltrimetoxisilano, 1-aminometiltriethoxisilano, 2-aminoetiltrimetoxisilano, 2-aminoetiltriethoxisilano, 3-aminoisobutiltrimetoxisilano, 3-aminoisobutiltriethoxisilano, N-n-butil-3-aminopropiltriethoxisilano, N-n-butil-3-aminopropilmetildietoxisilano, N-n-butil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-n-butil-3-aminopropilmetildimetoxisilano, N-n-butil-1-aminometiltriethoxisilano, N-n-butil-1-aminometilmetildimetoxisilano, N-n-butil-1-aminometiltrimetoxisilano, N-n-butil-1-aminometilmetiltriethoxisilano, bencil-3-aminopropiltrimetoxisilano, bencil-3-aminopropiltriethoxisilano, bencil-2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano, bencil-2-aminoetil-3-aminopropiltriethoxisilano, N-formil-3-aminopropiltriethoxisilano, N-formil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-formil-1-aminometilmetildimetoxisilano, N-formil-1-aminometilmetildietoxisilano, diaminoetilen-3-propiltrimetoxisilano, diaminoetilen-3-propiltriethoxisilano, triaminodietilen-3-propiltrimetoxisilano, triaminodietilen-3-propiltriethoxisilano, (2-aminoetilamino)-etiltrimetoxisilano, (2-aminoetilamino)-etiltriethoxisilano, (1-aminoetilamino)-metiltrimetoxisilano, (1-aminoetilamino)-metiltriethoxisilano, tris(trimetoxisililpropil)amina, tris(triethoxisililpropil)amina, tris(trimetoxisililmetil)amina, tris(triethoxisililmetil)amina, bis(trimetoxisililpropil)amina, bis(trimetoxisililmetil)amina, bis(trimetoxisililpropil)amina, bis(trimetoxisililmetil)amina, bis(dimetoximetilsililpropil)amina, bis(dietoximetilsililpropil)amina, bis(dimetoximetilsililmetil)amina, bis(dietoximetilsililmetil)amina,

25 $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,
 $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,
 $(\text{H}_3\text{CO})_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}_3)$,
 $(\text{H}_3\text{CO})_3(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}_3)$,
 o una mezcla constituida al menos por dos de los compuestos citados anteriormente, o un producto de hidrólisis, o bien condensación, de uno de los compuestos citados anteriormente, o un producto de hidrólisis, condensación, co-condensación, condensación en bloques, o bien co-condensación en bloques, constituido por al menos dos de los compuestos citados anteriormente.

12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11,

caracterizado por que

- 35 - se mezclan los componentes A y B, y opcionalmente C, pudiéndose añadir a la mezcla opcionalmente un agente diluyente, preferentemente un alcohol, de modo especialmente preferente metanol, etanol, isopropanol,
- se dosifica agua a la mezcla, continua o discontinuamente, en una cantidad de 0,5 a 500 moles de agua por mol de átomos de silicio presentes, preferentemente bajo agitación, así como se añade opcionalmente un catalizador a la mezcla de reacción,
- 40 - se ajusta la mezcla de reacción presente a una temperatura entre 20 y 150°C a presión ambiental o a presión reducida, y
- se elimina el alcohol de hidrólisis formado de la mezcla de reacción al menos parcialmente, de modo preferente esencialmente por completo, al igual que el disolvente, o bien diluyente, empleado en caso dado, y
- 45 - se diluye opcionalmente con agua la composición obtenida de este modo, ajustándose el contenido en producto activo en la composición preferentemente a un 0,1 hasta un 99,9 % en peso, y se mezcla o se pone en contacto a continuación, en caso dado, con al menos otro componente de la serie de pigmentos, cargas, aglutinantes, reticulantes, aclaradores ópticos, espesantes, agentes auxiliares de reología, agentes auxiliares de esmaltado, u otro agente auxiliar.

50 13.- Composición que contiene compuestos orgánicos de silicio con funcionalidad aminoalquilo cuaternaria y agua, obtenibles conforme a un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, y caracterizado por un contenido en agua de un 0,0999 a un 99,9 % en peso, y un contenido en disolvente volátil, o bien alcohol de hidrólisis en la composición total, de menos de un 12 % en peso a un 0 % en peso, preferentemente por debajo de un 5 a un 0,0001 % en peso, dando por resultado todos los componentes en la composición en suma un 100 % en peso, presentando la composición una viscosidad de < 1500 mPa s.

- 14.- Composición según la reivindicación 13, caracterizada por un contenido en producto activo en la composición de un 0,1 a un 99,9 % en peso, preferentemente un 0,5 a un 90 % en peso, de modo especialmente preferente un 5 a un 70 % en peso, de modo muy especialmente preferente un 7 a un 60 % en peso, en especial un 10 a un 50 % en peso, dando por resultado todos los componentes en la composición en suma un 100 % en peso.
- 5 15.- Composición según la reivindicación 13 o 14, caracterizada por que la composición contiene al menos otro de los siguientes componentes de la serie pigmentos, cargas, aglutinantes, reticulantes, aclaradores ópticos, agentes auxiliares de esmaltado u otras sustancias auxiliares.
- 16.- Composición según una de las reivindicaciones 13 a 15, caracterizada porque la composición presenta una viscosidad de ≤ 1000 mPa s, preferentemente 10 a 300 mPa s, en especial de 100 a 300 mPa s.
- 10 17.- Empleo de una composición según una de las reivindicaciones 13 a 16 u obtenida según una de las reivindicaciones 1 a 12 para la modificación, el tratamiento y/o la obtención de formulaciones, substratos, artículos, materiales orgánicos o inorgánicos, materiales compuestos, pastas de papel, aplicaciones para inyección de tinta, agentes de revestimiento de papel, papel, materiales textiles, cargas, formulaciones de acción biocida, fungicida y/o virucida, revestimientos de acción biocida, fungicida y/o virucida, para el acabado de materiales fibrosos y/o
- 15 materiales textiles, para la impregnación textil, para el acabado antiestático de superficies, en especial materiales planos, fibrosos, tejidos, granulados y/o pulverulentos.