

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 624 928**

51 Int. Cl.:

**C07F 7/08** (2006.01)

**C07F 7/18** (2006.01)

**B41M 5/52** (2006.01)

**C09C 1/30** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.06.2011 PCT/EP2011/059607**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.01.2012 WO12004082**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.06.2011 E 11726383 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.03.2017 EP 2590988**

54 Título: **Compuestos orgánicos de silicio aminoalcohol-funcionales cuaternarios, composición que los contiene, así como su preparación y uso**

30 Prioridad:

**09.07.2010 DE 102010031178**

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

**18.07.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WASSMER, CHRISTIAN;  
STANDKE, BURKHARD;  
SCHARFE, STEFAN;  
BATZ-SOHN, CHRISTOPH y  
HEUSCHEN, ANDREA**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 624 928 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

Compuestos orgánicos de silicio aminoalcohol-funcionales cuaternarios, composición que los contiene, así como su preparación y uso

5 La invención se refiere a nuevos compuestos orgánicos de silicio aminoalcohol-funcionales cuaternarios, a composiciones acuosas que los contienen y a un procedimiento para su producción, en particular en forma de oligómeros y polímeros que pueden presentarse en parte hidrolizados hasta totalmente hidrolizados y que son, en particular, solubles en agua. Las composiciones presentan una proporción de VOC sólo extremadamente baja. Además, se describe su uso, en particular - pero no exclusivamente - para la modificación catiónica de superficies inorgánicas u orgánicas polares, por ejemplo cargas, pigmentos, superficies de vidrio, minerales y cerámicas, 10 materiales sintéticos y naturales polares tales como, por ejemplo, poliésteres, poliamidas, lana, seda, celulosa, lignocelulosa, madera, proteínas, azúcares, polisacáridos y similares, que también pueden presentarse en forma de partículas o en forma de fibras, en el intervalo de cm, mm, micronizado o también nanométrico, en masas para el satinado de papel, para la cationización de revestimientos de chorro de tinta, preferiblemente en la producción de papel fotográfico para la impresión por chorro de tinta, para el apresto de materiales fibrosos y/o textiles, para 15 mejorar la tintabilidad de sustratos, por ejemplo en el caso de fibras textiles, papel, películas o también de sustratos correspondientemente revestidos, para inhibir o bien impedir el desarrollo de microorganismos o de una carga electroestática, por indicar sólo algunas posibilidades de aplicación particularmente ventajosas.

En general, son conocidos desde hace tiempo alcoxisilanos organo-funcionales con una función de nitrógeno cuaternaria, es decir, con un grupo catiónico que contiene nitrógeno organo-funcionalizado. El nitrógeno cuaternario 20 dispone, independientemente del valor del pH, de una funcionalidad catiónica. Hasta ahora, su producción sólo era posible a través de complejos procedimientos, por ejemplo bajo presión elevada en la autoclave. Otro inconveniente de estos alcoxisilanos es la liberación de alcoholes de la hidrólisis al medio ambiente en el caso de la aplicación de las disoluciones de aplicación, basadas en agua, conocidas.

La preparación de organosilanos catiónicos y su empleo parcial en fases acuosas se reseña en los siguientes 25 documentos. El documento DE 881654 da a conocer la preparación de silanos cuaternarios en el autoclave bajo condiciones anhidras.

Otros procedimientos los da a conocer el documento NL 6517163 para la preparación de metilarilsilanos cuaternarios, el documento DE 1262272 da a conocer la preparación de correspondientes siliconas. También los 30 documentos DE 2221349, DE 2648240, US 5051129, US 4013573, US 4005028, US 4035411, US 4005118 y US 4005119 dan a conocer silanos cuaternarios o bien procedimientos para su preparación.

El documento WO 2008/004243 da a conocer silanos solubles en agua con una función amino cuaternaria. La solubilidad en agua se alcanza mediante la esterificación con glicoles que se liberan en la hidrólisis, es decir, la "disolución" de los silanos en agua y, de esta forma, provocan una carga considerable de la disolución acuosa con 35 componentes orgánicos adicionales que en conjunto pueden ser considerados como disolventes orgánicos.

El uso de alcoxisilanos amino-funcionales cuaternarios para la inhibición del crecimiento de microorganismos lo describen los documentos DE 2222997, DE 2229580 y el documento DE 2408192. Una tintabilidad mejorada de 40 materiales difíciles de teñir tales como Teflon o también cuero, mediante el uso de correspondientes silanos, lo da a conocer el documento GB 882067. La preparación de organosilanos funcionalizados cuaternarios tiene lugar en cada caso en disolventes orgánicos apróticos o bajo la exclusión de la humedad y a presión elevada. Los silanos preparados según estos procedimientos o sus formulaciones acuosas contienen grandes cantidades de disolvente. Esto conduce en muchas aplicaciones a considerables desventajas tales como un bajo punto de inflamación, que requiere una protección extra, o provocan daños al medio ambiente mediante una elevada carga de VOC.

En el documento WO 2008/076839 se emplea un silano cuaternario usual en el comercio (AEM 5772, agente antimicrobiano de Aegis, principio activo: cloruro de 3-(trimetoxisilil)propildimetil-octadecil-amonio) que contiene 12% 45 de metanol. El documento US 4845256 da a conocer un procedimiento para la preparación de catalizadores de yoduro de metales alcalinotérreos de silanos cuaternarios para la reacción de alcoxisilanos cloroalquil-funcionales y aminas terciarias. El procedimiento descrito discurre ciertamente bajo presión normal a una temperatura de 100°C, pero es desventajoso desde un doble punto de vista. Por una parte, se emplean yoduros de metales alcalinotérreos problemáticos para el medio ambiente en cantidades considerables y, por otra parte, las disoluciones de aplicación 50 acuosas contienen cantidades considerables de VOC, tales como metanol de la hidrólisis y glicoles que se emplean

en ese procedimiento y que permanecen en la disolución de aplicación. El producto descrito en el Ejemplo 1 genera, en una disolución de aplicación acuosa, más de 50% de VOC (referido a la disolución empleada del metoxisilano cuaternario [cloruro de 3-(trimetoxisilil)propil-decil-dimetil-amonio] disuelto en propilenglicolmonometiléter).

5 Los siguientes documentos dan a conocer la aplicación de silanos amino-funcionales catiónicos para la cationización de aplicaciones de papel para impresión por chorro de tinta.

10 El documento WO 2005/009745 A2 da a conocer partículas de óxido de aluminio catiónicas con silanos amino-funcionales. El documento US 20030175451 se refiere al revestimiento de sílice con silanos para mejorar el comportamiento en el caso de aplicaciones de chorro de tinta. El documento US 20050170109 da a conocer el tratamiento de sílice con aminoalcoxisilanos y su aplicación para papeles para impresión por chorro de tinta, y el documento DE 10 2007 012578 A1 la preparación de dispersiones de sílice catiónicas utilizando aminosilanos primarios, secundarios o terciarios y su empleo para revestimientos. Los documentos WO 2005/009745 A2, US 2005/170109 A1 así como US 2003/175451 mencionan en general la posibilidad de emplear un alcoxisilano amino-funcional cuaternario tal como cloruro de trimetoxisilanpropil-N,N,N-trimetilamonio o bien de un silano sustituido 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 con éxito de sistemas de siloxano con contenido en grupos silanol amino-funcionales (hidrosilos), protonizados y pobres en VOC en la cationización de masas para el satinado de papel. La protonización de la función amino de estos sistemas depende fuertemente del valor del pH. Por ello, el comportamiento de estas aplicaciones es todavía digno de mejora. Para la aptitud para el tratamiento de masas para el satinado de papel es determinante su viscosidad y contenido en sólidos. Cuanto más alta sea la viscosidad, más complejo será el tratamiento, pretendiéndose al mismo tiempo, por motivos de capacidad, un elevado contenido en sólidos de los sistemas.

A partir del documento DE 10 2009 002 477.8 o bien PCT/EP2010/053626 se puede deducir la reacción de cloropropiltriethoxisilano y tetrametiletilendiamina para la preparación de sistemas de siloxano.

25 Sigue existiendo, por lo tanto, además una demanda de compuestos orgánicos de silicio, amino-funcionales y cuaternarios, reducidos en VOC, que posibiliten el ajuste de una viscosidad baja con un contenido en sólidos simultáneamente elevado de dispersiones, por ejemplo, dispersiones de sílice, en particular de masas para el satinado de papel. Preferiblemente, su solubilidad en agua y contenido en VOC de los compuestos orgánicos de silicio deberían estar mejorados con respecto a sistemas conocidos, así como poder acceder a dispersiones de sílice con una proporción tosca baja.

30 Misión de la presente invención era proporcionar compuestos orgánicos de silicio, aminoalcohol-funcionales cuaternarios, reducidos en VOC, o bien composiciones que contengan a éstos y sus productos intermedios con contenido en VOC, así como un procedimiento rentable para su preparación, que permita un ajuste rentable de la viscosidad deseada y del contenido en sólidos en el procedimiento.

35 La misión se resuelve conforma a la invención de manera correspondiente a los datos en las reivindicaciones. En particular, el problema se resuelve mediante los compuestos orgánicos de silicio, aminoalcohol-funcionales cuaternarios conformes a la invención, como también mediante la composición que los contiene de manera correspondiente a las características de las reivindicaciones independientes, así como mediante los procedimientos de preparación conformes a la invención de las reivindicaciones independientes. Formas de realización preferidas están recogidas en las reivindicaciones subordinadas, así como en la memoria descriptiva.

40 Sorprendentemente, el problema pudo resolverse haciendo reaccionar alcoxisilanos halogenoalquil-funcionales con aminoalcoholes terciarios en presencia o bien bajo la adición de una cantidad definida de agua o, primeramente, en condiciones anhidras y a continuación con una cantidad definida de agua, y separando, al menos en parte, el alcohol de la hidrólisis formado, preferiblemente el alcohol de la hidrólisis se separa esencialmente por completo. La reacción de cuaternización que tiene lugar y la hidrólisis al menos parcial y, eventualmente, la condensación parcial se llevan a cabo ventajosamente bajo el control de la temperatura, es decir, según sea necesario, se calienta o enfría, y también la mezcla de reacción se agita de manera adecuada. En este caso, a partir de un átomo de nitrógeno sustituido, originalmente terciario del aminoalcohol, se obtiene un átomo de nitrógeno cuaternario (o bien cuaternario) en particular bajo la formación de compuestos orgánicos de silicio amino-funcionales cuaternarios oligómeros o bien poliméricos obtenibles conforme a la invención, que en lo que sigue se explicarán como mayor detalle. Particularmente sorprendente y ventajoso es que no se necesita emplear catalizador alguno para la reacción de cuaternización, para la hidrólisis y/o condensación. Además, era sorprendente y ventajoso en relación con la

viscosidad de los sistemas presentes, que bajo las condiciones del procedimiento no se formen grupos éster del silanol con grupos aminoalcohol.

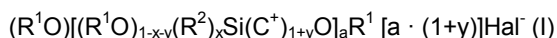
5 La invención posibilita de manera ventajosa la provisión de nuevos compuestos orgánicos de silicio aminoalcohol-funcionales, cuaternarios, reducidos en VOC (compuesto orgánico volátil) que puedan ser proporcionados ventajosamente a presión normal y con un elevado rendimiento. Los compuestos orgánicos de silicio conformes a la invención pueden presentar estructuras lineales, ramificadas y/o cíclicas o bien zonas de la estructura con estructuras M, D, T. Compuestos orgánicos de silicio aminoalcohol-funcionales cuaternarios conformes a la invención, así como correspondientes composiciones acuosas, que contienen al menos uno de los compuestos orgánicos de silicio aminoalcohol-funcionales cuaternarios conformes a la invención, pueden aplicarse  
10 ventajosamente, de manera particularmente ventajosa en la provisión de dispersiones de sílice poco viscosas y lo más pobres posibles en VOC para la producción de masas para el satinado de papel y, en particular, partiendo de este tipo de dispersiones, con una porción tosca relativamente baja.

Además de ello, es sorprendente que en el caso de la reacción conforme a la invención, las citadas reacciones tales como cuaternización, hidrólisis y, preferiblemente, condensación se puedan llevar a cabo prácticamente al mismo  
15 tiempo en una mezcla de reacción a temperaturas de reacción relativamente bajas por debajo de 100°C y, con ello, de manera particularmente ventajosa. Otra ventaja particular del procedimiento de acuerdo con la invención es que la reacción puede ocurrir a estas temperaturas relativamente bajas a la presión normal. Por lo tanto, en el procedimiento de acuerdo con la invención se puede renunciar preferiblemente al uso de autoclaves costosos y complejos de manipular, ya que en función de los aminoalcoholes terciarios empleados y de su punto de ebullición, la reacción se lleva a cabo ventajosamente a presión normal, cuando el punto de ebullición de las aminas se encuentra por encima de la temperatura de reacción. Preferiblemente, el punto de ebullición de los aminoalcoholes terciarios utilizados, en particular los de la Fórmula III, tal como se explica en lo que sigue, se encuentra por encima de 85°C, de manera particularmente preferida por encima de 100°C, en particular por encima de 120°C.  
20

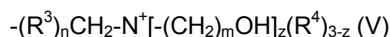
Así, es particularmente sorprendente que tanto la reacción de cuaternización en el grupo halogenoalquilo del silano halogenoalquil-funcional de la Fórmula II empleado, como también la hidrólisis así como la condensación o bien co-condensación de los compuestos II y/o IV o bien sus productos de la hidrólisis presentes en la mezcla de reacción no discorra sólo de manera simultánea, es decir, en el sentido de una reacción en un solo recipiente, sino, además de ello, también además de forma ampliamente selectiva.  
25

Objeto de la invención son compuestos orgánicos de silicio aminoalcohol-funcionales cuaternarios, que comprenden silanoles aminoalcohol-funcionales cuaternarios así como oligómeros de siloxanol aminoalcohol-funcionales cuaternarios, con elementos estructurales Si-O-reticulados (en lo que sigue denominados también brevemente silanoles así como oligómeros de siloxanol) que forman estructuras en forma de cadena, cíclicas y/o reticuladas y que se pueden obtener a partir de una reacción de al menos un silano de las Fórmulas II, IV o al menos un producto de la hidrólisis, condensación o co-condensación, partiendo de silanos de la Fórmula II y/o IV, agua y al menos un aminoalcohol de la Fórmula III y, opcionalmente, el alcohol de la hidrólisis formado en este caso se separa, al menos en parte, del sistema,  
30

35 - en donde al menos una estructura de dichos compuestos orgánicos de silicio aminoalcohol-funcionales cuaternarios corresponde de forma ideal a la Fórmula general I



40 con C<sup>+</sup> en la Fórmula I independiente igual a un grupo de Fórmula V



- en la Fórmula I, los R<sup>1</sup>, independientemente uno de otro, son hidrógeno o un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 8 átomos de C, de manera particularmente preferida R<sup>1</sup> es esencialmente hidrógeno y eventualmente un grupo alquilo correspondiente, los R<sup>2</sup> son iguales o diferentes y R<sup>2</sup> representa un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 8 átomos de C o representa un grupo alilo, arilalquilo o acilo,  
45

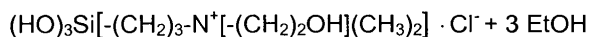
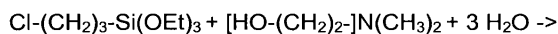
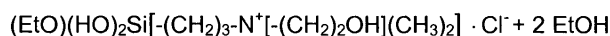
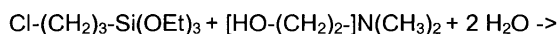
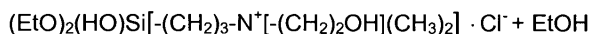
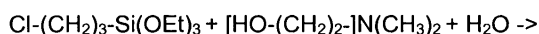
- en la Fórmula V, los R<sup>3</sup> son iguales o diferentes y R<sup>3</sup> representa un grupo alquileo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 18 átomos de C, los R<sup>4</sup> son iguales o diferentes y R<sup>4</sup> representa un grupo que comprende átomos de C1 a C16, en particular R<sup>4</sup> es un grupo hidrocarbonado, preferiblemente un grupo alquilo con 1 a 16 átomos de C, de manera particularmente preferida con 1 a 7 átomos de C,



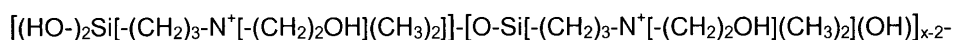
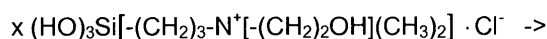
Además, durante la reacción, mediante hidrólisis así como condensación de compuestos de las Fórmulas II y/o productos de cuaternización (IV) resultantes se pueden formar los denominados compuestos orgánicos de silicio aminoalcohol-funcionales cuaternarios oligómeros y/o poliméricos, que comprenden silanoles o bien esencialmente oligómeros de siloxanol, tal como se explica en lo que sigue. En este caso, los silanoles o bien oligómeros de siloxanol presentes pueden contener ciertamente también grupos alcoxi unidos a Si, véase para ello también la Fórmula I.

Se supone, según el conocimiento químico, que bajo las condiciones de reacción conformes a la invención, la reacción de compuestos de las Fórmulas II y III discurre bajo cuaternización y, al menos en parte, hidrólisis, tal como se representa en lo que sigue a modo de modelo en 3-cloropropiltrietoxisilano (CPTEO) y N,N-dimetiletanolamina, sin limitar el modelo a ello.

Cuaternización e hidrólisis parcial o bien completa:

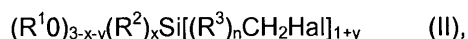


Condensación:



En función del grado de hidrólisis, en lugar de grupos hidroxilo también pueden estar presentes grupos alcoxi. En este caso, x puede ser un número de 2 a  $\infty$ .

Objeto de la invención es también un procedimiento para la preparación de una composición que contiene compuestos orgánicos de silicio aminoalcohol-funcionales cuaternarios, que comprende silanoles así como oligómeros de siloxanol amino-funcionales cuaternarios, así como también composiciones obtenibles según este procedimiento, preferiblemente una composición que contiene oligómeros de siloxanol aminoalcohol-funcionales - como componente A se emplea (i) al menos un alcoxisilano halogenoalquil-funcional de la Fórmula general II



en donde los grupos  $\text{R}^1$  son iguales o diferentes y  $\text{R}^1$  representa un hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de C lineal, ramificado o cíclico, un grupo arilo, arilalquilo o acilo, los grupos  $\text{R}^2$  son iguales o diferentes y  $\text{R}^2$  representa

un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de C lineal, ramificado o cíclico, o representa un grupo arilo, arilalquilo o acilo, los grupos  $R^3$  son iguales o diferentes y  $R^3$  representa un grupo alquileo con 1 a 18 átomos de C lineal, ramificado o cíclico, n es igual a 0 ó 1 y Hal representa cloro o bromo, y x es igual a 0, 1 ó 2, y es igual a 0, 1 ó 2 y (x + y) es igual a 0, 1 ó 2,

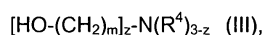
5 o

(ii) un producto de la hidrólisis o condensación de al menos un alcoxisilano de la Fórmula general II antes mencionada, hidrolizados y/o un homo-condensado, o mezclas de al menos dos alcoxisilanos de la Fórmula II,

o

10 (iii) una mezcla a base de al menos un alcoxisilano de la Fórmula general II antes mencionada y un producto de hidrólisis y/o condensación de al menos un alcoxisilano de la Fórmula general II antes mencionada

- se hace reaccionar con un aminoalcohol terciario de la Fórmula general III como componente B,



15 en donde grupos  $R^4$  son iguales o diferentes y  $R^4$  representa un grupo que comprende átomos de C1 a C16, m representa un número entero entre 1 y 16, en particular representa un grupo hidrocarbonado o alquilo tal como se define precedentemente y z representa 1 ó 2 ó 3, preferiblemente m = 1 a 7 y  $R^4$  es un grupo que comprende átomos de C1 a C7, de manera particularmente preferida, m = 1, 2 ó 3, conforme a la invención m = 2; y  $R^4$  es un grupo alquilo con 1 a 16 átomos de C lineal, ramificado o cíclico, en particular un grupo alquilo con 1 a 7 átomos C, preferiblemente un grupo alquilo con 1 a 6 átomos de C, de manera particularmente preferida con 1 a 4 átomos de C

20 que, además de ello, puede estar sustituido, en donde eventualmente dos grupos  $R^4$  pueden estar, por su parte, enlazados entre sí y forman con el nitrógeno de la amina terciaria un ciclo, de manera particularmente preferida, el aminoalcohol es N,N-dimetiletanolamina, N,N-dietiletanolamina, N-metildietanolamina, N-etildietanolamina, trietanolamina o una mezcla que comprende al menos dos de los compuestos,

- el procedimiento se lleva a cabo en al menos una etapa en presencia y/o en particular bajo la adición de una cantidad definida de agua y,

25 - opcionalmente, el alcohol de la hidrólisis formado se separa del sistema, al menos en parte, preferiblemente, el alcohol de la hidrólisis, como también disolvente eventualmente añadido, se separan esencialmente por completo.

Conforme a variantes del procedimiento preferidas, la reacción del componente A y del componente B se lleva a cabo en presencia de una cantidad definida de agua, o se hace reaccionar el componente A con el componente B y se hidroliza a continuación en presencia de una cantidad definida de agua, preferiblemente presenta el componente A, en particular de la Fórmula II,  $R^1$  igual a alquilo con 1 a 4 átomos de C, acilo y  $R^3$  un grupo alquileo lineal con 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 átomos de C, preferiblemente con 2 átomos de C.

30 Conforme a la invención, como componente A se emplea al menos un compuesto de silicio elegido de 3-cloropropiltrimetoxisilano, 3-cloropropiltriethoxisilano, 3-cloropropil-metildimetoxisilano, 3-cloropropil-metildietoxisilano, 3-cloropropil-dimetiletoxosilano o 3-cloropropil-dimetilmetoxisilano, o un producto de la hidrólisis o condensación de los alcoxisilanos antes mencionados.

En el procedimiento de acuerdo con la invención se emplea de manera particularmente preferida un silano halogenoalquil-funcional de la Fórmula II elegido del siguiente grupo: cloropropiltrimetoxisilano, cloropropiltriethoxisilano, cloropropilmetildimetoxisilano y cloropropilmetildietoxisilano y/o su producto de hidrólisis y/o de condensación.

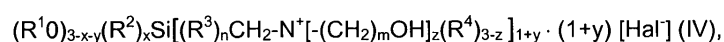
40 En procedimientos preferidos,  $R^3$  en la Fórmula II o IV es un alquileo con 1 a 18 átomos de C lineal, ramificado y/o cíclico, en particular un metileno (-CH<sub>2</sub>-), etileno [-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-], propileno [-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-], butileno [-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>- o -(CH<sub>2</sub>)CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>)-], y n = 0 con Hal igual a cloro. Particularmente preferida es la agrupación [-(R<sup>3</sup>)<sub>n</sub>CH<sub>2</sub>Hal] un grupo clorometileno, cloroetileno, 3-cloropropileno, 2-cloropropileno, 2-cloro-iso-propileno, clorobutileno, cloroisobutileno, cloropentilo, clorohexilo, clorociclohexilo, cloroheptilo, cloro-octilo, cloro-n-octilo, clorociclooctilo.

Otros halogenoalquilsilanos de la Fórmula II empleables en el procedimiento de acuerdo con la invención se eligen, en particular, del grupo 3-cloropropiltrimetoxisilano, 3-cloropropiltriethoxisilano, 3-cloropropiltripropoxisilano, cloropropil-metildimethxisilano, cloropropilmetildietoxisilano, cloropropildimetiletoxisilano, cloropropildimetilmetoxisilano, cloroetiltrimetoxisilano, cloroetiltriethoxisilano, cloroetilmetildimetoxisilano, cloroetilmetildietoxisilano, cloroetilmetilmetoxisilano, cloroetilmetildietoxisilano, clorometiltrimetoxisilano, clorometilmetildimetoxisilano, clorometilmetildietoxisilano, clorometildimetilmetoxisilano, clorometildimetiletoxisilano, 2-cloroisopropiltris(metoxietoxi)silano, 3-cloropropilciclohexildietoxisilano, 3-cloroisobutiltrimetoxisilano, 3-cloroisobutiltriethoxisilano, 3-cloropropilciclohexildimetoxisilano, 3-bromoisopropildietilciclohexoxisilano, 3-cloropropilciclopentildienetoxisilano, 3-bromoisobutiltrimetoxisilano, 3-cloroisobutilbis(etoxietoxi)metilsilano, 4-bromo-n-butiltriethoxisilano, 4-cloro-n-butildietoxiciclopentilsilano, 5-cloro-n-pentiltri-n-butoxisilano, 5-bromo-n-pentiltriethoxisilano, 4-bromo-3-metilbutildimetoxifenilsilano, 5-bromo-n-pentiltri-n-butoxisilano, 5-cloro-n-pentiltriethoxisilano, 6-cloro-n-hexiletoximetilsilano, 6-bromo-n-hexilpropildipropoxisilano, 6-cloro-n-hexildietoxietilsilano, 7-cloro-n-heptiltriethoxisilano, 7-cloroheptildimetoxicicloheptilsilano, 7-bromo-n-heptil-, dietoxiciclooctilsilano, 8-cloro-n-oxtiltriethoxisilano, 8-bromo-n-octildimetilciclohexoxisilano, 3-cloropropildietoxifenilsilano, 3-cloropropilmetoxietoxibencilsilano, 3-brompropildimetoxibencilsilano y/o sus productos de hidrólisis y/o de homo- y/o co-condensación o, convenientemente, 1,4-clorofeniltrimetoxisilano, 1,4-clorobenciltriethoxisilano, y clorometil-p-metilfenil-trimetoxisilano y/o sus productos de la hidrólisis y/o de homo- y/o co-condensación. De manera particularmente preferida, en el procedimiento de acuerdo con la invención se emplean alcoxisilanos sustituidos con cloroalquilo puros.

De manera particularmente ventajosa, los componentes A y B se emplean, en relación con el grupo halogenoalquilo del componente A y el nitrógeno terciario del componente B, en una relación molar de 2 : 1 a 1 : 100, en particular de 2 : 1 a 1 : 10, preferiblemente de 2 : 1 a 1 : 5, de manera particularmente preferida de aproximadamente 1 : 1 a aproximadamente 1 : 1,5, 1 : 1, en donde eventualmente primero se ajusta una relación de 1 : 1 y seguidamente, en función de la carga, se añaden todavía aproximadamente 0,2 del componente B en relación con el componente A presente en 1 a 4 cargas.

Como particularmente ventajosa se ha manifestado una realización del procedimiento en la que se emplea agua en una cantidad de 0,5 a 500 moles de agua por cada mol de átomos de silicio presentes del componente A, preferiblemente en al menos una de las etapas de hidrólisis 0,5 moles de agua por cada mol de grupos alcoxi hidrolizable en el silano de la Fórmula II, empleándose en total preferiblemente, en particular, 0,5 a 25 moles de agua, preferiblemente 5 a 25 moles de agua por cada mol de átomos de silicio en relación con el componente A empleado, de manera particularmente preferida 10 a 25 moles de agua por cada mol de los átomos de silicio, en particular 12 a 25 moles de agua por cada mol de átomos de silicio.

En este caso es, además, ventajoso que el agua se dosifique en particular en cantidades definidas de forma continua o discontinua por cargas al componente A, eventualmente en mezcla con el componente B o al compuesto orgánico de silicio aminoalcohol-funcional cuaternario formado de la Fórmula IV



preferiblemente el agua se añade de forma discontinua bajo agitación, de manera particularmente preferida por cargas, ventajosamente en 1 a 15 cargas, en particular en 2 a 12 cargas, presentando en la fórmula IV  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ , x, y, z, n y m el significado precedentemente definido, en particular conforme a la reivindicación 2. Más preferiblemente, se añade por cargas en cada caso como cantidad definida de agua 0,5 a 4,0 moles de agua por cada mol de átomos de silicio, preferiblemente en torno a 1,0 a 2,0 moles de agua por cada mol de átomos de silicio, de manera particularmente preferida en torno a 1,5 moles más/menos 0,5 moles y, eventualmente, se añade una última carga con 5 a 25 moles de agua por cada mol de átomos de silicio.

En función de la realización del procedimiento, se ha manifestado ventajoso que la reacción se lleve a cabo en presencia de un disolvente, en particular un alcohol o una mezcla de alcoholes o una mezcla de alcohol/agua, debiéndose atribuir también glicoles a los alcoholes, preferiblemente en presencia del alcohol que resulta en la hidrólisis del compuesto de la Fórmula II, de manera particularmente preferida en presencia de etanol, metanol, n-propanol o iso-propanol. En este caso, el disolvente añadido se separa del sistema de manera adecuada durante la separación del alcohol de la hidrólisis que resulta en la reacción.

El alcohol de la hidrólisis formado en la reacción se separa esencialmente por completo, preferiblemente mediante destilación en particular ya durante la reacción. Conforme a una realización particularmente preferida del



procedimiento, por ejemplo la cantidad de alcohol de la hidrólisis y agua separada mediante destilación en la mezcla azeotrópica se compensa mediante la adición adicional de agua.

5 Disolventes volátiles tales como un disolvente añadido y/o el alcohol formado en la reacción mediante hidrólisis es decir, eventualmente grupos hidrolizables para formar disolvente volátil, en particular alcohol de la hidrólisis, se separan hasta un contenido en la composición total inferior a 12% en peso a 0% en peso, preferiblemente mediante destilación según procedimientos habituales para el experto en la materia. Como libre de disolventes se considera una composición cuando el contenido en disolventes en la composición total pudo ajustarse a menos de 10% en peso hasta 0% en peso, de manera particularmente preferida a menos de 5% en peso, de manera muy particularmente preferida a menos de 2% en peso a 0,0001% en peso, en particular a 1 hasta  $\leq 0,5\%$  en peso, 10 preferiblemente a 0,5 hasta  $\leq 0,1\%$  en peso, pudiendo tener lugar la separación de disolvente volátil durante la reacción y/o después mediante destilación, en particular bajo presión reducida, en el intervalo de 0,1 a 1000 mbar, preferiblemente de 80 a 300 mbar, de manera particularmente preferida en el intervalo de 80 a 180 mbar. De manera adecuada, sin embargo también la presión puede reducirse en el transcurso de la reacción de la presión ambiente a una presión reducida. La destilación puede tener lugar de forma discontinua o también de forma continua mediante una columna de destilación, evaporador de capa fina, así como otros aparatos habituales para el experto en la materia. En el caso de la destilación, se destila preferiblemente hasta que en la parte superior de la columna de separación ya sólo se pueda detectar agua. El agua separada por destilación puede completarse mediante adición renovada de agua. Al final de la destilación se puede ajustar la concentración final deseada de la disolución mediante la adición de agua adicional.

20 Según el procedimiento conforme a la invención, la reacción se lleva a cabo ventajosamente a una presión de 1 mbar hasta 100 bares, preferiblemente a aproximadamente 1 mbar a 1,1 bares, de preferencia a la presión atmosférica (presión normal) y a una temperatura de 20 y 150°C, preferiblemente entre 40 y 120°C, de manera particularmente preferida entre 60 y 100°C, en particular de 80 a 95°C.

25 En lo que sigue se describen con mayor detalle realizaciones del procedimiento preferidas para la preparación de las composiciones, sin limitar a las mismas el objeto de la invención, el experto en la materia conoce variantes de procedimiento habituales adicionales.

30 Para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención se ha manifestado ventajoso hidrolizar previamente, antes de la reacción de halogenoalquiltrialcoxisilano de la Fórmula II con un aminoalcohol de la Fórmula III, en particular de 3-cloropropiltrióxido de silano (CPTEO) con N,N-dimetiletanolamina, el halogenoalquiltrialcoxisilano y separar por destilación el alcohol de la hidrólisis liberado tal como se muestra, por ejemplo, en el Ejemplo 5, sin limitar el procedimiento a este ejemplo. Si no tiene lugar una hidrólisis previa de halogenoalquiltrialcoxisilano de la Fórmula II, en particular de CPTEO, antes de la reacción con el aminoalcohol, en particular con N,N-dimetiletanolamina, se añade ventajosamente el aminoalcohol en exceso, con el fin de evitar precipitaciones considerables de CPTEO tal como se muestra a modo de ejemplo en el Ejemplo 3, sin limitar el procedimiento a este ejemplo. En caso necesario, puede separarse por destilación aminoalcohol en exceso tal como N,N-dimetiletanolamina. En general, en todos los procedimientos se puede precipitar, en principio mediante la adición de agua, un halogenoalquiltrialcoxisilano de la Fórmula II, en particular CPTEO, que no ha reaccionado por completo con el aminoalcohol de la Fórmula III tal como N,N-dimetiletanolamina tal como, por ejemplo, en el Ejemplo 2. Si la reacción del halogenoalquiltrialcoxisilano de la Fórmula II, en particular de CPTEO, con el aminoalcohol de la Fórmula III tal como N,N-dimetiletanolamina tiene lugar a temperaturas elevadas, por ejemplo a temperaturas de 140°C-150°C, entonces esto puede conducir a coloraciones intensas del producto tal como se representa, por ejemplo, en el Ejemplo 4.

Objeto de la invención son, en particular, también variantes del procedimiento en las que

- 45 a) el componente A se dispone junto con un disolvente y se añade una cantidad definida de agua, se añade el componente B, el alcohol de la hidrólisis formado se separa del sistema, al menos en parte, añadiendo agua en cantidades definidas, o
- b) se dispone el componente A y se añade un disolvente, se añade una cantidad definida de agua, se añade el componente B, el alcohol de la hidrólisis formado se separa del sistema, al menos en parte, añadiendo agua en cantidades definidas, o
- 50 c) se dispone el componente A y se añade un disolvente, se añade una cantidad definida de agua, el alcohol de la hidrólisis formado se separa del sistema, al menos en parte, después se añade el componente B y el alcohol de la hidrólisis formado se separa del sistema, al menos en parte, añadiendo una cantidad definida de agua y el alcohol de la hidrólisis formado se separa del sistema, al menos en parte, añadiendo agua en cantidades definidas, o
- 55 d) el componente A se deja que reaccione con el componente B a temperatura elevada, y

se añade componente B adicional en cantidad definida y seguidamente se añade una cantidad definida de agua, el alcohol de la hidrólisis formado se separa del sistema, al menos en parte, añadiendo agua en cantidades definidas, o

- 5 e) el componente A se dispone y se añade un disolvente, se añade una cantidad definida de agua, y el alcohol de la hidrólisis formado se separa del sistema, al menos en parte, seguidamente se añade componente B y se añade una cantidad definida de agua a temperatura elevada y el alcohol de la hidrólisis formado se separa, al menos en parte, del sistema, añadiendo eventualmente agua en cantidades definidas o,
- 10 f) el componente A se dispone junto con un disolvente y se añade una cantidad definida de agua, el alcohol de la hidrólisis formado se separa del sistema, al menos en parte, se añade el componente B, el alcohol de la hidrólisis formado se separa del sistema, al menos en parte, añadiendo agua en cantidades definidas.

Más preferiblemente son las realizaciones concretas del procedimiento, sin limitar a ellas la invención. Por lo tanto, particularmente preferidos son procedimientos para la preparación de las composiciones que comprenden compuestos orgánicos de silicio aminoalcohol-funcionales cuaternarios, en particular de siloxanoles aminoalcohol-funcionales cuaternarios de los compuestos tales como, por ejemplo, de la fórmula I idealizada, en los que

- 15 a) el componente A se dispone junto con un disolvente, en particular alcohol tal como etanol o metanol, y se añade una carga de una cantidad definida de agua, en particular aproximadamente 1,5 moles de agua por cada mol de átomos de silicio, se añade el componente B y se calienta, en particular a reflujo, el alcohol de la hidrólisis formado se separa del sistema, al menos en parte, a presión normal, añadiendo agua por
- 20 cargas en cantidades definidas, en particular aproximadamente 1 a 15 cargas por cada 0,5 a 3 moles, preferiblemente por cada 1,5 moles de agua por cada mol de átomos de silicio, seguidamente se separa el alcohol de la hidrólisis en vacío y se añade agua hasta que el contenido del alcohol de la hidrólisis ascienda menos de 5% en peso de la composición total; preferiblemente, el alcohol de la hidrólisis se separa por destilación y se añade de nuevo agua hasta que la composición esté esencialmente libre de disolvente o alcohol de la hidrólisis, o
- 25 b) se dispone el componente A y se añade un disolvente, en particular alcohol, preferiblemente el alcohol que resulta durante la hidrólisis, por ejemplo etanol o metanol, se añade una carga de una cantidad definida de agua, en particular aproximadamente 0,5 a 3,0 moles de agua por cada mol de átomos de silicio, preferiblemente en cada caso 1,5 moles de agua por cada mol de átomos de silicio y, por consiguiente, se hidroliza previamente, se añade el componente B y se calienta, en particular a reflujo, el alcohol de la hidrólisis formado se separa del sistema, al menos en parte, a presión normal, preferiblemente por completo
- 30 añadiendo por cargas agua en cantidades definidas, en particular aproximadamente otras 1 a 15 cargas con en cada caso 0,5 a 3 moles, preferiblemente en cada caso 1,5 moles de agua por cada mol de átomos de silicio, o
- 35 c) se dispone el componente A y se añade un disolvente, en particular alcohol, preferiblemente el alcohol que resulta en la hidrólisis, por ejemplo etanol o metanol, a continuación se añade una carga de una cantidad definida de agua, en particular aproximadamente 0,5 a 3,0 moles de agua por cada mol de átomos de silicio, preferiblemente en cada caso 1,5 moles de agua por cada mol de átomos de silicio, preferiblemente con ello se hidroliza previamente, el alcohol de la hidrólisis formado se separa del sistema, al menos en parte, a presión normal, después se añade el componente B, eventualmente se separa el alcohol de la hidrólisis formado del sistema, al menos en parte, a presión normal y la mezcla de reacción se calienta a reflujo, se añade una carga de una cantidad definida de agua y se separa del sistema el alcohol de la hidrólisis formado, al menos en parte, a presión normal, añadiendo
- 40 por cargas agua en cantidades definidas, preferiblemente por completo, añadiendo por cargas agua en cantidades definidas, en particular aproximadamente otras 1 a 15 cargas por cada 0,5 a 3 moles, preferiblemente por cada 1,5 moles de agua por cada mol de átomos de silicio, o
- 45 d) se deja que el componente A reaccione con el componente B a temperatura elevada y se añade componente B adicional en cantidades definidas en forma discontinua o continua hasta que el componente A haya reaccionado por completo con el componente B, en particular bajo la formación del compuesto de la Fórmula IV, después se añade una carga de una cantidad definida de agua y se separa del sistema el alcohol de la hidrólisis formado, al menos en parte, a presión normal, añadiendo por cargas agua en cantidades definidas, preferiblemente por completo, añadiendo por cargas agua en cantidades definidas, en particular aproximadamente otras 1 a 15 cargas, en cada caso con 0,5 a 3 moles, preferiblemente en cada caso 1,5 moles de agua por cada mol de átomos de silicio, o
- 50 e) se dispone el componente A y se añade un disolvente, luego se añade una carga de una cantidad definida de agua, en particular aproximadamente 0,5 a 3,0 moles de agua por cada mol de átomos de silicio, preferiblemente en cada caso 1,5 moles de agua por cada mol de átomos de silicio, preferiblemente con ello se hidroliza previamente y se separa del sistema el alcohol de la hidrólisis formado bajo vacío, al menos en parte, y se añade seguidamente componente B en cantidades definidas de forma discontinua o continua y se añade a temperatura elevada al menos una carga de una cantidad definida de agua, en particular tal como se explica precedentemente, y se separa del sistema el alcohol de la hidrólisis formado, al menos en
- 60

parte, a presión normal, o en vacío, añadiendo eventualmente por cargas agua en cantidades definidas, en particular en 1 a 15 cargas tal como se expuso precedentemente.

5 Conforme a una alternativa preferida adicional, el procedimiento también se puede llevar a cabo de manera que al componente A se le añade opcionalmente un disolvente, preferiblemente un alcohol, de manera particularmente preferida metanol, etanol, isopropanol, se hidroliza previamente el componente A con agua en una cantidad de 0,5 a 3,0 moles de agua por cada mol de átomos de silicio presentes, preferiblemente con 0,5 a 2 moles de agua por cada mol de átomos de silicio presentes, de manera particularmente preferida en torno a 1,5 moles de agua por cada mol de átomos de silicio, se añade componente B, la mezcla de reacción presente se ajusta a la presión ambiente o a presión reducida, a una temperatura entre 20 y 150°C, preferiblemente en torno a 40 a 120, de manera particularmente preferida en torno a 60 a 100°C, y el alcohol de la hidrólisis formado se separa de la mezcla de reacción, al menos en parte, preferiblemente en esencia por completo, al igual que el disolvente eventualmente empleado y en este caso se añade opcionalmente agua en una cantidad definida, la composición, así obtenida, se diluye opcionalmente con agua, ajustando el contenido en sólidos en la composición preferiblemente a 0,1 hasta 99,9% en peso y seguidamente se pone en contacto eventualmente con al menos otro componente de la serie de los pigmentos, cargas, aglutinantes, reticulantes, abrillantadores ópticos, espesantes, coadyuvantes de reología, coadyuvantes de barniz u otro coadyuvante, o se pone en contacto.

20 En el procedimiento antes mencionado se prefiere particularmente que la composición se ajuste mediante la adición de agua a una viscosidad menor que 1500 mPa s, preferiblemente a una viscosidad en el intervalo entre 1 y 300 mPa s, preferiblemente de 1 a 100 mPa s, de manera particularmente preferida de 5 a 60 mPa s, de acuerdo con la invención de 5 a 20 mPa s. Para el experto en la materia resulta claro que el ajuste de la viscosidad puede tener lugar, en principio, durante la preparación como también en un instante posterior, por ejemplo antes de la aplicación.

Una adición de toda la cantidad de agua en una etapa para la reacción puede conducir a la formación de precipitados insolubles que deben ser separados de manera compleja por filtración, por ejemplo, para la preparación de disoluciones de la composición y que reducen el rendimiento.

25 Conforme a la invención, en el procedimiento ventajosamente se mezcla un silano de la Fórmula II, en particular un silano cloroalquilo-funcional, eventualmente su producto de la hidrólisis y/o de condensación con un aminoalcohol terciario de la Fórmula III, eventualmente en presencia de un disolvente, en presencia de 0,5 a 200 moles de agua por cada mol de átomos de silicio tiene lugar una cuaternización – en el átomo de nitrógeno bajo la formación de un compuesto de la fórmula IV y/o I - y al menos en parte una hidrólisis y, eventualmente, una condensación (de los alcoxisilanos en grupos silanol, seguido de una condensación bajo la formación de puentes Si-O-Si) - de los compuestos orgánicos de silicio, aminoalcohol-funcionales cuaternarios que comprenden oligómeros de siloxanol. Preferiblemente, la reacción puede llevarse a cabo en un tipo de “reacción en un recipiente”, por ejemplo por tandas, pudiendo separarse por destilación durante la reacción ya alcohol de la hidrólisis y en esencia al mismo tiempo, dosificarse posteriormente agua. En este caso, la presión en el recipiente de reacción puede reducirse también con una duración creciente de la reacción, es decir, las porciones orgánicas volátiles, en particular el alcohol de la hidrólisis formado, se separa del sistema a presión reducida, al menos en parte, mediante destilación.

También se puede filtrar en el procedimiento de acuerdo con la invención, o una composición obtenida conforme a la invención puede filtrarse, en caso necesario, de un modo convencional, en el caso de que se manifiesten turbideces.

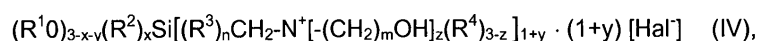
40 Conforme a la invención, la reacción puede llevarse a cabo sin catalizador adicional. Sin embargo, se puede manifestar conveniente añadir un catalizador para la hidrólisis y/o condensación, por ejemplo - pero no exclusivamente - un ácido orgánico o inorgánico tal como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido cítrico, cloruro de hidrógeno, como gas, ácido clorhídrico concentrado o acuoso, ácido bórico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, por nombrar sólo algunos. De manera correspondiente, también para el ajuste del valor del pH se puede añadir a la composición o mezcla de reacción en cada momento un ácido inorgánico u orgánico.

45 Además, se puede preferir emplear como componentes adicionales en el procedimiento conforme a la invención óxidos de metales, preferiblemente óxidos de metales con grupos hidroxilo capacitados para la condensación. Estos son, en particular, sílices, ácido silícico pirógeno, ácido silícico precipitado, silicatos, ácido bórico, dióxido de titanio, óxido de aluminio, óxido-hidrato de aluminio, ATH (trióxido de aluminio  $Al(OH)_3$ ), hidróxido de magnesio ( $Mg(OH)_2$ ), óxido de cerio, óxido de ytrio, óxido de calcio, óxidos de hierro, óxido de zirconio, óxido de hafnio, óxido de boro, 50 óxido de galio, óxido de indio, óxido de estaño, óxido de germanio, así como correspondientes hidróxidos y óxido-hidratos, así como mezclas de al menos dos de los compuestos antes mencionados entre sí.

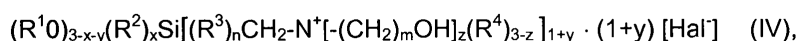
Como disolventes volátiles o grupos hidrolizables para formar disolventes volátiles se recogen alcoholes tales como metanol, etanol, iso-propanol, n-propanol y grupos alcoxi que se hidrolizan para formar alcoholes, radicales con contenido en grupos aciloxi así como el ácido acético o ácido fórmico derivado mediante la hidrólisis, o también grupos ariloxi que pueden formar fenoles, y también glicoles así como glicoles parcialmente eterificados tales como etilenglicol, dietilenglicol o metoxietanol que se añaden a la formulación o resultan mediante hidrólisis de sus ésteres silílicos.

Por productos de condensación se entienden en el marco de la invención tanto productos de homo- como de co-condensación de la reacción de alcoxisilanos hidrolizados, compuestos orgánicos de silicio que presentan grupos Si-OH oligómeros o también poliméricos, así como también productos de condensación bajo participación de co-condensados de bloques de los compuestos de las Fórmulas II y IV primeramente en cada caso hidrolizados y condensados que también seguidamente se pueden hacer reaccionar con aminoalcoholes todavía para formar co-condensados de bloques cuaternizados por completo.

Por consiguiente, objeto de la invención es también un compuesto orgánico de silicio aminoalcohol-funcional cuaternario de la Fórmula IV, conforme a la definición precedente para  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ , Hal, x, y, z, n y m de la fórmula IV o según la reivindicación 1, en particular como producto intermedio para la preparación del oligómero de siloxanol aminoalcohol-funcional cuaternario representado de forma idealizada como Fórmula I



Asimismo objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de un compuesto orgánico de silicio aminoalcohol-funcional cuaternario de la Fórmula IV



en el que el silano halogenoalquil-funcional de la Fórmula II tal como se define precedentemente o como en la reivindicación 2, se hace reaccionar con un aminoalcohol de la Fórmula III tal como se define precedentemente o como en la reivindicación 2, para dar un compuesto de la Fórmula IV tal como se define precedentemente o como en la reivindicación 1. En particular, se deja que un silano de la Fórmula II reaccione con un silano de la Fórmula III a temperatura elevada, eventualmente en presencia de un disolvente preferiblemente inerte, y se añade silano en cantidades definidas de forma discontinua o continua hasta que el silano de la Fórmula II haya reaccionado esencialmente por completo con el aminoalcohol de la Fórmula III. El tratamiento puede tener lugar según los procedimientos y métodos habituales para el experto en la materia tales como, por ejemplo, destilación, eventualmente con un evaporador de capa fina.

Otro objeto de la invención es, por consiguiente, también una composición que contiene compuestos orgánicos de silicio aminoalcohol-funcionales cuaternarios, en particular oligómeros de siloxanol aminoalcohol-funcionales cuaternarios tal como los de la Fórmula I idealizada y, compuestos de la Fórmula IV y agua, composición que se puede obtener según uno de los procedimientos precedentemente explicados o según un procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 2 a 14 ó 16. En este caso, es particularmente preferido que los compuestos orgánicos de silicio aminoalcohol-funcionales cuaternarios, obtenibles en el procedimiento, sean solubles en agua, en particular, también los oligómeros de siloxanol.

Las composiciones de acuerdo con la invención se distinguen ventajosamente por una baja viscosidad con un contenido en sólidos simultáneamente elevado tal como se confirma por los ejemplos de realización. Esta combinación de baja viscosidad y elevado contenido en sólidos es una premisa necesaria para una elevada capacidad en la producción de revestimientos. Al mismo tiempo, las composiciones conformes a la invención están esencialmente exentas de VOC. Por consiguiente, las composiciones de acuerdo con la invención presentan un comportamiento claramente mejorado que las composiciones conocidas. Sin embargo, no se excluyen fundamentalmente con ello composiciones con contenido en alcohol.

La composición obtenida conforme a la invención es, por norma general, líquida y de poco a ligeramente viscosa, encontrándose la viscosidad, en particular, por debajo de 1500 mPa s a 0,001 mPa s, preferiblemente entre 1000 y 1 mPa s, preferiblemente por debajo de 300 mPa s, preferiblemente por debajo de 200 mPa s, de manera

particularmente preferida por debajo de 100 mPa s, mejor entre 100 mPa s y 1 mPa s, siendo más preferidos intervalos de 50 a 1 mPa s, en particular de 20 y 5 mPa s (la viscosidad se determina conforme a la norma DIN 53015).

- 5 Además, se prefiere que las composiciones arrojen un contenido en sólidos en la composición de 0,1 a 99,9% en peso, preferiblemente, de 0,5 a 90% en peso, en particular de 5 a 70% en peso, preferiblemente de 7 a 60% en peso, de manera particularmente preferida de 30 a 60% en peso, siendo todos los componentes en la composición en suma de 100% en peso.

- 10 En este caso se prefiere particularmente que las composiciones presenten un contenido en sólidos preferiblemente de 7 a 60% en peso, de manera particularmente preferida de 30 a 60% en peso, preferiblemente de 40 a 60% en peso y que la composición presente al mismo tiempo una viscosidad < 1500 mPa s, preferiblemente ≤ 1000 mPa s, de manera particularmente preferida de 1 a 300 mPa s, en particular de 1 a 100 mPa s, mejor de 5 a 20 mPa s. Una composición particularmente preferida presenta un contenido en sólidos de 30 a 60% en peso a una viscosidad de 5 a 20 mPa s. Composiciones de acuerdo con la invención presentan un contenido en sólidos de 40 a 60% en peso, a una viscosidad de 5 a 20 mPa s.

- 15 Además, se prefiere una composición que presente un contenido total en nitrógeno de 0,1 a 15% en peso, en particular de 1,0 a 4,0% en peso a una viscosidad de 1 a 100 mPa s, de manera particularmente preferida de 5 a 20 mPa s y eventualmente un valor del pH en el intervalo de 5,0 a 11,0, preferiblemente de 6,0 a 9,0.

- 20 Una composición puede ser adicionalmente preferida cuando contenga adicional o alternativamente un contenido en agua de 0,0999 a 99,9% en peso y un contenido en disolventes volátil o bien alcohol de la hidrólisis en la composición total inferior a 12% en peso a 0% en peso, preferiblemente inferior a 1 hasta 0,0001% en peso, arrojando todos los componentes en la composición en suma 100% en peso.

Además puede ser preferido que una composición contenga al menos otro de los siguientes componentes de la serie de los pigmentos, cargas, aglutinantes, reticulantes, abrillantadores ópticos, coadyuvantes de barniz u otros coadyuvantes.

- 25 Conforme a la invención, la presente composición está esencialmente exenta de disolventes volátiles, preferiblemente de alcohol de la hidrólisis y, en particular, durante la reticulación, ya no libera alcohol de la hidrólisis y, en particular, presenta un punto de inflamación por encima de 90°C.

- 30 Las composiciones reivindicadas son esencialmente estables al almacenamiento. Esto significa que no muestran variaciones visibles tales como turbidez o sedimentación o gelificación en el espacio de dos semanas, preferiblemente de 3 meses, de manera particularmente preferida 1 año.

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

- 35 Objeto de la invención es también una formulación que comprende una composición de acuerdo con la invención, en particular una composición acuosa, que además de ello comprende al menos uno de los siguientes componentes de la serie de los pigmentos, aglutinantes, reticulantes, abrillantadores ópticos, coadyuvantes de barniz, sustancia activa y/o coadyuvante y/o carga.

Las composiciones de acuerdo con la invención pueden emplearse con muy buena idoneidad en revestimientos para chorro de tinta, en particular para revestimientos de papel muy brillantes.

- 40 Asimismo objeto de la invención es el uso del compuesto orgánico de silicio aminoalcohol-funcional cuaternario o de una composición, en particular según una de las reivindicaciones 1 a 20, para la modificación, tratamiento y/o preparación de formulaciones, sustratos, artículos, materiales orgánicos e inorgánicos, materiales compuestos, masas para el satinado de papel, aplicaciones de chorro de tinta, preferiblemente para la producción de papeles fotográficos para chorro de tinta, agentes de satinado de papeles, papel, materiales textiles, cargas, formulaciones de acción biocida, fungicida y/o virucida, revestimientos de acción biocida, fungicida y/o virucida, para el apresto de materiales fibrosos, hilos y/o materiales textiles, para la impregnación de textiles, para el apresto antiestático de superficies, en particular materiales planos, fibrosos, tejidos, granulosos y/o en forma de polvo, por consiguiente, en particular para la modificación catiónica de superficies inorgánicas u orgánicas polares, por ejemplo cargas,
- 45

pigmentos, superficies de vidrio, mineral y cerámicas, sustancias artificiales y naturales polares tales como, por ejemplo, poliésteres, poliamidas, lana, seda, celulosa, lignocelulosa, madera, proteínas, azúcares, polisacáridos y similares, que también pueden presentarse en forma de partículas o en forma de fibras, en el intervalo de cm, mm, micronizado o también en el intervalo nanométrico.

- 5 Una aplicación preferida para las composiciones de acuerdo con la invención es la producción de pinturas de revestimiento. Para ello, de manera adecuada se prepara primero una dispersión acuosa de sílice y se trata con el sistema de silano de acuerdo con la invención, habitualmente bajo la acción de elevadas fuerzas de cizallamiento con ayuda de aparatos de dispersión usuales en el sector. Para resultados óptimos es deseable un tamaño medio del agregado de 140-160 nm. Dentro de un sistema, grados de carga elevados durante la dispersión conducen a una  
10 disminución del tamaño medio de las partículas. La dispersión de sílice silanizada, obtenida, se distingue ventajosamente por un elevado contenido en sólidos, una elevada estabilidad al almacenamiento y una baja tendencia a la sedimentación. Preferiblemente, la pintura de revestimiento se produce en una segunda etapa a partir de la dispersión de sílice silanizada mediante la adición de aglutinante, preferiblemente poli(alcohol vinílico) y reticulante, preferiblemente ácido bórico, la cual se adecua particularmente bien para la producción de papeles  
15 fotográficos para chorro de tinta.

- Cuanto menor sea el contenido en sólidos en la formulación, tanto menor será también la capacidad de las instalaciones de revestimiento hechas funcionar con el mismo, dado que los componentes volátiles deben ser separados térmicamente por norma general de las masas para satinado de papel (en este caso: principalmente agua). Cuanto mayor sea el contenido en sólidos de la formulación, tanto menos agua deberá separarse y tanto más  
20 rápidamente pueden ponerse en funcionamiento las instalaciones de revestimiento. Se pretende un contenido en sólidos de > 20% en peso, preferiblemente mayor que 24% en peso bajo las condiciones mencionadas en el Ejemplo S4 para masas de satinado de papel. Una descripción de esta aplicación se puede deducir en detalle en la solicitud DE paralela con el título "Verfahren zur Herstellung einer Siliciumdioxidpartikel und Kationisierungsmittel aufweisenden Dispersion".

- 25 Para la aplicación, la composición de acuerdo con la invención puede aplicarse sobre un sustrato, por norma general mediante inmersión, aplicación con brocha, extensión, pulverización, en particular con tamaños de gotitas inferiores a 200 µm, preferiblemente menores que 100 µm hasta el intervalo nanométrico; precipitación, revestimiento por hilatura, mediante revestidores de cortina o todas las otras técnicas conocidas por el experto en la materia. Para ello, en la composición se ajusta una concentración de compuesto orgánico de silicio adecuada para el procedimiento pretendido. En función del procedimiento de tratamiento puede ser suficiente, por lo tanto, la concentración de  
30 0,01% en peso de compuesto orgánico de silicio hasta 99,5% en peso en la composición. Los procedimientos de aplicación son ampliamente conocidos por el experto en la materia en cada caso competente. Además de ello, de manera en sí conocida, un revestimiento aplicado sobre un sustrato puede endurecer bajo condiciones ambientales y/o mediante un tratamiento térmico y/o fotoquímico adicional o bien fraguar con el sustrato. Por ejemplo, de esta  
35 manera con una composición conforme a la invención se pueden tratar sustratos inorgánicos u orgánicos o una composición de acuerdo con la invención se puede emplear como componente de precursores en formulaciones.

Los siguientes Ejemplos explican con mayor detalle la presente invención, en particular el procedimiento de acuerdo con la invención, así como las composiciones de acuerdo con la invención, sin limitar la invención a estos Ejemplos.

### **Ejemplos**

#### 40 **Métodos de determinación**

- Cloruro hidrolizable se tituló potenciográficamente con nitrato de plata (por ejemplo Metrohm, varilla de plata tipo 682 como electrodo indicador y electrodo de referencia de Ag/AgCl u otro electrodo de referencia adecuado). Contenido en cloruro total según la disgregación de Wurtzschmitt. Para ello, la muestra se disgrega en una bomba de Wurtzschmitt con peróxido de sodio. Después de la acidificación con ácido nítrico, el cloruro se mide  
45 potenciográficamente con nitrato de plata como antes.

- En el caso de una reacción con plata de la función cloroalquilo con aminas terciarias, los valores de análisis para cloruro hidrolizable y cloruro total son idénticos y, con ello, una medida de la compleción de la reacción, dado que con cloruro total, la suma a base de cloruro con contenido en sales (hidrocloruro de amina) y cloruro unido covalentemente (función cloroalquilo) y con cloruro hidrolizable se determina exclusivamente cloruro a modo de sal o  
50 disociable con agua (hidrocloruro de amina presente). Al comienzo de la reacción, el valor del cloruro hidrolizable es cero y aumenta en el caso de la conversión completa, al valor que se mide para el cloruro total. Por lo tanto, estos

análisis se adecuan extraordinariamente de manera adicional para la espectroscopía por  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  RMN como control de la reacción.

5 El contenido en alcohol después de la hidrólisis se determina por cromatografía de gases. Para ello, se hidroliza una cantidad definida con ácido sulfúrico (5 g de muestra, 25 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , w = 20%). Se añaden 75 ml de agua destilada. A continuación, se neutraliza con lejía de sosa y se lleva a cabo una destilación con vapor de agua. Patrón interno 2-butanol.

10 La determinación de nitrógeno, unido orgánicamente, amonio etc., nitrógeno unido orgánicamente puede transformarse en amonio mediante la disgregación de Kjeldhal y determinarse acidimétricamente después de la adición de lejía de sosa. Procedimiento: hasta 5 g de muestra se calientan con 10 ml de ácido sulfúrico (conc.) y una tableta de Kjeldhal (Merck 1. 15348) hasta que la disolución de disgregación sea clara y, a excepción de ácido silícico precipitado eventual, transparente. El recipiente de disgregación se conecta al sistema de aparatos de destilación y mediante la adición de lejía de sosa (27%), el amoníaco liberado se transfiere por destilación al colector de carga previa. El contenido en amoníaco se titula bajo la adición de ácido bórico (2%) con ácido sulfúrico (c( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) = 0,05 mol/l o bien 0,005 mol/l). V = consumo de ácido sulfúrico en ml, c = concentración del ácido sulfúrico en mol/l, z = número de equivalentes del ácido sulfúrico = 2, E = peso neto en mg.

Ecuación:

$$N [\%] = \frac{100 \cdot V \cdot c \cdot z \cdot 14,01}{E}$$

20 La determinación de  $\text{SiO}_2$  tiene lugar después de la descomposición mediante ácido sulfúrico y catalizador de Kjeldahl, determinándose el peso del  $\text{SiO}_2$  separado. Procedimiento: la muestra de 1 g se mezcla en un vaso de precipitados de 250 ml con una tableta de Kjeldahl (p. ej. Merck N° 15348) y 20 ml de ácido sulfúrico (conc.). La disolución se calienta lentamente. Los componentes orgánicos se oxidan hasta que la disolución de disgregación se mantenga transparente y clara al humear el ácido sulfúrico. Después del enfriamiento y de una dilución cuidadosa hasta aprox. 200 ml, el ácido silícico precipitado en este caso se separa por filtración a través de un filtro de banda blanca. El filtro se lava con agua hasta que el valor del pH del agua de lavado sea  $> 4$ , luego se seca en crisoles de platino y se transforma en cenizas. El residuo se calcina a  $800^\circ\text{C}$  y se pesa. Después de la evaporación con ácido fluorhídrico (conc.), se calcina de nuevo a  $800^\circ\text{C}$  y se pesa. m = diferencia de peso antes y después de la separación de fluoruros en g; E = cantidad pesada en g

Ecuación:

$$\text{SiO}_2 [\%] = \frac{100 \cdot m}{E}$$

30 Seguidamente se reproducen las normas DIN que se utilizaron para la determinación de los parámetros mencionados:

Contenido en sólidos:	DIN 38409-1 (1987-01-00)
Índice de refracción:	DIN 51423 (2010-02-00)
Densidad:	DIN 51757 (1994-04-00)
35 Viscosidad	DIN 53015 (2001-02-00)
Índice de color	DIN EN ISO 6271 (2005-03-00)
Turbidez	DIN EN ISO 7027 (2000-04-00)

### Ejemplo 1

#### **3-cloropropiltrietoxisilano (CPTEO) / N,N-dimetiletanolamina**

40 **Sistema de aparatos:**

Reactor con agitador de 4 l con dispositivo de destilación, termómetro del fondo y de la parte superior, bomba de vacío, manómetro, dispositivo dosificador y filtro de presión

**Empleo de sustancias**

<b>Eductos</b>	<b>m(Educto) [g]</b>	<b>n(Educto) [mol]</b>	<b>w(Educto) [%]</b>	<b>Observación</b>
CPTEO	1283,0	5,328	28,79	M = 240,8 g/mol Kp = 230 °C
N,N-dimetiletanolamina	570,5	6,400	12,80	M = 116,21 g/mol Kp = 133 °C
Etanol	160,0		3,59	
Agua VE:				
1ª adición	143,9	7,992	3,23	
2ª adición	143,9		3,23	
3ª adición	143,9		3,23	
4ª adición	144,5		3,24	
5ª-12ª adición	1866,1		41,88	
Σ (Eductos)	4455,8		100,00	

m (etanol de la hidrólisis) = 735,3 g

**Peso total del producto:** 2438,5 g (teoría: 2562,7 g)

5 **Peso total del destilado:** 2236,0 g

**Realización:**

## 1. Hidrólisis

10 En un matraz de 4 bocas de 4 l se dispusieron 1283,0 g de CPTEO (5,328 moles) y 160,0 g de etanol. A TA se añadieron gota a gota, en el espacio de 16 min, 143,9 g de agua totalmente desalinizada (VE) (1,5 moles de H<sub>2</sub>O/mol de Si). La temperatura del fondo aumentó en este caso a aprox. 40°C.

## 2. Reacción de cuaternización

A continuación, se añadieron con agitación, en el espacio de 6 min, 570,5 g (6,400 moles) de dimetiletanolamina. La temperatura del fondo aumentó en este caso de 40°C hasta aprox. 48°C. A continuación, se hirvió a reflujo durante aprox. 45 min (temperatura del fondo aprox. 85°C).

15 3. Destilación a TA / Reacción de cuaternización

A la presión normal se separaron por destilación, en el espacio de aprox. 6 h, 1706,6 g de agua / etanol / dimetiletanoldiamina. Durante este tiempo se añadieron con agitación en siete porciones 2038,3 g de agua. Después de aprox. 3 h de destilación, se incorporaron en 3 porciones (2ª a 4ª adición de agua) en total 432,4 g de agua VE. La muestra del fondo mostró entonces una buena solubilidad en agua VE.

20 3. Destilación en vacío

En el espacio de 1,7 h se separaron por destilación, a una temperatura del fondo de 50 a 55°C y a una presión absoluta de aprox. 140 mbar, 529,4 g de agua / etanol / dimetiletanoldiamina. Al final de la destilación se añadieron con agitación 560,17 g de agua VE. Se obtuvo un líquido ligeramente turbio/ligeramente amarillento, poco viscoso. Rendimiento: 2521,7 g.

25 4. Filtración

Se filtró en un filtro de presión de laboratorio de 2 l a TA a una sobrepresión de aprox. 0,5 bares de N<sub>2</sub>. Como filtro se utilizó una placa de filtración cortada a medida (Technikum, empleada para filtros de campana) con un diámetro de 135 mm. El tiempo de filtración ascendió a aprox. 20 min. Se obtuvo un líquido transparente, ligeramente amarillento y poco viscoso.

30

**Análítica (Producto):**



Determinación	Unidad	Resultado	Método
N total	% en peso	2,9	Véase arriba
Cloruro total	% en peso	7,4	Véase arriba
Cloruro hidrolizable	% en peso	7,0	Véase arriba
SiO <sub>2</sub>	% en peso	12,5	Véase arriba
Contenido en sólidos	% en peso	47,5	DIN 38409-H1-1
Etanol (tras la hidrólisis)	% en peso	<0,1	Véase arriba
Valor del pH		8,6	
Índice de refracción (20 °C)		1,4146	DIN 51423
Densidad (20 °C)	g/cm <sup>3</sup>	1,126	DIN 51757
Viscosidad (20 °C)	mPa s	12,3	DIN 53015
Punto de inflamación	°C	> 95	DIN EN ISO 2719
Índice de color	mg Pt-Co/l	55	ISO 6271
Turbidez	TE/F	0,36	ISO 7027

<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C-RMN:

5 Pureza del compuesto diana, aprox. 95,8% en moles, 4,2% en moles de dimetiletanolamina libre. Ningún indicio sobre una transesterificación del grupo aminoetanol en SiOR.

<sup>29</sup>Si-RMN:

1% Si silano  
7% Si Estructuras M  
45% Si Estructuras D  
10 47% Si Estructuras T

El nuevo producto se distingue por propiedades de tratamiento y aplicación todavía mejores en la producción de papeles fotográficos para chorro de tinta muy brillantes.

#### Observaciones a la reacción de N,N-dimetiletanolamina con CPTEO

15 Diferencias en el procedimiento con respecto a la reacción de halogenoalquilalcoxisilanos con aminas terciarias tal como en el documento PCT/EP2010/053626.

- Como se indica en el Ej. 5, se manifiesta ventajoso que antes de la reacción de CPTEO con N,N-dimetiletanolamina, el CPTEO se hidrolice previamente y el alcohol de la hidrólisis liberado se separe por destilación.  
- Si no tiene lugar una hidrólisis previa de CPTEO antes de la reacción con N,N-dimetiletanolamina, entonces se manifiesta ventajoso trabajar con un exceso de N,N-dimetiletanolamina, con el fin de evitar precipitaciones  
20 considerables de CPTEO (véase el Ejemplo 3). En caso necesario N,N-dimetiletanolamina en exceso se puede separar por destilación.

- CPTEO que no ha reaccionado por completo con N,N-dimetiletanolamina puede ser precipitado, en principio, mediante la adición de agua (véase el Ejemplo 2).

25 - Si la reacción de CPTEO con N,N-dimetiletanolamina se lleva a cabo a temperaturas de 140 a 150°C, entonces esto conduce a intensas coloraciones del producto (véase el Ejemplo 4).

#### Ejemplo 2

En un matraz de cuatro bocas de 500 ml se dispusieron 160,01 g de Dynasytan® CPTEO (0,664 moles). A TA, se añadieron con agitación 20,73 g de etanol y, a continuación, en el espacio de 13 min, se añadieron gota a gota, con agitación, 18,09 g de agua VE (1,5 moles de H<sub>2</sub>O / mol de Si). En este caso, la temperatura del fondo aumentó de  
30 20°C hasta 33°C. A continuación, en el espacio de dos minutos, se añadieron con agitación 59,34 g de N,N-dimetiletanolamina (0,665 moles), lo cual condujo a un aumento de la temperatura del fondo hasta 42°C. A continuación, se hirvió a reflujo durante 1 h a una temperatura del fondo de aprox. 87°C. Después, se separó por destilación a presión normal la mezcla de etanol. La temperatura del fondo alcanzó durante la destilación una temperatura máxima de 107°C. 46 min después del comienzo de la destilación se aportaron dosificadamente 36,08 g  
35 de agua VE en el espacio de 3 minutos. Otros 184,88 g de agua VE se añadieron durante la destilación ulterior. En total se separaron por destilación 184,5 g de líquido. Después de un total de 7,5 h, la tanda se enfrió hasta TA. El rendimiento ascendió a 266,07 g (corresponde a 90,3% del teórico) de un líquido ligeramente amarillento,

transparente y poco viscoso. En el agitador se habían acumulado cantidades claras de una sustancia gelatinosa (hidrolizado de silano condensado) lo cual era responsable del rendimiento relativamente bajo (rendimiento reducido mediante depósitos de gel).

5 **Analítica:**

Determinación	Unidad	Resultado	Método
N total	% en peso	3,0	Véase arriba
Cloruro total	% en peso	7,7	Véase arriba
Cloruro hidrolizable	% en peso	7,6	Véase arriba
Contenido en sólidos	% en peso	51,5	DIN 38409-H1-1
Etanol (tras la hidrólisis)	% en peso	0,1	Véase arriba
Valor del pH		7,5	
Índice de refracción (20 °C)		1,4180	DIN 51423
Densidad (20 °C)	g/cm <sup>3</sup>	1,132	DIN 51757
Viscosidad (20 °C)	mPa s	14,2	DIN 53015
Índice de color	mg Pt-Co/l	30	ISO 6271
Turbidez	TE/F	0,23	ISO 7027

<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C-RMN: 98,2% en moles de pureza del compuesto diana cuaternario, aprox. 1,8% en moles de dimetiletanolamina libre.

<sup>29</sup>Si-RMN:

- 10 1% Si silano  
7% Si Estructuras M  
47% Si Estructuras D  
45% Si Estructuras T

**Ejemplo 3**

- 15 20% en moles de exceso de DMEA, ningún depósito de gel

En un matraz de cuatro bocas de 500 ml se dispusieron 160,55 g de Dynasytan® CPTEO (0,667 moles). A TA, se añadieron con agitación 20,12 g de etanol y, a continuación, en el espacio de 13 min, se añadieron gota a gota, con agitación, 18,05 g de agua VE (1,5 moles de H<sub>2</sub>O / mol de Si). En este caso, la temperatura del fondo aumentó de 21°C hasta 28°C. 33,1 g de etanol de la hidrólisis se separaron por destilación en vacío (presión absoluta 140 a 94 mbar) a una temperatura del fondo de aprox. 35°C en el espacio de 45 min. A continuación, en el espacio de cuatro minutos, se añadieron con agitación 71,34 g de N,N-dimetiletanolamina (0,800 moles), lo cual condujo a un aumento de la temperatura del fondo. Después se separaron por destilación, a presión normal y en el espacio de 38 min, 80,08 g de una mezcla de etanol. A una temperatura del fondo de 96,0 a 92,2°C se hirvió a reflujo durante 20 min. A continuación, se aportaron dosificadamente 17,99 g de agua VE en el espacio de dos minutos. Otros 245,47 g de agua VE se añadieron durante la destilación ulterior. En total se separaron por destilación 322,5 g de líquido. Después de un total de 7,65 h, la tanda se enfrió hasta TA. El rendimiento ascendió a 325,9 g (corresponde a 96,0% del teórico) de un líquido ligeramente amarillento, transparente y poco viscoso. Ninguna deposición de gel en el recipiente de reacción.

30 **Analítica:**

Determinación	Unidad	Resultado	Método
N total	% en peso	2,7	Véase arriba
Cloruro total	% en peso	7,2	Véase arriba
Cloruro hidrolizable	% en peso	7,0	Véase arriba
Contenido en sólidos	% en peso	47,2	DIN 38409-H1-1
Etanol (tras la hidrólisis)	% en peso	< 0,1	Véase arriba
Valor del pH		8,0	
Índice de refracción (20 °C)		1,4121	DIN 51423
Densidad (20 °C)	g/cm <sup>3</sup>	1,122	DIN 51757
Viscosidad (20 °C)	mPa s	10,9	DIN 53015
Índice de color	mg Pt-Co/l	25	ISO 6271

Turbidez	TE/F	1,0	ISO 7027
----------	------	-----	----------

$^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ -RMN: Pureza del compuesto diana, aprox. 97,3% en moles, 2,7% en moles de dimetiletanolamina libre.

$^{29}\text{Si}$ -RMN:

-% Si silano

6% Si Estructuras M

47% Si Estructuras D

47% Si Estructuras T

#### **Ejemplo 4**

Reacción de CPTEO / N,N-dimetiletanolamina (DMAE) 140 hasta 150°C

En un matraz de cuatro bocas de 500 ml se dispusieron 160,10 g de CPTEO (0,665 moles). A una temperatura del fondo de 20°C se añadieron con agitación 59,35 g de N,N-dimetiletanolamina (0,666 moles). A una temperatura del fondo de 140,6 a 151,8°C se agitó durante 6,8 h. Después de un tiempo de reacción de aprox. 2,5 h, el análisis por GC proporcionó todavía 14,0% en volumen de CPTEO y < 0,1% en volumen de N,N-dimetiletanolamina en el fondo. El fondo se había coloreado entretanto de ligeramente amarillento a través de naranja a rojo. Después de un tiempo de reacción de 3,7 h, el análisis por GC de la muestra del fondo proporcionó un contenido de 16,8% en volumen de CPTEO. Después de ello, se aportaron dosificadamente 13,96 g de N,N-dimetiletanolamina (0,157 moles). El fondo se coloreó de color pardo. Después de otros 22 min de tiempo de reacción, el análisis por GC proporcionó todavía 7,4% en volumen de CPTEO. Se aportaron dosificadamente de nuevo 13,99 g de N,N-dimetiletanolamina (0,157 moles). Después de otros 13 min de tiempo de reacción, el análisis por GC proporcionó todavía 3,2% en volumen de CPTEO en el fondo. Se aportaron entonces dosificadamente, en el espacio de 31 min, 127,55 g de agua VE. Después de un total de 8 h, la tanda se enfrió hasta TA. El fondo era casi transparente y pardo. Al día siguiente se separaron por destilación en vacío (300 mbar a 176 mbar de presión absoluta) y a una temperatura del fondo de 61,1 a 76,9°C etanol libre. En total se separaron por destilación en aprox. 4 h 230,28 g de líquido. Durante la destilación se aportaron dosificadamente 223,8 g de agua VE. El rendimiento ascendió a 348,19 g (corresponde a 95,4% del teórico) de un líquido pardo transparente y poco viscoso. Ninguno depósito de gel en el recipiente de reacción.

**Analítica:**

Determinación	Unidad	Resultado	Método
N total	% en peso	3,1	Véase arriba
Cloruro total	% en peso	6,6	Véase arriba
Cloruro hidrolizable	% en peso	6,3	Véase arriba
Contenido en sólidos	% en peso	45,7	DIN 38409-H1-1
Etanol (tras la hidrólisis)	% en peso	< 0,1	Véase arriba
Valor del pH		9,5	
Índice de refracción (20 °C)		1,1429	DIN 51423
Densidad (20 °C)	g/cm <sup>3</sup>	1,145	DIN 51757
Viscosidad (20 °C)	mPa s	11,1	DIN 53015
Índice de color	Gardner	8	ISO 6271
Turbidez	TE/F	1,6	ISO 7027

#### **Ejemplo 5**

CPTEO / DMAE 1 : 1 (mol), CPTEO con 1,5 ml de H<sub>2</sub>O/ mol de Si pre-hidrolizado

En un matraz de tres bocas de 4 l se dispusieron 829,30 g de CPTEO (3,444 moles) y se añadieron con agitación 100,40 g de etanol a una temperatura del fondo de 22°C. A continuación, a la temperatura ambiente y bajo intensa agitación se añadieron dosificadamente, en el espacio de 8 min, 93,12 de agua VE. En este caso, la temperatura del fondo ascendió hasta 47°C. En vacío se separó entonces por destilación el etanol de la hidrólisis hasta una temperatura del fondo de 62,2°C y una presión absoluta < 1 mbar. A continuación, se añadieron con agitación 307,12 g (3,445 moles) de N,N-dimetiletanolamina. En este caso, la temperatura del fondo ascendió como máximo a 58,5°C. A continuación, el fondo se calentó hasta 109,4°C y con cuidado se aportaron dosificadamente, en el espacio de 11 min, 93,05 g de agua. Después de 12 min tuvo lugar de nuevo una adición de agua (92,75 g en 6

min). Se comenzó a separar por destilación etanol a la presión normal. A continuación, se aportó dosificadamente de nuevo agua VE en dos porciones (92,99 g y 93,01 g), antes de separar por destilación en vacío el etanol libre restante. Durante la destilación en vacío y después del término de la destilación se aportaron con agitación en total de nuevo 956,36 de agua VE en la mezcla de reacción. Se obtuvieron 1773,2 g (97,0%) de un líquido ligeramente turbio / amarillento, poco viscoso.

5

**Analítica:**

Determinación	Unidad	Resultado	Método
N total	% en peso	2,6	Véase arriba
Cloruro total	% en peso	6,8	Véase arriba
Cloruro hidrolizable	% en peso	6,5	Véase arriba
Contenido en sólidos	% en peso	43,9	DIN 38409-H1-1
Etanol (tras la hidrólisis)	% en peso	< 0,1	Véase arriba
Valor del pH		6,3	
Índice de refracción (20 °C)		1,4059	DIN 51423
Densidad (20 °C)	g/cm <sup>3</sup>	1,115	DIN 51757
Viscosidad (20 °C)	mPa s	8,7	DIN 53015
Índice de color	mg Pt-Co/l	60	ISO 6271
Turbidez	TE/F	2,7	ISO 7027

**Ejemplo Comparativo para la preparación de dispersiones:**

- 5 Sistema de silano cuaternario (CPTEO/TMEDA) preparado a partir de 3-cloropropiltrióxido de silano (CPTEO) y tetrametilendiamina (TMEDA).

**Ejemplo Comparativo 1:**

Disolución basada en agua, exenta de VOC, de un sistema de silano cuaternario, preparada a partir de 3-cloropropiltrióxido de silano (CPTEO) y tetrametilendiamina (TMEDA).

- 10 Sistema de aparatos: Reactor con agitador con dispositivo de destilación, termómetro del fondo y de la parte superior, bomba de vacío, manómetro y dispositivo de dosificador.

**Empleo de sustancias**

Eductos	M(Eductos) [g]	N(Eductos) [mol]	w(Eductos) [%]	Observación
Cloropropiltrióxido de silano	3206,2	13,31	37,3	M = 240,8 g/mol
N,N,N',N'-tetrametilendiamina	1547,2	13,31	18,0	M = 116,21 g/mol
Agua VE:				
1ª adición	1603,1		18,6	
2ª adición	641,3		7,5	
3ª adición	1600,0		18,6	
Σ (Eductos)	8597,8			

m(etanol de la hidrólisis) = 1836,8 g; peso total del producto después de la filtración: 6521,4 g (teórico: 6761,1 g); peso total del destilado: 2946,5 g.

- 15 Realización:

- 20 1. Reacción (duración aprox. 9,7 h): se dispuso cloropropiltrióxido de silano y bajo agitación se añadió rápidamente tetrametilendiamina. A continuación tuvo lugar la 1ª adición de agua en el espacio de aproximadamente 20 minutos (caudal, aprox. 4,8 l/h) bajo intensa agitación. El fondo era entonces claramente turbio y se calentó a reflujo (aprox. 87°C) durante 6 h. En el espacio de 10 minutos tuvo lugar la 2ª adición de agua al fondo entretanto aclarado (caudal aprox. 3,9 l/h). Después de calentar durante otras 1,5 h a reflujo, tuvo lugar la 3ª adición de agua con agitación (en el espacio de aprox. 20 minutos, caudal aprox. 4,8 l/h).

- 25 2. Destilación (duración aprox. 9 h): a una temperatura del fondo de 49°C a 54°C se separó por destilación etanol de la hidrólisis en vacío (100-270 mbar). Después de la separación por destilación de una mezcla de etanol/agua de aprox. 1700 g, se dosificaron posteriormente con rapidez 327 g de agua. Con el fin de separar por destilación casi por completo el alcohol de la hidrólisis, hubo que separar por destilación un exceso de al menos el 60% (referido a la

masa de etanol de la hidrólisis). La cantidad de agua separada por destilación se aportó de nuevo al final de la destilación.

3. Filtración (duración aprox. 1 h): A continuación, el producto ligeramente turbio y amarillento se filtró mediante filtro de prensado (2 l) y filtro de profundidad Seitz 500 a una sobrepresión de 0,8 bares (rendimiento de filtración por  $d_{\text{filtro}} = 14 \text{ cm}$ ; 18 l/h). Se obtuvo un líquido transparente y 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 refracción (20 °C)	1,4224		DIN 51423
Color [mg PT-Co/l]	75		
Sólido [%]	48,4		DIN 38409-1
pH	8,6		1:1 en agua, DIN 38404-C5
SiO <sub>2</sub> [%]	11,8	11,8	Véase arriba
Etanol (tras la hidrólisis) [%]	0,5		Véase arriba
N total [%]	5,0	5,5	Véase arriba
Cloruro total [%]	7,2	7,0	Véase arriba
Cloruro hidrolizable [%]	7,1	7,0	Véase arriba

RMN: <sup>13</sup>C-RMN: aprox. 15% de los grupos TMEDA se presentaban en forma de bis-aducto. Por cada 100 grupos SiCH<sub>2</sub> estaba presente 8% en moles de TMEDA libre.

- 10 <sup>29</sup>Si-RMN: 2,5% de Si silano; 14,6% de Si estructuras M; 49,7% de Si estructuras D; 33,3% de Si estructuras T

**Preparación de dispersiones**

- 15 Los siguientes ejemplos de dispersión D1 a D4 se desarrollaron bajo la condición de que las dispersiones fueran aplicables de forma muy fluida y presentaran un comportamiento similar en el revestimiento del papel en relación con la estructura de los poros y el volumen de los poros. Como medida de la porosidad del revestimiento se manifestó el tamaño del agregado medio en la dispersión, medido con dispersión de la luz dinámica. Para los resultados óptimos, era deseable un tamaño del agregado medio de 140 a 160 nm. Dentro de un sistema, grados de carga elevados condujeron durante la dispersión a una disminución del tamaño medio de partículas. Los ejemplos muestran que mediante el uso del sistema de silano de acuerdo con la invención se pueden conseguir grados de carga muy elevados con una conservación simultánea del tamaño deseado del agregado.

20 **Ejemplo D1:**

Dispersión partiendo de ácido silícico pirógeno con una superficie específica de 320 m<sup>2</sup>/g y cloruro de poli-dialil-dimetil-amonio (p-DADMAC) (Ejemplo Comparativo)

- 25 A 1350 g de agua VE se añadieron 60 g de p-DADMAC. Después se incorporaron con agitación 320 g de ácido silícico pirógeno mediante un disolvedor a 1500 hasta 4000 rpm y, a continuación, se continuó pre-dispersando a lo largo de un espacio de tiempo de cinco minutos a 2000 rpm. Seguidamente, se dispersó con un aparato de dispersión de rotor-estator a 15000 rpm bajo enfriamiento (< 30°C) durante diez minutos. Finalmente, la dispersión se filtró a través de un tamiz de 500 µm.

**Ejemplo D2:**

- 30 Dispersión partiendo de ácido silícico pirógeno con una superficie específica de 300 m<sup>2</sup>/g y N-butilaminopropil-trimetoxisilano (Ejemplo Comparativo).

- 35 A 1200 g de agua VE se incorporaron con agitación 425 g de ácido silícico pirógeno por medio de un disolvedor a 1500 hasta 4000 rpm y, a continuación, se continuó pre-dispersando a lo largo de un espacio de tiempo de cinco minutos a 2000 rpm. Seguidamente se dispersó entonces con un aparato de dispersión con rotor-estator a 15000 rpm bajo enfriamiento (< 30°C) durante diez minutos. Entonces se agitó de nuevo con el disolvedor con 2000 rpm y tuvo lugar la adición de una mezcla a base de 21,3 g de N-butilaminopropil-trimetoxisilano, 67 g de metanol y 20 g

de ácido fórmico (disolución al 50 por ciento en agua), luego se dispersó finalmente durante 60 minutos en el sistema de rotor-estator a 5000 rpm a 60°C. Finalmente, la dispersión se enfrió y se filtró a través de un tamiz de 500 µm.

**Ejemplo D3:**

5 Dispersión partiendo de ácido silícico pirógeno con una superficie específica de 300 m<sup>2</sup>/g y sistema de silano cuaternario (CPTEO /TMEDA), (Ejemplo Comparativo).

509 g de ácido silícico pirógeno se incorporaron con agitación con un disolventador a 1500 hasta 5000 rpm en una mezcla a base de 1215 g de agua VE, 53,0 g de sistema de silano cuaternario (sistema CPTEO/TMEDA del Ejemplo Comparativo 1) y 23,4 g de ácido acético (disolución al 25 por ciento en peso en agua) y se continuó dispersando durante 5 minutos a 2000 rpm. A continuación, se dispersó finalmente con un dispositivo de dispersión con rotor-estator (Kinematica Polytron PT6100) a lo largo de un espacio de tiempo de 30 minutos a 10000 rpm. Finalmente, la dispersión se enfrió y se filtró a través de un tamiz de 500 µm.

**Ejemplo D4:**

15 Dispersión conforme a la invención partiendo de ácido silícico pirógeno con una superficie específica de 300 m<sup>2</sup>/g y la disolución del Ejemplo 1

428 g de ácido silícico pirógeno se incorporaron con agitación con un disolventador a 1500 hasta 5000 rpm en una mezcla a base de 805 g de agua VE y 47,4 g de la disolución del Ejemplo 1 y se continuó dispersando durante 10 minutos a 2000 rpm. A continuación, se dispersó con un dispositivo de dispersión con rotor-estator (Kinematica Polytron PT6100) a lo largo de un espacio de tiempo de 30 minutos a 10000 rpm. Finalmente, la dispersión y se filtró a través de un tamiz de 500 µm.

**Tabla:**

**Datos físico-químicos de las dispersiones D1 a D4**

		Comparación			Conforme a invención
		D1	D2	D3	D4
Contenido en sólidos <sup>*)</sup>	% en peso	20,0	25,0	30,0	35,0
Diámetro de partículas <sup>**)</sup>	nm	157	154	156	148
Viscosidad <sup>***)</sup>	mPa s	47	80	122	142

25 \*) después de secado hasta constancia de peso a 125 °C;  
 \*\*) después de dispersión dinámica de la luz (Horiba LB-500);  
 \*\*\*) a 100 1/s; 23 °C

30 Los ejemplos de dispersión D5 a D8 demostraron, independientemente del parámetro tamaño del agregado, el contenido en sólidos máximo que es posible con el respectivo aditivo de cationización. Las dispersiones presentaban, conforme a lo esperado, viscosidades muy elevadas, pero eran todavía líquidas y elaborables. Debido a los pequeños tamaños de partículas, se renunció al tratamiento ulterior para formar pinturas de revestimiento y papeles para impresión por chorro de tinta.

**Ejemplo D5:**

35 Dispersión partiendo de ácido silícico pirógeno con una superficie específica de 300 m<sup>2</sup>/g y cloruro de poli-dialil-dimetil-amonio (p-DADMAC) (Ejemplo Comparativo)

40 A 1190 g de agua VE se añadieron 60 g de p-DADMAC. Después, se incorporaron con agitación 320 g de ácido silícico pirógeno por medio de un disolventador a 1500 hasta 4000 rpm y, a continuación, se continuó pre-dispersando a lo largo de un espacio de tiempo de cinco minutos a 2000 rpm. Seguidamente se dispersó entonces con un aparato de dispersión de rotor-estator a 15000 rpm bajo enfriamiento (< 30°C) durante diez minutos. Finalmente, la dispersión y se filtró a través de un tamiz de 500 µm.

**Ejemplo D6:**

Dispersión partiendo de ácido silícico pirógeno con una superficie específica de 300 m<sup>2</sup>/g y N-butilaminopropil-trimetoxisilano (Ejemplo Comparativo)

5 Se dispusieron 1035 g de agua y se agitaron 21,2 g de N-butilaminopropil-trimetoxisilano en el agua. Después de un tiempo de hidrólisis de 30 min, la disolución dispuesta se ajustó a pH 4,2 con 63,7 g de ácido acético (disolución al 25 por ciento en peso en agua). Entonces se incorporaron con agitación 423,9 g de ácido silícico pirógeno por medio de un disolvedor a 1500 hasta 4000 rpm y, a continuación, se continuó pre-dispersando a lo largo de un espacio de tiempo de cinco minutos a 2000 rpm. Seguidamente se dispersó entonces con un aparato de dispersión de rotor-estator a 10000 rpm bajo enfriamiento (< 30°C) durante diez minutos. Finalmente, la dispersión se filtró a través de un tamiz de 500 µm.

**Ejemplo D7:**

Dispersión partiendo de ácido silícico pirógeno con una superficie específica de 300 m<sup>2</sup>/g y sistema de silano cuaternario (sistema CPTEO/TMEDA del Ejemplo Comparativo 1) (Ejemplo Comparativo).

15 560 g de ácido silícico pirógeno se incorporaron con agitación con un disolvedor a 1500 hasta 5000 rpm en una mezcla a base de 1156 g de agua VE, 58,3 g de sistema de silano cuaternario (CPTEO/TMEDA) y 25,7 g de ácido acético (disolución al 25 por ciento en peso en agua). y se continuó dispersando durante 5 minutos a 2000 rpm. A continuación, con un dispositivo dispersador de rotor-estator (Kinematica Polytron PT6100) se dispersó finalmente a lo largo de un espacio de tiempo de 30 minutos a 10000 rpm. Finalmente, la dispersión se enfrió y se filtró a través de un tamiz de 500 µm.

**Ejemplo D8:**

Dispersión conforme a la invención partiendo de ácido silícico pirógeno con una superficie específica de 300 m<sup>2</sup>/g y disolución del Ejemplo 1

25 557 g de ácido silícico pirógeno se incorporaron con agitación con un disolvedor a 1500 hasta 5000 rpm en una mezcla a base de 885 g de agua VE y 58 g de la disolución del Ejemplo 1 y se continuó dispersando durante 10 minutos a 2000 rpm. A continuación, se dispersó con un dispositivo dispersador de rotor-estator (Kinematica Polytron PT6100) a lo largo de un espacio de tiempo de 30 minutos a 10000 rpm. Finalmente, la dispersión se filtró a través de un tamiz de 500 µm.

**Tabla:**

**Datos físico-químicos de las dispersiones D5 a D8**

\*) después del secado hasta constancia de peso a 125 °C;

		Comparación			Conforme a invención
		D5	D6	D7	D8
Contenido en sólidos <sup>*)</sup>	% en peso	22,0	30	33	39
Diámetro de partículas <sup>**)</sup>	nm	132	125	121	114
Viscosidad <sup>***)</sup>	mPa s	5600	2800	3580	5380

\*\*) después de dispersión dinámica de la luz (Horiba LB-500);

35 \*\*\*) a 100 1/s; 23 °C

Junto al ácido silícico pirógeno con una superficie específica (superficie según BET 300 m<sup>2</sup>/g) pueden prepararse dispersiones conforme a la invención también a base de otros ácidos silícicos pirógenos con una superficie específica tal como demuestran los Ejemplos D9 a D12.

**Ejemplos D9 a D12:**

40 Prescripción general de preparación (datos cuantitativos, véase la tabla)



5 El polvo de ácido silícico pirógeno se incorporó con agitación con un disolvedor a 1500 hasta 5000 rpm en una mezcla a base de 885 g de agua VE y la cantidad correspondiente de la disolución del Ejemplo 1 y se continuó dispersando durante 10 minutos a 2000 rpm. A continuación, se dispersó con un dispositivo dispersador de rotor-estator (Kinematica Polytron PT6100) a lo largo de un espacio de tiempo de 30 minutos a 10000 rpm. Finalmente, la dispersión se filtró a través de un tamiz de 500  $\mu\text{m}$ .

**Tabla:**  
**Parámetros de preparación y datos físico-químicos de las dispersiones D9 a D12**

		D9	D10	D11	D12
Tipo de ácido silícico pirógeno (BET)	m <sup>2</sup> /g	150	200	255	255
Cantidad empleada de ácido silícico pirógeno	g	472	375	335	420
Cantidad empleada de disolución del Ejemplo 1	g	26,1	27,7	31,5	39,5
Contenido en sólidos *)	% en peso	35	30,2	28	32,6
Diámetro de partículas **)	nm	159	150	145	140
Viscosidad ***)	mPa s	68	58	45	125

- 10 \*) después de secado hasta constancia de peso a 125 °C;  
 \*\*) después de dispersión dinámica de la luz (Horiba LB-500);  
 \*\*\*) a 100 1/s; 23 °C

#### Preparación de pinturas de revestimiento

##### Ejemplo S1 (Ejemplo Comparativo):

- 15 A la dispersión D1 se añadió, en cada caso mediante un disolvedor a 500 rpm, una disolución al 12 por ciento en peso de poli(alcohol vinílico) PVA 235, razón social Kuraray Europe, y se agitó durante 10 minutos. Se añadió PVA 235 hasta que la relación dióxido de silicio a PVA (seco) ascendió a 5 : 1 (o bien a 6 : 1 para S9 y S10). Para el ajuste de la viscosidad se añadió agua hasta que se ajustó el contenido en sólidos indicado en la tabla.
- 20 Seguidamente, se añadió una disolución al 7% en peso de ácido bórico en agua. La cantidad del ácido bórico ascendió a 12,5% en peso de la cantidad del poli(alcohol vinílico). Finalmente, se añadió la composición con contenido en glixal "Cartabond TSI" de la razón social Clariant. La cantidad correspondía a 4,8% en peso de la cantidad del poli(alcohol vinílico). La viscosidad de la pintura de revestimiento para chorro de tinta se midió al cabo de 24 h mediante un viscosímetro Brookfield.

- 25 Los Ejemplos S2, S3, S4 y S9 a S12 se prepararon análogamente a S1 pero utilizando las respectivas dispersiones D2, D3, D4 así como D9 a D12. Los contenidos en sólidos y las viscosidades de las pinturas de revestimiento están reproducidos en la Tabla 4.

**Tabla 3:**

##### **Contenidos en sólidos y viscosidades de las pinturas de revestimiento S1 a S4**

		Ejemplo Comparativo			Conforme a invención
		S1	S2	S3	S4
de		D1	D2	D3	D4
Contenido en sólidos	% en peso	17,5	22,6	23,1	24,3
Viscosidad *)	mPa s	3680	5350	3410	3200

- 30 \*) Viscosidad (Brookfield) a 100 rpm y 20 °C; medida después de 24 h

**Tabla 4:**

**Contenidos en sólidos y viscosidades de las pinturas de revestimiento S9-S12**

Conforme a invención					
		<b>S9</b>	<b>S10</b>	<b>S11</b>	<b>S12</b>
de		D9	D10	D11	D12
Contenido en sólidos	% en peso	25,1	24,3	22,9	23,1
Viscosidad	mPa s	4210	2860	3410	2200

**Preparación del revestimiento de chorro de tinta**

- 5 La pintura de revestimiento conforme a la invención S4 y S9 a S12 se aplicó con ayuda de una varilla con rasqueta perfilada a un papel base fotográfico (grosor 300 µm). El grosor de la película en húmedo de la pintura de revestimiento ascendió a 80 µm. El revestimiento se secó a 105°C a lo largo de un espacio de tiempo de 8 minutos. Se alcanzó un peso de aplicación uniforme de 22 g/m<sup>2</sup>. Los papeles descritos se imprimieron sobre una impresora de chorro de tinta del tipo Canon PIXMA iP6600D con máxima resolución. La evaluación de los resultados de impresión están representados en la Tabla 5.

10 **Tabla 5:**  
**Valoración <sup>\*)</sup> de los resultados de impresión**

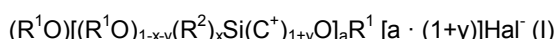
	<b>S1</b>	<b>S2</b>	<b>S3</b>	<b>S4</b>	<b>S9</b>	<b>S10</b>	<b>S11</b>	<b>S12</b>
Intensidad de color	2	2	2	2	3	2,5	2	2
Resolución	2,5	2	2	2	3	3	2,5	2
Nivelación del color <sup>**)</sup>	1,5	1	1	1	3	2,5	2	2,5
Desplazamiento del color	1,75	1,5	1,5	1,5	3	2,5	1,75	1,5
Brillo <sup>***)</sup>	45,1	43,5	43,1	45,3	30,1	39,8	42,3	45,3

<sup>\*)</sup> Mejor nota 1, peor nota 6; <sup>\*\*)</sup> sangrado

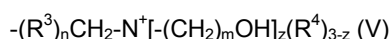
<sup>\*\*\*)</sup> a un ángulo de observación de 60°

## REIVINDICACIONES

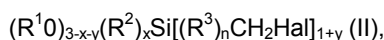
1. Compuestos orgánicos de silicio aminoalcohol-funcionales cuaternarios, que comprenden silanoles aminoalcohol-funcionales cuaternarios así como oligómeros de siloxanol aminoalcohol-funcionales cuaternarios, con elementos estructurales Si-O-reticulados que forman estructuras en forma de cadena, cíclicas y/o reticuladas y que se pueden obtener a partir de una reacción de al menos un silano de las Fórmulas II, IV o al menos un producto de la hidrólisis, condensación o co-condensación, partiendo de silanos de la Fórmula II y/o IV, agua y al menos un aminoalcohol de la Fórmula III y, opcionalmente, el alcohol de la hidrólisis formado en este caso se separa, al menos en parte, del sistema,
- 5 - en donde al menos una estructura de dichos compuestos orgánicos de silicio aminoalcohol-funcionales cuaternarios corresponde de forma ideal a la Fórmula general I



con  $C^+$  en la Fórmula I independiente igual a un grupo de Fórmula V



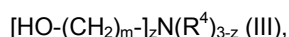
- 15 en la Fórmula I, los  $R^1$ , independientemente uno de otro, son hidrógeno o un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 8 átomos de C, los  $R^2$  son iguales o diferentes y  $R^2$  representa un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 8 átomos de C o representa un grupo alilo, arilalquilo o acilo,
- en la Fórmula V, los  $R^3$  son iguales o diferentes y  $R^3$  representa un grupo alquileo lineal, ramificado o cíclico con 1 a 18 átomos de C, los  $R^4$  son iguales o diferentes y  $R^4$  representa un grupo que comprende átomos de C1 a C16,
- 20 en las Fórmulas I y V, independientemente, n es igual a 0 ó 1, m es un número entero entre 1 y 16 y z es igual a 1 ó 2 ó 3 y Hal representa cloro o bromo, y x es igual a 0 ó 1, y es igual a 0 ó 1 y (x + y) es igual a 0 ó 1, y a es mayor que o igual a 1,
- en donde el silano de la Fórmula II es un halogenoalquilsilano,



y el silano de la Fórmula IV es un compuesto orgánico de silicio aminoalcohol-funcional cuaternario

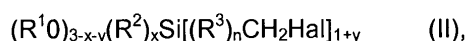
- 25  $(R^1O)_{3-x-y}(R^2)_xSi[(R^3)_nCH_2-N^+[-(CH_2)_mOH]_z(R^4)_{3-z}]_{1+y} \cdot (1+y) [Hal] \quad (IV),$

y el aminoalcohol corresponde a la Fórmula III,



- 30 en donde en las Fórmulas II, III así como IV, grupos  $R^1$  independientes son iguales o diferentes y  $R^1$  representa un hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de C lineal, ramificado o cíclico, un grupo arilo, arilalquilo o acilo, los grupos  $R^2$  son iguales o diferentes y  $R^2$  representa un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de C lineal, ramificado o cíclico, o representa un grupo arilo, arilalquilo o acilo,  $R^3$ ,  $R^4$ , Hal así como n, m y z, independientemente uno de otro, están definidos como precedentemente, y x es igual a 0, 1 ó 2, y es igual a 0, 1 ó 2 y (x + y) es igual a 0, 1 ó 2.

2. Procedimiento para la preparación de una composición que contiene compuestos orgánicos de silicio aminoalcohol-funcionales cuaternarios, que comprende oligómeros de siloxanol amino-funcionales cuaternarios, en el que
- 35 - como componente A se emplea  
(i) al menos un alcoxisilano halogenoalquil-funcional de la Fórmula general II



- 40 en donde los grupos  $R^1$  son iguales o diferentes y  $R^1$  representa un hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de C lineal, ramificado o cíclico, un grupo arilo, arilalquilo o acilo,  
los grupos  $R^2$  son iguales o diferentes y  $R^2$  representa un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de C lineal, ramificado o cíclico, o representa un grupo arilo, arilalquilo o acilo,

los grupos  $R^3$  son iguales o diferentes y  $R^3$  representa un grupo alquileo con 1 a 18 átomos de C lineal, ramificado o cíclico,  
 $n$  es igual a 0 ó 1 y Hal representa cloro o bromo,  
 $y$  y  $x$  es igual a 0, 1 ó 2, y  $z$  es igual a 0, 1 ó 2 y  $(x + y)$  es igual a 0, 1 ó 2,

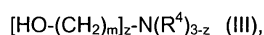
5 o

(ii) un producto de la hidrólisis o condensación de al menos un alcoxisilano de la Fórmula general II antes mencionada,

o

10 (iii) una mezcla a base de al menos un alcoxisilano de la Fórmula general II antes mencionada y un producto de la hidrólisis y/o condensación de al menos un alcoxisilano de la Fórmula general II antes mencionada

- se hace reaccionar con un aminoalcohol de la Fórmula general III como componente B,



15 en donde grupos  $R^4$  son iguales o diferentes y  $R^4$  representa un grupo que comprende átomos de C1 a C16,  $m$  representa un número entero entre 1 y 16, en particular representa un grupo hidrocarbonado o alquilo tal como se define precedentemente y  $z$  representa 1 ó 2 ó 3,

- el procedimiento se lleva a cabo en al menos una etapa en presencia de una cantidad definida de agua y,

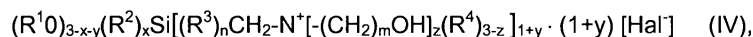
- opcionalmente, el alcohol de la hidrólisis formado se separa del sistema, al menos en parte.

20 3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que la reacción del componente A y del componente B se lleva a cabo en una cantidad definida de agua, o el componente A se hace reaccionar con el componente B y, a continuación, se hidroliza en presencia de una cantidad definida de agua.

4. Procedimiento según la reivindicación 2 ó 3, caracterizado por que como componente B se emplea N,N-dimetiletanolamina, N,N-dietiletanolamina, N-metildietanolamina, N-etildietanolamina o trietanolamina o una mezcla que comprende al menos dos de los compuestos antes mencionados.

25 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 4, caracterizado por que se emplea agua en una cantidad de 0,5 a 500 moles de agua por cada mol de átomos de silicio presente del componente A, en particular 0,5 a 25 moles de agua, preferiblemente 5 a 25 moles de agua por cada mol de átomos de silicio en relación con el componente A empleado, de manera particularmente preferida 10 a 25 moles de agua por cada mol de los átomos de silicio, en particular 12 a 25 moles de agua por cada mol de los átomos de silicio.

30 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 5, caracterizado por que el agua se dosifica de forma continua o discontinua al componente A, eventualmente en mezcla con el componente B o al compuesto orgánico de silicio, aminoalcohol-funcional cuaternario formado de la Fórmula IV



35 preferiblemente, el agua se añade de forma discontinua con agitación, de manera particularmente preferida por cargas, en 1 a 15 cargas, en particular en 2 a 12 cargas, en donde en la Fórmula IV  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ,  $n$  y  $m$  presentan el significado precedentemente definido conforme a la reivindicación 2.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 6, caracterizado por que se añaden por cargas, en cada caso como cantidad de agua definida, 0,5 a 4,0 moles de agua por cada mol de átomos de silicio, preferiblemente en torno a 1,0 hasta 2,0 moles de agua por cada mol de átomos de silicio.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 7, caracterizado por que la reacción se lleva a cabo en presencia de un disolvente, en particular alcohol, preferiblemente en presencia del alcohol que resulta durante la hidrólisis del compuesto de la Fórmula II, de manera particularmente preferida en presencia de etanol, metanol, n-propanol o iso-propanol.
- 5 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 8, caracterizado por que la reacción se lleva a cabo a una presión de 1 mbar hasta 100 bares, preferiblemente a la presión ambiente (presión normal) y a una temperatura de 20 y 150 °C, preferiblemente de 40 a 120 °C, de manera particularmente preferida de 60 a 100 °C, en particular de 80 a 95 °C.
- 10 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 9, caracterizado por que se separa disolvente volátil y eventualmente grupos hidrolizables para formar disolvente volátil, en particular alcohol de la hidrólisis, hasta un contenido en la composición total inferior a 12% en peso a 0% en peso, preferiblemente a menos de 10% en peso, de manera particularmente preferida a menos de 5% en peso, de manera muy particularmente preferida a menos de 2% en peso a 0,0001% en peso, en particular a 1 hasta  $\leq 0,5\%$  en peso, preferiblemente a 0,5 hasta  $\leq 0,1\%$  en peso, pudiendo tener lugar la separación de disolvente volátil durante la reacción y/o después mediante destilación, en particular bajo presión reducida, en el intervalo de 0,1 a 1000 mbar, preferiblemente de 80 a 300 mbar, de manera particularmente preferida en el intervalo de 80 a 180 mbar.
- 15 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 10, caracterizado por que como componente A se emplea al menos un compuesto de silicio de la serie 3-cloropropiltrimetoxisilano, 3-cloropropiltriethoxisilano, 3-cloropropilmetildimetoxisilano, 3-cloropropilmetildietoxisilano, 3-cloropropil-dimetiletoxisilano o 3-cloropropil-dimetilmetoxisilano, o un producto de la hidrólisis o condensación de los alcoxisilanos antes mencionados.
- 20 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 11, caracterizado por que los componentes A y B se emplean, en relación con el grupo halogenoalquilo del componente A y el nitrógeno terciario del componente B, en una relación molar de 2 : 1 a 1 : 100, en particular de 2 : 1 a 1 : 10, de manera particularmente preferida de aproximadamente 1 : 1 a aproximadamente 1 : 1,5,
- 25 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 12, caracterizado por que
- a) - el componente A se dispone junto con un disolvente y se añade una cantidad definida de agua,  
- se añade el componente B,  
- el alcohol de la hidrólisis formado se separa del sistema, al menos en parte, añadiendo agua en cantidades definidas,
- 30 o
- b) - se dispone el componente A y se añade un disolvente,  
- se añade una cantidad definida de agua,  
- se añade el componente B,  
- el alcohol de la hidrólisis formado se separa del sistema, al menos en parte, añadiendo agua en cantidades definidas,
- 35 o
- c) - se dispone el componente A y se añade un disolvente,  
- se añade una cantidad definida de agua,  
- el alcohol de la hidrólisis formado se separa del sistema, al menos en parte,  
40 - después se añade el componente B y  
- el alcohol de la hidrólisis formado se separa del sistema, al menos en parte,  
- se añade una cantidad definida de agua y  
- el alcohol de la hidrólisis formado se separa del sistema, al menos en parte, añadiendo agua en cantidades definidas,
- 45 o
- d) - el componente A se deja que reaccione con el componente B a temperatura elevada, y  
- se añade componente B adicional en cantidad definida y  
- seguidamente se añade una cantidad definida de agua,  
- el alcohol de la hidrólisis formado se separa del sistema, al menos en parte, añadiendo agua en
- 50 o
- e) - el componente A se dispone y se añade un disolvente,  
- se añade una cantidad definida de agua, y  
- el alcohol de la hidrólisis formado se separa del sistema, al menos en parte,
- 55 - seguidamente se añade componente B y

- se añade una cantidad definida de agua a temperatura elevada y
  - el alcohol de la hidrólisis formado se separa, al menos en parte, del sistema, añadiendo eventualmente agua en cantidades definidas,
- o
- 5 f) - el componente A se dispone junto con un disolvente y se añade una cantidad definida de agua,  
 - el alcohol de la hidrólisis formado se separa del sistema, al menos en parte,  
 - se añade el componente B, y  
 - el alcohol de la hidrólisis formado se separa del sistema, al menos en parte, añadiendo agua en cantidades definidas.
- 10 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 13, caracterizado por que la composición se ajusta mediante la adición agua a una viscosidad menor que 1500 mPa s, preferiblemente a una viscosidad en el intervalo entre 1 y 300 mPa s, preferiblemente de 1 a 100 mPa s, de manera particularmente preferida 5 a 20 mPa s.
- 15 15. Composición que contiene compuestos orgánicos de silicio aminoalcohol-funcionales cuaternarios, en particular oligómeros de siloxanol y compuestos de la fórmula IV, y agua, obtenible según un procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 2 a 14.
16. Composición según la reivindicación 15, caracterizada por un contenido en sólidos en la composición 0,1 a 99,9% en peso, preferiblemente de 0,5 a 90% en peso, en particular de 5 a 70% en peso, preferiblemente de 7 a 60% en peso, de manera particularmente preferida de 30 a 60% en peso, arrojando todos los componentes en la composición la suma de 100% en peso.
- 20 17. Composición según la reivindicación 15 ó 16, caracterizada por un contenido en nitrógeno total de 0,1 a 15% en peso, en particular de 1,0 a 4,0% en peso a una viscosidad de 1 a 100 mPa s, de manera particularmente preferida 5 a 20 mPa s y eventualmente a un valor del pH en el intervalo de 5,0 a 11,0, preferiblemente de 6,0 a 9,0.
- 25 18. Composición según una de las reivindicaciones 15 a 17, caracterizada por que la composición contiene al menos otros de los siguientes componentes de la serie pigmentos, cargas, aglutinantes, reticulantes, abrillantadores ópticos, coadyuvantes de barniz u otros coadyuvantes,
- 30 19. Uso de una composición o un compuestos orgánico de silicio aminoalcohol-funcional cuaternario, según una de las reivindicaciones 1 a 18, para la modificación, tratamiento y/o preparación de formulaciones, sustratos, artículos, materiales orgánicos e inorgánicos, materiales compuestos, masas para el satinado de papel, aplicaciones de chorro de tinta, preferiblemente para la producción de papeles fotográficos para chorro de tinta; agentes de satinado de papeles, papel, materiales textiles, cargas, formulaciones de acción biocida, fungicida y/o virucida, revestimientos de acción biocida, fungicida y/o virucida, para el apresto de materiales fibrosos, hilos y/o materiales textiles, para la impregnación de textiles, para el apresto antiestático de superficies, en particular materiales planos, fibrosos, tejidos, granulados y/o en forma de polvo, para la modificación catiónica de superficies inorgánicas u orgánicas polares, por ejemplo cargas, pigmentos, superficies de vidrio, mineral y cerámicas, sustancias artificiales y naturales polares tales como, por ejemplo, poliésteres, poliamidas, lana, seda, celulosa, lignocelulosa, madera, proteínas, azúcares, polisacáridos y similares, que también pueden presentarse en forma de partículas o en forma de fibras, en el intervalo de cm, mm, micronizado o también en el intervalo nanométrico.
- 35