

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. Oktober 2010 (28.10.2010)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/121873 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07F 7/18 (2006.01)

(DE). HASENZ AHL, Steffen [DE/DE]; Hochstädter
Landstraße 113, 63454 Hanau (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/053626

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN,
KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA,
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG,
NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. März 2010 (19.03.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102009002477.8 20. April 2009 (20.04.2009) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): EVONIK DEGUSSA GMBH [DE/DE]; Rel-
linghauser Straße 1-11, 45128 Essen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STANDKE, Burk-
hard [DE/DE]; Chrischonastr. 25, 79540 Lörrach (DE).
WASSMER, Christian [DE/DE]; Hebelstrasse 12,
79688 Hausen (DE). VÖGTLIN, Tim [DE/DE]; Land-
straße 36, 79650 Schopfheim (DE). LIPPERT, Irene
[DE/DE]; Grünwaldstraße 4, 79618 Rheinfelden (DE).
SCHARFE, Stefan [DE/DE]; Eugen-Kaiser-Str. 2,
63526 Erlensee (DE). LACH, Heinz [DE/DE]; Im Loch-
seif 63, 63517 Rodenbach (DE). BATZ-SOHN, Chri-
stoph [DE/DE]; Riedstr. 10a, 63454 Hanau-Mittelbuchen

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,
LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI,
SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)



WO 2010/121873 A1

(54) Title: COMPOSITION CONTAINING QUATERNARY AMINO-FUNCTIONAL ORGANOSILICON COMPOUNDS
AND PRODUCTION AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung : QUARTÄRE-AMINOFUNKTIONELLE, SILICIUMORGANISCHE VERBINDUNGEN ENTHALTENDE
ZUSAMMENSETZUNG SOWIE DEREN HERSTELLUNG UND VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a composition and to a method for the production thereof, comprising quaternary amino-
functional organosilicon compounds, in particular in the form of oligomers and polymers, which can be present ranging from par-
tially hydrolyzed form to completely hydrolyzed form, and which are in particular soluble in water, have a low VOC content, and
to the use thereof.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung und Verfahren zu ihrer Herstellung umfassend quartäre
aminofunktionelle, siliciumorganische Verbindungen, insbesondere in Form von Oligomeren und Polymeren, die teilweise hy-
drolysiert bis vollständig hydrolysiert vorliegen können und insbesondere wasserlöslich sind, einen geringen VOC-Anteil aufwei-
sen sowie deren Verwendung.

Quartäre-aminofunktionelle, siliciumorganische Verbindungen enthaltende Zusammensetzung sowie deren Herstellung und Verwendung

Die Erfindung betrifft eine neue wässrige Zusammensetzung und Verfahren zu ihrer
5 Herstellung umfassend quartäre aminofunktionelle, siliciumorganische Verbindungen, insbesondere in Form vom Oligomeren und Polymeren, die teilweise hydrolysiert bis vollständig hydrolysiert vorliegen können, und insbesondere wasserlöslich sind, und die Zusammensetzungen einen nur äußerst geringen VOC-Anteil aufweisen sowie deren Verwendung, insbesondere – aber nicht ausschließlich - in Papierstreich-
10 massen, zur Kationisierung von Inkjet-Beschichtungen, zur Ausrüstung von Fasermaterialien und/oder Textilien, zur Verbesserung der Anfärbbarkeit von Substraten, beispielsweise bei Textilfasern, Garnen, Papier, Folien oder auch entsprechend beschichteter Substrate, zum Hemmen bzw. Unterbinden des Wachstums von Mikroorganismen oder einer elektrostatischen Aufladung, um nur
15 einige besonders vorteilhafte Anwendungsmöglichkeiten anzuführen.

Generell sind organofunktionelle Alkoxysilane mit quartärer Stickstofffunktion, d. h. mit einer kationischen einen organofunktionalisierten Stickstoff enthaltenden Gruppe, seit längerem bekannt. Der quartäre Stickstoff verfügt unabhängig vom pH-Wert über
20 eine kationische Funktionalität. Bislang war ihre Herstellung nur über aufwendige Verfahren möglich, beispielsweise unter erhöhtem Druck im Autoklaven. Ein weiterer Nachteil dieser Alkoxysilane ist die Freisetzung von Hydrolysealkoholen in die Umwelt bei ihrer Anwendung der bekannten wasserbasierten Applikationslösungen.

25 Die Herstellung von kationischen Organosilanen und deren teilweiser Einsatz in wässrigen Phasen wird in den folgenden Schriften berichtet. DE 881654 offenbart die Herstellung von quartären Silanen im Autoklaven unter wasserfreien Bedingungen. Weitere Verfahren offenbaren die NL 6517163 zur Herstellung von quartären Methylarylsilanen, DE 1262272 offenbart die Herstellung entsprechender Silicone.
30 Auch die DE 2221349, DE 2648240, US 4035411, US 4005118 und US 4005119 offenbaren Verfahren zur Herstellung von quartären Silanen.

Die Verwendung von quartären aminofunktionellen Alkoxysilanen zur Hemmung des Wachstums von Mikroorganismen beschreiben die DE 2222997, DE 2229580 und die DE 2408192. Eine verbesserte Anfärbbarkeit von schwer zu färbenden Materialien, wie Teflon oder auch Leder, durch Verwendung entsprechender Silane offenbart GB 882067. Die Herstellung quartär funktionalisierter Organosilane erfolgt jeweils in aprotischen organischen Lösemitteln oder unter Feuchtigkeitsausschluss und unter erhöhtem Druck. Die nach diesen Verfahren hergestellten Silane oder deren wässrige Formulierungen enthalten große Mengen an Lösemittel. Dies führt in vielen Anwendungen zu erheblichen Nachteilen, wie einem niedrigen Flammpunkt, der ex-Schutz erfordert, oder eine Verursachung von Umweltschäden durch eine hohe VOC-Belastung hervorruft.

EP 0054748 offenbart ein Verfahren, in welchem beispielsweise 3-Chlorpropyltriethoxysilan mit wässrigem Trimethylamin als tertiäres Amin im Autoklaven unter erhöhtem Druck umgesetzt wird. Die Reaktion bedarf aufgrund der notwendigen hohen Umsetzungstemperatur von 120 °C und höher zusätzlich einer Reaktionsführung unter erhöhtem Druck im Autoklaven. Durch Einsatz von alkoxyfunktionellen Silanen und Alkohol-Wasser-Gemischen als Lösemittel enthalten die wasserbasierten Formulierungen erhebliche Mengen an VOC. So ergeben sich aus den Beispielen 1, 2, 3, 6, 7, 8, 9 und 10 VOC-Gehalte in den Endformulierungen zwischen ca. 16 und 40 Gew.-%. Beispiele 4, 5 und 11 gehen von brom- bzw. jodalkylfunktionellen Organosilanen aus und können wegen der Umweltproblematik der verbleibenden Gegenanionen Jodid und Bromid als technisch irrelevant betrachtet werden.

25

In WO 2008/076839 wird ein handelsübliches quartäres Silan eingesetzt (AEM 5772, Aegis Antimicrobial agent, Wirkstoff: 3-(Trimethoxysilyl)propyldimethyl-octadecyl ammonium chloride), welches 12 % Methanol enthält. US 4845256 offenbart ein Verfahren zur Herstellung quartärer Silane Erdalkalijodid-Katalysatoren für die Umsetzung von chloralkylfunktionellen Alkoxysilanen und tertiären Aminen. Das beschriebene Verfahren läuft zwar unter Normaldruck bei einer Temperatur von 100 °C ab, jedoch ist es in zweierlei Hinsicht nachteilig. Zum einen werden für die

30

Umwelt problematische Erdalkaliodide in erheblichen Mengen eingesetzt und zum
anderen enthalten die wässrigen Applikationslösungen erhebliche Mengen an VOC,
wie Hydrolysemethanol und Glykole, die im dortigen Verfahren eingesetzt werden
und in der Applikationslösung verbleiben. Das in Beispiel 1 beschriebene Produkt
5 erzeugt in einer wässrigen Applikationslösung mehr als 50 % VOC (bezogen auf die
eingesetzte Lösung des quartären Methoxysilans [3-(Trimethoxysilyl)propyl-decyl-
dimethyl-ammonium chloride] gelöst in Propylenglykolmonomethylether).

Die folgenden Schriften offenbaren die Anwendung von kationischen amino-
10 funktionellen Silanen zur Kationisierung von Inkjet-Papieranwendungen.

WO 2005/009745 A2 offenbart kationische Aluminiumoxidpartikel mit aminofunk-
tionellen Silanen. US 20030175451 betrifft die Beschichtung von Silica mit Silanen
zur Verbesserung der Performance bei Inkjet-Anwendungen. US 20050170109
15 offenbart die Behandlung von Silica mit Aminoalkoxysilanen und deren Anwendung
für Inkjet-Papiere und DE 10 2007 012578 A1 die Herstellung von kationischen
Silicadispersionen unter Verwendung von primären, sekundären oder tertiären
Aminosilanen und deren Einsatz für Beschichtungen. WO 2005/009745 A2, US
2005/170109 A1 sowie US 2003/175451 erwähnen allgemein die Möglichkeit, ein
20 quartäres aminofunktionelles Alkoxysilan, wie Trimethoxysilanpropyl-N,N,N-
trimethylammoniumchlorid, bzw. ein N,N,N-Tributylammoniumchlorid substituiertes
Silan einzusetzen. Konkrete Beispiele werden nicht offenbart.

In der DE 102007040802 A1 wird der erfolgreiche Einsatz von VOC-armen,
25 protonierten aminofunktionellen silanolgruppenhaltigen Siloxansystemen (Hydrosile)
bei der Kationisierung von Papierstreichmassen beschrieben. Die Protonierung der
Aminofunktion dieser Systeme ist stark pH-Wert abhängig. Daher ist die Performance
dieser Anwendungen noch verbesserungswürdig. Für die Verarbeitbarkeit von
Papierstreichmassen ist deren Viskosität und Feststoffgehalt maßgeblich. Je höher
30 die Viskosität, desto aufwändiger wird die Verarbeitung, wobei zugleich aus
Kapazitätsgründen ein hoher Feststoffgehalt der Systeme angestrebt wird.

Es besteht daher weiterhin ein Bedarf an VOC-verminderten quartären-aminofunktionellen siliciumorganischen Verbindungen, die die Einstellung einer niedrigen Viskosität bei gleichzeitig hohem Feststoffgehalt von Dispersionen, beispielsweise Silica-Dispersionen, insbesondere von Papierstreichmassen, ermöglichen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, VOC-reduzierte quartäre- aminoalkylfunktionelle, siliciumorganische Verbindungen bzw. diese enthaltende Zusammensetzungen sowie ein wirtschaftliches Verfahren zu deren Herstellung bereitzustellen, das vorzugsweise eine wirtschaftliche Einstellung der gewünschten Viskosität und des Feststoffgehaltes im Verfahren erlaubt.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß entsprechend den Angaben in den Patentansprüchen gelöst. Insbesondere wird die Aufgabe durch die erfindungsgemäße Zusammensetzung entsprechend den Merkmalen der Ansprüche 16 und 21 sowie durch das erfindungsgemäße Herstellverfahren nach Anspruch 1 gelöst. Bevorzugte Ausführungsformen sind in den Unteransprüchen sowie in der Beschreibung ausgeführt.

Überraschend konnte die Aufgabe gelöst werden, indem halogenalkylfunktionelle Alkoxysilane, gegebenenfalls zusammen mit weiteren organofunktionellen Siliciumverbindungen, wie organofunktionellen Alkoxysilanen und/oder kondensationsfähigen oligomeren oder polymeren organofunktionellen Siliciumverbindungen, zusammen mit tertiären Aminen in Gegenwart bzw. unter Zusatz einer definierten Menge Wasser umgesetzt werden und der gebildete Hydrolysealkohol zumindest teilweise entfernt wird, bevorzugt wird der Hydrolysealkohol im Wesentlichen vollständig entfernt. Die dabei stattfindende Quartärnisierungsreaktion und zumindest partielle Hydrolyse und gegebenenfalls partielle Kondensation, d. h. einschließlich Co- bzw. Blockkondensation, wird vorteilhaft unter Temperaturkontrolle durchgeführt, d. h. es wird je nach Bedarf erwärmt oder gekühlt, auch wird die Reaktionsmischung geeigneterweise gerührt. Dabei wird aus einem ursprünglich tertiär organofunktionell substituierten

Stickstoffatom des tertiären Amins ein quartäres Stickstoffatom, insbesondere unter Bildung erfindungsgemäß erhältlicher oligomerer bzw. polymerer quartär-aminofunktioneller siliciumorganischer Verbindungen, die nachfolgend näher erläutert werden.

5

Ferner kann während oder nach der Hydrolysereaktion gebildeter Hydrolysealkohol destillativ aus der wässrigen Reaktionsmischung entfernt werden und nach Bedarf erneut Wasser zugesetzt werden, wobei erfindungsgemäß eine zur vorteilhaften Anwendung geeignete bzw. anwendungsfertige wässrige Lösung besagter quartärer-aminofunktioneller, siliciumorganischer Verbindungen erhalten wird, vorzugsweise quartäre alkylammoniumfunktionelle, siliciumorganische Verbindungen (nachfolgend auch kurz als Zusammensetzung oder Silansystem bezeichnet).

Vorliegende Zusammensetzungen weisen vorteilhaft einen VOC-Gehalt von deutlich unter 12 Gew.-% bis 0 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung auf. Bevorzugt liegt der Gehalt an flüchtigen organischen Verbindungen (VOC), insbesondere Lösemitteln, wie Hydrolysealkohol, in einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung unter 5 Gew.-%, besonders bevorzugt unter 2 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt unter 1 Gew.-%, insbesondere von 0,001 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung. Daher werden vorliegende Zusammensetzungen nachfolgend auch kurz als VOC-frei bezeichnet. Weiter sind die erfindungsgemäß erhältlichen quartäreren aminoalkylfunktionellen, siliciumorganischen Verbindungen enthaltenden Zusammensetzungen in praktisch jedem Verhältnis mit Wasser verdünnbar, insbesondere zwischen 1 : 100 bis 100 : 1 sowie in allen dazwischen liegenden Verhältnissen.

Die quartären-aminofunktionellen, siliciumorganischen Verbindungen können insbesondere oligomere bzw. polymere siliciumorganische Verbindungen sein, die je Molekül mindestens einen quartären aminoalkylfunktionellen Rest aufweisen, insbesondere einen quartären alkylammoniumfunktionellen Rest, wobei mindestens einer der Aminoalkyl-Reste ein Silicium-Atom umfasst, insbesondere eine Silanol-

30

Gruppe oder ein Organosilanol, ein Oligomer oder Polymer siliciumorganischer Verbindungen.

Die Erfindung ermöglicht vorteilhaft die Bereitstellung neuer VOC-reduzierter (volatile organic compound) organofunktioneller Silansysteme, im Folgenden Zusammen-
5 setzungen genannt, mit quartärer Stickstofffunktion (NR_4^+ , wobei Gruppen R gleich oder verschieden sein können und mindestens eine Gruppe R silyliert ist und R über ein C-Atom an N kovalent gebunden ist), die vorteilhaft bei Normaldruck und in hoher Ausbeute bereitgestellt werden können. Mindestens ein Rest R umfasst silicium-
10 organische Gruppen, gegebenenfalls kann R auch weitere Heteroatome enthalten. Insgesamt kann das erfindungsgemäße Silansystem lineare, verzweigte, cyclische und/oder raumvernetzte Strukturen bzw. Strukturbereiche mit M-, D-, T-Strukturen oder auch in Abhängigkeit vom Herstellverfahren Q-Strukturen aufweisen. Beispielweise bei Zugabe von Tetraalkoxysilan zum Reaktionsgemisch.

15

Unter Kondensationsprodukten werden im Rahmen der Erfindung sowohl Homo- als auch Co-Kondensationsprodukte aus der Reaktion von hydrolysierten Alkoxysilanen, Silanolen, oligomeren oder auch polymeren Si-OH Gruppen aufweisenden Siliciumverbindungen oder siliciumorganischen Verbindungen verstanden sowie
20 auch Kondensationsprodukte unter Beteiligung von Block-Co-Kondensaten.

Darüber hinaus ist überraschend, dass bei der erfindungsgemäßen Umsetzung die besagten Reaktionen, wie Quartärnisierung, Hydrolyse und gegebenenfalls Kondensation, praktisch gleichzeitig in einem Reaktionsgemisch bei relativ niedrigen
25 Reaktionstemperaturen unterhalb von 100 °C und damit besonders vorteilhaft durchgeführt werden können. Ein weiterer besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es, dass die Umsetzung bei diesen relativ niedrigen Temperaturen bei Normaldruck ablaufen kann. Daher kann vorzugsweise auf die Verwendung von teuren und aufwendig zu bedienenden Autoklaven im erfindungsgemäßen Verfahren verzichtet werden, denn in Abhängigkeit von den eingesetzten
30 tertiären Aminen und deren Siedepunkt wird die Reaktion vorteilhaft bei Normaldruck durchgeführt, wenn der Siedepunkt der Amine oberhalb der Reaktionstemperatur

liegt. Bevorzugt liegt der Siedepunkt der verwendeten tertiären Amine, insbesondere der Formel II, wie nachstehend erläutert, oberhalb 85 °C, besonders bevorzugt über 100 °C, insbesondere über 120 °C.

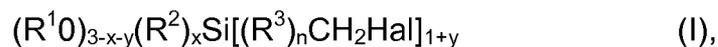
- 5 So ist besonders überraschend, dass sowohl die Quartärnisierungsreaktion an der Halogenalkylgruppe des eingesetzten halogenalkylfunktionellen Silans der Formel I als auch die Hydrolyse sowie die Kondensation bzw. Cokondensation der im Reaktionsgemisch vorliegenden siliciumorganischen Verbindungen nicht nur gleichzeitig, d. h. im Sinne einer Eintopfreaktion, sondern darüber hinaus auch noch
10 weitgehend selektiv abläuft.

Überraschend konnte die Aufgabe mit einem Verfahren zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung enthaltend quartäre-aminoalkylfunktionelle, siliciumorganische Verbindungen gelöst werden, indem

15

- mindestens ein halogenalkylfunktionelles Silan der Formel I und/oder gegebenenfalls dessen Hydrolyse- und/oder Kondensationsprodukte, d. h. einschließlich möglicher Homo-, Co-, Block- bzw. Block-Co-Kondensate,

20



worin Gruppen R^1 gleich oder verschieden sind und R^1 für ein Wasserstoff, eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen, eine Aryl-, Arylalkyl- oder Acyl-Gruppe steht,

25

Gruppen R^2 gleich oder verschieden sind und R^2 für eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen, eine Aryl-, Arylalkyl- oder Acyl-Gruppe steht,

Gruppen R^3 gleich oder verschieden sind und R^2 eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkylengruppe mit 1 bis 18 C-Atomen, d. h. eine bivalente

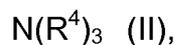
30

Alkylgruppe mit 1 bis 18 C-Atomen, darstellt, dabei kann die Alkylengruppe substituiert sein oder olefinische C-C-Verknüpfungen enthalten, vorzugsweise

$-\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$, n gleich 0 oder 1 ist und Hal für Chlor oder Brom steht, und

x gleich 0, 1 oder 2, y gleich 0, 1 oder 2 und $(x + y)$ gleich 0, 1 oder 2 sind,

- 5 - mit einem tertiären Amin der allgemeinen Formel II
in Gegenwart bzw. unter Zusatz einer definierten Menge Wasser umgesetzt wird,



- 10 worin Gruppen R^4 gleich oder verschieden sind und R^4 für eine Gruppe $(\text{R}^1\text{O})_{3-x-y}(\text{R}^2)_x\text{Si}[(\text{R}^3)_n\text{CH}_2-]_{1+y}$, wobei R^1 , R^2 , R^3 , n , x , y sowie $(x+y)$ ebenfalls die zuvor genannte Bedeutung haben, oder für eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 1 bis 30 C-Atomen steht, die darüber hinaus substituiert sein kann, vorzugsweise mit mindestens einer Gruppe aus der Reihe $-\text{N}(\text{R}^5)_2$,
15 wobei Gruppen R^5 gleich oder verschieden sind und R^5 für ein Wasserstoff, eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen, eine Aminoalkylgruppe oder $(\text{R}^1\text{O})_{3-x-y}(\text{R}^2)_x\text{Si}[(\text{R}^3)_n\text{CH}_2-]_{1+y}$ steht,
 $-\text{SR}^6$, wobei Gruppen R^6 gleich oder verschieden sind und R^6 für eine wasserstoff, eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8
20 C-Atomen oder $(\text{R}^1\text{O})_{3-x-y}(\text{R}^2)_x\text{Si}[(\text{R}^3)_n\text{CH}_2-]_{1+y}$ oder gegebenenfalls dessen Hydrolyse- und/oder Kondensationsprodukte steht, $-\text{OR}^1$ oder $(\text{R}^1\text{O})_{3-x}(\text{R}^2)_x\text{Si}[(\text{R}^3)_n\text{CH}_2-]$ oder gegebenenfalls dessen Hydrolyse- und/oder Kondensationsprodukte, wobei die Gruppen R^1 , R^2 , R^3 , x und n unabhängig die bereits oben genannte Bedeutung haben,
25 wobei gegebenenfalls zwei Gruppen R^4 ihrerseits miteinander verknüpft sind und mit dem Stickstoff des tertiärenamins einen Cyclus bilden,

- und der gebildete Hydrolysealkohol zumindest teilweise entfernt wird.

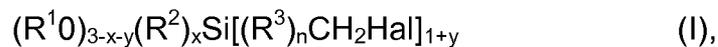
- 30 Darüber hinaus kann man beim vorliegenden Verfahren aber auch weitere Komponenten, beispielsweise als Katalysator, als Verdünnungsmittel oder als Eduktkomponente –um nur einige der Möglichkeiten zu nennen– einsetzen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung enthaltend quartäre-aminofunktionelle, siliciumorganische Verbindungen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man

5 - als Komponente A

(i) mindestens ein halogenalkylfunktionelles Alkoxysilan der allgemeinen Formel

I



10

worin Gruppen R^1 gleich oder verschieden sind und R^1 für ein Wasserstoff, eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen, eine Aryl-, Arylalkyl- oder Acyl-Gruppe steht,

15

Gruppen R^2 gleich oder verschieden sind und R^2 für eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen, eine Aryl-, Arylalkyl- oder Acyl-Gruppe steht,

20

Gruppen R^3 gleich oder verschieden sind und R^2 eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkylengruppe mit 1 bis 18 C-Atomen darstellt,

n gleich 0 oder 1 ist und Hal für Chlor oder Brom steht, und

x gleich 0, 1 oder 2, y gleich 0, 1 oder 2 und $(x + y)$ gleich 0, 1 oder 2 sind,

oder

(ii) ein Hydrolyse- oder Kondensationsprodukt von mindestens einem Alkoxysilan der zuvor genannten allgemeinen Formel I

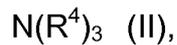
25

oder

(iii) ein Gemisch aus mindestens einem Alkoxysilan der zuvor genannten allgemeinen Formel I und einem Hydrolyse- und/oder Kondensationsprodukt von mindestens einem Alkoxysilan der zuvor genannten allgemeinen Formel I

30

- mit einem tertiären Amin der allgemeinen Formel II als Komponente B,



worin Gruppen R^4 gleich oder verschieden sind und R^4 für eine Gruppe $(\text{R}^1\text{O})_3\text{-}$
 $\text{x-y}(\text{R}^2)_\text{x}\text{Si}[(\text{R}^3)_\text{n}\text{CH}_2\text{-}]_{1+\text{y}}$, wobei R^1 , R^2 , R^3 , n , x , y sowie $(\text{x}+\text{y})$ ebenfalls die zuvor
5 genannte Bedeutung haben, oder für eine lineare, verzweigte oder cyclische
Alkylgruppe mit 1 bis 30 C-Atomen steht, die darüber hinaus substituiert sein
kann, wobei gegebenenfalls zwei Gruppen R^4 ihrerseits miteinander verknüpft
sind und mit dem Stickstoff des tertiärenamins einen Cyclus bilden,

10 - in Gegenwart einer definierten Menge Wasser umgesetzt und

- den gebildete Hydrolysealkohol zumindest teilweise aus dem System entfernt.

Erfindungsgemäß wird in dem Verfahren vorteilhaft ein Silan der Formel I,
15 insbesondere ein chloralkylfunktionelles Silan gegebenenfalls dessen Hydrolyse-
und/oder Kondensationsprodukt, mit einem tertiären Amin der Formel II gemischt, in
Gegenwart von 0,5 bis 500 mol Wasser je mol Silicium-Atome erfolgt eine
Quartärnisierung – am Stickstoffatom - und zumindest teilweise Hydrolyse und
gegebenenfalls Kondensation (der Alkoxysilane zu Silanol-Gruppen, gefolgt von
20 einer Kondensation unter Ausbildung von Si-O-Si-Brücken) - der Verbindungen der
Formel I und II. Vorzugsweise kann die Umsetzung in einer Art "Eintopfreaktion",
beispielsweise batchweise, durchgeführt werden, wobei während der Umsetzung
bereits Hydrolysealkohol abdestilliert und im Wesentlichen gleichzeitig Wasser
nachdosiert werden kann. Dabei kann der Druck im Reaktionsgefäß mit
25 zunehmender Reaktionsdauer auch abgesenkt werden, d. h., dass man die
flüchtigen organischen Anteile, insbesondere den entstandenen Hydrolysealkohol,
unter vermindertem Druck zumindest anteilig durch Destillation aus dem System
entfernt.

30 Ferner kann man dem Reaktionsgemisch aus Komponente A und B als weitere
Eduktkomponente C mindestens eine weitere hydrolysierbare Siliciumverbindung,

vorzugsweise eine organoalkoxyfunktionelle Siliciumverbindung, deren Hydrolyse-, Homo-, Co-, Block-Co-Kondensat oder Gemischen dieser zusetzen.

Gemäß der erfindungsgemäßen Quarternisierungsreaktion, Hydrolyse und
5 zumindest teilweise stattfindenden Kondensation, d. h. einschließlich möglicher
Homo-, Co-, Block- bzw. Block-Co-Kondensation, sind nach chemischem
Verständnis oligomere und/oder polymere siliciumorganische Verbindungen mit
mindestens einem quartären-alkylammoniumfunktionellen Rest oder auch cyclische
10 Verbindungen mit quartärem Stickstoff, wie beispielsweise eine N-Alkyl-Pyrimidinium-
Verbindung erhältlich.

Erfindungsgemäß wird das Verfahren in Gegenwart, insbesondere unter Zusatz einer
definierten Menge Wasser durchgeführt, wobei insbesondere 5 bis 25 mol Wasser je
mol Silicium-Atome zugesetzt werden, bevorzugt 10 bis 20 mol Wasser je mol
15 Silicium-Atome, besonders bevorzugt 12 bis 17 mol Wasser je mol Silicium-Atome.
Generell kann das Wasser kontinuierlich oder diskontinuierlich zugesetzt werden,
wobei es sich als besonders vorteilhaft erwiesen hat, wenn das Wasser
diskontinuierlich, bevorzugt chargenweise zugegeben wird, und zwar in 1 bis 10
Chargen, bevorzugt in 2 bis 5 Chargen, besonders bevorzugt in 3 Chargen. So setzt
20 man beim erfindungsgemäßen Verfahren Wasser vorzugsweise in einer Menge von
0,5 bis 500 mol Wasser je mol der im Reaktionsgemisch vorliegenden Silicium-
Atome ein, bevorzugt 5 bis 25 mol Wasser je mol der hydrolysierbaren Silicium-
Atome bezüglich der eingesetzten Komponenten A sowie gegebenenfalls B bzw. C,
besonders bevorzugt 10 bis 20 mol Wasser je mol besagter Silicium-Atome,
25 insbesondere 12 bis 17 mol Wasser je mol besagter Silicium-Atome. Weiter
bevorzugt man beim erfindungsgemäßen Verfahren, dass man das Wasser
kontinuierlich oder diskontinuierlich in das Reaktionsgemisch der Eduktkomponenten
A, B sowie gegebenenfalls C dosiert, insbesondere das Wasser diskontinuierlich
unter Rühren zugibt, besonders bevorzugt chargenweise, in 1 bis 10 Chargen,
30 insbesondere in 2 bis 5 Chargen. Ferner ist es bevorzugt, wenn das Wasser im
Verfahren möglich rasch dem Silan der Formel I, dem tertiären Amin der Formel II
oder dem Gemisch umfassend das Silan und das Amin zugesetzt wird. Über-

raschenderweise können auch der Zeitpunkt und/oder die chargenweise Zugabe des Wassers einen besonders guten Einfluss auf die Viskosität der Zusammensetzung bei sonst gleichem Gehalt an quartären aminofunktionellen siliciumorganischen Verbindungen haben. Vorzugsweise erfolgt die Wasserzugabe möglichst direkt im Anschluss nach dem Vermischen der Verbindungen der Formel I und II. Eine Zugabe der gesamten Wassermenge in einem Schritt für die Umsetzung kann zur Bildung von unlöslichen Niederschlägen führen, die beispielsweise zur Herstellung von Lösungen der Zusammensetzung aufwendig abfiltriert werden müssen.

- 5
- 10 Insbesondere führt man die erfindungsgemäße Umsetzung bei einem Druck von 1 mbar bis 1,1 bar, bevorzugt bei Umgebungsdruck (Normaldruck), und einer Temperatur von 20 und 150 °C, bevorzugt von 40 bis 120 °C, besonders bevorzugt von 60 bis 100 °C, insbesondere von 80 bis 95 °C, durchführt. Besonders bevorzugt erfolgt die Umsetzung bei einer Reaktionstemperatur unter 100 °C und bei
- 15 Normaldruck, insbesondere um 1013,25 hPa plus/minus 25 hPa.

Auch kann die vorliegende Umsetzung in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt werden, insbesondere unter Zusatz eine Hydrolyse- und/oder Kondensationskatalysators, beispielsweise - aber nicht ausschließlich - eine organische oder anorganische Säure, wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Citronensäure, Chlorwasserstoff, als Gas, konzentrierte oder wässrige Salzsäure, Borsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, um nur einige zu nennen.

20

Darüber hinaus kann man für die Durchführung der Umsetzung dem Reaktionsgemisch aus den Komponenten A und B oder einem Reaktionsgemisch aus den Komponenten A, B und mindestens einer weiteren Komponente C ein Verdünnungsmittel, beispielsweise ein Alkohol, wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, dem Reaktionsgemisch zusetzen, wobei das zugesetzte Verdünnungsmittel geeigneterweise bei der Entfernung des bei der Umsetzung entstandenen Hydrolysealkohols aus dem System gleichsam wieder entfernt wird.

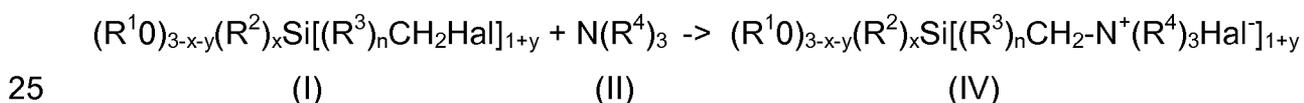
25

30

Der bei der Umsetzung gebildete Hydrolysealkohol wird im Wesentlichen vollständig entfernt, vorzugsweise durch Destillation, insbesondere bereits während der Umsetzung. Gemäß einer besonders bevorzugten Verfahrensführung kann etwa die durch Destillation entfernte Menge an Hydrolyselalkohol und Wasser im azeotropen
5 Gemisch durch zusätzliche Zugabe von Wasser ausgeglichen werden.

So kann bei erfindungsgemäßen Verfahren vorteilhaft flüchtiges Löse- bzw. Verdünnungsmittel und gegebenenfalls zu flüchtigem Lösemittel hydrolysierbare Gruppen, insbesondere Hydrolysealkohol, bis auf ein Gehalt in der Gesamtzusammensetzung von unter 12 Gew.-% bis 0 Gew.-% entfernt werden,
10 vorzugsweise unter 10 Gew.-%, besonders bevorzugt unter 5 Gew.%, ganz besonders bevorzugt 2 Gew.-% bis 0,0001 Gew.-%, insbesondere 1 bis $\leq 0,5$ Gew.-%, wobei das Entfernen von flüchtigem Löse- bzw. Verdünnungsmittel während der Umsetzung und/oder danach durch Destillation, insbesondere unter vermindertem
15 Druck im Bereich von 1 bis 1000 mbar, bevorzugt von 80 bis 300 mbar, erfolgen kann. Geeigneterweise kann man dabei aber auch den Druck im Laufe der Umsetzung von Umgebungsdruck auf einen verminderten Druck absenken.

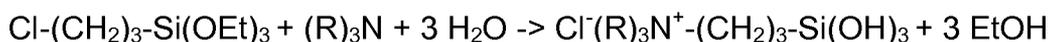
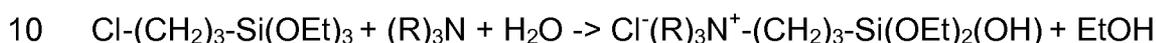
Die reine Quartärnierungsreaktion von Verbindungen der Formel I bzw. gemäß
20 Komponente A und des tertiären Amins der Formel II gemäß Komponente B zu mindestens einem besagten quartären-aminoalkylfunktionellen Silan ist nachfolgend modellhaft dargestellt, wobei die Formeln I und II wie vorstehend definiert sind:



Ferner können sich während der Umsetzung durch Hydrolyse sowie Kondensation von Verbindungen der Formeln I, II und/oder entstandenen Quartärnierungsprodukten (IV) so genannte oligomere und/oder polymere quartäre aminofunktionelle
30 siliciumorganische Verbindungen bilden, wie sie nachfolgend erläutert sind.

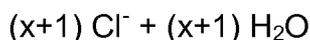
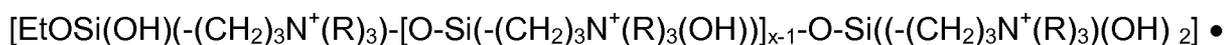
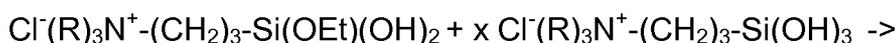
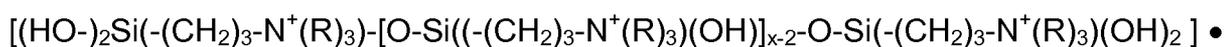
So wird nach chemischem Verständnis angenommen, dass unter den erfindungsgemäßen Reaktionsbedingungen die Umsetzung von Verbindungen der Formeln I und II unter Quartärnisierung und zumindest teilweisen Hydrolyse abläuft, wie es nachfolgend modellhaft veranschaulicht wird (Gruppen R können dabei eine Alkyl- oder Aminoalkyl-Gruppe, wie beispielsweise - aber nicht ausschließlich - Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, N,N-Dimethylaminoethyl, darstellen):

Quartärnisierung und partielle bzw. vollständige Hydrolyse:



15

Kondensation:



25

Dabei kann x eine Zahl von 2 bis ∞ sein.

Besonders bevorzugt erfolgt die erfindungsgemäße Umsetzung von Silanen der Formel I im Sinne der Komponente A mit tertiären Aminen der Formel II als Komponente B, gegebenenfalls in Gegenwart von mindestens einer Siliciumverbindung der Formel III als Komponente C des Reaktionsgemischs, im erfindungsgemäßen Verfahren ausschließlich in Gegenwart von Feuchtigkeit oder Wasser,

30

wobei Hydrolyse-, Homo- und/oder Co-Kondensationsprodukte von II und gegebenenfalls III auch erfasst sind und vorzugsweise pro mol Silicium 0,5 mol bis 500 mol, besonders bevorzugt 0,5 bis 200 mol Wasser eingesetzt werden.

- 5 Beispielsweise - aber nicht ausschließlich - kann man beim erfindungsgemäßen Verfahren als Komponente A vorteilhaft ein Siliciumverbindung aus der Reihe 3-Chlorpropyltrimethoxysilan, 3-Chlorpropyltriethoxysilan, 3-Chlorpropyl-methyldimethoxysilan, 3-Chlorpropyl-methyldiethoxysilan, 3-Chlorpropyl-dimethylethoxysilan oder 3-Chlorpropyl-dimethylmethoxysilan oder ein Hydrolyse- oder Kondensations-
- 10 produkt der zuvor genannten Alkoxysilane einsetzen.

- Generell können alle dem Fachmann bekannten tertiäre Aminogruppen enthaltende Verbindungen als Komponente B zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung geeignet, bevorzugt, wenn ihr Siedepunkt über 85 °C, besonders
- 15 bevorzugt, wenn ihr Siedepunkt über 100 °C oder über 120 °C beträgt.

- Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die niedrige Reaktionstemperatur für die Umsetzung, die zwischen 20 bis 150 °C liegt, insbesondere zwischen 40 bis 120 °C, bevorzugt zwischen 60 bis 100 °C, besonders
- 20 bevorzugt zwischen 80 bis 95 °C, und vorzugsweise wird die Umsetzung im Wesentlichen bei Normaldruck durchgeführt. Erfindungsgemäß kann die Umsetzung bei einer Temperatur unterhalb 100 °C und vorzugsweise bei Normaldruck durchgeführt werden.

- 25 Beispielsweise - aber nicht ausschließlich - kann man beim erfindungsgemäßen Verfahren als Komponente B mindestens ein tertiäres Amin ausgewählt aus der Reihe Tetramethylethylendiamin, Pentamethyldiethylentriamin, Hexadecyldimethylamin, Octadecyldimethylamin, Tetradecyldimethylamin, Dodecyldimethylamin, Decyldimethylamin, Octyldimethylamin, Tetraethylethylendiamin, Pentaethyldi-
- 30 ethylentriamin, Hexadecyldiethylamin, Octadecyldiethylamin, Tetradecyldiethylamin, Dodecyldiethylamin, Decyldiethylamin, Octyldiethylamin, iso-Hexadecyldimethylamin, iso-Octadecyldimethylamin, iso-Tetradecyldimethylamin, iso-Dodecyldimethylamin,

iso-Decyldimethylamin, iso-Octyldimethylamin, iso-Tetraethylethylendiamin, iso-Pentaethyldiethylentriamin, iso-Hexadecyldiethylamin, iso-Octadecyldiethylamin, iso-Tetradecyldiethylamin, iso-Dodecyldiethylamin, iso-Decyldiethylamin, iso-Octyldiethylamin, Tris(trimethoxysilylpropyl)amin, Tris(triethoxysilylpropyl)amin, Tris(trimethoxysilylmethyl)amin, Tris(triethoxysilylmethyl)amin, vorteilhaft einsetzen.

Für die Umsetzung des halogenalkylfunktionellen Silans, insbesondere des Chloralkylsilans der Formel I, wird vorzugsweise ein molares Verhältnis von Halogenalkyl-Gruppe zu tertiärer Amin-Gruppe, insbesondere einesamins der Formeln II, V und/oder VI, von 2 : 1 bis 1 : m eingestellt, wobei m die Anzahl der tertiären Amin-Gruppen ist, insbesondere ist m eine ganze Zahl zwischen 1 bis 100. So wird beim erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt, dass man die Komponenten A und B in einem Verhältnis einsetzt, wobei das molare Verhältnis der Siliciumverbindung im Sinne der Formel I zur tertiären Aminverbindung im Sinne der Formel II von 2 : 1 bis 1 : m ist, wobei m die Anzahl der tertiären Amin-Gruppen der Formel II darstellt und m eine ganze Zahl zwischen 1 bis 100 ist, bevorzugt von 1 bis 10, besonders bevorzugt 1, 2, 3, 4, 5, 6 oder 7, insbesondere 1 oder 2.

Darüber hinaus kann man beim erfindungsgemäßen Verfahren vorteilhaft Komponenten A und C, die nachfolgend noch näher ausgeführt werden, in einem molaren Verhältnis von 1 : < 4, bevorzugt 1 : 0 bis 2, besonders bevorzugt 1 : 0,001 bis 1, insbesondere von 1 : 0,1 bis 0,5 einsetzen.

Beispielsweise - aber nicht ausschließlich - kann man beim erfindungsgemäßen Verfahren als Komponente C mindestens eine Siliciumverbindung aus der Reihe Siliciumtetrachlorid, Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Tetrapropoxysilan, Methyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Ethyltrimethoxysilan, Ethyltriethoxysilan, n-Propyltrimethoxysilan, n-Propyltriethoxysilan, n- bzw. i-Butyltrimethoxysilan, n- bzw. i-Butyltriethoxysilan, n- bzw. i-Octyltrimethoxysilan, n- bzw. i-Octyltriethoxysilan, Hexadecyltrimethoxysilan, Hexadecyltriethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, Vinyltris(2-methoxyethoxy)silan, Phenyltrimethoxysilan, Phenyltriethoxysilan, Tridecafluor-1,1,2,2-tetrahydrooctyltrimethoxysilan, Tridecafluor-1,1,2,2-

tetrahydrooctyltriethoxysilan, 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan, 3-Mercaptopropyltri-
 ethoxysilan, 1-Mercaptomethyltrimethoxysilan, 1-Mercaptomethyltriethoxysilan, 3-
 Glycidyoxypropyltriethoxysilan, 3-Glycidyoxypropyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxy-
 isobutyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxyisobutyltriethoxysilan, 3-Methacryloxypropyl-
 5 trimethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltriethoxysilan, 3-Methacryloxypropylmethyldi-
 methoxysilan, 3-Methacryloxypropylmethyldiethoxysilan, 3-Ureidopropyltriethoxysilan,
 3-Ureidopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltri-
 ethoxysilan, 3-Aminopropylmethyldimethoxysilan, 3-Aminopropylmethyldiethoxysilan,
 1-Aminomethyltrimethoxysilan, 1-Aminomethyltriethoxysilan, 2-Aminoethyltrimethoxy-
 10 silan, 2-Aminoethyltriethoxysilan, 3-Aminoisobutyltrimethoxysilan, 3-Aminoisobutyl-
 triethoxysilan, N-n-Butyl-3-aminopropyltriethoxysilan, N-n-Butyl-3-aminopropyl-
 methyldiethoxysilan, N-n-Butyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-n-Butyl-3-amino-
 propylmethyldimethoxysilan, N-n-Butyl-1-amino-methyltriethoxysilan, N-n-Butyl-1-
 15 aminomethylmethyldimethoxysilan, N-n-Butyl-1-aminomethyltrimethoxysilan, N-n-
 Butyl-1-aminomethylmethyltriethoxysilan, Benzyl-3-aminopropyltrimethoxysilan,
 Benzyl-3-aminopropyltriethoxysilan, Benzyl-2-aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxy-
 silan, Benzyl-2-aminoethyl-3-aminopropyltriethoxysilan, N-Formyl-3-aminopropyl-
 triethoxysilan, N-Formyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-Formyl-1-aminomethyl-
 methyldimethoxysilan, N-Formyl-1-aminomethylmethyldiethoxysilan, Diaminoethylen-
 20 3-propyltrimethoxysilan, Diaminoethylen-3-propyltriethoxysilan, Triaminodiethylen-3-
 propyltrimethoxysilan, Triaminodiethylen-3-propyltriethoxysilan, (2-Aminoethylamino)-
 ethyltrimethoxysilan, (2-Aminoethylamino)-ethyltriethoxysilan, (1-Aminoethylamino)-
 methyltrimethoxysilan, (1-Aminoethylamino)-methyltriethoxysilan, Tris(trimethoxy-
 silylpropyl)amin, Tris(triethoxysilylpropyl)amin, Tris(trimethoxysilylmethyl)amin, Tris-
 25 (triethoxysilylmethyl)amin, Bis(trimethoxysilylpropyl)amin, Bis(triethoxysilylpropyl)-
 amin, Bis(diethoxymethylsilylpropyl)amin, Bis(dimethoxymethylsilylpropyl)amin,
 Bis(triethoxysilylmethyl)amin, Bis(trimethoxysilylmethyl)amin, Bis(diethoxymethyl-
 silylmethyl)amin, Bis(dimethoxymethylsilylmethyl)amin,
 $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,
 30 $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,
 $(\text{H}_3\text{CO})_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}_3)$,
 $(\text{H}_3\text{CO})_3(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}_3)$,

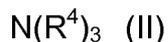
oder ein Gemisch aus mindestens zwei der zuvor genannten Verbindungen oder ein Hydrolyse- bzw. Kondensationsprodukt einer der zuvor genannten Verbindungen oder ein Hydrolyse-, Kondensations-, Co-, Block- bzw. Block-Co-kondensationsprodukt aus mindestens zwei der zuvor genannten Verbindungen einsetzen.

5

Der bei der Umsetzung im erfindungsgemäßen Verfahren durch Hydrolyse entstehende Hydrolysealkohol, und gegebenenfalls zugesetztes Löse- bzw. Verdünnungsmittel, wird geeigneterweise durch Destillation entfernt, bevorzugt wird Wasser nachdosiert, um insbesondere die zuvor abdestillierte Menge an Wasser, Hydrolysealkohol und Lösemittel im Wesentlichen zu ersetzen. Alternativ kann eine beliebige Menge Wasser zugesetzt werden. Die Destillation erfolgt vorzugsweise unter vermindertem Druck im Bereich zwischen 0,01 bis 1000 mbar, insbesondere zwischen 1 bis 1000 mbar, bevorzugt zwischen 80 bis 300 mbar. Das Lösemittel bzw. der Hydrolysealkohol wird aus der Reaktionsmischung entfernt, bis die Zusammensetzung einen Gehalt an flüchtigem Lösemittel, wie Hydrolysealkohol, und gegebenenfalls zu flüchtigem Lösemittel hydrolysierbare Gruppen, wie Alkoxygruppen, von unter 12 Gew.-% bis 0 Gew.-% in der Gesamtzusammensetzung erhalten wird, insbesondere unter 12 Gew.-% bis 0,0001 Gew.-%, bevorzugt unter 10 Gew.-% bis 0 Gew.-%, besonders bevorzugt unter 5 Gew.-% bis 0 Gew.-%, besser unter 2 Gew.-% bis 0 Gew.-%, bis unter 1 bis 0 Gew.-%. Besonders bevorzugt liegt der Gehalt an flüchtigem Lösemittel zwischen 0,5 bis 0,001 Gew.-% in der Gesamtzusammensetzung.

Als flüchtige Lösemittel oder zu flüchtigen Lösemitteln hydrolysierbare Gruppen werden Alkohole, wie Methanol, Ethanol, iso-Propanol, n-Propanol, und Alkoxygruppen, die zu Alkoholen hydrolysieren, Acyloxy-Gruppen enthaltende Reste sowie, die durch Hydrolyse abgeleitete Essigsäure oder Ameisensäure, oder auch Aryloxy-Gruppen, die Phenole bilden können und auch Glykole sowie teilveretherte Glykole, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol oder Methoxyethanol, die entweder der Formulierung zugegeben werden oder durch Hydrolyse ihrer Silylester entstehen, aufgefasst.

Besonders bevorzugt werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren ein tertiäres Amin der allgemeinen Formel II eingesetzt,



5

wobei R^4 unabhängig voneinander eine lineare, verzweigte und/oder cyclische substituierte oder unsubstituierte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 30 C-Atomen ist, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren $-NR^5_{2-}$, $-OR^1$ - und/oder

10 $-SR^6$ -Gruppen, mit R^1 unabhängig gleich Wasserstoff oder R^4 ist; R^6 eine Alkyl-, Alkenyl-Gruppe mit 1 bis 30 C-Atomen ist; und/oder ein, zwei oder drei R^4 unabhängig $(R^1O)_{3-x}(R^2)_xSi[(R^3)_nCH_2 -]$ sind, wobei R^1 , R^2 , R^3 , x und n die vorstehende Bedeutung aufweisen, oder gegebenenfalls dessen Hydrolyse- und/oder Kondensationsprodukte. Zweckmäßig kann mindestens ein R^4 mindestens ein oligomeres organofunktionelles Silanol oder Co-Kondensat, Block-Co-Kondensat
15 umfassen, insbesondere umfasst R^4 einen $(-O_{1/2-})_{3-x}(R^2)_xSi[(R^3)_nCH_2 -]$ -Rest in einer durch Kondensation erhaltenen siliciumorganischen Verbindung.

Alternativ können zwei R^4 als $(R^4)_2$ zusammen mit einem Heteroatom N, S oder O einen Cyclus oder Heteroaromaten mit 1 bis 7 C-Atomen bilden, wie beispielsweise
20 aber nicht ausschließlich Pyrrol, Pyridin, etc.

Weitere tertiäre Amine oder Aminoverbindungen, die zur Herstellung der quartären aminofunktionellen siliciumorganischen Verbindung eingesetzt werden können, um entsprechende Produkte zu bilden, werden nachstehend offenbart.

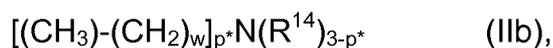
25

Als tertiäre Amine, insbesondere der Formel II, eignen sich besonders bevorzugt Amine mit einem Siedepunkt oberhalb 85 °C und/oder insbesondere Amine ausgewählt aus der folgenden Gruppe, wie Amine der Formel IIa, IIb und/oder ein Amin mit einem Rest der Formel IIc und/oder der Formel IId, beispielsweise mit IIc
30 oder IId als eine Gruppe B des Silans der allgemeinen Formel III, und/oder daraus abgeleitete Verbindungen.

Erfindungsgemäß kann als tertiäres Amin der Formel II ebenfalls ein Amin ausgewählt aus den Formeln IIa und IIb in das Verfahren vorteilhaft eingesetzt werden,



worin R^{14} unabhängig ein unverzweigtes, verzweigtes und/oder cyclisches Alkyl, Aryl, insbesondere Benzyl, oder Alkylaryl mit 1 bis 20 C-Atomen ist, wobei R^{14} bevorzugt Methyl oder Ethyl, besonders bevorzugt Methyl ist, und h gleich 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6
10 oder 7 ist, insbesondere ist h gleich 0, 1, 2, 3 oder 4; bevorzugt ist IIa Tetramethylethylendiamin oder Pentamethyldiethylentriamin; mit R^{14} gleich Methyl (CH_3) ist IIa gleich $(CH_3)_2N[CH_2CH_2N(CH_3)]_hCH_2CH_2N(CH_3)_2$;



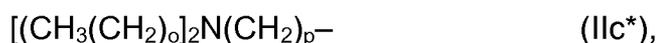
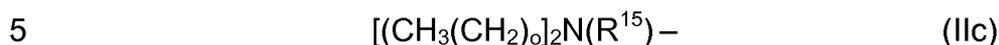
worin w gleich 2 bis 20, insbesondere mit w gleich 8 bis 14, und R^{14} die vorgenannte Bedeutung hat und p^* gleich 1 oder 2 ist, wie insbesondere im di-Octylmethylamin, di-n-Nonylmethylamin, di-n-Decylmethylamin, di-n-Undecylmethylamin, di-n-Dodecylmethylamin, di-n-Tridecylmethylamin oder di-n-Tetradecylmethylamin.

20 Besonders bevorzugt werden tertiäre Amine aus der Gruppe Tetramethylethylendiamin, Pentamethylethylentriamin, Tetraethylethylendiamin, Pentaethylethylentriamin und/oder Tributylamin oder Mischungen enthaltend mindestens zwei dieser Amine eingesetzt.

25 Generell kann auch ein cyclisches tertiäres Amin und/oder eine aromatische Aminoverbindung beim vorliegenden Verfahren eingesetzt werden, wie durch Reaktion mit N-Alkyl-Pyrrol, N-Alkyl-Pyrrolidin, N-Alkyl-Piperidin, N-Alkyl-Morpholin, N-Alkyl-Imidazol, N-Alkyl-Piperazin, Pyridin, Pyrazin.

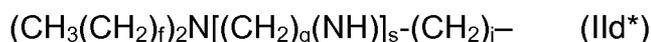
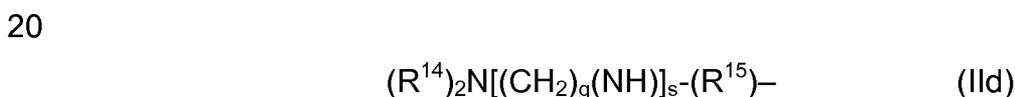
30 Gemäß einer weiteren Alternative kann als tertiäres Amin der Formel II ein aminoalkylfunktionelles Alkoxysilan mit einem Rest der Formel IIc oder dessen

Hydrolyse- und/oder Kondensationsprodukt in dem erfindungsgemäßen Verfahren umgesetzt werden; beispielsweise - aber nicht ausschließlich - kann Formel IIc oder IIc* eine Gruppe B der Formel III entsprechen:



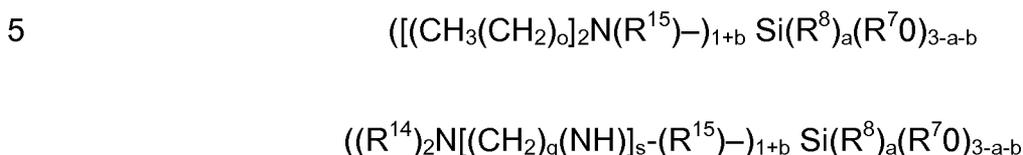
wobei R^{15} eine lineare, verzweigte und/oder cyclische Alkylen-, Arylen- oder Alkylenaryl-Gruppe mit 1 bis 20 C-Atomen ist, wobei in IIc und/oder IIc* $0 \leq o \leq 6$, und o unabhängig = 0, 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 ist, insbesondere kann R^{15} ein $-(\text{CH}_2)_p-$ sein, wie in Formel IIc* dargestellt, wobei $0 \leq p \leq 6$ ist, und p unabhängig = 0, 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 ist,

15 und/oder das tertiäre Amin der Formel II kann einen Rest der Formel IId aufweisen, insbesondere kann Formel IId oder spezieller Formel IId* ein Rest eines aminoalkylfunktionellen Alkoxysilans oder dessen Hydrolyse- und/oder Kondensationsprodukt sein; beispielsweise - aber nicht ausschließlich - kann auch Formel IId oder IId* eine Gruppe B der Formel III entsprechen:



25 worin R^{14} und R^{15} in IId unabhängig voneinander die vorgenannte Bedeutung haben und worin in Formel IId und/oder IId* $0 \leq g \leq 6$, $0 \leq s \leq 6$, d. h. g und/oder s unabhängig gleich 0, 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 sind und/oder, in Formel IId* R^{14} für eine $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_f-$ Gruppe und R^{15} für eine $-(\text{CH}_2)_i-$ Gruppe stehen, mit $0 \leq f \leq 3$; $0 \leq g \leq 6$, $0 \leq s \leq 6$, $0 \leq i \leq 6$, d. h. $f = 0, 1$ oder 2 ; g, s und/oder i unabhängig gleich 0, 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 sind.

Beispiele von Verbindungen dieser tertiären silanfunktionalisierten Amine der allgemeinen Formel II sind nachfolgend dargestellt, wobei die Reste der Verbindungen wie in IIc, IIc* und III definiert substituiert sind:



mit a gleich 0, 1 oder 2, b gleich 0, 1 oder 2 und (a+b) < 3.

10

Zusätzlich und/oder alternativ kann das tertiäre Amin ein N-Alkyl-Pyrrolidin, N-Aryl-Pyrrolidin, N-Alkyl-Piperidin, N-Alkyl-Morpholin, N-Alkyl-Imidazolidin, N-Alkyl-Piperazin, N,N'-Dialkylpiperazin, Acridin, Phenazin, Pyrazin sein.

15

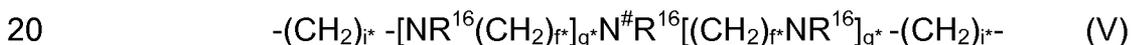
Verwendbare tertiäre Amine sind zweckmäßigerweise Trimethylamin, Triethylamin und/oder bevorzugt mindestens eins der folgenden Amine, ausgewählt aus Triisopropylamin, Tri-n-propylamin, Tribenzylamin, Dimethylethylamin, Dimethyl-n-butylamin, Dimethyl-n-hexylamin, Diethyl-n-octylamin, Dimethyldodecylamin, Dimethylpentadecylamin, Diethyloctadecylamin, Dimethylheptadecylamin, Diethyl-tetradecylamin, Dimethylhexacosylamin, Methylethylisopropylamin, Methylethylbenzylamin, Diethyldecylamin, Methyldipentylamin, Kethylethylheptylamin, Methylethylnonylamin, Cyclopropyldimethylamin, Cyclobutyldiethylamin, Cyclopentyldi-n-propylamin, Cyclohexyldimethylamin, Cyclohexyldiethylamin, Cyclohexylmethylethylamin, Cycloheptyldimethylamin, Cyclooctyldiethylamin, Cyclohexyldioctylamin, Cyclononyldimethylamin, Cyclodecyldiethylamin, Cycloundecyldimethylamin, Cyclododecyldiethylamin, N-Methyl-pyrrolidin, (= N-Methylazolidin laut IUPAC-Regeln), N-Ethylpyrrolidin, N-Isopropylpyrrolidin, N-Benzyl-5-pyrrolidin, N-Methylpiperidin, N-Ethylpiperidin, N-n/iso-Propylpiperidin, N-Benzylpiperidin, N-Methylmorpholin oder 4-Methyltetrahydro-1,4-oxazin, N-Ethylmorpholin, N-n-Butylmorpholin, N-Benzylmorpholin, N-Methylimidazolidin, N-Ethylimidazolidin, N-n-Pentylimidazolidin, N-Benzylimidazolidin, N-Methylpiperazin, N-Ethylpiperazin, N-Isopropylpiperazin, N-Benzylpiperazin, N-Methylthiazolidin, N-Ethylthiazolidin, N-

30

Methyloxazolidin, N-Methyltetrahydro-1,4-thiazin, N-Ethyltetrahydro-1,4-thiazin, N-Benzyltetrahydro-1,4-thiazin, N-Methylperhydroacepin, N-Methylhexamethylenimin, N-Ethylperhydroacepin, N-Benzylperhydroacepin, N-Methylperhydrooxin (= N-Methylheptamethylenimin), N-Isopropylperhydrooxin, N-Benzylperhydrooxin, N-Ethyltetramethylenimin, N-Methylpentamethylenimin, N-Ethylpentamethylenimin und N-Benzylpentamethylenimin.

Als tertiäre Amine der Formel II können vorzugsweise auch die folgenden aminofunktionellen Alkoxysilane mit tertiären Aminogruppen eingesetzt werden, wie insbesondere tertiäre Aminoalkoxysilane, Diaminoalkoxysilane, Triaminoalkoxysilane, Bis(triethoxysilylalkyl)amin oder Tris(triethoxysilylalkyl)amin.

Als Bis(alkoxysilylalkyl)amin-Verbindungen kommen insbesondere $(OR^{1**})_b R^{2*}_a Si - A - Si R^{2*}_a (OR^{1**})_b$ in Betracht, mit a^* , $b^* = 0, 1, 2$ oder 3 und $a^* + b^*$ gleich 3 je Si-Atom, wobei R^{1**} und R^{2*} unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 24 C-Atomen sind, vorzugsweise Methyl, Ethyl und/oder Propyl. Mit A für eine bis-aminoalkylfunktionelle Gruppe der Formel V, wobei $N^\#$ in V dem tertiären Stickstoff (N) der Formel V entsprechen kann,



worin R^{16} unabhängig eine verzweigte, unverzweigte und/oder cyclische Alkyl-, Aryl- oder Alkylaryl-Gruppe mit 1 bis 20 C-Atomen sein kann, wobei R^{16} bevorzugt Methyl- oder Ethyl-, besonders bevorzugt Methyl- ist, und worin in Formel V i^* , f^* oder g^* jeweils unabhängig voneinander gleich oder verschieden sind, mit $i^* = 0$ bis 8 , $f^* = 1, 2$ oder 3 , $g^* = 0, 1$ oder 2 und R^{1**} einem linearen, cyclischen und/oder verzweigten Alkyl-Rest mit 1 bis 4 C-Atomen entsprechen, wobei i^* insbesondere eine der Zahlen $1, 2, 3$ oder 4 , bevorzugt 3 , entspricht, besonders bevorzugt ist $[(H_5C_2O)_3Si(CH_2)_3NCH_3(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3]$.

30

Als Tris(alkoxysilylalkyl)amine, insbesondere der Formel VI, kommen in Betracht,



wobei Z unabhängig ein bivalenter Alkylen-Rest ist, insbesondere aus der Reihe –
 CH₂–, –(CH₂)₂–, –(CH₂)₃– oder –[CH₂CH(CH₃)CH₂]–, R¹² ein linearer, verzweigter
 5 und/oder cyclischer Alkyl-Rest mit 1 bis 24 C-Atomen ist, insbesondere mit 1 bis 16
 C-Atomen, bevorzugt mit 1 bis 8 C-Atomen, besonders bevorzugt mit 1 bis 4 C-
 Atomen, oder ein Aryl-Rest ist und unabhängig Ω = 0 oder 1 ist, R¹³ jeweils
 unabhängig voneinander in VIII ein linearer, cyclischer und/oder verzweigter Alkyl-
 Rest mit 1 bis 24 C-Atomen ist, insbesondere mit 1 bis 16 C-Atomen, bevorzugt mit 1
 10 bis 8 C-Atomen, besonders bevorzugt mit 1 bis 4 C-Atomen. Vorzugsweise ist R¹³
 ein Methyl-, Ethyl- oder Propyl-Rest. Der Stickstoff der Formel VIII entspricht auch
 hier dem Stickstoff (N) der allgemeineren Formel V und [ZSi(R¹²)_Ω(OR¹³)_{3-Ω}]
 entspräche einem R¹. Bevorzugt wird als tertiäres Tris(trialkoxysilan)amin
 Tris(triethoxysilylpropyl)amin oder Tris(trimethoxysilylpropyl)amin eingesetzt.
 15 Allgemein können Verbindungen der Formel VI, deren Hydrolyse- und/oder
 Kondensationsprodukte als tertiäres Amin beim erfindungsgemäßen Verfahren
 eingesetzt werden.

In das erfindungsgemäße Verfahren wird besonders bevorzugt ein halogenalkyl-
 20 funktionelles Silan der der Formel I ausgewählt aus der folgenden Gruppe
 eingesetzt: Chlorpropyltrimethoxysilan, Chlorpropyltriethoxysilan, Chlorpropylmethyl-
 dimethoxysilan und Chlorpropylmethyldiethoxysilan und/oder dessen Hydrolyse-
 und/oder Kondensationsprodukt.

Weitere beim erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise einsetzbare Halogen-
 25 alkylsilane der Formel I sind, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe, 3-Chlor-
 propyltrimethoxysilan, 3-Chlorpropyltriethoxysilan, 3-Chlorpropyltripropoxysilan,
 Chlorpropyl-methyldimethoxysilan, Chlorpropylmethyldiethoxysilan, Chlorpropyl-
 dimethylethoxysilan, Chlorpropyldimethylmethoxysilan, Chlorethyltrimethoxysilan,
 30 Chlorethyltriethoxysilan, Chlorethylmethyldimethoxysilan, Chlorethylmethyldiethoxy-
 silan, Chlorethyltrimethoxysilan, Chlorethylmethyldimethoxysilan, Chlorethyl-
 dimethylethoxysilan, Chlormethyltriethoxysilan, Chlormethylmethyldimethoxysilan, Chlor-

methylmethyldiethoxysilan, Chlormethyldimethylmethoxysilan, Chlormethyldimethylethoxysilan, 2-Chlorisopropyltris(methoxyethoxy)silan, 3-Chlorpropylcyclohexyldiethoxysilan, 3-Chlorisobutyltrimethoxysilan, 3-Chlorisobutyltriethoxysilan, 3-Chlorpropylcyclohexyldimethoxysilan, 3-Bromisopropyldiethylcyclohexoxysilan, 3-Chlorpropylcyclopentylidienethoxysilan, 3-Bromisobutyltrimethoxysilan, 3-Chlorisobutylbis(ethoxyethoxy)methylsilan, 4-Brom-n-butyltriethoxysilan, 4-Chlor-n-butyl-diethoxycyclopentylsilan, 5-Chlor-n-pentyltri-n-butoxysilan, 5-Brom-n-pentyltriethoxysilan, 4-Brom-3-methylbutyldimethoxyphenylsilan, 5-Brom-n-pentyltri-n-butoxysilan, 5-Chlor-n-pentyltriethoxysilan, 6-Chlor-n-hexylethoxydimethylsilan, 6-Brom-n-hexylpropyldipropoxysilan, 6-Chlor-n-hexyldiethoxyethylsilan, 7-Chlor-n-heptyltriethoxysilan, 7-Chlorheptyldimethoxycycloheptylsilan, 7-Brom-n-heptyl-, diethoxycyclooctylsilan, 8-Chlor-n-oxytriethoxysilan, 8-Brom-n-oxyldimethylcyclohexoxysilan, 3-Chlorpropyldiethoxyphenylsilan, 3-Chlorpropylmethoxyethoxybenzylsilan, 3-Brompropyldimethoxybenzylsilan und/oder deren Hydrolyse- und/oder Homo- und/oder Co-Kondensationsprodukte oder zweckmäßig 1,4-Chlorphenyltrimethoxysilan, 1,4-Chlorbenzyltriethoxysilan und Chlormethyl-p-methylphenyl-trimethoxysilan und/oder deren Hydrolyse- und/oder Homo- und/oder Co-Kondensationsprodukte eingesetzt werden. Besonders bevorzugt werden reine Chloralkyl-substituierte Alkoxysilane in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt.

20

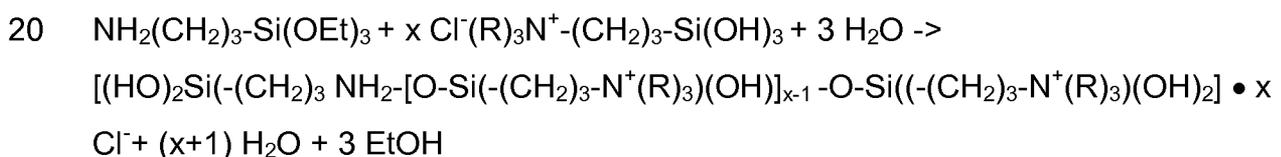
In bevorzugten Verfahren ist R^3 in Formel I ein lineares, verzweigtes und/oder cyclisches Alkylen mit 1 bis 18 C-Atomen, insbesondere ein Methylen ($-\text{CH}_2-$), Ethylen $[-(\text{CH}_2)_2-]$, Propylen $[-(\text{CH}_2)_3-]$, Butylen $[-(\text{CH}_2)_4-$ oder $-(\text{CH}_2)\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)-$], und $n = 0$ mit Hal gleich Chlor. Besonders bevorzugt ist die Gruppierung $[-(\text{R}^3)_n\text{CH}_2\text{Hal}]$ eine Chlormethylen-, Chlorethylen-, 3-Chlorpropylen-, 2-Chlorpropylen-, 2-Chlor-iso-propylen-, Chlorbutylen-, Chlor-iso-butylen-, Chlorpentyl-, Chlorhexyl-, Chlorcyclohexyl-, Chlorheptyl-, Chloroctyl-, Chlor-n-octyl-, Chlorcyclooctyl-Gruppe. Zweckmäßig können auch die entsprechenden Bromsubstituierten Gruppen für Hal oder eine Gruppierung $[-(\text{R}^2)_n\text{CH}_2\text{L}]$ mit L als Austrittsgruppe mit einer Sulfonsäureester substituierten Gruppe (z. B. Triflat) oder Salpetersäure oder Schwefelsäureester substituierte Gruppen verwendet werden.

30

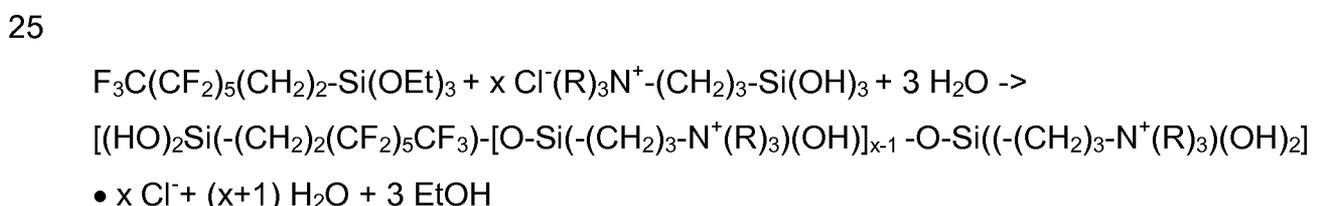
In einer besonders bevorzugten Verfahrensvariante erfolgt die Umsetzung in Gegenwart mindestens einer weiteren wasserlöslichen, kondensationsfähigen, organofunktionellen Siliciumverbindung, deren Hydrolyse-, Homo-, Co-, Block-Co-Kondensat oder Gemischen dieser, insbesondere unter Bildung oligomerer bzw. polymerer quartären- aminoalkylfunktionellen, siliciumorganischen Verbindungen durch Kondensationsreaktionen.

Diese Siliciumverbindung, deren Hydrolyse-, Homo-, Co-, Block-Co-Kondensat, insbesondere monomere, oligomere oder polymere Siliciumverbindungen, oder deren Gemische sind insbesondere abgeleitet aus mindestens einer Verbindung der Formel III und können insbesondere zusammen mit einer Verbindung der Formel I und/oder II, wie vorstehend definiert, oder nach mindestens einmaliger Wasserzugabe dem Verfahren zugesetzt werden. Die Co-Kondensation zweier Alkoxysilane ist nachfolgend modellhaft wiedergegeben (Gruppen R können dabei eine Alkyl- oder Aminoalkyl-Gruppe sein, beispielsweise – aber nicht ausschließlich – Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, N,N-Dimethylaminoethyl):

Cokondensation:



sowie



- wobei sich die Kondensation bzw. Cokondensation fortsetzen kann und x eine Zahl von 1 bis ∞ sein kann.

Als oligomere oder polymere Siliciumverbindungen können in das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden, wie sie beispielsweise aber nicht ausschließlich aus WO 2006/010666, EP 0 846 717 A1, EP 0846 716 A1, EP 1 101 787 A1, EP 0 960 921 A1, EP 0 716 127 A1, EP 1 205 505 A, EP 0 518 056 A1, EP 0 814 110 A1, EP 1 205 481 A1 und EP 0 675 128 A bekannt, zu entnehmen bzw. darin zitiert sind, auf den Offenbarungsgehalt der vorstehenden Druckschriften wird ausdrücklich vollständig Bezug genommen.

Geeigneterweise wird dazu als Komponente C, insbesondere während der Umsetzung, zusätzlich mindestens eine mit weiteren organofunktionellen Gruppen funktionalisierte Siliciumverbindung der Formel III, deren Hydrolyseprodukte, Kondensationsprodukte oder Gemische dieser, beim erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt,



wobei R^7 unabhängig voneinander Wasserstoff, eine lineare, verzweigte und/oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen, Aryl, Arylalkyl und/oder Acyl, besonders bevorzugt Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen, bevorzugt Methyl, Ethyl, Propyl und R^8 unabhängig voneinander eine lineare, verzweigte und/oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 24 C-Atomen; insbesondere mit 1 bis 16, bevorzugt mit 1 bis 8 C-Atomen; Aryl, Arylalkyl und/oder Acyl sind und

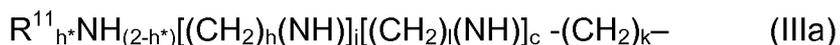
B eine zweite organofunktionelle Gruppe ist, die jeweils gleich oder unterschiedlich ist, a gleich 0, 1 oder 2, b gleich 0, 1 oder 2 und $a + b < 3$ sind,

insbesondere ist die Verbindung der Formel III ausgewählt aus Verbindungen mit

- B gleich $-(R^{10})_nR^9$, wobei R^{10} einem linearen, verzweigten und/oder cyclischen Alkylen und/oder Alkenylen mit 1 bis 18 C-Atomen, n gleich 0 oder 1, und R^9 unabhängig voneinander einer unsubstituierten oder substituierten linearen, verzweigten und/oder cyclischen Alkyl-Gruppe mit 1 bis 30 C-Atomen, die gegebenenfalls eine oder mehrere $-NR^{3*}_2$, $-OR^{3*}$ und/oder $-SR^{3*}$ Gruppen

aufweist entsprechen, mit R^{3*} gleich Wasserstoff und/oder R^{3*} gleich R^9 , und/oder R^9 zusammen mit einem Heteroatom N, S oder O ein Cyclus oder Heteroaromaten mit 1 bis 7 C-Atomen ist,

- 5 - B gleich $(R^{5*})_{3-x^*}(R^{6*})_{x^*}Si((R^{2*})CH_2 -)$ ist, wobei R^{5*} unabhängig voneinander Wasserstoff, eine lineare, verzweigte und/oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen, Aryl, Arylalkyl und/oder Acyl ist, bevorzugt Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, Propyl, R^{6*} unabhängig voneinander eine lineare, verzweigte und/oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 24 C-Atomen ist, 10 insbesondere mit 1 bis 16, bevorzugt mit 1 bis 8 C-Atomen, und/oder Aryl, Arylalkyl und/oder Acyl ist, R^{2*} ein lineares, verzweigtes und/oder cyclisches Alkylen und/oder Alkenylen mit 1 bis 18 C-Atomen, bevorzugt ein Alkylen und x^* gleich 0, 1 oder 2 ist,
- 15 - B ein primärer, sekundärer und/oder tertiärer aminofunktioneller Rest der allgemeinen Formeln IIIa oder IIIb ist,



- 20 worin $0 \leq h \leq 6$; $h^* = 0, 1$ oder 2 , $j = 0, 1$ oder 2 ; $0 \leq l \leq 6$; $c = 0, 1$ oder 2 ; $0 \leq k \leq 6$ und R^{11} einem Benzyl-, Aryl-, Vinyl-, Formyl-Rest und/oder einem linearen, verzweigten und/oder cyclischen Alkyl-Rest mit 1 bis 8 C-Atomen entsprechen, bevorzugt sind $k = 3$, $c = 1$ oder 2 , $l = 1, 2$ oder 3 und $j = 0$, besonders bevorzugt sind $k = 3$, $c = 1$ oder 2 , $l = 2$ für einen (2-aminoethylen)-3-aminopropyl-Rest, oder $j = 0$; $c = 2$ und $k = 3$, oder auch $j = 1$; $c = 1$ und $k = 3$ mit $h = 2$, $l = 2$ für ein Triaminoethylen- 25 3-propyl-Rest; und in Formel IIIb



- 30 $0 \leq d \leq 6$ und $0 \leq p \leq 6$ sind, bevorzugt mit d gleich 1 oder 2 und p gleich 3,

- 5 - B gleich $-(\text{CH}_2)_{i^*}-[\text{NH}(\text{CH}_2)_{f^*}]_{g^*}\text{NH}[(\text{CH}_2)_{f^*}\text{NH}]_{g^*}-\text{SiR}^{2^*}_{a^*}(\text{OR}^{1^*})_{b^*}$ (IIIc), worin i^* , f^* oder g^* in der Formel IIIc jeweils unabhängig voneinander gleich oder verschieden sind, mit $i^* = 0$ bis 8, $f^* = 1, 2$ oder 3, $g^* = 0, 1$ oder 2 und R^{1^*} einem linearen, cyclischen und/oder verzweigten Alkyl-Rest mit 1 bis 4 C-Atomen entsprechen, wobei i^* insbesondere eine der Zahlen 1, 2, 3 oder 4, bevorzugt 3, mit $a^*, b^* = 0, 1, 2$ oder 3 und $a^* + b^*$ gleich 3 und R^{2^*} ein Alkyl-Rest mit 1 bis 24 C-Atomen ist,
- 10 - B ein Rest $\text{R}^{12}-\text{Y}_q-(\text{CH}_2)_s-$ ist, wobei R^{12} einem mono-, oligo- oder perfluorierten Alkyl-Rest mit 1 bis 20 C-Atomen oder einem mono-, oligo- oder perfluorierten Aryl-Rest entspricht, wobei ferner Y einem $-\text{CH}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{Aryl}-$ oder $-\text{S}-$ Rest entspricht und $q = 0$ oder 1 und $s = 0$ oder 2 ist, insbesondere entspricht B einem perfluorierten Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen,
- 15 - B ein Vinyl-, Allyl-, iso-Propenyl-Rest, Mercaptoalkyl-Rest, Sulfanalkyl-Rest, Ureidoalkyl-Rest, einem Acryloxyalkyl-Rest, Methacryloxypropyl-Rest oder ein linearer, verzweigter oder cyclischer Alkoxyrest mit 1 bis 24 C-Atomen ist, insbesondere mit 1 bis 16 C-Atomen, bevorzugt mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere bei a gleich 0 und b gleich 0, 1 oder 2 in Formel III für ein

20 Tetraalkoxysilan,
- B ein Hydroxyalkyl-, Epoxy- und/oder Ether-Rest ist, insbesondere ein 3-Glycidoxyalkyl-, 3-Glycidoxypropyl-, Dihydroxyalkyl-, Epoxyalkyl-, Epoxycycloalkyl-, Polyalkylglykolalkyl-Rest oder ein Polyalkylglykol-3-propyl-Rest,

25 oder
- zumindest teilweisen Hydrolyse- und Kondensationsprodukten einer oder mindestens zweier Verbindungen der Formel III.
- 30 Bevorzugt können Homo-, Co- oder auch Block-Co-Kondensate mindestens zwei unterschiedlicher Verbindungen der Formel III als oligomere oder polymere Siliciumverbindungen in das Verfahren eingesetzt werden, wie sie beispielsweise

aber nicht ausschließlich aus WO 2006/010666, sowie aus den vorgenannten EP-Schriften bekannt sind.

Bevorzugt Verbindungen der Formel III sind:

- 5 Bis(triethoxysilylpropyl)amin $[(\text{H}_5\text{C}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]$, Bis-AMEO].
 Weitere bevorzugte Verbindungen sind: $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (Bis-AMMO),
 $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (Bis-DAMO),
 $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (Bis-TRIAMO), Bis(diethoxymethylsilylpropyl)amin, Bis(dimethoxymethylsilylpropyl)amin, Bis(triethoxysilyl-
 10 methyl)amin, Bis(trimethoxysilylmethyl)amin, Bis(diethoxymethylsilylmethyl)amin, Bis(dimethoxymethylsilylmethyl)amin,
 $(\text{H}_3\text{CO})_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}_3)$ und/oder
 $(\text{H}_3\text{CO})_3(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}_3)$.
- 15 Bevorzugte aminoalkylfunktionelle Silane der Formel III sind:
 Diaminoethylen-3-propyltrimethoxysilan $(\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)$, DAMO);
 Triaminodiethylen-3-propyltrimethoxysilan $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 (TRIAMO), (2-Aminoethylamino)-ethyltriethoxysilan, Butyl- N-Butyl-3-aminopropyl-
 triethoxysilan, N-Butyl-3-aminopropylmethyldiethoxysilan, N-Butyl-3-aminopropyl-
 20 trimethoxysilan, N-Butyl-3-aminopropylmethyldimethoxysilan, N-Butyl-1-aminomethyltriethoxysilan, N-Butyl-1-aminomethylmethyldimethoxysilan, N-Butyl-1-aminomethyltrimethoxysilan, N-Butyl-1-aminomethylmethyltriethoxysilan, N-Formyl-3-aminopropyltriethoxysilan, N-Formyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-Formyl-1-aminomethylmethyldimethoxysilan und/oder N-Formyl-1-aminomethylmethyldiethoxy-
 25 silan, sowie die entsprechenden N-Methyl-, N-Ethyl-, N-Propyl- substituierten Aminosilane oder deren Gemische. Als aminofunktionalisierte Siliciumverbindungen können insbesondere die folgenden eingesetzt werden, wie Bis(3-triethoxysilylpropyl)amin, Bis(3-trimethoxysilylpropyl)amin, 3-Aminopropylmethyldiethoxysilan, 3-Aminopropylmethyldimethoxysilan, 3-aminopropyltriethoxysilan, Aminoethyl-N'-2-
 30 aminoethyl-N-3aminopropyltrimethoxysilan, N-(n-Butyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, Benzyl-2-aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, 2-Aminoethyl-3-aminopropyl-

methyldimethoxysilan, 2-Aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, und/oder deren Hydrolyse-, Homo- und/oder Co-Kondensationsprodukte und/oder deren Gemische.

Als organofunktionalisierte Siliciumverbindungen gemäß Komponente C können insbesondere auch die folgenden eingesetzt werden, wie Phenyltrimethoxysilan, Phenyltriethoxysilan, 3-Glycidoxypropyltriethoxysilan, 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan, Tridecafluorooctyltriethoxysilan, Ethylpolysilikat, Tetraethylortosilikat, Tetra-n-Propylorthosilikat, 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan, 3-Mercaptopropyltriethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltriethoxysilan, 3-Methacryloxypropylmethyldimethoxysilan, 3-Methacryloxypropylmethyldiethoxysilan, 3-Ureidopropyltriethoxysilan, 3-Ureidopropyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, Vinyltris(2-methoxyethoxy)silan, Vinylbenzyl-2-aminoethyl-3-aminopropylpolysiloxan ggf. in Methanol und/oder deren Hydrolyse-, Homo- und/oder Co-Kondensationsprodukte und/oder deren Gemische.

15

Weiter kann es bevorzugt sein als weitere Komponente beim erfindungsgemäßen Verfahren Metalloxyde einzusetzen, vorzugsweise Metalloxide mit zur Kondensation fähigen Hydroxygruppen. Dies sind insbesondere Silica, pyrogene Kieselsäure, gefällte Kieselsäure, Silikate, Borsäure, Titandioxid, Aluminiumoxid, Aluminiumoxidhydrat, ATH (Aluminiumtrihydroxid, $\text{Al}(\text{OH})_3$), Magnesiumhydroxid ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), Ceroxid, Yttriumoxid, Calciumoxid, Eisenoxide, Zirkoniumoxid, Hafniumoxid, Boroxid, Galliumoxid, Indiumoxid, Zinnoxid, Germaniumoxid sowie entsprechende Hydroxide und Oxidhydrate sowie Mischungen von mindestens zwei der zuvor genannten Verbindungen untereinander.

25

Zur Einstellung des pH-Wertes und/oder als Katalysator kann der Zusammensetzung oder Reaktionsmischung zu jederzeit eine anorganische oder organische Säure, wie beispielsweise Ameisensäure, Essigsäure, Salzsäure oder andere dem Fachmann geläufige Säuren zugesetzt werden.

30

Besonders bevorzugt werden die nachfolgenden Verbindungen der Formel I, II und der Formel III, deren Hydrolyse- und/oder Kondensationsprodukte oder Gemische

davon im erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung erfindungsgemäßer quartären- aminofunktionellen, siliciumorganischen Verbindung eingesetzt und umgesetzt, wie vorzugsweise: Formel I und II mit Formel III, wobei die Gruppe B einem Rest $-\left[(R^{10})_nR^9\right]_{1+b}$, entspricht; Formel I und II mit zwei Verbindungen der Formel III mit Gruppe B gleich $-\left[(R^{10})_nR^9\right]_{1+b}$, und eine weitere Verbindung der Formel III mit Gruppe B, wobei Gruppe B einer primären, sekundären und/oder tertiären aminofunktionellen Gruppe der allgemeinen Formeln IIIa oder IIIb entspricht; Formel I und II mit einer Verbindung der Formel III, wobei Gruppe B einem Rest $R^{12}-Y_q-(CH_2)_s-$ entspricht; Formel I und II mit zwei verschiedenen Verbindungen der Formel III, wobei eine Gruppe B einem Rest $R^{12}-Y_q-(CH_2)_s-$ und eine andere Gruppe B einer primären, sekundären und/oder tertiären aminofunktionellen Gruppe, insbesondere der allgemeinen Formeln IIIa oder IIIb, entspricht; Formel I und II mit einer Verbindung der Formel III, wobei Gruppe B einem Hydroxyalkyl-, Epoxy-Rest, insbesondere einem 3-Glycidylalkyl-, 3-Glycidylpropyl-, Dihydroxyalkyl-, Epoxyalkyl-, Epoxycycloalkyl-Rest entspricht; Formel I und II mit einem Tetraalkoxysilan der Formel III.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren können das oder die Silane der Formel III und/oder deren Hydrolyse, Homo- und/oder Co-Kondensationsprodukte zu Beginn des Verfahrens zusammen mit dem chlorfunktionalisierten Silan vorgelegt werden oder zu jedem späteren Zeitpunkt im Verlauf des Verfahren einem Reaktionsgemisch aus Komponente A und B zugesetzt werden. Bevorzugt kann die Zugabe nach der ersten, zweiten oder dritten Wasserzugabe erfolgen.

Insbesondere kann das erfindungsgemäße Verfahren ohne Verwendung von Jodiden und weitgehend ohne jede Verwendung von Lösemitteln, wie Glykole oder Glykolether, d. h. weitgehend ohne Zusatz eines Lösemittels durchgeführt werden. Ferner schließt insbesondere die wässrige Herstellung der siliciumorganischen Verbindungen die zusätzliche Verwendung von Hydrogensilanen im erfindungsgemäßen Verfahren aus.

Vorteilhaft kann das Verfahren wie folgt durchgeführt werden. Zunächst werden das halogenalkylfunktionelle Silan, insbesondere eine Komponente A, und gegebenenfalls mindestens ein Silan der Formel III, d. h. optional Komponente C, in einem geeigneten Reaktionsgefäß; beispielsweise einen Rührkesselreaktor mit Temperatur-

5 regelung, Dosiereinrichtung und Destillationsvorrichtung; mit dem tertiären Amin, insbesondere eine Komponente B, gemischt. Die Temperatur sollte hierbei unter der Siedetemperatur des verwendetenamins liegen sowie auch unter der Siedetemperatur des verwendeten bzw. Silans. Bevorzugt wird das Silan oder das Silangemisch vorgelegt und das tertiäre Amin schnell innerhalb weniger Sekunden

10 bis Minuten zudosiert. Das molare Verhältnis Chloralkylfunktion / tertiäre Aminofunktionen der Verbindungen kann im Bereich 2 : 1 bis 1 : 10 variieren. Bei einem Verhältnis von 1 : 1 reagiert jede Chloralkylfunktion mit einer Aminofunktion. Vorzugsweise ist das Verhältnis aller Aminofunktionen (primär, sekundär und tertiär) zum Chloralkyl etwa 1 : 1. Bei Wahl eines geringeren Verhältnisses als 1 : 1

15 verbleiben unreaktierte Aminofunktionen in der Zusammensetzung, die abgetrennt werden können oder in der Lösung verbleiben. Enthält das tertiäre Amin mehr als eine tertiäre Aminofunktion, kann ein geringeres Verhältnis als 1 : 1 von tertiärem Amin zur Chloralkylfunktion eingesetzt werden, um sämtliche tertiäre Amine mit einer Chloralkylfunktion reagieren zu lassen.

20

Darüber hinaus kann eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens vorteilhaft durchführen werden, indem man

- die Komponenten A und B und optional C mischt, wobei dem Gemisch optional ein Verdünnungsmittel, vorzugsweise ein Alkohol, besonders bevorzugt Methanol,

25 Ethanol, Isopropanol, zugesetzt werden kann,

- in das Gemisch kontinuierlich oder diskontinuierlich Wasser in einer Menge von 0,5 bis 500 mol Wasser je mol der vorliegenden Silicium-Atome dosiert, vorzugsweise unter Rühren, sowie optional dem Reaktionsgemisch einen Katalysator zusetzt,

30 - das vorliegende Reaktionsgemisch bei Umgebungsdruck oder vermindertem Druck auf eine Temperatur zwischen 20 und 150 °C einstellt und

- den gebildeten Hydrolysealkohol zumindest teilweise, vorzugsweise im Wesentlichen vollständig, aus dem Reaktionsgemisch entfernt ebenso das gegebenenfalls eingesetzte Löse- bzw. Verdünnungsmittel und
- die so erhaltene Zusammensetzung optional mit Wasser verdünnt, wobei man den Gehalt an Wirkstoff, d. h. an verfahrensgemäß erhaltenem Gemisch quartäre-aminofunktioneller, siliciumorganischer Verbindungen, das mindestens eine oligomerisierte quartäre-aminofunktionelle, siliciumorganische Verbindung enthält, in der Zusammensetzung bevorzugt auf 0,1 bis 99,9 Gew.-% einstellt, und nachfolgend gegebenenfalls mit mindestens einer weiteren Komponente aus der Reihe der Pigmente, Füllstoffe, Binder, Vernetzer, optische Aufheller, Verdicker, Rheologiehilfsstoffe, Lackhilfsstoffe oder einem anderen Hilfsstoff versetzt oder in Kontakt bringt.

Beispielsweise bei der Umsetzung von 3-Chlorpropyltriethoxysilan (CPTEO) mit Tetramethylethyldiamin (TMEDA) kann ein Verhältnis von etwa 1 : 2 an Chloralkylfunktionen zu tertiären Aminfunktionen ausreichend sein, um praktisch sämtliche TMEDA Moleküle abreagieren zu lassen, siehe dazu Beispiel 1. Bei einem Verhältnis der funktionellen Gruppen von > 1 : 1 bleiben nicht abreagierte Chloralkylsilylfunktionen zurück, welche aber durch Hydrolyse der Alkoxysilylfunktionen und Kondensation der Silanolfunktionen in das oligomere Endprodukt mit eingebaut werden können. Werden während Hydrolyse und Kondensationsreaktion weitere organofunktionelle Alkoxysilane eingesetzt, wie gemäß Formel III, so werden diese mit in das erfindungsgemäße oligomere Produkt eingebaut, siehe dazu in idealisierter Form Formel VII.

25

Auf diese Weise können erfindungsgemäße multifunktionelle oligomere oder polymere quartäre-aminoalkylfunktionelle, siliciumorganische Verbindungen der Formel VII hergestellt werden, welche neben der quartären Aminofunktion noch weitere organofunktionelle Gruppen enthalten.

30

So können beispielsweise bei der Verwendung von Alkylalkoxysilanen, z. B. Methyl-, Propyl-, Butyl-, Isobutyl-, Octyl-, Isooctyl-, Hexadecyltrialkoxysilanen

oder -methyldiethoxysilanen oder –dimethylalkoxysilanen, Alkylsilyl- und quartäre aminofunktionelle Co-Kondensate gebildet werden. Auf gleiche Weise lassen sich auch weitere Organofunktionen, wie z. B. Amino-, Diamino-, Triamino-, Mercapto-, Glycidyl-, (Meth)acryloxy-, Fluoroalkyl- Funktionen, in das oligomere Produkt
5 einbringen.

In besonderen Fällen können Verdünnungsmittel verwendet werden, beispielsweise auch Methanol oder Ethanol, beispielsweise um die Viskosität einzustellen. Bevorzugt wird kein Lösemittel eingesetzt. Zur Viskositätseinstellung und zur
10 Lösevermittlung kann auch bei den nachfolgenden Schritten, Hydrolyse und/oder Kondensation und insbesondere Destillation ein Verdünnungsmittel eingesetzt werden. Im Verlauf des Destillationsschrittes wird es erfindungsgemäß wieder entfernt.

15 Bevorzugt wird der Mischvorgang möglichst schnell durchgeführt. Anschließend erfolgt die Zugabe von Wasser, insbesondere in einer Menge zwischen 0,5 mol Wasser pro mol Si bis 500 mol Wasser pro mol Si. Die Zugabe erfolgt unter Rühren in einem Zeitraum zwischen 1 min und 10 Stunden bevorzugt innerhalb 10 min bis 1 Stunde. Die Reaktionsmischung bzw. Lösung wird dabei gewöhnlich trüb. Es wird
20 solange gerührt und temperiert, insbesondere zwischen 10 °C bis zur Rückflusstemperatur, je nach verwendeten Edukten, bevorzugt wird die Reaktion bei 20 bis 150 °C, besonders bevorzugt unter 100 °C durchgeführt, bis eine klare Lösung entsteht.

25 Bevorzugt wird eine Nachreaktionszeit unter Rückfluss, insbesondere im vorstehend genannten Temperaturbereich, von 30 Minuten bis 24 h, bevorzugt zwischen 1 h bis 8 h, eingehalten. Innerhalb dieser Zeit kann weiteres Wasser zudosiert werden. Anschließend erfolgt ein Abdestillieren von Hydrolysealkoholen und gegebenenfalls zugesetzten Lösemitteln. Die abdestillierte Menge wird vorzugsweise zu gleichen
30 Teilen durch Wasser ersetzt. Dies kann durch kontinuierliches Dosieren oder durch Zugabe in Teilschritten erfolgen. Bevorzugt wird in Teilschritten zudosiert, wobei die Dosiergeschwindigkeit bevorzugt möglichst hoch eingestellt wird.

Die Destillation erfolgt bevorzugt unter vermindertem Druck, insbesondere zwischen 0,01 mbar bis 1000 mbar, insbesondere zwischen 1 bis 1000 mbar, besonders bevorzugt zwischen 80 bis 300 mbar. Es wird vorzugsweise destilliert bis am Kopf der Trennkolonne nur noch Wasser nachweisbar ist. Abdestilliertes Wasser wird
5 durch erneute Wasserzugabe ergänzt. Am Ende der Destillation kann die gewünschte Endkonzentration der Lösung durch Zugabe von weiterem Wasser eingestellt werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit auch oligomere bzw. polymere
10 quartäre-aminoalkylfunktionelle siliciumorganische Verbindungen sowie deren Gemischen erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

Weiter ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung eine Zusammensetzung
15 enthaltend quartäre-aminoalkylfunktionelle, siliciumorganische Verbindungen und Wasser, erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

Der Gehalt an erfindungsgemäß quartärer-aminofunktioneller, siliciumorganischer
Verbindung, insbesondere der Formel VII, kann in vorliegenden Zusammen-
setzungen je nach Bedarf in einem Bereich zwischen 0,001 bis 99,5 Gew.-%,
20 vorzugsweise zwischen 0,1 Gew.-% bis 90 Gew.-%, in der Gesamtzusammensetzung eingestellt werden.

Bevorzugt zeichnen sich erfindungsgemäße Zusammensetzungen durch einen
Gehalt an Wirkstoff, d. h. verfahrensgemäß erhaltener quartäre-aminofunktioneller,
25 siliciumorganischer Verbindungen, wobei die Zusammensetzung mindestens eine oligomerisierte quartäre-aminofunktionelle, siliciumorganische Verbindung enthält, in der Zusammensetzung von 0,1 bis 99,9 Gew.-% aus, vorzugsweise von 0,5 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 70 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 7 bis 60 Gew.-%, insbesondere 10 bis 50 Gew.-%, wobei alle Bestandteile in der
30 Zusammensetzung in Summe 100 Gew.-% ergeben.

Ferner zeichnen sich erfindungsgemäße Zusammensetzungen durch einen Gehalt an Wasser von 0,0999 bis 99,9 Gew.-% aus, wobei diese vorteilhaft in praktisch jedem Verhältnis mit Wasser verdünnbar sind: Auch können diese einen Gehalt an flüchtigem Lösemittel bzw. Hydrolysealkohol in der Gesamtzusammensetzung von
5 unter 12 Gew.-% bis 0 Gew.-% aufweisen, vorzugsweise unter 5 bis 0,0001 Gew.-%, wobei alle Bestandteile in der Zusammensetzung in Summe 100 Gew.-% ergeben. Der VOC-Gehalt der Zusammensetzung beträgt, wie vorstehend definiert, somit vorteilhaft weniger als 12 Gew.-% in der Gesamtzusammensetzung, besonders bevorzugt unter 2 bis 0 Gew.-%.

10

Darüber hinaus können erfindungsgemäße Zusammensetzungen mindestens eine weitere der folgenden Komponenten aus der Reihe Pigmente, Füllstoffe, Binder, Vernetzer, optische Aufheller, Lackhilfsstoffe oder andere Hilfsstoffe enthalten.

15 Auch weisen erfindungsgemäße Zusammensetzungen vorteilhaft eine Viskosität von < 1500 mPa s, vorzugsweise ≤ 1000 mPa s, besonders bevorzugt 10 bis 600 mPa s, insbesondere von 100 bis 300 mPa s, auf.

Das erfindungsgemäß erhaltene Endprodukt bzw. die erfindungsgemäße
20 Zusammensetzung ist in der Regel flüssig und niedrig bis leicht viskos, wobei die Viskosität insbesondere unter 1500 mPa s bis 0,001 mPa s beträgt, vorzugsweise zwischen 1000 und 1 mPa s, bevorzugt unter 300 mPa s, vorzugsweise unter 200 mPa s, besonders bevorzugt unter 100 mPa s, besser zwischen 100 mPa s und 1 mPa s, weiter bevorzugt sind Bereiche von 200 bis 1 mPa s, insbesondere von 100
25 und 10 mPa s (die Viskosität wird gemäß DIN 53015 bestimmt).

Auch kann eine erfindungsgemäß erhaltene Zusammensetzung bzw. Silanproduktlösung bei Bedarf auf konventionelle Weise filtriert werden, falls Trübungen auftreten.

30

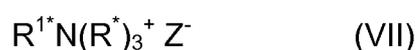
Eine bevorzugte Anwendung für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ist die Herstellung von Streichfarben. Hierzu wird geeigneterweise zunächst eine

wässrige Silicadispersion hergestellt und mit dem erfindungsgemäßen Silansystem behandelt, gewöhnlich unter Einwirkung hoher Scherkräfte mit Hilfe branchenüblicher Dispergiergeräte. Die erhaltene silanisierte Silicadispersion zeichnet sich vorteilhaft durch einen hohen Feststoffgehalt, hohe Lagerstabilität und niedrige
5 Sedimentationsneigung aus. Bevorzugt wird in einem zweiten Schritt aus der silanisierten Silicadispersion durch Zusatz von Bindemittel, vorzugsweise Polyvinylalkohol, und Vernetzer, vorzugsweise Borsäure, die Streichfarbe hergestellt, die sich besonders gut zur Herstellung von Foto-Inkjet-Papieren eignet.

10 Besonders bevorzugt ist eine Viskosität der Streichfarbe von vorzugsweise unter 600 mPa s, besonders bevorzugt unter 450 mPa s, ganz besonders bevorzugt unter 200 mPa s, insbesondere von 2 bis 150 mPa s, wie bei den in Beispiel 9 gewählten Bedingungen. Je geringer der Feststoffgehalt in der Formulierung ist desto geringer ist auch die Kapazität der damit betriebenen Beschichtungsanlagen, weil die
15 flüchtigen Bestandteile der Papierstreichmassen (hier: hauptsächlich Wasser) in der Regel thermisch entfernt werden müssen. Je höher der Feststoffgehalt der Formulierung desto weniger Wasser muss entfernt werden und desto schneller können die Beschichtungsanlagen betrieben werden. Ein Feststoffgehalt von > 15 Gew.-% wird unter den in Beispiel 9 gewählten Bedingungen für
20 Papierstreichmassen angestrebt.

Vor der Anwendung können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sowie die erfindungsgemäßen Endprodukte bei Bedarf vorteilhaft auf einen Gehalt zwischen 10 bis 0,01 Gew.-%, bevorzugt auf 5 bis 0,1 Gew.-% mit Wasser oder anderen
25 Lösemitteln oder auch Gemischen daraus verdünnt werden.

Eine erfindungsgemäße Zusammensetzung kann somit neben Wasser eine quartäre-aminoalkylfunktionelle, siliciumorganische Verbindung der Formel VII oder Gemische dieser, insbesondere oligomere oder polymere und gegebenenfalls monomere
30 Verbindungen der Formel VII oder Gemische dieser enthalten,



wobei R^{1*} und R^* jeweils unabhängig voneinander gleichen oder unterschiedlichen organofunktionellen Gruppen entsprechen, gegebenenfalls zwei R^* mit N einen Cyclus bilden, die über ein C-Atom mit dem quartären Stickstoff (N) verbunden sind, und mindestens R^{1*} , gegebenenfalls auch R^* , ein Si-Atom umfasst; vorzugsweise umfassen die Reste R^1 und R^{1*} unabhängig eine $-\text{CH}_2\text{-Si}$ -Gruppe und gegebenenfalls mindestens einen Alkyl-Rest; wobei der Stickstoff ein Kation und Z ein Anion darstellt, insbesondere ist Formel VII eine quartäre-alkylammoniumfunktionelle Verbindung, insbesondere ist Z ein Chlorid, Bromid, Acetat, Formiat, und vorzugsweise ist R^{1*} in Formel VII ein $(R^1\text{O})_{3-x-y}(R^2)_x\text{Si}[(R^3)_n\text{CH}_2-$ Rest, mit R^1 gleich Wasserstoff und/oder R^{1*} ist ein Hydrolyse- oder ein oligomeres oder polymeres Kondensationsprodukt dieses Silylrestes.

Erfindungsgemäß ist die vorliegende Zusammensetzung im Wesentlichen frei von flüchtigen Lösemitteln, bevorzugt von Hydrolysealkohol, und setzt insbesondere beim Vernetzen keinen Hydrolysealkohol mehr frei.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch eine wässrige Zusammensetzung umfassend erfindungsgemäße quartäre-aminoalkylfunktionelle, siliciumorganische Verbindungen, erhältlich nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15. Besonders bevorzugt ist die Zusammensetzung enthaltend quartäre-aminoalkylfunktionelle siliciumorganische Verbindungen nach einem Verfahren der Ansprüche 1 bis 15 erhältlich, durch Umsetzung der Verbindungen der Formeln I und II, wie vorstehend definiert, gegebenenfalls in Gegenwart mindestens einer Verbindung der Formel III, wie vorstehend definiert, deren Hydrolyse-, Kondensationsprodukten oder Gemischen dieser, in Gegenwart von 0,5 bis 500 mol Wasser und destillativer Entfernung zumindest eines Teils des Hydrolysealkohols. Bevorzugt ist die erfindungsgemäße Zusammensetzung im Wesentlichen frei von organischen Lösemitteln und setzt beim Vernetzen im Wesentlichen keinen Alkohol mehr frei, insbesondere weist sie einen Flammpunkt oberhalb 90 °C auf.

Gleichfalls Gegenstand der Erfindung ist eine Zusammensetzung enthaltend quartäre-aminoalkylfunktionelle, siliciumorganische Verbindungen und Wasser,

wobei die Zusammensetzung quartäre-aminoalkylfunktionelle, siliciumorganische oligomere und/oder polymere und gegebenenfalls monomere Verbindungen mit mindestens einer quartären-aminoalkylfunktionellen Gruppe der allgemeinen Formel VII oder Gemische dieser enthält,

5



wobei R^{1*} und R^* jeweils unabhängig voneinander gleichen oder unterschiedlichen organofunktionellen Gruppen entsprechen, die über ein C-Atom mit dem quartären Stickstoff (N) verbunden sind, und gegebenenfalls zwei R^* mit N einen Cyclus bilden, und mindestens R^{1*} , gegebenenfalls auch R^* , ein Si-Atom umfasst; vorzugsweise umfassen die Reste R^* und/oder R^{1*} unabhängig eine $-\text{CH}_2\text{-Si}$ -Gruppe; wobei der Stickstoff ein Kation und Z ein Anion ist; insbesondere ist die Formel VII eine quartäre-alkylammoniumfunktionelle siliciumorganische Verbindung, insbesondere ist Z ein Chlorid, Bromid, Acetat, Formiat, und vorzugsweise ist R^{1*} in Formel VII ein $(\text{R}^1\text{O})_{3-x-y}(\text{R}^2)_x\text{Si}[(\text{R}^3)_n\text{CH}_2\text{-}$ Rest, mit R^1 gleich Wasserstoff und/oder R^{1*} ist ein Hydrolyse- oder ein oligomeres oder polymeres Kondensationsprodukt dieses Restes;

und wobei die quartären-aminoalkylfunktionellen, siliciumorganischen Verbindungen der Formel VII oder Gemische dieser erhältlich sind aus einer Quartärnisierungsreaktion und gegebenenfalls zumindest teilweisen Hydrolyse- und/oder Kondensation

- mindestens eines halogenalkylfunktionellen Silans der Formel I und gegebenenfalls dessen Hydrolyse- und/oder Kondensationsprodukten

25

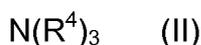


- wobei R^3 einem linearen, verzweigten und/oder cyclischen Alkylen und/oder Alkenylen mit 1 bis 18 C-Atomen entspricht, bevorzugt ein Alkylen, n gleich 0 oder 1, Hal gleich Chlor oder Brom, vorzugsweise Chlor, R^1 unabhängig voneinander Wasserstoff, eine lineare, verzweigte und/oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen, Aryl, Arylalkyl und/oder Acyl, besonders

30

bevorzugt Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen, bevorzugt Methyl, Ethyl, Propyl und R² unabhängig voneinander eine lineare, verzweigte und/oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 24 C-Atomen, insbesondere mit 1 bis 16, bevorzugt mit 1 bis 8 C-Atomen, oder Aryl, Arylalkyl und/oder Acyl sind, x gleich 0, 1 oder 2, y gleich 0, 1 oder 2 und x + y < 3 sind,

- mit einem tertiären Amin der allgemeinen Formel II,



- wobei R⁴ unabhängig voneinander organofunktionellen Gruppen entspricht, die über ein C-Atom mit dem tertiären Stickstoff (N) verbunden sind, gegebenenfalls bilden zwei R⁴ mit N einen Cyclus, insbesondere ist R⁴ eine linearere, verzweigte und/oder cyclische substituierte oder unsubstituierte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 30 C-Atomen gegebenenfalls mit einer oder mehreren –NR⁵₂, –OR¹ und/oder –SR⁶ Gruppen, mit R⁶ unabhängig gleich Wasserstoff oder R⁴; und/oder ein, zwei oder drei R⁴ entsprechen (R¹O)_{3-x}(R²)_xSi((R³)_nCH₂ -) und gegebenenfalls dessen Hydrolyse- und/oder Kondensationsprodukt,

- in Gegenwart einer definierten Menge Wasser, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, gefolgt von einer zumindest teilweisen Entfernung des gebildeten Hydrolysealkohols und zusätzlichen Zugabe von Wasser.

Als definierte Menge Wasser werden vorzugsweise 0,5 bis 500 mol Wasser je mol Silicium-Atome zugesetzt, insbesondere 5 bis 25 mol Wasser je mol Silicium-Atome, bevorzugt 10 bis 20 mol Wasser je mol Silicium-Atome, besonders bevorzugt 12 bis 17 mol Wasser je mol Silicium-Atome.

Modellhaft kann sich aus der Quartärnisierungsreaktion und teilweisen Hydrolyse beispielhaft die folgende Verbindung der Formel VII bilden:

vermindertem Druck. Als im Wesentlichen frei an flüchtigem Lösemittel, insbesondere Hydrolysealkohol, gilt eine Zusammensetzung, mit einem Gehalt an Lösemittel unter 12 Gew.-% bis 0 Gew.-% in der Gesamtzusammensetzung, vorzugsweise unter 12 bis 0,0001 Gew.-%, insbesondere unter 10 Gew.-% bis 0 Gew.-%, bevorzugt unter 5 Gew.-% bis 0 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 2 bis 0 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 1 bis 0 Gew.-%, besser zwischen 0,5 bis 0,001 Gew.-%.

Bevorzugte Zusammensetzungen sind erhältlich durch Zugabe mindestens einer organofunktionellen Siliciumverbindung der Formel III, wie vorstehend definiert, deren Hydrolyse-, Kondensationsprodukten oder Gemischen vor, während oder nach der Umsetzung der Verbindungen der Formel I und II Die verwendbaren organofunktionellen Siliciumverbindungen sind eingehend vorstehend erläutert.

Bevorzugt ist die erfindungsgemäße Zusammensetzung im Wesentlichen frei von organischen Lösemitteln und setzt beim Vernetzen im Wesentlichen keinen Alkohol mehr frei, insbesondere weist sie einen Flammpunkt oberhalb 90 °C auf.

Ferner weisen die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Zusammensetzungen eine Viskosität von unter 1500 mPa s bis 0,001 mPa s auf, insbesondere unter 300 mPa s, bevorzugt unter 100 mPa s, besonders bevorzugt zwischen 1000 und 1 mPa s. Bevorzugte Bereiche sind 200 bis 100 mPa s, 100 bis 0,01 mPa s, 100 bis 20 mPa s oder auch 10 bis 20 mPa s, wobei der jeweils bevorzugte Bereich von der konkreten Anwendung abhängt.

25

Dabei kann der Gehalt, insbesondere Feststoffgehalt, an quartären aminoalkylfunktionellen, siliciumorganischen Verbindungen oder einem Gemisch dieser in einer erfindungsgemäßen wässrigen Zusammensetzung vorteilhaft von 0,001 bis rd. 99,5 Gew.-% (einschließlich aller dazwischen liegender Zahlenwerte) , bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, betragen. Der Gehalt kann direkt im erfindungsgemäßen Verfahren eingestellt werden oder auch vom Anwender durch Verdünnen, beispielsweise mit Wasser, auf eine beliebige Konzentration verdünnt werden, beispielsweise

30

- auf 0,0001 bis 2 Gew.-% in der Zusammensetzung. Konkret bevorzugte Gehalte der Verbindungen, wie dem Feststoffgehalt, liegen insbesondere zwischen 0,1 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 50 Gew.-%, oder vorzugsweise zwischen 40 bis 65 Gew.-%. Die erfindungsgemäßen Zusammen-
- 5 setzungen zeichnen sich vorteilhaft durch eine niedrige Viskosität bei gleichzeitig hohem Feststoffgehalt aus, wie durch die Ausführungsbeispiele belegt wird. Diese Kombination von niedriger Viskosität und hohem Feststoffgehalt ist eine notwendige Voraussetzung für eine hohe Kapazität bei der Herstellung von Beschichtungen. Gleichzeitig sind die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen im Wesentlichen
- 10 VOC-frei, d. h. sie sind im Wesentlichen frei von Hydrolysealkohol und setzen beim Vernetzen keinen Alkohol mehr frei. Somit weisen die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eine deutlich verbesserte Performance als bekannte Zusammensetzungen auf.
- 15 Die beanspruchten Zusammensetzungen sind im Wesentlichen lagerstabil. Das bedeutet, sie zeigen keine sichtbaren Veränderungen wie Trübung oder Sedimentation oder Gelierung innerhalb von zwei Wochen, bevorzugt 3 Monaten besonders bevorzugt 1 Jahr.
- 20 Gegenstand der Erfindung ist auch eine Formulierung umfassend eine erfindungsgemäße Zusammensetzung, die mindestens eine der folgenden Komponenten aus der Reihe Pigmente, Binder, Vernetzer, optische Aufheller, Lackhilfsstoffe, Wirkstoff und/oder Hilfsstoff und/oder Füllstoff umfasst.
- 25 Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können mit sehr guter Eignung in Inkjet Beschichtungen, insbesondere für hochglänzende Papierstriche eingesetzt werden.
- Eine detaillierte Beschreibung dieser Anwendung findet sich in der parallelen
- 30 Erfindungsmeldung „Hydrosile mit quaternärer Aminofunktion für Silicadispersionen in der IJP Anwendung“. Die Herstellung von Papierstreichmassen basierend auf einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung ist im Beispiel 9d dargelegt.

Zur Anwendung kann die erfindungsgemäße Zusammensetzung durch Tauchen, Streichen, Verreiben, Sprühen, insbesondere mit Tröpfchengrößen unterhalb 200 µm, bevorzugt kleiner 100 µm bis in den Nanometerbereich; Niederschlagen, Spincoating oder alle weiteren, dem Fachmann bekannte Techniken auf ein Substrat aufgebracht
5 werden. Dazu wird eine für das angewendete Verfahren geeignete Konzentration an siliciumorganischer Verbindung in der Zusammensetzung eingestellt. Je nach Verarbeitungsverfahren kann daher die Konzentration von 0,01 Gew.-% an siliciumorganischer Verbindung bis hin zu 99,5 Gew.-% in der Zusammensetzung reichen. Die Auftragungsverfahren sind dem jeweils zuständigen Fachmann
10 hinlänglich bekannt. Darüber hinaus kann in an sich bekannter Weise eine auf ein Substrat aufgebrachte Beschichtung unter Umgebungsbedingungen und/oder durch eine zusätzlich thermische und/oder photochemische Behandlung aushärten bzw. mit dem Substrat abbinden. Beispielsweise kann man so mit einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung anorganische oder organische Substrate behandeln
15 oder eine erfindungsgemäße Zusammensetzung als Eduktkomponente in Formulierungen einsetzen.

So finden erfindungsgemäße Zusammensetzungen oder Formulierungen, die auf einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung basieren, vorteilhaft Verwendung zur
20 Modifizierung, Behandlung und/oder Herstellung von Substraten, Artikeln, organischen, anorganischen Materialien, Kompositmaterialien, Papierstreichmassen, Inkjet-Anwendungen, Papierbeschichtungsmitteln, Textilien, Füllstoffen; bei biozid, wie in antibakteriell, fungizid, algizid, und/oder viruzid wirkenden Formulierungen bzw. Beschichtungen, zur Ausrüstung von Fasermaterialien, Garnen und/oder Textilien,
25 zur Textilimprägnierung, zur Antistatikausrüstung von Oberflächen, insbesondere flächiger, faseriger, gewebter, körniger und/oder pulverförmiger Materialien, wie z. B. Holzoberflächen, mineralischen Oberflächen, Glas-, Keramik-, Metall-, Kunststoffoberflächen, porösen mineralischen Baustoffen, Fasermaterialien, beispielsweise Textilfasern; oder zur Anti-Fingerprint oder Antikorrosions- Beschichtung von
30 Materialien und Metallen sowie vorbehandelten Metallen. Weitere Anwendungsgebiete umfassen eine antistatische Ausrüstung von Oberflächen, z. B. von Kunststoffen, Glas, Keramik, Holz, lackierte Oberflächen, Fasermaterialien wie

Glasfasern, Mineralwolle, Kohlenstofffasern, Keramikfasern oder Textilfasern (inkl. Gewebe hergestellt aus diesen Fasern) sowie mineralischen Füllstoffen beispielsweise Silica, Fällungskieselsäure, Flammkieselsäure, Quarz, Calciumcarbonat, Gips, ATH, alpha- und gamma Al_2O_3 , Magnesiumhydroxid/-oxid, Eisenoxide, Tonminerale, Schichtsilikate oder weitere dem Fachmann geläufige Füllstoffe.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Produkte zur Modifizierung von Füllstoffen ggf. in Kombination mit anderen organofunktionellen Silanen oder Hydrosilan eingesetzt werden, beispielsweise um eine bessere Dispergierfähigkeit zu erreichen.

10

Besonders bevorzugt ist die Verwendung einer Zusammensetzung in Papierstreichmassen, insbesondere für Inkjet-Anwendungen, zur Herstellung von Papierbeschichtungsmittel, als Papierbeschichtungsmittel, zur Ausrüstung von Fasermaterialien und/oder Textilien, zur Textilimprägnierung oder zur Modifizierung von Füllstoffen.

15

Weitere bevorzugte Verwendung ist die Beschichtung von Filtern, Rohren, Armaturen, medizinischen Geräten oder Instrumenten, in Schwimmbadfarben, zur Beschichtung von Kacheln oder Flächen, die immer wieder mit Feuchtigkeit oder Wasser in Kontakt kommen, wie in Schwimmbädern, Bädern, Badkeramiken, Küchenkeramiken, einer Außenhaut von Gebäuden, wie Fassaden, Dachabdeckungen, Gartenmöbel, Zubehör im marinen Bereich, Tauwerk, Segeltuch, Schiffsaußenhaut etc. sowie weitere dem hier zuständigen Fachmann bekannte Anwendungen bei denen Probleme mit Mikroorganismen bekannt sind, oder auch von Glas, Fenstern, Autoglas, Spiegel, optische Gläser, chirurgische Instrumente, oder Bestandteile von chirurgischen Instrumenten und mikroinvasiven chirurgischen Instrumenten, Endoskope oder Teile davon, Kanülen, medizinische Schläuche, medizinische Gerätschaften und/oder Teile davon, Implantate, Prothesen, Stents, Grabsteine, oder von Fasern, wie Naturfasern und/oder künstlichen Fasern, wie insbesondere Baumwolle, Hanf, Wolle, Seide, Polyester, Acetate, und weitere, dem zuständigen Fachmann geläufige Materialien. Besonders bevorzugt ist die Verwendung in Wundabdeckungen oder auch Hygieneartikeln, wie Pflastern, Mullbinden, Windeln, Pads sowie weiteren dem zuständigen Fachmann geläufige Medizin- oder

20

25

30

Hygieneartikel. Dabei kann die Beschichtung in ihrer Ausdehnung großflächig oder auch im Mikro- bis Nanometerbereich hinabreichen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ebenfalls die Verwendung einer
5 erfindungsgemäß hergestellten bzw. erhältlichen Zusammensetzung zur
Modifizierung, Behandlung und/oder Herstellung von Formulierungen, Substraten,
Artikeln, organischen oder anorganischen Materialien, Kompositmaterialien,
Papierstreichmassen, Inkjet-Anwendungen, Papierbeschichtungsmitteln, Textilien,
Füllstoffen, biozid, fungizid und/oder viruzid wirkenden Formulierungen, zur
10 Ausrüstung von Fasermaterialien, Garnen und/oder Textilien, zur Textilimprä-
gnierung, zur Antistatikausrüstung von Oberflächen, insbesondere flächiger, faseriger,
gewebter, körniger und/oder pulverförmiger Materialien.

Die folgenden Beispiele erläutern die vorliegende Erfindung, insbesondere das
15 erfindungsgemäße Verfahren sowie die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen,
näher, ohne die Erfindung auf diese Beispiele zu beschränken.

Beispiele

20 Bestimmungsmethoden:

Hydrolysierbares Chlorid wurde potentiographisch mit Silbernitrat titriert (beispiels-
weise Metrohm, Typ 682 Silberstab als Indikatorelektrode und Ag/AgCl-Referenz-
elektrode oder andere geeignete Referenzelektrode). Gesamtchloridgehalt nach dem
25 Wurtzschmitt-Aufschluss. Dazu wird die Probe in einer Wurtzschmittbombe mit
Natriumperoxid aufgeschlossen. Nach Ansäuern mit Salpetersäure wird Chlorid
potentiographisch mit Silbernitrat gemessen, wie vorstehend.

Bei einer vollständigen Umsetzung der Chloralkylfunktion mit tertiären Aminen sind
30 die Analysenwerte für hydrolysierbares Chlorid und Gesamtchlorid identisch und
damit ein Maß für die Vollständigkeit der Reaktion, da mit Gesamtchlorid die Summe
aus salzartigem Chlorid (Aminhydrochlorid) und kovalent gebundenem Chlor (Chlor-

alkylfunktion) und mit hydrolysierbarem Chlorid ausschließlich salzartiges oder mit Wasser abspaltbares Chlorid (vorliegend Aminhydrochlorid) bestimmt wird. Am Anfang der Reaktion beträgt der Wert für hydrolysierbares Chlorid null und steigt bei vollständigem Umsatz auf den Wert, der für Gesamtchlorid gemessen wird. Daher
5 eignet sich diese Analysen hervorragend zusätzlich zur ^1H und ^{13}C NMR Spektroskopie als Reaktionskontrolle.

Der Alkoholgehalt nach Hydrolyse wird gaschromatographisch bestimmt. Dazu wird eine Probe einer definierten Menge mit Schwefelsäure (5 g Probe, 25 ml H_2SO_4 , w =
10 20 %) hydrolysiert. Es werden 75 ml destilliertes Wasser zugegeben. Anschließend mit Natronlauge neutralisiert und eine Wasserdampfdestillation durchgeführt. Interner Standard 2-Butanol. Die Stickstoffbestimmung, organisch gebunden, Ammonium etc. Organisch gebundener Stickstoff kann mittels Kjeldahl-Aufschluss in Ammonium überführt werden und nach Zusatz von Natronlauge als Ammoniak acidimetrisch
15 bestimmt werden (s. a. DIN 1310, DIN 32625, DIN 32630, DIN EN 25663-H11, DIN 38409-H12, AN-GAA 0629 – Büchi 322/343). Bestimmung von SiO_2 erfolgt nach Zersetzung mittels Schwefelsäure und Kjeldahl-Katalysator, indem das Gewicht des ausgeschiedenen SiO_2 bestimmt wird.

20 Die Viskosität erfolgt in der Regel nach DIN 53015.

Die Bestimmung des Feststoffgehaltes, d. h. der nicht flüchtigen Anteile in wässrigen und lösemittelhaltigen Zubereitungen kann in Ablehnung an DIN / EN ISO 3251 (Bestimmung des nicht flüchtigen Anteils von Lacken, Anstrichstoffen und
25 Bindemitteln für Lacke und Anstrichstoffe) wie folgt durchgeführt werden (QM-AA):

Prüfgeräte - Thermometer (Ablesegenauigkeit 2 K)
Einmalschalen aus Aluminium (d= ca. 65 mm, h= ca. 17 mm)
Analysenwaage (Genauigkeit 1 mg)
30 Trockenschrank bis 250 °C
Exsikkator

Eine Probe wird auf eine festgelegte Temperatur (z. B. 125 °C) erwärmt, um auf diese Weise die flüchtigen Anteile der Probe zu entfernen. Erfasst wird der Feststoffgehalt (Trockenrückstand) der Probe nach der Wärmebehandlung.

- 5 In eine Einmalschale wird auf einer Analysenwaage ca. 1g Probe eingewogen (Genauigkeit 1 mg). Das Produkt ist durch kurzes Umschwenken gleichmäßig in der Einmalschale zu verteilen. Die Schale wird 1h bei ca. 125 °C in einem Trockenschrank gelagert. Nach Beendigung des Trockenvorganges wird die Schale 20 min in einem Exsikkator auf Raumtemperatur abgekühlt und auf der
- 10 Analysenwaage auf 1 mg genau zurückgewogen. Es sind pro Versuch mindestens 2 Bestimmungen durchzuführen.

$$\text{Feststoffgehalt (\%)} = \frac{\text{Auswaage (g)}}{\text{Einwaage (g)}} \times 100$$

15

Feststoffgehalt - Prozentuales Verhältnis der Probenmasse vor und nach der Behandlung.

Auswaage - Die Probemasse nach der Behandlung.

Einwaage - Die Probemasse vor der Behandlung.

20

Beispiel 1

Wasserbasierte, VOC-freie Lösung eines quartären Silansystems, hergestellt aus 3-Chlorpropyltriethoxysilan (CPTEO) und Tetramethylethyldiamin (TMEDA).

- 25 Apparatur: Rührreaktor mit Destilliervorrichtung, Sumpf- und Kopftthermometer, Vakuumpumpe, Manometer und Dosiervorrichtung

Stoffeinsatz:

Edukte	M(Edukt) [g]	N(Edukte) [mol]	w(Edukte) [%]	Bemerkung
Chlorpropyltriethoxysilan	3206,2	13,31	37,3	M=240,8 g/mol

Edukte	M(Edukt) [g]	N(Edukte) [mol]	w(Edukte) [%]	Bemerkung
N,N,N,N'-Tetramethylethylen- diamin	1547,2	13,31	18,0	M=116,21g/mol
VE-Wasser:				
1. Zugabe	1603,1		18,6	
2. Zugabe	641,3		7,5	
3. Zugabe	1600,0		18,6	
Σ (Edukte)	8597,8			

m(Ethanol aus Hydrolyse) = 1836,8 g; Auswaage Produkt nach Filtration: 6521,4 g
(Theorie: 6761,1 g); Auswaage Destillat: 2946,5 g

5 Durchführung:

1. Reaktion (Dauer ca. 9,7 h): Chlorpropyltriethoxysilan wird vorgelegt und unter Rühren Tetramethylethylendiamin schnell zugegeben. Anschließend erfolgt die 1. Zugabe von Wasser innerhalb von circa 20 Minuten (Volumenstrom ca. 4,8 l/h) unter kräftigem Rühren. Der Sumpf ist nun deutlich trüb, es wird 6 h unter Rückfluss (ca. 87 °C) erhitzt. Innerhalb von 10 Minuten erfolgt die 2. Wasserzugabe in den inzwischen aufgeklärten Sumpf (Volumenstrom ca. 3,9 l/h). Nach weiteren 1,5 h Erhitzen unter Rückfluss erfolgt die 3. Zugabe von Wasser unter Rühren (innerhalb von ca. 20 Minuten, Volumenstrom ca. 4,8 l/h).
2. Destillation (Dauer ca. 9 h): Bei einer Sumpftemperatur von 49 °C bis 54 °C wird Hydrolyseethanol unter Vakuum (100 - 270 mbar) abdestilliert. Nach Abdestillieren eines ca. 1700 g Ethanol / Wasser Gemisches werden 327 g Wasser schnell nachdosiert. Um den Hydrolysealkohol nahezu vollständig abzudestillieren, muss ein mindestens 60-%iger Überschuss (bezogen auf die Masse an Hydrolyseethanol) abdestilliert werden. Die abdestillierte Wassermenge wird am Ende der Destillation wieder zugeführt.
3. Filtration (Dauer ca. 1 h): Anschließend wird das gelbliche leicht trübe Produkt mittels Druckfilter (2 l) und Seitz 500 Tiefenfilter bei 0,8 bar Überdruck filtriert

(Filtrationsleistung bei $d_{\text{Filter}} = 14\text{cm}$: 18 l/h). Erhalten wird eine klare leicht gelbliche Flüssigkeit.

Analysen:

Bestimmung	Ergebnis	Theorie	Methode
Viskosität (20 °C) [mPa s]	70		DIN 53015
Dichte (20 °C) [g/ml]	1,107		DIN 51757
Brechzahl (20 °C)	1,4224		DIN 51423
Farbe [mg Pt-Co/l]	75		
Feststoff [%]	48,4		DIN 38409-1
pH	8,6		1:1 in Wasser, DIN 38404-C5
SiO ₂ [%]	11,8	11,8	s. o.
Ethanol n. Hydrolyse [%]	0,5		s. o.
Gesamt-N [%]	5,0	5,5	s. o.
Gesamtchlorid [%]	7,2	7,0	s. o.
Hydrol. Chlorid [%]	7,1	7,0	s. o.

5

NMR: ¹³C-NMR: Ca. 15 % der TMEDA Gruppen liegen als Bisaddukt vor. Pro 100 SiCH₂ Gruppen liegen 8 Mol-% freies TMEDA vor.

²⁹Si-NMR: 2,5 Si-% Silan; 14,6 Si-% M-Strukturen; 49,7 Si-% D-Strukturen; 33,3 Si-%

10 T-Strukturen

Beispiel 2

Wasserbasierte, VOC-freie Lösung eines quartären Silansystems, hergestellt aus 3-Chlorpropyltriethoxysilan und Tetramethylethylendiamin mit Überschuss an Tetramethylethylendiamin.

15

Apparatur: Rührreaktor mit Destilliervorrichtung, Sumpf- und Kopfthermometer, Vakuumpumpe, Manometer und Dosiervorrichtung.

Stoffeinsatz:

Edukte	m(Edukt) [g]	n(Edukte) [mol]	w(Edukte) [%]	Bemerkung
Chlorpropyltriethoxysilan	401,19	1,67	36,37	M=240,8g/mol
N,N,N,'N'-Tetramethyl-ethylendiamin	221,53	1,91	20,09	M=116,21g/mol
VE-Wasser				
1. Zugabe	200,27		18,16	
2. Zugabe	79,82		7,24	
3. Zugabe	200,14		18,15	
Σ Edukte	1102,95			

m (Ethanol nach Hydrolyse) = 229,4 g; Auswaage Produkt : 859,24 g, Theorie: 873,55 g; Auswaage Destillat: 1073,13 g

5

Durchführung:

1. Reaktion (Dauer ca. 9,7 h): Chlorpropyltriethoxysilan wird vorgelegt, und unter Rühren Tetramethylethylendiamin schnell zugegeben. Anschließend erfolgt die 1. Zugabe von Wasser innerhalb von circa 20 Minuten (Volumenstrom ca. 4,8 l/h) unter kräftigem Rühren. Der Sumpf ist nun deutlich trübe, es wird 6 h unter Rückfluss (ca. 84 - 92 °C) erhitzt. Es folgt die 2. Zugabe Wasser in den inzwischen aufgeklärten Sumpf. Nach weiteren 1,5 h Erhitzen unter Rückfluss erfolgt die 3. Zugabe von Wasser unter Rühren, innerhalb von ca. 20 Minuten (Volumenstrom ca. 4,8 l/h).
2. Destillation: Bei einer Sumpftemperatur von 48 °C bis 53 °C werden nun der Hydrolyseethanol und das überschüssige TMEDA unter Vakuum (100-270 mbar) abdestilliert. Während der Destillation werden insgesamt 859,02g Wasser wieder zugeführt. Erhalten wird eine klare niedrigviskose Flüssigkeit.

20 Analysen:

Bestimmung	Ergebnis	Theorie	Methode
Viskosität (20 °C) [mPa s]	43,8		DIN 53015

Bestimmung	Ergebnis	Theorie	Methode
Dichte (20 °C) [g/ml]	1,104		DIN 51757
Brechzahl (20 °C)	1,4184		DIN 51423
Farbe [mg Pt-Co/l]	70		ISO 6271
Feststoff [%]	48,3		DIN 38409-1
pH	8,2		1:1 in Wasser, DIN 38404-C5
SiO ₂ [%]	11,6	11,4	s. o.
Ethanol n. Hydrolyse [%]	< 0,1		s. o.
Gesamt-N [%]	4,6	6,1	s. o.
Gesamtchlorid [%]	7,0	6,8	s. o.
Hydrol. Chlorid [%]	7,0	6,8	s. o.

NMR: Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren zeigen als Hauptkomponente (ca. 75 % des eingesetzten Silans) das Zielprodukt (das Silan liegt hydrolysiert und oligomerisiert vor):

5

Die nachfolgende Formel gibt idealisiert die Summenformel des resultierenden Feststoffes bei vollständiger Entfernung des Lösemittels Wasser sowie des durch Kondensation entstehenden Wassers wieder.

10



Dabei kann n formal eine Zahl von 1 bis ∞ sein, vorzugsweise 4 bis ∞.

15

In wässriger Lösung weist das polymere Produkt neben Siloxaneinheiten auch Silanolgruppen auf.

Daneben erkennt man geringe Mengen nicht umgesetztes TMEDA und Nebensignale. Es gibt keine Hinweise auf CPTEO. Vermutlich liegen auch geringe Mengen 2fach umgesetztes TMEDA vor.

20

Das ^{29}Si -NMR-Spektrum zeigt: ca. 2 %Si Silan(x)ol; ca. 14 %Si M-Strukturen; ca. 51 %Si D-Strukturen; ca. 33 %Si T-Strukturen.

Beispiel 3

- 5 Wasserbasierte, VOC-freie Lösung eines quaternären Silansystems, hergestellt aus 3-Chlorpropyltriethoxysilan und Tetramethylethylendiamin mit Überschuss an 3-Chlorpropyltriethoxysilan.

Apparatur: Rührreaktor mit Destilliervorrichtung, Sumpf- und Kopftthermometer,

- 10 Vakuumpumpe, Manometer und Dosiervorrichtung.

Stoffeinsatz:

Edukte	m(Edukt) [g]	n(Edukte) [mol]	w(Edukte) [%]	Bemerkung
Chlorpropyltriethoxysilan	401,68	1,67	38,32	M=240,8g/mol
N,N,N,'N'-Tetramethyl-ethylendiamin	164,53	1,42	15,70	M=116,21g/mol
VE-Wasser				
1. Zugabe	201,45		19,22	
2. Zugabe	80,15		7,65	
3. Zugabe	200,43		19,12	
Σ Edukte	1048,24			

m(Ethanol nach Hydrolyse)= 229,4 g; Auswaage Produkt nach Filtration : 771,70 g,

- 15 Theorie: 818,84 g; Auswaage Destillat: 377,65 g

Durchführung:

1. Reaktion (Dauer ca. 9,7 h): Chlorpropyltriethoxysilan wird vorgelegt, und unter Rühren Tetramethylethylendiamin schnell zugegeben. Anschließend erfolgt die 1. Zugabe von Wasser innerhalb von circa 18 Minuten unter kräftigem Rühren. Der Sumpf ist nun deutlich trübe und wird 6 h unter Rückfluss (ca. 82 - 84 °C) gekocht. Es folgt die 2. Zugabe Wasser in den inzwischen aufgeklärten Sumpf
- 20

innerhalb von 9 Minuten. Nach weiteren 1,6 h Kochen unter Rückfluss erfolgt die 3. Zugabe von Wasser unter Rühren, innerhalb von ca. 13 Minuten.

2. Destillation: Bei einer Sumpftemperatur von 52 °C bis 60 °C wird nun der Hydrolyseethanol unter Vakuum (100 - 270 mbar) abdestilliert. Während der Destillation werden insgesamt 859,02g Wasser wieder zugeführt.
3. Filtration: Anschließend wird das gelbliche leicht trübe Produkt mittels Druckfilter und Seitz K800 filtriert. Die erhaltene leicht trübe Flüssigkeit wird nochmals über einen Seitz K700 filtriert. Erhalten wird eine klare leicht gelbliche Flüssigkeit.

10 Analysen:

Bestimmung	Ergebnis	Theorie	Methode
Viskosität (20 °C) [mPa s]	88,2		DIN 53015
Dichte (20 °C) [g/ml]	1,114		DIN 51757
Brechzahl (20 °C)	1,4239		DIN 51423
Farbe [mg Pt-Co/l]	65		ISO 6271
Feststoff [%]	51,4		DIN 38409-1
pH	8,5		1:1 in Wasser, DIN 38404-C5
SiO ₂ [%]	12,5	12,2	s. o.
Ethanol n. Hydrolyse [%]	0,2		s. o.
Gesamt-N [%]	4,6	4,8	s. o.
Gesamtchlorid [%]	7,6	7,3	s. o.
Hydrol. Chlorid [%]	7,1	7,3	s. o.

NMR: Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren zeigen als Hauptkomponente (ca. 65 % des eingesetzten Silans) das Zielprodukt (das Silan liegt hydrolysiert und oligomerisiert vor):

15

Die nachfolgende Formel gibt idealisiert die Summenformel des resultierenden Feststoffes bei vollständiger Entfernung von Wasser wieder (vgl. entsprechende Anmerkung in Beispiel 2).

20



In wässriger Lösung weist das polymere Produkt neben Siloxaneinheiten auch Silanolgruppen auf.

Daneben erkennt man nicht umgesetztes TMEDA und Nebensignale. Es gibt keine
5 Hinweise auf CPTEO. Vermutlich liegt auch 2fach umgesetztes TMEDA vor.

Das ^{29}Si -NMR-Spektrum zeigt: ca. 2 % Si Silan(x)ol; ca. 12 % Si M-Struk-
turen
ca. 46 % Si D-Strukturen; ca. 40 % Si T-Strukturen

10

Beispiel 4

Wasserbasierte, VOC freie Lösung eines quaternären Silansystems, hergestellt aus Chlorpropyltriethoxysilan und Tetramethylethyldiamin. Als Änderung der Verfahrensweise wurde die Gesamtmenge Wasser in einer Portion zugegeben.

15

Apparatur: Rührreaktor mit Destilliervorrichtung, Sumpf- und Kopfthermometer, Vakuumpumpe, Manometer und Dosiervorrichtung.

Stoffeinsatz:

20

Edukte	m(Edukt) [g]	n(Edukte) [mol]	w(Edukte) [%]	Bemerkung
Chlorpropyltriethoxysilan	399,8	1,66	45,77	M=240,8g/mol
N,N,N,'N'-Tetramethyl- ethylendiamin	193,3	1,66	22,13	M=116,21g/mol
VE-Wasser	280,44		32,10	
Σ Edukte	873,54			

Durchführung: In einer 2-l-Vierhalskolbenrührapparatur werden CPTEO und TMEDA unter Rühren vorgelegt. Dazu wird innerhalb von 13 min das VE-Wasser bei Raumtemperatur zugetropft. Es entsteht eine starke Trübung. Bei einer Sumpftemperatur

von 82-86 °C wird 5,5h am Rückfluss erhitzt. Erhalten wird eine Flüssigkeit mit weißem Niederschlag (unlöslich in Ethanol oder Wasser).

Beispiel 5

- 5 Wasserbasierte Lösung eines quaternären Silansystems, hergestellt aus 3-Chlorpropyltriethoxysilan und N,N-Dimethylethylendiamin.

Apparatur:

Rührreaktor mit Rückflusskühler, Sumpf- und Kopfthermometer Dosiervorrichtung.

10

Stoffeinsatz:

Edukte	m(Edukt) [g]	n(Edukte) [mol]	w(Edukte) [%]	Bemerkung
Chlorpropyltriethoxysilan	107,79	0,448	34,1	M=240,8g/mol
N,N-Dimethylethylendiamin	39,44	0,447	12,5	M=88,15g/mol
VE-Wasser				
1. Zugabe	41,4		13,1	
2. Zugabe	40,0		12,7	
3. Zugabe	47,1		14,9	
4. Zugabe	40,0		12,7	
Σ Edukte	315,7			

m(Ethanol nach Hydrolyse) = 61,8 g; Auswaage Produkt: 185,4 g, Theorie: 315,7 g

- 15 Durchführung: In einer 0,5-l-Vierhalskolbenrührapparatur werden CPTEO und Dimethylethylendiamin unter Rühren vorgelegt. Dazu wird innerhalb von 5 min 41,4 g VE-Wasser (1. Zugabe) bei Raumtemperatur zugetropft. Es entsteht eine starke Trübung und die Reaktion ist leicht exotherm. Anschließend wird bei einer Sumpftemperatur von 83 bis 85 °C 4 h unter Rückfluss erhitzt und innerhalb dieser Zeit das Wasser in weiteren drei Portionen zudosiert. Erhalten wird eine leicht milchig
- 20 trübe niedrigviskose Flüssigkeit.

Analysen:

Bestimmung	Ergebnis	Methode
pH	9,2	DIN 38404-C5
SiO ₂ [%]	6,6	s. o.
Gesamt-N [%]	3,1	s. o.
Gesamtchlorid [%]	4,1	s. o.
Hydrol. Chlorid [%]	3,6	s. o.

Beispiel 6

Wasserbasierte, VOC-freie Lösung eines quaternären Silansystems, hergestellt aus 3-Chlorpropyltrimethoxysilan (CPTMO) und Tetramethylethylendiamin.

5

Apparatur: Rührreaktor mit Destilliervorrichtung, Sumpf- und Kopfthermometer, Vakuumpumpe, Manometer und Dosiervorrichtung.

Stoffeinsatz:

Edukte	m(Edukt) [g]	n(Edukte) [mol]	w(Edukte) [%]	Bemerkung
Dynasylan [®] CPTMO	330,5	1,67	35,84	M=199,0g/mol
N,N,N,'N'-Tetramethyl-ethylendiamin	193,9	1,67	21,03	M=116,21g/mol
VE-Wasser				
1. Zugabe	199,8		21,67	
2. Zugabe	79,95		8,67	
3. Zugabe	100,1		10,86	
4. Zugabe	17,8		1,93	
Σ Edukte	922,05			

10

m(Ethanol nach Hydrolyse)= 160,52 g; Auswaage Produkt nach Filtration : 648,1 g, Theorie: 761,63 g; Auswaage Destillat: 224,4 g

15

Durchführung: In einer 1-l-Vierhalskolbenrührapparatur werden CPTMO und TMEDA unter Rühren vorgelegt. Das ganze 1,5 h bei 71 bis 75 °C gerührt. Danach wird

innerhalb von 2,4 h 199,8 g VE-Wasser bei 71 bis 87 °C zugetropft. Es entsteht eine leicht trübe gelbliche Flüssigkeit. Während des Zutropfens wurde das Hydrolysemethanol unter Vakuum abdestilliert. Anschließend werden 79,95 g VE-Wasser innerhalb von ca.16 min zugetropft. Am nächsten Tag werden bei einer Sumpftemperatur von 35 °C bis 39 °C innerhalb von drei Minuten 100,1 g VE-Wasser zugetropft und anschließend unter Vakuum Restmengen an Hydrolysemethanol abdestilliert. Zum Schluss werden noch mal 17,8 g VE-Wasser zugerührt. Anschließend wird das gelbliche leicht trübe Produkt mittels Druckfilter und Seitz K900 filtriert. Erhalten wird eine klare gelbliche viskose Flüssigkeit.

10

Analysen:

Bestimmung	Ergebnis	Methode
Viskosität (20 °C) [mPa s]	450	DIN 53015
Dichte (20 °C) [g/ml]	1,129	DIN 51757
Feststoff [%]	56,9	QM-AA AS-FA-SL 7001
pH	8,6	1:1 in Wasser, DIN 38404-C5
SiO ₂ [%]	14,1	s. o.
Methanol n. Hydrolyse [%]	1,5	s. o.
Freies Methanol [%]	1,5	s. o.
Gesamtchlorid [%]	8,4	s. o.
Hydrol. Chlorid [%]	8,4	s. o.

NMR: Es liegt eine stärkere Oligomerisierung vor (verglichen mit CPTEO / TMEDA Umsetzung). Die Spektren zeigen als Hauptkomponente (ca. 65 % des eingesetzten Silans) das Zielprodukt (das Silan liegt hydrolysiert und oligomerisiert vor)

15

Die nachfolgende Formel gibt idealisiert die Summenformel des resultierenden Feststoffes bei vollständiger Entfernung von Wasser wieder (vgl. entsprechende Anmerkung in Beispiel 2).

20



In wässriger Lösung weist das polymere Produkt neben Siloxaneinheiten auch Silanolgruppen auf.

TMEDA-Monoaddukt= 83,6 % TMEDA-Bisaddukt=16,4 %

5

Das ^{29}Si -NMR-Spektrum zeigt: ca. 0,7 % Silan(x)ol; ca. 9,0 % Si M-Strukturen; ca. 49,6 % Si D-Strukturen; ca. 40,7 % Si T-Strukturen

Beispiel 7

- 10 Wasserbasierte, VOC-freie Lösung eines quaternären Silansystems, hergestellt aus 3-Chlorpropyltrimethoxysilan und Tetramethylethylendiamin, wobei Tetramethylethylendiamin im Überschuss eingesetzt wird.

Apparatur: Rührreaktor mit Destilliervorrichtung, Sumpf- und Kopfthermometer,

- 15 Vakuumpumpe, Manometer und Dosiervorrichtung.

Stoffeinsatz:

Edukte	m(Edukt) [g]	n(Edukte) [mol]	w(Edukte) [%]	Bemerkung
Dynasylan [®] CPTMO	298,3	1,50	28,37	M=199,0g/mol
N,N,N,'N'-Tetramethylethylendiamin	261,8	2,25	24,93	M=116,21g/mol
VE-Wasser				
1. Zugabe	49,81		4,74	
2. Zugabe	99,91		9,51	
3. Zugabe	101,08		9,62	
4. Zugabe	144,8		13,79	
HCl w= 37 %	94,57		9,00	
Σ Edukte	1050,27			

m(Ethanol nach Hydrolyse)= 144,18 g; Auswaage Produkt nach Filtration : 697,9 g

- 20 Auswaage Destillat: 308,9 g

Durchführung: In einer 1-l-Vierhalskolbenrührapparatur werden CPTMO und TMEDA unter Rühren vorgelegt. Das ganze wird 1,5 h bei 60 bis 70 °C gerührt. Danach wird bei 80 bis 90 °C 50 g VE-Wasser innerhalb von 30 min zugetropft. Danach wird 30 min nachreagiert und gleichzeitig bei Normaldruck das entstandene Methanol abdestilliert. Anschließend 2-mal weitere 100 g Wasser innerhalb von 30 min zugetropft und 30 min nachreagieren lassen. Es entsteht eine klare Lösung sobald eine Trübung eintritt Wasserzugabe unterbrechen und nachreagieren lassen. Nachdem etwa 145 g Methanol/Wasser abdestilliert sind, wird nicht weiter destilliert. Die Umsetzung CPTMO wird mittels Differenz aus w (Gesamtchlorid) und w (hydr. Chlorid) CPTMO ermittelt. Nach beendeter Reaktion wird mit Salzsäure 37-%ig neutralisiert und ein pH-Wert von 7 eingestellt (exotherm). Anschließend wird bei 300 bis 100 mbar und einer Sumpftemperatur bis ca. 55 °C Methanol/Wasser abdestilliert. Wenn der Ansatz viskos wird, werden ca. 100 g Wasser zugegeben (Theorie Hydrolysemethanol bei 1,5 molarem Ansatz: 144,2 g). Es sollten ca. 290 g Methanol/Wasser Gemisch abdestilliert werden. Zum Schluss wird die abdestillierte Wassermenge wieder zugegeben. Das Produkt wird über einen Druckfilter SEITZ K900 filtriert. Erhalten wird eine klare gelbliche leicht viskose Flüssigkeit.

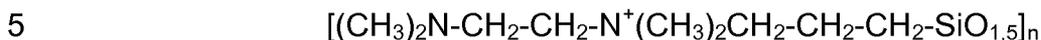
Analysen:

Bestimmung	Ergebnis	Methode
Viskosität (20 °C) [mPa s]	286	DIN 53015
Feststoff [%]	68,3	DIN 38409-1
pH	7,1	1:1 in Wasser, DIN 38404-C5
SiO ₂ [%]	12,3	s. o.
Methanol n. Hydrolyse [%]	0,1	s. o.
Freies Methanol [%]	0,1	s. o.

20

NMR: Die Spektren zeigen als Hauptkomponente (ca. 85 % des eingesetzten Silans) das Zielprodukt (das Silan liegt hydrolysiert und oligomerisiert vor)

Die nachfolgende Formel gibt idealisiert die Summenformel des resultierenden Feststoffes bei vollständiger Entfernung von Wasser wieder (vgl. entsprechende Anmerkung in Beispiel 2).



In wässriger Lösung weist das polymere Produkt neben Siloxaneinheiten auch Silanolgruppen auf.

Das ^{29}Si -NMR-Spektrum zeigt: ca. 1,5 % Silan(x)ol; ca. 8,4 % Si M-Strukturen;

10 ca. 46,7 % Si D-Strukturen; ca. 43,4 % Si T-Strukturen

Beispiel 8

Wasserbasierte, VOC-freie Lösung eines quaternären Silan–Cokondensat, hergestellt aus 3-Chlorpropyltriethoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan (AMEO) und

15 Tetramethylethylendiamin

Apparatur: Rührreaktor mit Destilliervorrichtung, Sumpf- und Kopfthermometer, Vakuumpumpe, Manometer und Dosiervorrichtung.

20 Stoffeinsatz:

Edukte	m(Edukt) [g]	n(Edukte) [mol]	w(Edukte) [%]	Bemerkung
Chlorpropyltriethoxysilan	200,1	0,83	35,61	M=240,8g/mol
N,N,N,'N'-Tetramethyl-ethylendiamin	96,7	0,83	17,21	M=116,21g/mol
VE-Wasser				
1. Zugabe	100,0		17,80	
2. Zugabe	40,1		7,14	
3. Zugabe	100,1		17,81	
Dynasylan® AMEO	24,9	0,113	4,43	M=221,0g/mol
Σ Edukte	561,9			

m(Ethanol nach Hydrolyse)= 130,20 g; Auswaage Produkt: 413,3 g, Theorie: 431,7 g;
Auswaage Destillat: 219,5 g

Durchführung: In einer 1-l-Vierhalskolbenrührapparatur werden CPTEO und TMEDA
5 unter Rühren vorgelegt. Dazu wird innerhalb von 15 min 100,0 g VE-Wasser (1.
Zugabe) bei Raumtemperatur zugetropft. Es entsteht eine starke Trübung und die
Reaktion ist leicht exotherm. Anschließend wird bis ca. 90 °C Sumpftemperatur 3 h
unter Rückfluss erhitzt. Danach werden Dynasylan® AMEO innerhalb von ca.15 min
zugetropft und anschließend weitere 3 h bei ca. 90 °C Sumpftemperatur erhitzt. Im
10 Anschluss werden 40,0 g VE- Wasser (2. Zugabe) innerhalb von 5 min zugegeben
und nochmals 1,5 h bei 90 °C erwärmt. Zum Schluss werden nochmals 100,0 g VE-
Wasser (3. Zugabe) innerhalb von 20 min unter Rühren zugegeben.

Danach wird bei 300-100 mbar und einer Sumpftemperatur bis ca. 55 °C
15 Ethanol/Wasser abdestilliert (doppelte Menge wie theoretisch an Ethanol entsteht).
Wenn der Ansatz viskos wird, wird Wasser schnell zugegeben. Nach Ende der
Destillation wird die abdestillierte Wassermenge durch VE-Wasser ersetzt und unter
Rühren bis auf RT abgekühlt. Das Produkt wird über einen Druckfilter SEITZ K700
filtriert. Erhalten wird eine klare leicht gelbe niedrigviskose Flüssigkeit.

20

Analysen:

Bestimmung	Ergebnis	Methode
Viskosität (20 °C) [mPa s]	180	DIN 53015
Dichte (20 °C) [g/ml]	1,117	DIN 51757
Farbe [mg Pt-Co/l]	160	ISO 6271
Feststoff [%]	50,1	DIN 38409-1
pH	8,5	1:1 in Wasser, DIN 38404-C5
SiO ₂ [%]	13,5	s. o.
Ethanol n. Hydrolyse [%]	0,1	s. o.
Gesamt-N [%]	5,0	s. o.
Gesamtchlorid [%]	7,0	s. o.
Hydrol. Chlorid [%]	7,0	s. o.

Beispiel 9

Herstellung von silanisierten Kieselsäuredispersionen sowie Herstellung von Papierstreichmassen hieraus: Substanzen: Polyvinylalkohol: teilhydrolysiertes Polyvinylalkohol (Fa. Poval® PVA 235); Borsäurelösung: 7 Gew.-% wässrige Borsäurelösung.

Allgemeines Herstellbeispiel: Als Kieselsäure wird eine handelsübliche Flammkieselsäure mit einer Oberfläche von 200 m²/g, einer Primärteilchengröße von ca. 12 nm und einem SiO₂-Gehalt von > 99,8 Gew.-% verwendet. Die Einarbeitung der Flammkieselsäure in die wässrige Lösung erfolgt mittels Dissolver, Dispermat mit Dissolverscheibe „schwere Ausführung d=60 mm“. Die Nachdispersion erfolgt mittels Rotor-Stator Dispergierer Ultra Turrax T25. Die Streichfarbe wird in einem Becherglas mit Rührorgan (Magnetrührer) aus der wässrigen Kieselsäuredispersion unter Zugabe einer 9,04 gew.-%igen wässrigen Lösung eines teilhydrolysierten Polyvinylalkohols der Fa. Kuraray, Poval® PVA 235, Hydrolysegrad 87 - 89 %, Viskosität 80 – 110 mPa s , und einer 7 gew.-%igen wässrigen Lösung von Borsäure hergestellt.

Beispiel 9a

Streichfarbe unter Verwendung von Butylaminopropyltrimethoxysilan:

20

1. Herstellung der silanisierten Kieselsäuredispersion 600,13 g VE Wasser und 10,0 g einer wässrigen, 18 gew.-%igen HCl Lösung werden vorgelegt. Mittels Dissolver werden 248,41 g Flammkieselsäure dispergiert. Anschließend wird bei 8000 – 10000 rpm 10 min nachdispergiert. Anschließend erfolgt eine weitere Homogenisierung für 10 min mittels Ultra Turrax bei 20500 rpm. Anschließend werden 17,14 g einer 20 gew.-%igen Lösung von Butylaminopropyltrimethoxysilan in Methanol langsam zusammen mit weiteren 4,03 g der 18 gew.-%igen Salzsäure zugegeben. Der pH-Wert darf hierbei einen Wert von ca. 4 nicht überschreiten, da oberhalb davon die Dispersion hochviskos wird. Nach Beendigung der Silanzugabe wird noch ca. 60 min mittels Ultra Turrax bei 20500 rpm nachdispergiert.

30

2. Herstellung einer Streichfarbe aus 1: 65,15 g VE-Wasser werden vorgelegt. Unter Rühren werden 74,86 g der Polyvinylalkohollösung zugegeben. Anschließend werden 124,97 g der Kieseläuredispersion aus 1 eingerührt. Danach werden innerhalb von 10 min 12,03 g der Borsäure Lösung zudosiert. Es erfolgt 15 min Nachrühren. Die Streichfarbe hat die in der Tabelle „Eigenschaften der Streichfarbe“ aufgeführten Eigenschaften.

Beispiel 9b

- 10 Streichfarbe unter Verwendung eines wässrigen, alkoholfreien Hydrolysats aus Butylaminopropyltrimethoxysilan.

Das Hydrolysat wird folgendermaßen hergestellt:

- 15 Apparat: 1-l-Vierhalskolben, Rührwerk mit Flügelrührer, Tropftrichter, Thermometer, Destillationsbrücke mit Vakuumanschluss, Vorlagekolben, Vakuumpumpenstand, Ölbad mit Regler

Stoffeinsatz:

Edukte	m (ist) [g]	Stoffmenge [mol]	W/W [%]
Butylaminopropyltrimethoxysilan	249,53g	1,06 mol	50%
Ameisensäure 85%	68,10g	1,48 mol + 40,6% Überschuss	13,7%
VE-Wasser	181,15g	10,6 mol	36,3%
Summe Σ	498,8g		

- 20 Durchführung: VE-Wasser und Ameisensäure werden unter Rühren vorgelegt und Butylaminopropyltrimethoxysilan so zugetropft, dass die Sumpftemperatur 60 °C nicht übersteigt. Nach beendetem Zutropfen wird der pH-Wert gemessen. Er sollte zwischen pH 4,0 - 5,0 liegen. Eventuell Ameisensäure oder Butylaminopropyltri-

methoxysilan nachdosieren. Anschließend wird mit dem Ölbad 3h bei einer Sumpftemperatur von 60 °C nachgerührt. Bevor das Methanol abdestilliert wird, werden 101,9 g Wasser zugegeben damit das abdestillierte Methanol volumenmäßig wieder ersetzt wird. Bei einem Druck von 130 mbar und einer Sumpftemperatur von 40-60 °C werden 203,8g Methanol/Wasser abdestilliert. Anschließend wird der Sumpf ausgewogen und mit VE-Wasser wieder auf die ursprüngliche Masse von 499,0g aufgefüllt.

Analysen (Produkt):

Bestimmung	Ergebnis	Methode
Gesamt-N:	2,8% (Massen)	s. o.
Si-Gehalt:	5,9% (Massen)	
1H-NMR:	pro n-Butylaminosilylrest: 1,2 mol Formiat; 0,05 mol Methanol	
29Si-NMR:	1% Monomere	
	5% Si-M-	
	37% Si-D-	
	57% Si-T-Strukturen	
pH-Wert:	4,6	DIN 38404
Feststoffgehalt:	44,0% (Masse)	vgl. QM-AA
Viskosität (20 °C)	27,9 mPa s	DIN 53015
Methanol nach Hydrolyse	0,6% (Massen)	s. o.
Freies Methanol	0,6% (Massen)	
SiO ₂ -Gehalt	12,7% (Massen)	s. o.
Dichte (20 °C)	1,012 g/cm ³	DIN 51757

10

15

- Herstellung der silanisierten Kieselsäuredispersion: 600,02 g VE Wasser und 5,95 g einer wässrigen, 18 gew.-%igen HCl Lösung werden vorgelegt. Mittels Dissolver werden 260,84 g Flammkieselsäure dispergiert. Anschließend wird bei 5000 – 7000 rpm 15 min nachdispergiert. Anschließend erfolgt eine weitere Homogenisierung für 10 min mittels Ultra Turrax bei 20500 rpm. Anschließend werden 34,16 g des Silanhydrolysats langsam zusammen mit weiteren 1,37 g der

18 gew.-%igen Salzsäure zugegeben. Der pH-Wert darf hierbei einen Wert von ca. 3 nicht überschreiten, da oberhalb davon die Dispersion hochviskos wird. Nach Beendigung der Silanzugabe wird noch ca. 60 min mittels Ultra Turrax bei 20500 rpm nachdispergiert.

5

2. Herstellung einer Streichfarbe aus 1: 65,52 g VE-Wasser werden vorgelegt. Unter Rühren werden 75,30 g der Polyvinylalkohollösung zugegeben. Anschließend werden 125,42 g der Kieseläuredispersion aus 1 eingerührt. Danach werden innerhalb von 10 min 12,00 g der Borsäure Lösung zudosiert. Es erfolgt 15 min Nachrühren. Die Streichfarbe hat die in der Tabelle „Eigenschaften der Streichfarbe“ aufgeführten Eigenschaften.

10

Beispiel 9c

Streichfarbe unter Verwendung eines wässrigen, alkoholfreien Hydrolysats aus Butylaminopropyltrimethoxysilan:

15

Das Hydrolysat wird wie unter Beispiel 9b geschildert hergestellt.

1. Herstellung der silanisierten Kieselsäuredispersion: 600,26 g VE Wasser werden vorgelegt. Mittels Dissolver werden 259,45 g Flammkieselsäure dispergiert. Anschließend wird bei 5000 – 7000 rpm 15 min nachdispergiert. Anschließend erfolgt eine weitere Homogenisierung für 10 min mittels Ultra Turrax bei 20500 rpm. Danach werden 4,82 g einer 85 gew.-%igen Ameisensäurelösung in Wasser zugegeben. Anschließend werden 68,59 g des Silanhydrolysats langsam zugegeben. Der pH-Wert darf hierbei einen Wert von ca. 4 nicht überschreiten, da oberhalb davon die Dispersion hochviskos wird. Nach Beendigung der Silanzugabe wird noch ca. 60 min mittels Ultra Turrax bei 20500 rpm nachdispergiert.

20

25

30

innerhalb von 10 min 12,08 g der Borsäure Lösung zudosiert. Es erfolgt 15 min Nachrühren. Die Streichfarbe hat die in der Tabelle „Eigenschaften der Streichfarbe“ aufgeführten Eigenschaften.

5 **Beispiel 9d**

Streichfarbe unter Verwendung des wässrigen, alkoholfreien quaternären Aminosilansystems aus Beispiel 1:

- 10 1. Herstellung der silanisierten Kieselsäuredispersion: 300,04 g VE Wasser und 7,07 g einer wässrigen, 18 gew.-%igen HCl Lösung werden vorgelegt. Mittels Dissolver werden 129,34 g Flammkieselsäure dispergiert. Anschließend wird bei 4000 rpm 15 min nachdispergiert. Anschließend erfolgt eine weitere Homogenisierung für 10 min mittels Ultra Turrax bei 20500 rpm. Anschließend werden 15 31,20 g des Silanhydrolysats langsam zusammen mit weiteren 1,65 g der 18 gew.-%igen Salzsäure zugegeben. Der pH-Wert darf hierbei einen Wert von ca. 3 nicht überschreiten, da oberhalb davon die Dispersion hochviskos wird. Nach Beendigung der Silanzugabe wird noch ca. 60 min mittels Ultra Turrax bei 20500 rpm nachdispergiert.
- 20 2. Herstellung einer Streichfarbe aus 1: 65,00 g VE-Wasser werden vorgelegt. Unter Rühren werden 76,08 g der Polyvinylalkohollösung zugegeben. Anschließend werden 127,25 g der Kieseläuredispersion aus 1 eingerührt. Danach werden innerhalb von 10 min 12,05 g der Borsäure Lösung zudosiert. Es erfolgt 15 min Nachrühren. Die Streichfarbe hat die in der Tabelle „Eigenschaften der 25 Streichfarbe“ aufgeführten Eigenschaften.

Beispiel 9e

Streichfarbe unter Verwendung eines alkoholhaltigen quaternären Aminosilans.

- 30 Das quaternäre Aminosilan wird folgendermaßen hergestellt:
Wasserfreies ethanolisches quaternäres Silansystems hergestellt aus Chlorpropyltriethoxysilan und Tetramethylethylendiamin.

Apparatur: Büchi Autoklav mit Sumpftthermometer, Manometer und N₂-Überlagerung

Stoffeinsatz:

Edukte	m(Edukt) [g]	n(Edukte) [mol]	w(Edukte) [%]	Bemerkung
Chlorpropyltriethoxysilan	216,7	0,9	25,7	M=240,8g/mol
N,N,N,'N'-Tetramethyl-ethylendiamin	104,6	0,9	12,4	M=116,21g/mol
Ethanol	520,7		61,8	

5 Auswaage Produkt : 718,0 g, Theorie: 751,3 g; Gesamtmenge Proben: 90,7 g

Durchführung:

Chlorpropyltriethoxysilan wird vorgelegt, und unter Rühren Tetramethylethylendiamin und Ethanol schnell zugegeben. Anschließend wird bei einer Sumpftemperatur von
 10 140 °C im Autoklav die Reaktion durchgeführt. Der Überdruck steigt dabei auf 4,3 bar. Die Reaktionskontrolle erfolgt zeitabhängig mittels GC. Eine Verlängerung der Reaktionszeit von 5 h auf 10 h führt zu einer deutlichen Reduktion an Chlorpropyltriethoxysilan bei nahezu konstantem TMEDA Gehalt: Reaktion zum Bis-Addukt.
 15 Nach 10 h Reaktionszeit war ein Umsetzungsrad von > 90 % erreicht. Im Sumpf kam es dabei zu geringen Ausfällungen (weißer Niederschlag). Dieser wurde abfiltriert, mit n-Heptan gewaschen und am Rotationsverdampfer getrocknet: m = 5,0g.

Analysen (Produkt):

Bestimmung	Ergebnis	Methode
Dichte (20 °C) [g/ml]	0,856	DIN 51757
SiO ₂ [%]	6,6	s. o.
Gesamt-N [%]	2,8	s. o.
Gesamtchlorid [%]	3,5	s. o.
Hydrol. Chlorid [%]	3,5	s. o.

1. Herstellung der silanisierten Kieselsäuredispersion: 600,33 g VE Wasser und 9,65g einer wässrigen, 18 gew.-%igen HCl Lösung werden vorgelegt. Mittels Dissolver werden 248,79 g Flammkieselsäure dispergiert. Anschließend wird bei 6000 rpm 15 min nachdispergiert. Anschließend erfolgt eine weitere Homogenisierung für 10 min mittels Ultra Turrax bei 20500 rpm. Anschließend werden 66,81 g der ethanolischen Silan Lösung langsam zusammen mit weiteren 4,57 g der 18 gew.-%igen Salzsäure zugegeben. Der pH-Wert darf hierbei einen Wert von ca. 3,5 nicht überschreiten, da oberhalb davon die Dispersion hochviskos wird. Nach Beendigung der Silanzugabe wird noch ca. 60 min mittels Ultra Turrax bei 20500 rpm nachdispergiert.
2. Herstellung einer Streichfarbe aus 1: 64,94 g VE-Wasser werden vorgelegt. Unter Rühren werden 75,81 g der Polyvinylalkohollösung zugegeben. Anschließend werden 126,95 g der Kieselsäuredispersion aus 1 eingerührt. Danach werden innerhalb von 10 min 12,04 g der Borsäure Lösung zudosiert. Es erfolgt 15 min Nachrühren. Die Streichfarbe hat die in untenstehender Tabelle aufgeführten Eigenschaften.

Tabelle „Eigenschaften der Streichfarben“:

Beispiel	9a	9b	9c	9d	9e
Silangehalt der Kieselsäuredispersion / Gew.-%	1,8	1,9	3,7	3,7	1,9
Alkoholgehalt der Kieselsäuredispersion / Gew.-%	7,9	0,0	0,0	0,0	6,4
Viskosität der Streichfarbe / mPa s	129	589	174	83	423

20

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass mittels Einsatz von alkoholischen Aminosilan Lösungen (Beispiel 9a) niedrigviskose Streichfarben mit einer Viskosität < 150 mPa s herstellbar sind. Verwendet man das gleiche Silan, allerdings als wasserbasiertes, alkoholfreies Hydrolysat, so erreicht man erst bei fast verdoppelter Dosierung akzeptable Viskositäten unter 300 mPa s (Beispiel 9c). Bei Verwendung wasserbasierter quartärer Aminosilanlösungen (Beispiel 9d) erreicht man bei gleicher Dosierung (Vergleich mit wasserbasiertem Aminosilan) ausgezeichnete Viskositäten unter 100 mPa s. Die gleiche Silanwirksubstanz zeigt dagegen, eingesetzt als nicht

25

hydrolysierte, alkoholische Lösung, eine nicht akzeptable Viskosität der Streichfarbe sowie einen hohen, problematischen Alkoholgehalt.

Patentansprüche:

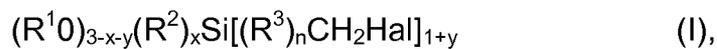
1. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung enthaltend quartäre-aminofunktionelle, siliciumorganische Verbindungen,

5 dadurch gekennzeichnet,
dass man

- als Komponente A

(i) mindestens ein halogenalkylfunktionelles Alkoxysilan der allgemeinen Formel
I

10



worin Gruppen R^1 gleich oder verschieden sind und R^1 für ein Wasserstoff, eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen, eine Aryl-, Arylalkyl- oder Acyl-Gruppe steht,

15

Gruppen R^2 gleich oder verschieden sind und R^2 für eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder für eine Aryl-, Arylalkyl- oder Acyl-Gruppe steht,

Gruppen R^3 gleich oder verschieden sind und R^2 eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkylengruppe mit 1 bis 18 C-Atomen darstellt,

20

n gleich 0 oder 1 ist und Hal für Chlor oder Brom steht, und

x gleich 0, 1 oder 2, y gleich 0, 1 oder 2 und $(x + y)$ gleich 0, 1 oder 2 sind,

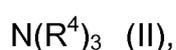
oder (ii) ein Hydrolyse- oder Kondensationsprodukt von mindestens einem Alkoxysilan der zuvor genannten allgemeinen Formel I

25

oder (iii) ein Gemisch aus mindestens einem Alkoxysilan der zuvor genannten allgemeinen Formel I und einem Hydrolyse- und/oder Kondensationsprodukt von mindestens einem Alkoxysilan der zuvor genannten allgemeinen Formel I

30

- mit einem tertiären Amin der allgemeinen Formel II als Komponente B,



worin Gruppen R^4 gleich oder verschieden sind und R^4 für eine Gruppe $(R^{10})_{3-x-y}(R^2)_xSi[(R^3)_nCH_2]_{1+y}$, wobei R^1 , R^2 , R^3 , n , x , y sowie $(x+y)$ ebenfalls die zuvor genannte Bedeutung haben, oder für eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 1 bis 30 C-Atomen steht, die darüber hinaus substituiert sein kann,

wobei gegebenenfalls zwei Gruppen R^4 ihrerseits miteinander verknüpft sind und mit dem Stickstoff des tertiären Amins einen Cyclus bilden,

10 - in Gegenwart einer definierten Menge Wasser umgesetzt und

- den gebildete Hydrolysealkohol zumindest teilweise aus dem System entfernt.

2. Verfahren nach Anspruch 1,

15 dadurch gekennzeichnet,

dass man die Umsetzung in Gegenwart eines Katalysators bzw. unter Zusatz eines gesonderten Katalysators durchführt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,

20 dadurch gekennzeichnet,

dass man als weitere Eduktkomponente C mindestens eine weitere hydrolysier- bzw. kondensierbare Siliciumverbindung, vorzugsweise eine organoalkoxyfunktionelle Siliciumverbindung, deren Hydrolyse-, Homo-, Co-, Block-Co-Kondensat oder Gemischen dieser einsetzt.

25

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,

dadurch gekennzeichnet,

dass man Wasser in einer Menge von 0,5 bis 500 mol Wasser je mol der im Reaktionsgemisch vorliegenden Silicium-Atome einsetzt, bevorzugt 5 bis 25 mol Wasser je mol der hydrolysierbaren Silicium-Atome bezüglich der eingesetzten Komponenten A sowie gegebenenfalls B bzw. C, besonders

30

bevorzugt 10 bis 20 mol Wasser je mol besagter Silicium-Atome, insbesondere 12 bis 17 mol Wasser je mol besagter Silicium-Atome.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
5 dadurch gekennzeichnet,
dass man das Wasser kontinuierlich oder diskontinuierlich in das Reaktions-
gemisch der Eduktkomponenten A, B sowie gegebenenfalls C dosiert, vorzugs-
weise das Wasser diskontinuierlich unter Rühren zugibt, besonders bevorzugt
chargenweise, in 1 bis 10 Chargen, insbesondere in 2 bis 5 Chargen.
- 10
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
dass man die Umsetzung bei einem Druck von 1 mbar bis 1,1 bar, bevorzugt
bei Umgebungsdruck (Normaldruck), und einer Temperatur von 20 und 150 °C,
15 bevorzugt von 40 bis 120 °C, besonders bevorzugt von 60 bis 100 °C,
insbesondere von 80 bis 95 °C, durchführt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
20 dass man flüchtiges Löse- bzw. Verdünnungsmittel und gegebenenfalls zu
flüchtigem Lösemittel hydrolysierbare Gruppen, insbesondere Hydrolysealkohol,
bis auf ein Gehalt in der Gesamtzusammensetzung von unter 12 Gew.-% bis
0 Gew.-% entfernt, vorzugsweise unter 10 Gew.-%, besonders bevorzugt unter
5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 2 Gew.-% bis 0,0001 Gew.-%,
25 insbesondere 1 bis $\leq 0,5$ Gew.-%, wobei das Entfernen von flüchtigem Löse-
bzw. Verdünnungsmittel während der Umsetzung und/oder danach durch
Destillation, insbesondere unter vermindertem Druck im Bereich von 1 bis
1000 mbar, bevorzugt von 80 bis 300 mbar, erfolgen kann.
- 30
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,

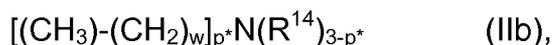
dass man als Komponente A mindestens eine Siliciumverbindung aus der Reihe 3-Chlorpropyltrimethoxysilan, 3-Chlorpropyltriethoxysilan, 3-Chlorpropylmethylmethoxysilan, 3-Chlorpropylmethyldiethoxysilan, 3-Chlorpropyldimethylethoxysilan oder 3-Chlorpropyl-dimethylmethoxysilan oder ein Hydrolyse- oder Kondensationsprodukt der zuvor genannten Alkoxysilane einsetzt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet,

dass man als Komponente B mindestens ein tertiäres Amin ausgewählt aus der Reihe der Verbindungen der Formeln IIa und/oder IIb,



worin R^{14} unabhängig für eine unverzweigte, verzweigte oder cyclische Alkyl-, Aryl- oder Alkylaryl-Gruppe mit 1 bis 20 C-Atomen steht und h gleich 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 ist,



worin w gleich 2 bis 20, insbesondere mit w gleich 7 bis 17, und R^{14} unabhängig für eine unverzweigte, verzweigte oder cyclische Alkyl-, Aryl- oder Alkylaryl-Gruppe mit 1 bis 20 C-Atomen steht und p^* gleich 1 oder 2 ist,

einsetzt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9,

dadurch gekennzeichnet,

dass man als Komponente B mindestens ein tertiäres Amin ausgewählt aus der Reihe Tetramethylethyldiamin, Pentamethyldiethylentriamin, Hexadecyl-

dimethylamin, Octadecyldimethylamin, Tetradecyldimethylamin, Dodecyldimethylamin, Decyldimethylamin, Octyldimethylamin, Tetraethylethylendiamin, Pentaethyldiethylentriamin, Hexadecyldiethylamin, Octadecyldiethylamin, Tetradecyldiethylamin, Dodecyldiethylamin, Decyldiethylamin, Octyldiethylamin, iso-Hexadecyldimethylamin, iso-Octadecyldimethylamin, iso-Tetradecyldimethylamin, iso-Dodecyldimethylamin, iso-Decyldimethylamin, iso-Octyldimethylamin, iso-Tetraethylethylendiamin, iso-Pentaethyldiethylentriamin, iso-Hexadecyldiethylamin, iso-Octadecyldiethylamin, iso-Tetradecyldiethylamin, iso-Dodecyldiethylamin, iso-Decyldiethylamin, iso-Octyldiethylamin, Tris(trimethoxysilylpropyl)amin, Tris(triethoxysilylpropyl)amin, Tris(trimethoxysilylmethyl)amin, Tris(triethoxysilylmethyl)amin einsetzt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man die Komponenten A und B in einem Verhältnis einsetzt, wobei das molare Verhältnis der Siliciumverbindung im Sinne der Formel I zur tertiären Aminverbindung im Sinne der Formel II von 2 : 1 bis 1 : m ist, wobei m die Anzahl der tertiären Amin-Gruppen der Formel II darstellt und m eine ganze Zahl zwischen 1 bis 100 ist, bevorzugt von 1 bis 10, besonders bevorzugt 1, 2, 3, 4, 5, 6 oder 7, insbesondere 1 oder 2.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass man die Komponenten A und C in einem molaren Verhältnis von 1 : < 4, bevorzugt 1 : 0 bis 2, besonders bevorzugt 1 : 0,001 bis 1, insbesondere von 1 : 0,1 bis 0,5 einsetzt.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man als Komponente C mindestens eine mit weiteren organofunktionellen Gruppen funktionalisierte Siliciumverbindung der Formel III, deren Hydrolyse-

produkte, Kondensationsprodukte, Co- bzw. Blockkondensationsprodukte oder Gemische dieser einsetzt,



5

worin R^7 unabhängig für ein Wasserstoff, eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen, eine Aryl-, Arylalkyl- oder Acyl-Gruppe, bevorzugt Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl steht,

10

R^8 unabhängig eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 24 C-Atomen, bevorzugt mit 1 bis 16, besonders bevorzugt mit 1 bis 8 C-Atomen, eine Aryl- oder Arylalkyl- Gruppe darstellt,

Gruppen B gleich oder verschieden sind und B für eine organofunktionelle Gruppe steht,

15

a gleich 0, 1 oder 2, b gleich 0, 1 oder 2 und $(a + b)$ gleich 0, 1 oder 2 sind, wobei die Verbindung der allgemeinen Formel III ausgewählt ist aus Verbindungen mit

20

- B gleich $-(R^{10})_nR^9$, wobei R^{10} für eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkylen-Gruppe mit 1 bis 18 C-Atomen oder eine Alkenylen-Gruppe mit 1 bis 18 C-Atomen steht, n gleich 0 oder 1 ist und R^9 unabhängig eine unsubstituierte oder substituierte lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 30 C-Atomen darstellt, die optional eine oder mehrere $-N(R^{3*})_2$, $-OR^{3*}$ und/oder $-SR^{3*}$ Gruppen aufweisen kann, mit R^{3*} unabhängig für ein Wasserstoff oder mit R^{3*} gleich R^9 sowie R^9 zusammen mit einem Heteroatom N, S oder O ein Cyclus oder Heteroaromaten mit 1 bis 7 C-Atomen ist,

25

30

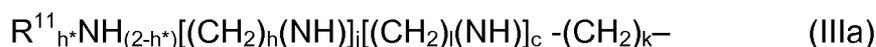
- B gleich $(R^{5*}O)_{3-x}(R^{6*})_xSi[(R^{2*})CH_2 -]$ ist, wobei R^{5*} unabhängig für ein Wasserstoff, eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder für eine Aryl-, Arylalkyl- oder Acyl-Gruppe steht, R^{6*} unabhängig eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis

24 C-Atomen oder eine Aryl-, Arylalkyl- oder Acyl-Gruppe darstellt, R^{2*} eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkylen-Gruppe mit 1 bis 18 C-Atomen oder eine Alkenylen-Gruppe mit 1 bis 18 C-Atomen, bevorzugt ein Alkylen-Gruppe, insbesondere $-(CH_2)_{n^*}-$ mit n^* gleich 0, 1 oder 2 sowie $-CH_2CH(CH_3)-$, und x^* gleich 0, 1 oder 2 ist,

5

- B ein primärer, sekundärer oder tertiärer aminofunktioneller Rest der allgemeinen Formeln IIIa oder IIIb ist,

10



worin $0 \leq h \leq 6$; $h^* = 0, 1$ oder 2 , $j = 0, 1$ oder 2 ; $0 \leq l \leq 6$; $c = 0, 1$ oder 2 ; $0 \leq k \leq 6$ und R^{11} einem Benzyl-, Aryl-, Vinyl-, Formyl-Rest oder einem linearen, verzweigten oder cyclischen Alkyl-Rest mit 1 bis 8 C-Atomen entsprechen und in Formel IIIb

15



$0 \leq d \leq 6$ und $0 \leq p \leq 6$ sind, bevorzugt mit d gleich 1 oder 2 und p gleich 3,

20

- B gleich $-(CH_2)_{i^*}-[NH(CH_2)_{f^*}]_{g^*}NH[(CH_2)_{f^*}NH]_{g^*}-(CH_2)_{i^*}-SiR^{2*}{}_{a^*}(OR^{1**})_{b^*}$ (IIIc), worin i^* , f^* oder g^* in der Formel IIIc jeweils unabhängig voneinander gleich oder verschieden sind, mit $i^* = 0$ bis 8 , $f^* = 1, 2$ oder 3 , $g^* = 0, 1$ oder 2 und R^{1**} einem linearen, cyclischen oder verzweigten Alkyl-Rest mit 1 bis 4 C-Atomen entsprechen, wobei i^* insbesondere eine der Zahlen 1, 2, 3 oder 4 ist, mit a^* , $b^* = 0, 1, 2$ oder 3 und $(a^* + b^*)$ gleich 3 und R^{2*} ein Alkyl-Rest mit 1 bis 24 C-Atomen ist,

25

- B ein Rest $R^{12}-Y_q-(CH_2)_s-$ ist, wobei R^{12} einem mono-, oligo- oder perfluorierten Alkyl-Rest mit 1 bis 20 C-Atomen oder einem mono-, oligo- oder perfluorierten Aryl-Rest entspricht, wobei ferner Y einem $-CH_2-$, $-O-$, $-Aryl-$ oder $-S-$ Rest entspricht und $q = 0$ oder 1 und $s = 0$ oder 2 ist,

30

insbesondere entspricht B einem perfluorierten Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen,

5 - B ein Vinyl-, Allyl-, iso-Propenyl-Rest, Mercaptoalkyl-Rest, Sulfanalkyl-Rest, Ureidoalkyl-Rest, Acryloxyalkyl-Rest, Methacryloxyalkyl-Rest, insbesondere Methacryloxypropyl, oder ein linearer, verzweigter oder cyclischer Alkoxyrest mit 1 bis 24 C-Atomen ist, insbesondere mit 1 bis 16 C-Atomen, bevorzugt mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere bei a gleich 0 und b gleich 0, 1 oder 2 in Formel III für ein Tetraalkoxysilan,

10 - B ein Hydroxyalkyl-, Epoxy- und/oder Ether-Rest ist, insbesondere ein 3-Glycidioxyalkyl-, 3-Glycidioxypropyl-, Dihydroxyalkyl-, Epoxyalkyl-, Epoxycycloalkyl-, Polyalkylglykolalkyl-Rest oder ein Polyalkylglykol-3-propyl-Rest, oder

15 - zumindest teilweisen Hydrolyse- und Kondensationsprodukten einer oder mindestens zweier Verbindungen der Formel III.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13,

20 dadurch gekennzeichnet,

dass man als Komponente C mindestens eine Siliciumverbindung aus der Reihe Siliciumtetrachlorid, Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Tetrapropoxysilan, Methyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Ethyltrimethoxysilan, Ethyltriethoxysilan, n-Propyltrimethoxysilan, n-Propyltriethoxysilan, n- bzw. i-Butyltrimethoxysilan, n- bzw. i-Butyltriethoxysilan, n- bzw. i-Octyltrimethoxysilan, n- bzw. i-Octyltriethoxysilan, Hexadecyltrimethoxysilan, Hexadecyltriethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, Vinyltris(2-methoxyethoxy)silan, Phenyltrimethoxysilan, Phenyltriethoxysilan, Tridecafluor-1,1,2,2,tetrahydrooctyltrimethoxysilan, Tridecafluor-1,1,2,2,tetrahydrooctyltriethoxysilan, 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan, 3-Mercaptopropyltriethoxysilan, 1-Mercaptomethyltrimethoxysilan, 1-Mercaptomethyltriethoxysilan, 3-Glycidioxypropyltriethoxysilan, 3-Glycidioxypropyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxyisobutyltri-

methoxysilan, 3-Methacryloxyisobutyltriethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltri-
 methoxysilan, 3-Methacryloxypropyltriethoxysilan, 3-Methacryloxypropyl-
 methyldimethoxysilan, 3-Methacryloxypropylmethyldiethoxysilan, 3-Ureido-
 propyltriethoxysilan, 3-Ureidopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltrimethoxy-
 5 silan, 3-Aminopropyltriethoxysilan, 3-Aminopropylmethyldimethoxysilan, 3-
 Aminopropylmethyldiethoxysilan, 1-Aminomethyltrimethoxysilan, 1-Aminomethyl-
 triethoxysilan, 2-Aminoethyltrimethoxysilan, 2-Aminoethyltriethoxysilan, 3-
 Aminoisobutyltrimethoxysilan, 3-Aminoisobutyltriethoxysilan, N-n-Butyl-3-
 aminopropyltriethoxysilan, N-n-Butyl-3-aminopropylmethyldiethoxysilan, N-n-
 10 Butyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-n-Butyl-3-aminopropylmethyldimethoxy-
 silan, N-n-Butyl-1-amino-methyltriethoxysilan, N-n-Butyl-1-aminomethylmethy-
 ldimethoxysilan, N-n-Butyl-1-aminomethyltrimethoxysilan, N-n-Butyl-1-amino-
 methylmethyltriethoxysilan, Benzyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, Benzyl-3-
 aminopropyltriethoxysilan, Benzyl-2-aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilan,
 15 Benzyl-2-aminoethyl-3-aminopropyltriethoxysilan, N-Formyl-3-aminopropyltri-
 ethoxysilan, N-Formyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-Formyl-1-amino-
 methylmethyldimethoxysilan, N-Formyl-1-aminomethylmethyldiethoxysilan,
 Diaminoethylen-3-propyltrimethoxysilan, Diaminoethylen-3-propyltriethoxysilan,
 Triaminodiethylen-3-propyltrimethoxysilan, Triaminodiethylen-3-propyltriethoxy-
 20 silan, (2-Aminoethylamino)-ethyltrimethoxysilan, (2-Aminoethylamino)-ethyl-
 triethoxysilan, (1-Aminoethylamino)-methyltrimethoxysilan, (1-Aminoethyl-
 amino)-methyltriethoxysilan, Tris(trimethoxysilylpropyl)amin, Tris(triethoxy-
 silylpropyl)amin, Tris(trimethoxysilylmethyl)amin, Tris(triethoxysilylmethyl)amin,
 Bis(trimethoxysilylpropyl)amin, Bis(triethoxysilylpropyl)amin, Bis(diethoxy-
 25 methylsilylpropyl)amin, Bis(dimethoxymethylsilylpropyl)amin, Bis(triethoxysilyl-
 methyl)amin, Bis(trimethoxysilylmethyl)amin, Bis(diethoxymethylsilylmethyl)-
 amin, Bis(dimethoxymethylsilylmethyl)amin,
 $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,
 $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,
 30 $(\text{H}_3\text{CO})_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}_3)$,
 $(\text{H}_3\text{CO})_3(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}_3)$,
 oder ein Gemisch aus mindestens zwei der zuvor genannten Verbindungen

oder ein Hydrolyse- bzw. Kondensationsprodukt einer der zuvor genannten Verbindungen

oder ein Hydrolyse-, Kondensations-, Co-, Block- bzw. Block-Co-kondensationsprodukt aus mindestens zwei der zuvor genannten Verbindungen einsetzt.

5

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass man

10

- die Komponenten A und B und optional C mischt, wobei dem Gemisch optional ein Löse- bzw. Verdünnungsmittel, vorzugsweise ein Alkohol, besonders bevorzugt Methanol, Ethanol, Isopropanol, zugesetzt werden kann,

15

- in das Gemisch kontinuierlich oder diskontinuierlich Wasser in einer Menge von 0,5 bis 500 mol Wasser je Mol der vorliegenden Silicium-Atome dosiert, vorzugsweise unter Rühren, sowie optional dem Reaktionsgemisch einen Katalysator zusetzt,

20

- das vorliegende Reaktionsgemisch bei Umgebungsdruck oder vermindertem Druck auf eine Temperatur zwischen 20 und 150 °C einstellt und

- den gebildete Hydrolysealkohol zumindest teilweise, vorzugsweise im Wesentlichen vollständig, aus dem Reaktionsgemisch entfernt ebenso das gegebenenfalls eingesetzte Löse- bzw. Verdünnungsmittel und

25

- die so erhaltene Zusammensetzung optional mit Wasser verdünnt, wobei man den Gehalt an Wirkstoff in der Zusammensetzung bevorzugt auf 0,1 bis 99,9 Gew.-% einstellt, und nachfolgend gegebenenfalls mit mindestens einer weiteren Komponente aus der Reihe der Pigmente, Füllstoffe, Binder, Vernetzer, optische Aufheller, Verdicker, Rheologiehilfsstoffe, Lackhilfsstoffe oder einem anderen Hilfsstoff versetzt oder in Kontakt bringt.

30

16. Zusammensetzung enthaltend quartäre-aminoalkylfunktionelle, siliciumorganische Verbindungen und Wasser, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15.

17. Zusammensetzung nach Anspruch 16,
gekennzeichnet durch
einen Gehalt an Wirkstoff in der Zusammensetzung von 0,1 bis 99,9 Gew.-%,
vorzugsweise 0,5 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 70 Gew.-%, ganz
5 besonders bevorzugt 7 bis 60 Gew.-%, insbesondere 10 bis 50 Gew.-%, wobei
alle Bestandteile in der Zusammensetzung in Summe 100 Gew.-% ergeben.
18. Zusammensetzung nach Anspruch 16 oder 17,
gekennzeichnet durch
10 einen Gehalt an Wasser von 0,0999 bis 99,9 Gew.-% und einen Gehalt an
flüchtigem Lösemittel bzw. Hydrolysealkohol in der Gesamtzusammensetzung
von unter 12 Gew.-% bis 0 Gew.-%, vorzugsweise unter 5 bis 0,0001 Gew.-%,
wobei alle Bestandteile in der Zusammensetzung in Summe 100 Gew.-%
ergeben.
15
19. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 16 bis 17,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Zusammensetzung mindestens eine weitere der folgenden Kompo-
nenten aus der Reihe Pigmente, Füllstoffe, Binder, Vernetzer, optische Auf-
20 heller, Lackhilfsstoffe oder andere Hilfsstoffe enthält.
20. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 16 bis 19, dadurch
gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung eine Viskosität von < 1500 mPa s,
vorzugsweise ≤ 1000 mPa s, besonders bevorzugt 10 bis 300 mPa s,
25 insbesondere von 100 bis 300 mPa s, aufweist.
21. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 16 bis 20
oder hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 15 zur Modifizierung,
Behandlung und/oder Herstellung von Formulierungen, Substraten, Artikeln,
30 organischen oder anorganischen Materialien, Kompositmaterialien, Papier-
streichmassen, Inkjet-Anwendungen, Papierbeschichtungsmitteln, Papier,
Textilien, Füllstoffen, biozid, fungizid und/oder viruzid wirkenden Formulierungen.

rungen, biozid, fungizid und/oder viruzid wirkenden Beschichtungen, zur Ausrüstung von Fasermaterialien, Garnen und/oder Textilien, zur Textilimprägnierung, zur Antistatikausrüstung von Oberflächen, insbesondere flächiger, faseriger, gewebter, körniger und/oder pulverförmiger Materialien.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2010/053626

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07F7/18

ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2008/004243 A2 (RANKA SEEMA AJAY [IN] RANKA SEEMA AJAY [IN]; METHA PRAKASH VITHALADAS) 10 January 2008 (2008-01-10)	16-21
Y	page 10, line 1 - page 11, line 7; claims 10-16; examples 1-6	1-15
Y	DE 10 2007 040802 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]) 5 March 2009 (2009-03-05) cited in the application Absatz 18: Tris-AMMO und Tris-AMEO ; paragraphs [0016], [0018], [0022], [0032]; claims 3,4,15	1-19,21
Y	US 4 526 996 A (KILGOUR JOHN A [US] ET AL) 2 July 1985 (1985-07-02) column 5, line 31 - line 32; compounds TMA, TEA	1,2, 16-19,21
	----- -/--	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 June 2010

Date of mailing of the international search report

21/06/2010

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Richter, Herbert

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/053626

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2 930 809 A (JEX VICTOR B ET AL) 29 March 1960 (1960-03-29) column 2, line 64 column 3, line 66 - line 68; claim 1; examples 2,7 -----	1,2, 16-19,21
Y	WO 2005/047298 A1 (WACKER CHEMIE GMBH [DE]; KORNEK THOMAS [DE]) 26 May 2005 (2005-05-26) claim 1 -----	1,6,9-11
A	DE 199 28 127 C1 (CLARIANT GMBH [DE]) 31 May 2000 (2000-05-31) claims 11,12 -----	16,21
A	EP 0 741 137 A1 (HUELS CHEMISCHE WERKE AG [DE] DEGUSSA [DE]) 6 November 1996 (1996-11-06) page 1, line 38 - line 42 -----	16

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see supplemental sheet

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

The International Searching Authority has found that the international application contains multiple (groups of) inventions, as follows:

1. Claims 1-20

Known aqueous compositions and production thereof.

2. Claim 21

Use of an aqueous composition.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/053626

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2008004243 A2	10-01-2008	US 2008009643 A1	10-01-2008
DE 102007040802 A1	05-03-2009	CN 101376792 A	04-03-2009
		EP 2181140 A1	05-05-2010
		WO 2009037015 A1	26-03-2009
US 4526996 A	02-07-1985	CA 1235701 A1	26-04-1988
		DE 3567872 D1	02-03-1989
		EP 0167887 A1	15-01-1986
		IN 164744 A1	20-05-1989
		JP 1481224 C	10-02-1989
		JP 61012693 A	21-01-1986
		JP 63030313 B	17-06-1988
US 2930809 A	29-03-1960	NONE	
WO 2005047298 A1	26-05-2005	CN 1878780 A	13-12-2006
		DE 10353063 A1	23-06-2005
		EP 1682558 A1	26-07-2006
		JP 4346040 B2	14-10-2009
		JP 2007533654 T	22-11-2007
		US 2006194976 A1	31-08-2006
DE 19928127 C1	31-05-2000	AT 233773 T	15-03-2003
		AU 5220900 A	09-01-2001
		DE 50001401 D1	10-04-2003
		WO 0078770 A1	28-12-2000
		EP 1194434 A1	10-04-2002
		ES 2193965 T3	16-11-2003
		JP 2003519090 T	17-06-2003
		US 6376696 B1	23-04-2002
EP 0741137 A1	06-11-1996	CZ 9601276 A3	13-11-1996
		DE 19516386 A1	07-11-1996
		JP 8301882 A	19-11-1996
		US 5698726 A	16-12-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/053626

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C07F7/18 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C07F		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, BEILSTEIN Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2008/004243 A2 (RANKA SEEMA AJAY [IN] RANKA SEEMA AJAY [IN]; METHA PRAKASH VITHALADAS) 10. Januar 2008 (2008-01-10)	16-21
Y	Seite 10, Zeile 1 - Seite 11, Zeile 7; Ansprüche 10-16; Beispiele 1-6	1-15
Y	DE 10 2007 040802 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]) 5. März 2009 (2009-03-05) in der Anmeldung erwähnt Absatz 18: Tris-AMMO und Tris-AMEO ; Absätze [0016], [0018], [0022], [0032]; Ansprüche 3,4,15	1-19,21
Y	US 4 526 996 A (KILGOUR JOHN A [US] ET AL) 2. Juli 1985 (1985-07-02) Spalte 5, Zeile 31 - Zeile 32; Verbindungen TMA, TEA	1,2, 16-19,21
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 7. Juni 2010		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 21/06/2010
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Richter, Herbert

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 2 930 809 A (JEX VICTOR B ET AL) 29. März 1960 (1960-03-29) Spalte 2, Zeile 64 Spalte 3, Zeile 66 - Zeile 68; Anspruch 1; Beispiele 2,7 -----	1,2, 16-19,21
Y	WO 2005/047298 A1 (WACKER CHEMIE GMBH [DE]; KORNEK THOMAS [DE]) 26. Mai 2005 (2005-05-26) Anspruch 1 -----	1,6,9-11
A	DE 199 28 127 C1 (CLARIANT GMBH [DE]) 31. Mai 2000 (2000-05-31) Ansprüche 11,12 -----	16,21
A	EP 0 741 137 A1 (HUELS CHEMISCHE WERKE AG [DE] DEGUSSA [DE]) 6. November 1996 (1996-11-06) Seite 1, Zeile 38 - Zeile 42 -----	16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2010/053626

Feld Nr. II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein internationaler Recherchenbericht erstellt:

1. Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche diese Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich

2. Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, dass eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich

3. Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefasst sind.

Feld Nr. III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Diese Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung solcher Gebühren aufgefordert.

3. Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.

4. Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Dieser internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfasst:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- Der Anmelder hat die zusätzlichen Recherchegebühren unter Widerspruch entrichtet und die gegebenenfalls erforderliche Widerspruchsgebühr gezahlt.
- Die zusätzlichen Recherchegebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt, jedoch wurde die entsprechende Widerspruchsgebühr nicht innerhalb der in der Aufforderung angegebenen Frist entrichtet.
- Die Zahlung der zusätzlichen Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-20

Bekannte wässrige Zusammensetzungen und deren Herstellung

2. Anspruch: 21

Verwendung einer wässrigen Zusammensetzung

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/053626

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2008004243 A2	10-01-2008	US 2008009643 A1	10-01-2008
DE 102007040802 A1	05-03-2009	CN 101376792 A	04-03-2009
		EP 2181140 A1	05-05-2010
		WO 2009037015 A1	26-03-2009
US 4526996 A	02-07-1985	CA 1235701 A1	26-04-1988
		DE 3567872 D1	02-03-1989
		EP 0167887 A1	15-01-1986
		IN 164744 A1	20-05-1989
		JP 1481224 C	10-02-1989
		JP 61012693 A	21-01-1986
		JP 63030313 B	17-06-1988
US 2930809 A	29-03-1960	KEINE	
WO 2005047298 A1	26-05-2005	CN 1878780 A	13-12-2006
		DE 10353063 A1	23-06-2005
		EP 1682558 A1	26-07-2006
		JP 4346040 B2	14-10-2009
		JP 2007533654 T	22-11-2007
		US 2006194976 A1	31-08-2006
DE 19928127 C1	31-05-2000	AT 233773 T	15-03-2003
		AU 5220900 A	09-01-2001
		DE 50001401 D1	10-04-2003
		WO 0078770 A1	28-12-2000
		EP 1194434 A1	10-04-2002
		ES 2193965 T3	16-11-2003
		JP 2003519090 T	17-06-2003
		US 6376696 B1	23-04-2002
EP 0741137 A1	06-11-1996	CZ 9601276 A3	13-11-1996
		DE 19516386 A1	07-11-1996
		JP 8301882 A	19-11-1996
		US 5698726 A	16-12-1997