



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102405224 A

(43) 申请公布日 2012. 04. 04

(21) 申请号 201080017457. 3

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 03. 19

G07F 7/18 (2006. 01)

(30) 优先权数据

102009002477. 8 2009. 04. 20 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 10. 20

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2010/053626 2010. 03. 19

(87) PCT申请的公布数据

W02010/121873 DE 2010. 10. 28

(71) 申请人 赢创德固赛有限责任公司

地址 德国埃森

(72) 发明人 B. 施坦德克 C. 瓦斯梅尔

T. 弗格特林 I. 利珀特

S. 沙尔费 H. 拉赫

C. 巴茨 - 佐恩 S. 哈森扎尔

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 石克虎 林森

权利要求书 5 页 说明书 33 页

(54) 发明名称

包含季氨基官能有机硅化合物的组合物及其制备和应用

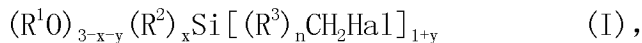
(57) 摘要

本发明涉及一种组合物和其制备方法以及其用途,所述组合物包含季氨基官能有机硅化合物,特别为低聚物和聚合物形式的季氨基官能有机硅化合物,所述化合物可以部分水解形式至完全水解形式存在并且特别可溶于水,所述组合物具有低 VOC 含量。

1. 制备包含季氨基官能有机硅化合物的组合物的方法,特征在于:使

- 作为组分 A 的

(i) 至少一种通式 I 的卤代烷基官能的烷氧基硅烷



其中 R^1 基团相同或不同并且 R^1 表示氢,具有 1 - 8 个碳原子的直链、支化或环状烷基,表示芳基,芳烷基或酰基,

R^2 基团相同或不同并且 R^2 表示具有 1 - 8 个碳原子的直链、支化或环状烷基,或者表示芳基,芳烷基或酰基,

R^3 基团相同或不同并且 R^3 表示具有 1 - 18 个碳原子的直链、支化或环状亚烷基,

n 等于 0 或 1 并且 Hal 表示氯或溴,和

x 等于 0、1 或 2, y 等于 0、1 或 2, 和 $(x + y)$ 等于 0、1 或 2,

或 (ii) 至少一种上述通式 I 的烷氧基硅烷的水解或缩合产物

或者 (iii) 至少一种上述通式 I 的烷氧基硅烷和至少一种上述通式 I 的烷氧基硅烷的水解和 / 或缩合产物的混合物

- 与作为组分 B 的通式 II 的叔胺



其中 R^4 基团相同或不同并且 R^4 表示基团 $(R^1O)_{3-x-y}(R^2)_xSi[(R^3)_nCH_2-]_{1+y}$, 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 n 、 x 、 y 和 $(x+y)$ 同样具有上述含义,或者表示还能够经取代的具有 1 - 30 个碳原子的直链、支化或环状烷基,

其中任选地两个 R^4 基团进而彼此连接并且与叔胺的氮形成环,

- 在存在规定量的水情况下反应,和

- 将所形成的水解醇至少部分从体系中除去。

2. 根据权利要求 1 的方法,特征在于所述反应在存在催化剂的情况下和 / 或在加入单独的催化剂情况下进行。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法,特征在于使用至少一种另外的可水解和 / 或可缩合硅化合物,优选有机烷氧基官能硅化合物,它们的水解缩合物,均缩合物、共缩合物、嵌段共缩合物或它们的混合物作为另外的原料组分 C。

4. 根据权利要求 1 - 3 任一项的方法,特征在于水以下面的量使用: 0.5 - 500 mol 水每 mol 反应混合物中存在的硅原子,优选 5 - 25 mol 水每 mol 与使用的组分 A 以及任选的 B 和 / 或 C 相关的可水解硅原子,特别优选 10 - 20 mol 水每 mol 所述硅原子,更特别地 12 - 17 mol 水每 mol 所述硅原子。

5. 根据权利要求 1 - 4 任一项的方法,特征在于水连续或非连续计量添加到原料组分 A、B 和任选的 C 的反应混合物中,优选地水在搅拌下非连续地,更优选以 1 - 10 份,更特别地 2 - 5 份逐份地加入。

6. 根据权利要求 1 - 5 任一项的方法,特征在于所述反应在 1 毫巴 - 1.1 巴的压力,优选在环境压力(常压),和 20 - 150°C,优选 40 - 120°C,更优选 60 - 100°C,更特别地 80 - 95°C 的温度进行。

7. 根据权利要求 1 - 6 任一项的方法,特征在于挥发性溶剂和 / 或稀释剂和任选的可水解成挥发性溶剂的基团,更特别为水解醇被除去直到在整个组合物中低于 12 重量% 至 0

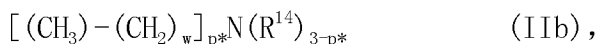
重量%，优选低于 10 重量%，更优选低于 5 重量%，非常特别优选 2 重量% — 0.0001 重量%，更特别地 1 重量% 至 ≤ 0.5 重量% 的含量，其中挥发性溶剂和 / 或稀释剂的除去能够在反应期间和 / 或之后通过蒸馏进行，更特别地在 1 — 1000 毫巴，并且优选 80 — 300 毫巴的减压下通过蒸馏进行。

8. 根据权利要求 1 — 7 任一项的方法，特征在于作为组分 A 使用至少一种选自以下系列的硅化合物：3-氯丙基三甲氧基硅烷、3-氯丙基三乙氧基硅烷、3-氯丙基甲基二甲氧基硅烷、3-氯丙基甲基二乙氧基硅烷、3-氯丙基二甲基乙氧基硅烷或 3-氯丙基二甲基甲氧基硅烷，或者上述烷氧基硅烷的水解或缩合产物。

9. 根据权利要求 1 — 8 任一项的方法，特征在于作为组分 B 使用至少一种选自式 IIa 和 / 或 IIb 化合物系列的叔胺，



其中 R^{14} 独立地表示具有 1 — 20 个碳原子的未支化、支化或环状的烷基、芳基或烷芳基，和 h 等于 0、1、2、3、4、5、6 或 7，



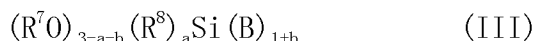
其中 w 等于 2 — 20，更特别地其中 w 等于 7 — 17，和 R^{14} 独立地表示具有 1 — 20 个碳原子的未支化、支化或环状的烷基、芳基或烷芳基，和 p^* 等于 1 或 2。

10. 根据权利要求 1 — 9 任一项的方法，特征在于作为组分 B 使用至少一种选自以下系列的叔胺：四甲基亚乙基二胺、五甲基二亚乙基三胺、十六烷基二甲胺、十八烷基二甲胺、十四烷基二甲胺、十二烷基二甲胺、癸基二甲胺、辛基二甲胺、四乙基亚乙基二胺、五乙基二亚乙基三胺、十六烷基二乙胺、十八烷基二乙胺、十四烷基二乙胺、十二烷基二乙胺、癸基二乙胺、辛基二乙胺、异十六烷基二甲胺、异十八烷基二甲胺、异十四烷基二甲胺、异十二烷基二甲胺、异癸基二甲胺、异辛基二甲胺、异四乙基亚乙基二胺、异五乙基二亚乙基三胺、异十六烷基二乙胺、异十八烷基二乙胺、异十四烷基二乙胺、异十二烷基二乙胺、异癸基二乙胺、异辛基二乙胺、三（三甲氧基甲硅烷基丙基）胺、三（三乙氧基甲硅烷基丙基）胺、三（三甲氧基甲硅烷基甲基）胺、三（三乙氧基甲硅烷基甲基）胺。

11. 根据权利要求 1 — 10 任一项的方法，特征在于组分 A 和 B 按比例使用，其中式 I 意义上的硅化合物与式 II 意义上的叔胺化合物的摩尔比为 2:1 — 1:m，其中 m 为式 II 的叔胺基的数目并且 m 为 1 — 100，优选 1 — 10 的整数，更优选 1、2、3、4、5、6 或 7，更特别为 1 或 2。

12. 根据权利要求 1 — 11 任一项的方法，特征在于组分 A 和 C 以 1 : < 4，优选 1 : 0 — 2，更优选 1 : 0.001 — 1 并且更特别地 1 : 0.1 — 0.5 的摩尔比使用。

13. 根据权利要求 1 — 12 任一项的方法，特征在于作为组分 C 使用至少一种式 III 的用另外的有机官能团官能化的硅化合物，它们的水解产物，缩合产物，共或嵌段缩合产物或者它们的混合物，



其中 R^7 独立地表示氢，具有 1 — 8 个碳原子的直链、支化或环状烷基，表示芳基，芳烷基或酰基，优选具有 1 — 5 个碳原子的烷基，更优选甲基、乙基、正丙基，

R^8 独立地表示具有 1 — 24 个碳原子，优选具有 1 — 16 并且更优选具有 1 — 8 个碳原子的直链、支化或环状烷基，表示芳基或芳烷基，

B 基团相同或不同并且 B 表示有机官能团,

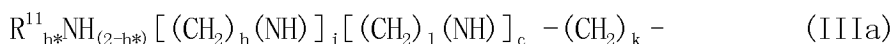
a 等于 0、1 或 2, b 等于 0、1 或 2, 且 (a + b) 等于 0、1 或 2,

其中通式 III 的化合物选自以下的化合物, 其中:

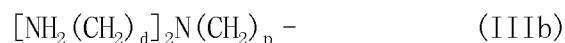
- B 等于 $-(R^{10})_nR^9$, 其中 R^{10} 表示具有 1 - 18 个碳原子的直链、支化或环状亚烷基, 或具有 1 - 18 个碳原子的亚烯基, n 等于 0 或 1, 和 R^9 独立地表示具有 1 - 30 个碳原子的未取代或取代的直链、支化或环状的烷基, 其能够任选地包括一个或多个 $-N(R^{3*})_2$ 、 $-OR^{3*}$ 和 / 或 $-SR^{3*}$ 基团, 其中 R^{3*} 独立地表示氢或者 R^{3*} 等于 R^9 , 以及 R^9 与杂原子 N、S 或 O 一起是具有 1 - 7 个碳原子的环或杂芳基,

- B 等于 $(R^{5*}O)_{3-x*}(R^{6*})_{x*}Si[(R^{2*})CH_2-]$, 其中 R^{5*} 独立地表示氢, 具有 1 - 8 个碳原子的直链、支化或环状烷基, 或者表示芳基, 芳烷基或酰基, R^{6*} 独立地表示具有 1 - 24 个碳原子的直链、支化或环状烷基, 或者表示芳基, 芳烷基或酰基, R^{2*} 是具有 1 - 18 个碳原子的直链、支化或环状亚烷基, 或者具有 1 - 18 个碳原子的亚烯基, 优选亚烷基, 更特别为 $-(CH_2)_{n*}-$, 其中 $n*$ 等于 0、1 或 2 以及 $-CH_2CH(CH_3)-$, 和 $x*$ 等于 0、1 或 2,

- B 是通式 IIIa 或 IIIb 的伯、仲或叔氨基官能基团,



其中 $0 \leq h \leq 6$; $h* = 0、1$ 或 2 , $j = 0、1$ 或 2 ; $0 \leq 1 \leq 6$; $c = 0、1$ 或 2 ; $0 \leq k \leq 6$ 和 R^{11} 对应于苯基、芳基、乙烯基、甲酰基或者具有 1 - 8 个碳原子的直链、支化或环状烷基, 和在式 IIIb 中,



$0 \leq d \leq 6$ 和 $0 \leq p \leq 6$, 优选 d 等于 1 或 2 并且 p 等于 3,

- B 等于 $-(CH_2)_{i*}-[NH(CH_2)_{f*}]_{g*}NH[(CH_2)_{f*}NH]_{g*}-(CH_2)_{i*}-SiR^{2*}_{a*}(OR^{1**})_{b*}$ (IIIc), 其中式 IIIc 中 $i*$ 、 $f*$ 或 $g*$ 在每一情况下彼此独立地相同或不同, 其中 $i* = 0 - 8$, $f* = 1、2$ 或 3 , $g* = 0、1$ 或 2 和 R^{1**} 对应于具有 1 - 4 个碳原子的直链、环状或支化烷基, 其中 $i*$ 更特别为数字 1、2、3 或 4 中的一个, 其中 $a*、b* = 0、1、2$ 或 3 并且 $(a* + b*)$ 等于 3, 和 R^{2*} 是具有 1 - 24 个碳原子的烷基,

- B 是基团 $R^{12}-Y_q-(CH_2)_s-$, 其中 R^{12} 对应于具有 1 - 20 个碳原子的单、寡或全氟代烷基, 或者对应于单、寡或全氟代芳基, 其中此外 Y 对应于 $-CH_2-$ 、 $-O-$ 、 $-$ 芳基 - 或 $-S-$ 基团并且 $q = 0$ 或 1 和 $s = 0$ 或 2 , 更特别地 B 对应于具有 1 - 20 个碳原子的全氟代烷基,

- B 是乙烯基、烯丙基、异丙烯基、巯基烷基、硫烷基、脲基烷基、丙烯酰氧基烷基、甲基丙烯酰氧基烷基, 更特别为甲基丙烯酰氧基丙基, 或者具有 1 - 24 个碳原子, 更特别地具有 1 - 16 个碳原子并且优选具有 1 - 4 个碳原子的直链、支化或环状烷氧基, 更特别地在式 III 中对于四烷氧基硅烷而言, a 等于 0 并且 b 等于 0、1 或 2,

- B 是羟基烷基、环氧基和 / 或醚基, 更特别为 3- 缩水甘油氧基烷基、3- 缩水甘油氧基丙基、二羟基烷基、环氧基烷基、环氧基环烷基、聚烷基二醇烷基或聚烷基二醇 -3- 丙基, 或者

- 一种或至少两种式 III 化合物的至少部分水解和缩合产物。

14. 根据权利要求 1 - 13 任一项的方法, 特征在于作为组分 C 使用至少一种选自以下系列的硅化合物: 四氯化硅、四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四丙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、正丙

基三乙氧基硅烷、正丁基三甲氧基硅烷或异丁基三甲氧基硅烷、正丁基三乙氧基硅烷或异丁基三乙氧基硅烷、正辛基三甲氧基硅烷或异辛基三甲氧基硅烷、正辛基三乙氧基硅烷或异辛基三乙氧基硅烷、十六烷基三甲氧基硅烷、十六烷基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、十三氟-1,1,2,2-四氢辛基三甲氧基硅烷、十三氟-1,1,2,2-四氢辛基三乙氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三乙氧基硅烷、1-巯基甲基三甲氧基硅烷、1-巯基甲基三乙氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基异丁基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基异丁基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-脲基丙基三乙氧基硅烷、3-脲基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、1-氨基甲基三甲氧基硅烷、1-氨基甲基三乙氧基硅烷、2-氨基乙基三甲氧基硅烷、2-氨基乙基三乙氧基硅烷、3-氨基异丁基三甲氧基硅烷、3-氨基异丁基三乙氧基硅烷、N-正丁基-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-正丁基-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-正丁基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-正丁基-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-正丁基-1-氨基甲基三乙氧基硅烷、N-正丁基-1-氨基甲基甲基二甲氧基硅烷、N-正丁基-1-氨基甲基三甲氧基硅烷、N-正丁基-1-氨基甲基甲基三乙氧基硅烷、苄基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、苄基-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、苄基-2-氨基乙基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、苄基-2-氨基乙基-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-甲酰基-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-甲酰基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-甲酰基-1-氨基甲基甲基二甲氧基硅烷、N-甲酰基-1-氨基甲基甲基二乙氧基硅烷、二氨基亚乙基-3-丙基三甲氧基硅烷、二氨基亚乙基-3-丙基三乙氧基硅烷、三氨基二亚乙基-3-丙基三甲氧基硅烷、三氨基二亚乙基-3-丙基三乙氧基硅烷、(2-氨基乙基氨基)乙基三甲氧基硅烷、(2-氨基乙基氨基)乙基三乙氧基硅烷、(1-氨基乙基氨基)甲基三甲氧基硅烷、(1-氨基乙基氨基)甲基三乙氧基硅烷、三(三甲氧基甲硅烷基丙基)胺、三(三乙氧基甲硅烷基丙基)胺、三(三甲氧基甲硅烷基甲基)胺、三(三乙氧基甲硅烷基甲基)胺、双(三甲氧基甲硅烷基丙基)胺、双(三乙氧基甲硅烷基丙基)胺、双(二乙氧基甲基甲硅烷基丙基)胺、双(二甲氧基甲基甲硅烷基丙基)胺、双(三乙氧基甲硅烷基甲基)胺、双(三甲氧基甲硅烷基甲基)胺、双(二乙氧基甲基甲硅烷基甲基)胺、双(二甲氧基甲基甲硅烷基甲基)胺、 $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $(\text{H}_3\text{CO})_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}_3)$ 、 $(\text{H}_3\text{CO})_3(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}_3)$ 、或至少两种上述化合物的混合物，

或者上述化合物中的一种的水解/缩合产物，

或者至少两种上述化合物的水解产物、缩合产物、共缩合产物、嵌段缩合产物或嵌段共缩合产物。

15. 根据权利要求1-14任一项的方法，特征在于

- 混合组分A和B以及任选的C，其中能够向该混合物中任选地加入溶剂和/或稀释剂，优选醇，更优选甲醇、乙醇、异丙醇，

- 优选在搅拌下,水以 0.5 — 500 mol 水每 mol 存在的硅原子的量连续或非连续计量加入到该混合物中,并且任选地将催化剂加入该反应混合物,
- 在环境压力或减压下,将存在的反应混合物调节至 20 — 150°C 的温度,和
- 将所形成的水解醇至少部分、优选基本全部从反应混合物中除去,任选使用的溶剂和 / 或稀释剂也是如此,以及
- 由此得到的组合物任选地用水稀释,其中该组合物中活性成分的含量优选调节至 0.1 — 99.9 重量 % 并且随后任选地与至少一种选自颜料、填料、粘合剂、交联剂、荧光增白剂、增稠剂、流变助剂、漆料助剂或其它助剂的系列中的另外组分混合或接触。

16. 能通过根据权利要求 1 — 15 任一项的方法得到的包含季氨基烷基官能有机硅化合物和水的组合物。

17. 根据权利要求 16 的组合物,特征在于该组合物中活性成分的含量为 0.1 — 99.9 重量 %, 优选 0.5 — 90 重量 %, 更优选 5 — 70 重量 %, 非常特别优选 7 — 60 重量 % 并且更特别地 10 — 50 重量 %, 其中该组合物中所有组分总计 100 重量 %。

18. 根据权利要求 16 或 17 的组合物,特征在于整个组合物中水的含量为 0.0999 — 99.9 重量 % 并且挥发性溶剂 / 水解醇的含量为低于 12 重量 % 至 0 重量 %, 优选低于 5 重量 % 至 0.0001 重量 %, 其中该组合物中所有组分总计 100 重量 %。

19. 根据权利要求 16 — 17 任一项的组合物,特征在于所述组合物包含至少一种另外的以下选自颜料、填料、粘合剂、交联剂、荧光增白剂、漆料助剂或其它助剂的系列中的组分。

20. 根据权利要求 16 — 19 任一项的组合物,特征在于所述组合物具有 $< 1500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, 优选 $\leq 1000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, 特别优选 10 — 300 $\text{mPa} \cdot \text{s}$, 更特别为 100 — 300 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 的粘度。

21. 根据权利要求 16 — 20 任一项的组合物或者根据权利要求 1 — 15 任一项制得的组合物用于改性、处理和 / 或制备制剂、基材、制品、有机或无机材料、复合材料、纸张涂料、喷墨应用、纸张涂覆剂、纸、织物、填料,杀生物、杀真菌和 / 或杀病毒作用的制剂,杀生物、杀真菌和 / 或杀病毒作用的涂料,用于整饰纤维材料、纱线和 / 或织物,用于织物浸渍,用于表面,更特别为平面状、纤维状、织造、粒状和 / 或粉状材料的抗静电整饰的用途。

包含季氨基官能有机硅化合物的组合物及其制备和应用

[0001] 本发明涉及新的含水组合物和其制备方法,所述组合物包含特别为低聚物和聚合物形式的季氨基官能有机硅化合物,其可以部分水解至完全水解的形式存在并且特别可水溶,并且所述组合物仅具有极低的 VOC 含量,以及所述组合物的用途,特别地但非排他性地提及几个特别有利的应用可能:用于纸张涂料 (Papierstreichmass),用于喷墨涂料阳离子化,用于整饰纤维材料和 / 或织物,用于提高基材例如在纺织纤维、纱线、纸、箔或相应涂覆的基材情形下的染色性,用于阻止 / 抑制微生物的生长或者静电荷累积。

[0002] 一般而言,具有季氮官能团,即具有包含有机官能化氮的阳离子基团的有机官能烷氧基硅烷是长久已知的。季氮具有与 pH 无关的阳离子功能。迄今为止,其制备只能通过昂贵的方法,例如在高压釜中在升高的压力下。这些烷氧基硅烷的另一些缺点是在它们的已知水基涂覆溶液的应用期间水解醇释放到环境中。

[0003] 阳离子有机硅烷的制备和它们在水相中的部分应用报导在以下文献中。DE 881654 公开了在高压釜中在无水条件下制备季硅烷 (quartär Silane)。用于制备季甲基芳基硅烷的另一些方法由 NL 6517163 公开,DE 1262272 公开了相应硅酮的制备。DE 2221349、DE 2648240、US 4035411、US 4005118 和 US 4005119 也公开了制备季硅烷的方法。

[0004] 季氨基官能烷氧基硅烷用于抑制微生物生长的应用被 DE 2222997、DE 2229580 和 DE 2408192 描述。通过使用相应的硅烷改进难以染色的材料例如特氟隆 (Teflon) 或皮革的染色性由 GB 882067 公开。四官能化有机硅烷的制备在每一情形中在质子惰性有机溶剂中或者在水分排除下和升高的压力下进行。通过这些方法制备的硅烷或其含水制剂包含大量溶剂。这在许多应用中导致明显的缺陷,例如低闪点,这需要爆炸防护 (ex-Schutz) 或者因高 VOC 负担产生环境破坏的起因。

[0005] EP 0054748 公开了一种方法,其中例如使 3-氯丙基三乙氧基硅烷与作为叔胺的含水三甲胺在高压釜中在升高的压力下反应。由于必要的 120°C 或更高的高反应温度,因此反应必须在高压釜中在升高的压力下进行。通过使用烷氧基官能硅烷和醇-水混合物作为溶剂,水基制剂包含显著量的 VOC。实施例 1、2、3、6、7、8、9 和 10 表明最终制剂中的 VOC 含量为约 16 - 40 重量%。实施例 4、5 和 11 分别由溴烷基和碘烷基官能的有机硅烷进行,并且由于与剩余的抗衡阴离子碘离子和溴离子相关的环境问题而因此可被看作是工业意义不大的。

[0006] WO 2008/076839 使用商业常规的季硅烷 (quartäres Silan) (AEM 5772, Aegis 抗微生物剂,活性成分: 3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基二甲基十八烷基氯化铵),其包含 12% 甲醇。US 4845256 公开了一种氯烷基官能烷氧基硅烷与叔胺反应用的季硅烷碱土金属碘化物催化剂的制备方法。所述方法尽管在常压下在 100°C 温度进行,但在两个方面是不利的。首先,有环境问题的碱土金属碘化物以显著量使用;其次,含水施加溶液 (Applikationslösung) 包含显著量的 VOC 例如水解甲醇和二醇,其用于其中的方法中并且留在施加溶液中。实施例 1 中所述的产物在含水施加溶液中产生多于 50% 的 VOC (基于溶于丙二醇单甲醚中的季甲氧基硅烷 [3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基癸基二甲基氯化铵] 中

的起始溶液)。

[0007] 以下文献公开了阳离子氨基官能硅烷用于喷墨纸应用的阳离子化的用途。

[0008] WO 2005/009745 A2 公开了具有氨基官能硅烷的阳离子氧化铝颗粒。US 20030175451 涉及用硅烷涂覆二氧化硅以提高喷墨应用中的性能。US 20050170109 公开了用氨基烷氧基硅烷处理二氧化硅和其用于喷墨纸的应用,和 DE 10 2007 012578 A1 公开了使用伯、仲或叔氨基硅烷制备阳离子二氧化硅分散体和所述分散体用于涂料的应用。WO 2005/009745 A2、US 2005/170109 A1 和 US 2003/175451 一般性地提及了使用季氨基官能烷氧基硅烷,例如三甲氧基硅烷丙基-N,N,N-三甲基氯化铵或N,N,N-三丁基氯化铵取代的硅烷的可能性。没有公开具体的实施例。

[0009] DE 102007040802 A1 描述了低 VOC 含量的质子化氨基官能含硅烷醇基的硅氧烷体系 (Hydrosil) 在纸张涂料阳离子化中的成功应用。这些体系的氨基官能的质子化强烈取决于 pH。因此,这些涂料的性能仍然需要改进。纸张涂料的加工能力由它们的粘度和固含量决定。粘度越高,加工约麻烦,尽管同时出于产能原因对于体系而言力争实现高固含量。

[0010] 因此还是需要使得可以设置低粘度与同时分散体,例如二氧化硅分散体,更特别是纸张涂料的高固含量组合的 VOC 减少的季氨基官能有机硅化合物。

[0011] 本发明的任务在于提供 VOC 减少的季氨基烷基官能有机硅化合物,或包含这些化合物的组合物,以及其经济的制备方法,该方法优选允许在该方法中经济地设置所希望的粘度和固含量。

[0012] 根据本发明按权利要求中的描述实现了该任务。更特别地,通过对应于权利要求 16 和 21 的特征的本发明组合物以及通过根据权利要求 1 的本发明制备方法实现了该任务。优选的实施方案描述于从属权利要求以及说明书中。

[0013] 令人惊奇地,通过使卤代烷基官能的烷氧基硅烷任选地与另外的有机官能硅化合物,例如有机官能烷氧基硅烷和 / 或能够缩合的低聚或聚合的有机官能硅化合物一起,与叔胺一起在存在 / 加入规定量的水情况下反应,并且至少部分除去所形成的水解醇并且优选基本全部除去水解醇,实现了该任务。出现的季铵化反应和至少部分水解以及任选的部分缩合,即包括共或嵌段缩合有利地在温度控制下进行,即根据需要加热或冷却,并且适宜地搅拌反应混合物。在此情况下,由叔胺的初始有机官能取代的三价氮原子得到季氮原子,更特别地形成可根据本发明获得并且在下文更详细阐述的低聚或聚合的季氨基官能有机硅化合物。

[0014] 此外,在水解反应期间或之后形成的水解醇可以从含水反应混合物中蒸馏除去并且根据需要重新加入水,在该情形中本发明提供了适用于有利应用或备用的所述季氨基官能有机硅化合物,优选季烷基铵官能有机硅化合物的水溶液(下文中也简称为组合物或硅烷体系)。

[0015] 主题组合物有利地具有显著低于 12 重量%至 0 重量%的 VOC 含量,基于整个组合物。在根据本发明的组合物中,挥发性有机化合物 (VOC),更特别地溶剂例如水解醇的含量优选低于 5 重量%,更优选低于 2 重量%,非常特别优选低于 1 重量%并且更优选 0.001 - 0.5 重量%,基于整个组合物。因此,主题组合物在下面还被简称为不含 VOC。此外,可根据本发明获得的包含季氨基烷基官能有机硅化合物的组合物可用水以几乎任何比例,更特别

地为 1:100 — 100:1 以及它们之间的所有比例稀释。

[0016] 季氨基官能有机硅化合物可以更特别地是每分子包括至少一个季氨基烷基官能团,更特别地至少一个季烷基铵官能团的低聚或聚合有机硅化合物,在该情形下至少一个氨基烷基包含硅原子,更特别地为硅烷醇基或有机硅烷醇,有机硅化合物的低聚物或聚合物。

[0017] 本发明使得能够有利地提供具有季氮官能团 (NR_4^+ , 其中 R 基团能够相同或不同并且至少一个 R 基团经甲硅烷基化, 并且 R 通过 C 原子与 N 共价键接) 的新型 VOC 减少的 (挥发性有机化合物) 有机官能硅烷体系, 下文中称为组合物, 其可有利地在常压下并且以高产率提供。至少一个 R 基团包含有机硅基团, 任选地 R 也可以包含另外的杂原子。总体来说, 根据本发明的硅烷体系可以显示出直链、支化、环状和 / 或空间交联的结构, 或者具有 M-、D-、T- 结构或取决于制备方法的 Q- 结构的结构区域。例如当将四烷氧基硅烷加入反应混合物时。

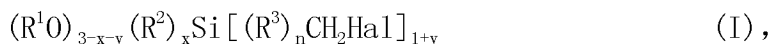
[0018] 在本发明范围内, 缩合产物不仅包括得自水解的烷氧基硅烷、硅烷醇、含低聚或聚合的 Si-OH 基团的硅化合物或者有机硅化合物反应的均以及共缩合产物, 而且包括涉及有嵌段共缩合物参与的缩合产物。

[0019] 进一步令人惊奇的是在本发明的转化中所述反应例如季铵化、水解和任选的缩合可以基本同时在一种反应混合物中在低于 100°C 的相对低的反应温度并且因此特别有利地进行。根据本发明的方法的进一步特别的优点是能够在这些相对低温下在常压下进行转化。因此, 在本发明的方法中优选省去使用昂贵并且操作麻烦的高压釜, 因为取决于使用的叔胺和它们的沸点, 当胺的沸点高于反应温度时反应有利地在常压下进行。使用的叔胺特别是如下所述的式 II 的叔胺的沸点优选高于 85°C, 更优选高于 100°C 并且更特别地高于 120°C。

[0020] 特别令人惊奇的是不仅是起始的式 I 卤代烷基官能硅烷的卤代烷基上发生季铵化反应, 而且反应混合物中的有机硅化合物的水解以及缩合或共缩合都不仅同时, 即作为一锅法反应进行, 而是此外还基本选择地进行。

[0021] 令人惊奇地, 借助通过以下方式制备包含季氨基烷基官能有机硅化合物的本发明组合物的方法实现了该任务, 使

- 至少一种式 I 的卤代烷基官能硅烷和 / 或任选的它们的水解和 / 或缩合产物, 即包括可能的均缩合物、共缩合物、嵌段缩合物或嵌段共缩合物,



其中 R^1 基团相同或不同并且 R^1 表示氢, 具有 1 — 8 个碳原子的直链、支化或环状烷基, 表示芳基, 芳烷基或酰基,

R^2 基团相同或不同并且 R^2 表示具有 1 — 8 个碳原子的直链、支化或环状烷基, 表示芳基, 芳烷基或酰基,

R^3 基团相同或不同并且 R^3 表示具有 1 — 18 个碳原子的直链、支化或环状亚烷基, 即具有 1 — 18 个碳原子的二价烷基, 其中亚烷基能够被取代或者包含烯属 C-C 键, 优选 $-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$, n 等于 0 或 1 并且 Hal 表示氯或溴, 和

x 等于 0、1 或 2, y 等于 0、1 或 2, 和 (x + y) 等于 0、1 或 2,

- 与通式 II 的叔胺

在存在和 / 或加入规定量的水的情况下反应,



其中 R^4 基团相同或不同并且 R^4 表示基团 $(R^1O)_{3-x-y}(R^2)_xSi[(R^3)_nCH_2-]_{1+y}$, 其中 R^1, R^2, R^3, n, x, y 和 $(x+y)$ 同样具有上述含义; 或者表示具有 1 — 30 个碳原子的直链、支化或环状烷基, 此外所述烷基能够被取代, 优选被至少一个选自以下系列的基团取代: $-N(R^5)_2$, 其中 R^5 基团相同或不同并且 R^5 表示氢, 具有 1 — 8 个碳原子的直链、支化或环状烷基, 表示氨基烷基或 $(R^1O)_{3-x-y}(R^2)_xSi[(R^3)_nCH_2-]_{1+y}$, $-SR^6$, 其中 R^6 基团相同或不同并且 R^6 表示氢, 具有 1 — 8 个碳原子的直链、支化或环状烷基, 或 $(R^1O)_{3-x-y}(R^2)_xSi[(R^3)_nCH_2-]_{1+y}$, 或者任选地它们的水解和 / 或缩合产物, $-OR^1$ 或

$(R^1O)_{3-x}(R^2)_xSi[(R^3)_nCH_2-]$ 或者任选地它们的水解和 / 或缩合产物, 其中基团 R^1, R^2, R^3, x 和 n 独立地具有上面已经描述的含义,

其中任选地两个 R^4 基团进而彼此连接并且与叔胺的氮组合形成环,

- 和至少部分除去所得的水解醇。

[0022] 然而, 另外本方法也可以使用另外的组分例如作为催化剂、作为稀释剂或作为原料组分—仅仅提及几个可能性。

[0023] 本发明因此提供一种制备包含季氨基官能有机硅化合物的组合物的方法, 特征在于: 使

- 作为组分 A 的

(i) 至少一种通式 I 的卤代烷基官能的烷氧基硅烷



其中 R^1 基团相同或不同并且 R^1 表示氢, 具有 1 — 8 个碳原子的直链、支化或环状烷基, 表示芳基, 芳烷基或酰基,

R^2 基团相同或不同并且 R^2 表示具有 1 — 8 个碳原子的直链、支化或环状烷基, 表示芳基, 芳烷基或酰基,

R^3 基团相同或不同并且 R^3 表示具有 1 — 18 个碳原子的直链、支化或环状亚烷基,

n 等于 0 或 1 并且 Hal 表示氯或溴, 和

x 等于 0、1 或 2, y 等于 0、1 或 2, 和 $(x + y)$ 等于 0、1 或 2,

或 (ii) 至少一种上述通式 I 的烷氧基硅烷的水解或缩合产物

或者 (iii) 至少一种上述通式 I 的烷氧基硅烷和至少一种上述通式 I 的烷氧基硅烷的水解和 / 或缩合产物的混合物

- 与作为组分 B 的通式 II 的叔胺



其中 R^4 基团相同或不同并且 R^4 表示基团 $(R^1O)_{3-x-y}(R^2)_xSi[(R^3)_nCH_2-]_{1+y}$, 其中 R^1, R^2, R^3, n, x, y 和 $(x+y)$ 同样具有上述含义, 或者表示还能够是经取代的具有 1 — 30 个碳原子的直链、支化或环状烷基, 其中任选地两个 R^4 基团进而彼此连接并且与叔胺的氮组合形成环,

- 在规定量的水存在下反应, 和

- 将所形成的水解醇至少部分从体系中除去。

[0024] 根据本发明, 有利地是在方法中使式 I 的硅烷, 更特别地氯烷基官能硅烷和任选的它们的水解和 / 或缩合产物与式 II 的叔胺混合, 这在 0.5 — 500 mol 水每 mol 硅原子的

存在下进行在氮原子上的季铵化以及式 I 和 II 化合物的至少部分水解和可能的缩合（烷氧基硅烷水解成硅烷醇基，随后缩合形成 Si-O-Si 桥）。反应可以优选地以“一锅法反应”的方式例如间歇地进行，在反应期间水解醇可以被蒸馏掉并且基本同时补充计量加入水。反应容器中的压力也可以随着反应时间的增加而降低，即挥发性有机成分，更特别地形成的水解醇通过在减压下通过蒸馏从体系中至少部分除去。

[0025] 此外，可以向组分 A 和 B 的反应混合物加入至少一种另外的可水解硅化合物，优选有机烷氧基官能硅化合物，它们的水解物，它们的均缩合物、共缩合物、嵌段共缩合物或这些物质的混合物作为另外的原料组分 C。

[0026] 本发明的季铵化反应、水解和至少部分发生的缩合，即包括可能的均缩合、共缩合、嵌段缩合或嵌段共缩合根据化学理解可得到具有至少一个季烷基铵官能团的低聚和 / 或聚合的有机硅化合物，或者具有季氮的环状化合物，例如 N- 烷基嘧啶鎓化合物。

[0027] 根据本发明，所述方法在存在并且更特别地在加入规定量的水情况下进行，更特别地加入 5 — 25 mol 水每 mol 硅原子，优选 10 — 20 mol 水每 mol 硅原子，更优选 12 — 17 mol 水每 mol 硅原子。一般而言，水可以连续或非连续加入，在该情形下非连续地，优选逐份，特别为以 1 — 10 份，优选 2 — 5 份并且更优选 3 份加入水经证实是特别有利的。本发明的方法因此优选使用 0.5 — 500 mol 水每 mol 反应混合物中存在的硅原子，优选 5 — 25 mol 水每 mol 与使用的组分 A 以及任选的 B 和 / 或 C 相关的可水解硅原子，特别优选 10 — 20 mol 水每 mol 所述硅原子，更特别为 12 — 17 mol 水每 mol 所述硅原子的量的水。在本发明的方法中进一步优选的是，水连续或非连续计量到原料组分 A、B 和任选的 C 的反应混合物中，特别地在搅拌下非连续地，更优选以 1 — 10 份，更特别以 2 — 5 份逐份加入水。在本方法中进一步优选水尽可能迅速地加入式 I 的硅烷、式 II 的叔胺或者包含硅烷和胺的混合物中。令人惊奇地，定时和 / 或逐份加入水也可以对具有在其它方面相同的季氨基官能有机硅化合物含量的组合物的粘度具有特别好的影响。优选地，在式 I 和 II 的化合物混合后尽可能立即加入水。以一步将全部量的水加入反应可能导致不溶沉淀形成，例如为了制备组合物溶液必须花费巨大地将其滤去。

[0028] 更特别地，根据本发明的反应在 1 毫巴 — 1.1 巴，优选在环境压力（常压），和 20 — 150°C，优选 40 — 120°C，更优选 60 — 100°C 并且更特别地 80 — 95°C 的温度进行。特别优选在低于 100°C 的反应温度和在常压，更特别地约 1013.25 hPa+/-25 hPa 进行反应。

[0029] 本反应还能够在催化剂存在下，更特别地在加入水解和 / 或缩合催化剂情况下进行，所述水解和 / 或缩合催化剂例如但非排他性地为有机或无机酸，例如甲酸、乙酸、丙酸、柠檬酸、氯化氢，作为气态、浓缩或含水的盐酸，硼酸、硝酸、硫酸、磷酸，仅举几个例子。

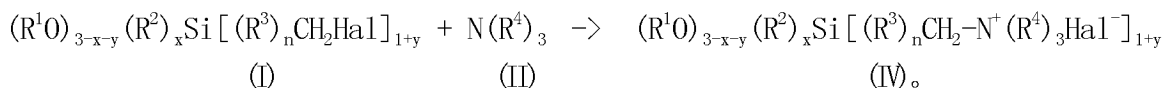
[0030] 另外，为了进行反应，可以向组分 A 和 B 的反应混合物或者组分 A、B 和至少一种另外的组分 C 的反应混合物中加入稀释剂，例如醇，例如甲醇、乙醇、异丙醇，在该情形下如同在反应期间形成的水解醇除去过程中那样，加入的稀释剂适宜地再次从体系中除去。

[0031] 在反应期间形成的水解醇基本全部，优选通过蒸馏，更特别地在反应期间除去。根据特别优选的方法模式，可以例如通过进一步加入水补偿共沸混合物中蒸馏除去的量的水解醇和水。

[0032] 有利地，在本发明的方法中，挥发性溶剂和 / 或稀释剂和任选可水解成挥发性溶剂的基团，更特别为水解醇被除去直至在整个组合物中低于 12 重量 % 至 0 重量 %，优选低

于 10 重量 %, 更优选低于 5 重量 % 并且非常特别优选 2 重量 % 至 0.0001 重量 %, 并且更特别地 1 重量 % 至 ≤ 0.5 重量 % 的含量, 其中挥发性溶剂和 / 或稀释剂的除去能够在反应期间和 / 或之后通过蒸馏, 更特别地在 1 - 1000 毫巴, 并且优选 80 - 300 毫巴的减压下蒸馏进行。然而适宜地, 在反应期间压力也可以从环境压力降低至减压。

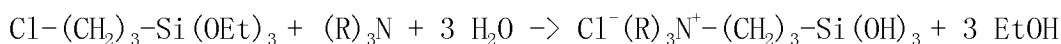
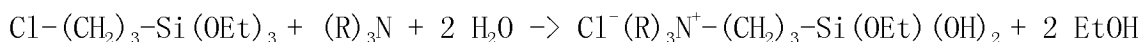
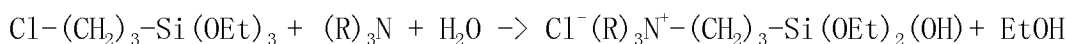
[0033] 式 I 或者说按照组分 A 的化合物和按照组分 B 的式 II 的叔胺的纯季铵化反应形成至少一种所述季氨基烷基官能硅烷以理想的形式在下面示出, 其中式 I 和 II 如上定义:



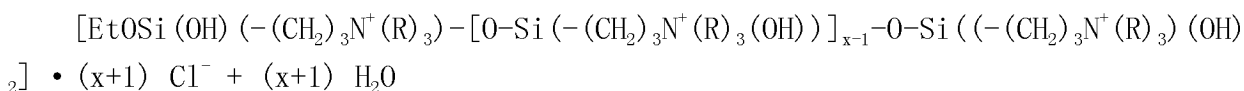
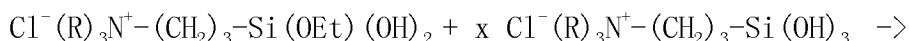
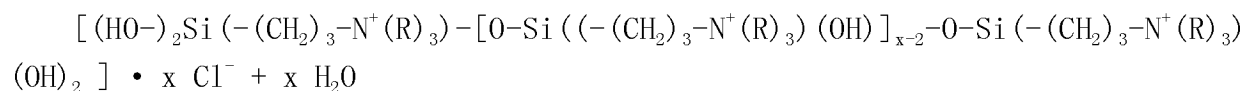
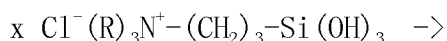
[0034] 此外, 如下所述, 在反应期间, 式 I、II 化合物和 / 或所产生的季铵化产物 (IV) 的水解以及缩合可能导致形成所谓的低聚和 / 或聚合的季氨基官能有机硅化合物。

[0035] 按照化学理解假定, 在根据本发明的反应条件下, 如下面理想地说明那样, 式 I 和 II 的化合物进行反应, 发生季铵化和至少部分水解 (R 基团可以是烷基或氨基烷基, 例如但非排他性地, 甲基、乙基、丙基、丁基、N,N-二甲基氨基乙基):

季铵化和部分 / 全部水解:



缩合:



其中 x 可以为 2 至 ∞ 的数。

[0036] 特别优选在本发明的方法中, 本发明的反应混合物的在组分 A 意义上的式 I 硅烷与作为组分 B 的式 II 叔胺, 任选地在至少一种作为组分 C 的式 III 硅化合物存在下的反应专有地在湿气或水的存在下进行, 在该情形下还包括 II 和任选的 III 的水解、均和 / 或共缩合产物, 并且优选使用 0.5 mol - 500 mol、更优选 0.5 - 200 mol 水每 mol 硅。

[0037] 在本发明的方法中, 组分 A 可以有利地包括例如, 但非排他性地选自以下系列的硅化合物: 3-氯丙基三甲氧基硅烷、3-氯丙基三乙氧基硅烷、3-氯丙基甲基二甲氧基硅烷、3-氯丙基甲基二乙氧基硅烷、3-氯丙基二甲基乙氧基硅烷或 3-氯丙基二甲基甲氧基硅烷, 或者上述烷氧基硅烷的水解或缩合产物。

[0038] 一般而言, 本领域技术人员已知的包含叔氨基的所有化合物可用于制备本发明组合物的组分 B, 当它们的沸点高于 85°C 时, 这是优选的, 并且当它们的沸点高于 100°C 或高于 120°C 时, 这是更优选的。

[0039] 根据本发明的方法的一个特别的优点是低的用于所述转化的反应温度, 其为 20 - 150°C, 更特别地 40 - 120°C, 优选 60 - 100°C 并且更优选 80 - 95°C, 并且反应优选基本在常压下进行。根据本发明, 反应能够在低于 100°C 的温度和优选在常压下进行。

[0040] 在本发明的方法中,作为组分 B 可以有利地使用例如,但非排他性地至少一种选自以下系列的叔胺:四甲基亚乙基二胺、五甲基二亚乙基三胺、十六烷基二甲胺、十八烷基二甲胺、十四烷基二甲胺、十二烷基二甲胺、癸基二甲胺、辛基二甲胺、四乙基亚乙基二胺、五乙基二亚乙基三胺、十六烷基二乙胺、十八烷基二乙胺、十四烷基二乙胺、十二烷基二乙胺、癸基二乙胺、辛基二乙胺、异十六烷基二甲胺、异十八烷基二甲胺、异十四烷基二甲胺、异十二烷基二甲胺、异癸基二甲胺、异辛基二甲胺、异四乙基亚乙基二胺、异五乙基二亚乙基三胺、异十六烷基二乙胺、异十八烷基二乙胺、异十四烷基二乙胺、异十二烷基二乙胺、异癸基二乙胺、异辛基二乙胺、三(三甲氧基甲硅烷基丙基)胺、三(三乙氧基甲硅烷基丙基)胺、三(三甲氧基甲硅烷基甲基)胺、三(三乙氧基甲硅烷基甲基)胺。

[0041] 对于卤代烷基官能硅烷,更特别地式 I 的氯烷基硅烷的反应,优选使用 2:1 - 1:m 的卤代烷基对叔胺基(更特别地式 II、V 和 / 或 VI 的胺)的摩尔比进行,其中 m 为叔胺基数目,更特别地 m 为 1 - 100 的整数。因此对于本发明的方法而言,当组分 A 和 B 以一定比例使用时是优选的,其中式 I 意义上的硅化合物与式 II 意义上的叔胺化合物的摩尔比为 2:1 - 1:m,其中 m 为式 II 的叔胺基数目,并且 m 为 1 - 100,优选 1 - 10 的整数,更优选 1、2、3、4、5、6 或 7,并且更特别为 1 或 2。

[0042] 另外,本发明的方法可以有利地使用 1 : < 4, 优选 1 : 0 - 2, 更优选 1 : 0.001 - 1 并且更特别为 1 : 0.1 - 0.5 的组分 A 和 C,这将在下面进一步详细说明。

[0043] 在本发明的方法中,作为组分 C 可以使用,例如但非排他性地,至少一种选自以下系列的硅化合物:四氯化硅、四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四丙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、正丙基三乙氧基硅烷、正丁基三甲氧基硅烷或异丁基三甲氧基硅烷、正丁基三乙氧基硅烷或异丁基三乙氧基硅烷、正辛基三甲氧基硅烷或异辛基三甲氧基硅烷、正辛基三乙氧基硅烷或异辛基三乙氧基硅烷、十六烷基三甲氧基硅烷、十六烷基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、十三氟-1,1,2,2-四氢辛基三甲氧基硅烷、十三氟-1,1,2,2-四氢辛基三乙氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三乙氧基硅烷、1-巯基甲基三甲氧基硅烷、1-巯基甲基三乙氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基异丁基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基异丁基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-脲基丙基三乙氧基硅烷、3-脲基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、1-氨基甲基三甲氧基硅烷、1-氨基甲基三乙氧基硅烷、2-氨基乙基三甲氧基硅烷、2-氨基乙基三乙氧基硅烷、3-氨基异丁基三甲氧基硅烷、3-氨基异丁基三乙氧基硅烷、N-正丁基-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-正丁基-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-正丁基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-正丁基-1-氨基甲基三甲氧基硅烷、N-正丁基-1-氨基甲基三乙氧基硅烷、N-正丁基-1-氨基甲基二甲氧基硅烷、N-正丁基-1-氨基甲基三甲氧基硅烷、N-正丁基-1-氨基甲基三乙氧基硅烷、苄基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、苄基-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、苄基-2-氨基乙基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、苄基-2-氨基乙基-3-氨基

丙基三乙氧基硅烷、N- 甲酰基 -3- 氨基丙基三乙氧基硅烷、N- 甲酰基 -3- 氨基丙基三甲氧基硅烷、N- 甲酰基 -1- 氨基甲基甲基二甲氧基硅烷、N- 甲酰基 -1- 氨基甲基甲基二乙氧基硅烷、二氨基亚乙基 -3- 丙基三甲氧基硅烷、二氨基亚乙基 -3- 丙基三乙氧基硅烷、三氨基二亚乙基 -3- 丙基三甲氧基硅烷、三氨基二亚乙基 -3- 丙基三乙氧基硅烷、(2- 氨基乙基氨基) 乙基三甲氧基硅烷、(2- 氨基乙基氨基) 乙基三乙氧基硅烷、(1- 氨基乙基氨基) 甲基三甲氧基硅烷、(1- 氨基乙基氨基) 甲基三乙氧基硅烷、三(三甲氧基甲硅烷基丙基) 胺、三(三乙氧基甲硅烷基丙基) 胺、三(三甲氧基甲硅烷基甲基) 胺、三(三乙氧基甲硅烷基甲基) 胺、双(三甲氧基甲硅烷基丙基) 胺、双(三乙氧基甲硅烷基丙基) 胺、双(二乙氧基甲基甲硅烷基丙基) 胺、双(二甲氧基甲基甲硅烷基丙基) 胺、双(三乙氧基甲硅烷基甲基) 胺、双(三甲氧基甲硅烷基甲基) 胺、双(二乙氧基甲基甲硅烷基甲基) 胺、双(二甲氧基甲基甲硅烷基甲基) 胺、 $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $(\text{H}_3\text{CO})_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}_3)$ 、 $(\text{H}_3\text{CO})_3(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}_3)$ 、或至少两种上述化合物的混合物, 或者上述化合物中的一种的水解 / 缩合产物, 或者至少两种上述化合物的水解、缩合、共、嵌段或嵌段共缩合产物。

[0044] 在本发明的方法中在反应期间通过水解形成的水解醇和任选加入的溶剂和 / 或稀释剂适宜地通过蒸馏除去, 并且优选补充加入水, 以特别基本代替之前蒸馏除去的量的水、水解醇和溶剂。作为选择, 可以加入任意量的水。蒸馏优选在 0.01 — 1000 毫巴, 更特别地 1 — 1000 毫巴并且优选 80 — 300 毫巴的减压下进行。溶剂或水解醇从反应混合物中除去直到组合物具有在整个组合物中低于 12 重量 % 至 0 重量 %, 更特别地低于 12 重量 % 至 0.0001 重量 %, 优选低于 10 重量 % 至 0 重量 %, 更优选低于 5 重量 % 至 0 重量 %, 非常特别优选低于 2 重量 % 至 0 重量 %、低于 1 重量 % 至 0 重量 % 的挥发性溶剂例如水解醇, 和任选可水解成挥发性溶剂的基团例如烷氧基的含量。整个组合物的挥发性溶剂含量特别优选为 0.5 — 0.001 重量 %。

[0045] 挥发性溶剂或可水解成挥发性溶剂的基团将被理解为是指醇, 例如甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇和水解成醇的烷氧基、含酰氧基的基团以及通过水解得到的乙酸或甲酸, 或能够形成酚的芳氧基, 并且还有二醇以及部分醚化的二醇, 例如乙二醇、二甘醇或甲氧基乙醇, 其可以加入到配方中或者通过它们的甲硅烷基酯水解形成。

[0046] 在本发明的方法中, 特别优选使用通式 II 的叔胺,



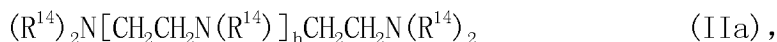
其中 R^4 彼此独立地是具有 1 — 30 个碳原子的直链、支化和 / 或环状的经取代或未取代的烷基, 任选地被一个或多个 $-\text{NR}^5-$ 、 $-\text{OR}^1-$ 和 / 或 $-\text{SR}^6$ 基团取代, R^1 独立地是氢或 R^4 ; R^6 是具有 1 — 30 个碳原子的烷基或烯基; 和 / 或一个、两个或三个 R^4 基团各自独立地是 $(\text{R}^1\text{O})_{3-x}(\text{R}^2)_x\text{Si}[(\text{R}^3)_n\text{CH}_2-]$, 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 x 和 n 如上定义, 或者任选地它们的水解和 / 或缩合产物。有利地, 至少一个 R^4 可以包括至少一种低聚有机官能硅烷醇或共缩合物、嵌段共缩合物, 更特别地在通过缩合得到的有机硅化合物中 R^4 包括 $(-\text{O}_{1/2-})_{3-x}(\text{R}^2)_x\text{Si}[(\text{R}^3)_n\text{CH}_2-]$ 基团。

[0047] 作为选择, $(\text{R}^4)_2$ 形式的两个 R^4 基团可与杂原子 N、S 或 O 一起形成具有 1 — 7 个碳原子的环或杂芳族化合物, 例如但非排他性地, 吡咯、吡啶等。

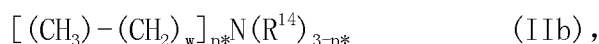
[0048] 可用于制备季氨基官能有机硅化合物以可以形成相应产物的另外的叔胺或氨基化合物在下面公开。

[0049] 适合作为叔胺,特别为式 II 的叔胺,特别优选使用具有高于 85°C 的沸点的胺和 / 或特别是选自下组的胺,例如式 IIa、IIb 的胺和 / 或具有式 IIc 和 / 或式 II d 的基团,例如具有 IIc 或 II d 作为通式 III 硅烷的 B 基团的胺,和 / 或由其衍生的化合物。

[0050] 根据本发明,用于本方法的式 II 的叔胺同样可以有利地使用选自式 IIa 和 IIb 的胺,



其中 R^{14} 独立地是具有 1 - 20 个碳原子的未支化、支化或环状的烷基、芳基,更特别地苄基,或烷芳基,在该情形下 R^{14} 优选为甲基或乙基,并且更优选甲基,和 h 等于 0、1、2、3、4、5、6 或 7,更特别地 h 等于 0、1、2、3 或 4; IIa 优选为四甲基亚乙基二胺或五甲基二亚乙基三胺;当 R^{14} 是甲基 (CH_3) 时, IIa 是 $(CH_3)_2N[CH_2CH_2N(CH_3)]_hCH_2CH_2N(CH_3)_2$;



其中 w 等于 2 - 20,更特别地 w 等于 8 - 14,和 R^{14} 如上定义, p^* 等于 1 或 2,特别地如二辛基甲胺、二正壬基甲胺、二正癸基甲胺、二正十一烷基甲胺、二正十二烷基甲胺、二正十三烷基甲胺或二正十四烷基甲胺中那样。

[0051] 特别优选使用选自四甲基亚乙基二胺、五甲基亚乙基三胺、四乙基亚乙基二胺、五乙基亚乙基三胺和 / 或三丁胺的组的叔胺或者包含至少两种这些胺的混合物。

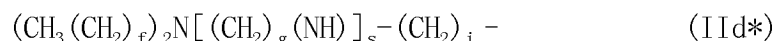
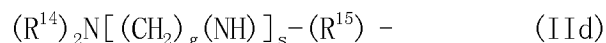
[0052] 一般而言,在本方法中也可以使用环状叔胺和 / 或芳族氨基化合物,如通过与 N- 烷基吡咯、N- 烷基吡咯烷、N- 烷基哌啶、N- 烷基吗啉、N- 烷基咪唑、N- 烷基哌嗪、吡啶、吡嗪反应。

[0053] 根据另一个备选方案,在本发明的方法中,可以让具有式 IIc 基团的氨基烷基官能烷氧基硅烷或其水解和 / 或缩合产物作为式 II 的叔胺发生反应;例如但非排他性地,式 IIc 或 IIc* 可以对应于式 III 的基团 B:



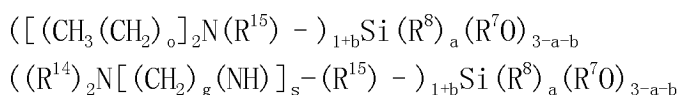
其中在 IIc 和 / 或 IIc* 中, R^{15} 是具有 1 - 20 个碳原子的直链、支化和 / 或环状的亚烷基、亚芳基或亚烷基芳基,其中 $0 \leq o \leq 6$ 并且 o 独立地 = 0、1、2、3、4、5 或 6;更特别地 R^{15} 可以为 $-(CH_2)_p-$,如式 IIc* 中所示,在该情形下 $0 \leq p \leq 6$ 并且 p 独立地 = 0、1、2、3、4、5 或 6,

和 / 或式 II 的叔胺可以包括式 II d 的基团,更特别地式 II d 或者特别是式 II d* 可以是氨基烷基官能烷氧基硅烷基团或其水解和 / 或缩合产物;例如但非排他性地,式 II d 或 II d* 也可以对应于式 III 的基团 B:



其中在 II d 中 R^{14} 和 R^{15} 彼此独立地具有如上含义并且其中在式 II d 和 / 或 II d* 中, $0 \leq g \leq 6$ 、 $0 \leq s \leq 6$,即 g 和 / 或 s 独立地等于 0、1、2、3、4、5 或 6,和 / 或在式 II d* 中, R^{14} 表示 $(CH_3(CH_2)_f)-$ 基团和 R^{15} 表示 $-(CH_2)_i-$ 基团,其中 $0 \leq f \leq 3$; $0 \leq g \leq 6$ 、 $0 \leq s \leq 6$ 、 $0 \leq i \leq 6$,即 $f = 0$ 、1 或 2; g 、 s 和 / 或 i 独立地等于 0、1、2、3、4、5 或 6。

[0054] 这些通式 II 的硅烷官能的叔胺的化合物例子在下面描述, 其中化合物的基团如 IIc、IIc* 和 III 中定义的那样取代:



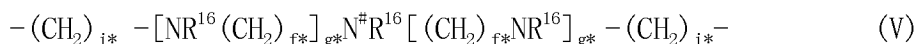
其中 a 等于 0、1 或 2, b 等于 0、1 或 2 和 (a+b) < 3。

[0055] 额外地和 / 或替代地, 叔胺可以是 N- 烷基吡咯烷、N- 芳基吡咯烷、N- 烷基哌啶、N- 烷基吗啉、N- 烷基咪唑烷、N- 烷基哌嗪、N, N' - 二烷基哌嗪、吡啶、吩嗪、吡嗪。

[0056] 可用的叔胺有利地是三甲胺、三乙胺和 / 或优选至少一种选自以下的胺: 三异丙胺、三正丙胺、三苄胺、二甲基乙胺、二甲基正丁胺、二甲基正己胺、二乙基正辛胺、二甲基十二烷基胺、二甲基十五烷基胺、二乙基十八烷基胺、二甲基十七烷基胺、二乙基十四烷基胺、二甲基二十六烷基胺、甲基乙基异丙胺、甲基乙基苄胺、二乙基癸胺、甲基二戊胺、甲基乙基庚胺、甲基乙基壬胺、环丙基二甲胺、环丁基二乙胺、环戊基二正丙胺、环己基二甲胺、环己基二乙胺、环己基甲基乙胺、环庚基二甲胺、环辛基二乙胺、环己基二辛胺、环壬基二甲胺、环癸基二乙胺、环十一烷基二甲胺、环十二烷基二乙胺、N- 甲基吡咯烷 (在 IUPAC 规则下 = N- 甲基吡咯烷)、N- 乙基吡咯烷、N- 异丙基吡咯烷、N- 苄基 -5- 吡咯烷、N- 甲基哌啶、N- 乙基哌啶、N- 正 / 异丙基哌啶、N- 苄基哌啶、N- 甲基吗啉或 4- 甲基四氢 -1, 4- 噁嗪、N- 乙基吗啉、N- 正丁基吗啉、N- 苄基吗啉、N- 甲基咪唑烷、N- 乙基咪唑烷、N- 正戊基咪唑烷、N- 苄基咪唑烷、N- 甲基哌嗪、N- 乙基哌嗪、N- 异丙基哌嗪、N- 苄基哌嗪、N- 甲基噁唑烷、N- 乙基噁唑烷、N- 甲基噁唑烷、N- 甲基四氢 -1, 4- 噁嗪、N- 乙基四氢 -1, 4- 噁嗪、N- 苄基四氢 -1, 4- 噁嗪、N- 甲基 perhydroacepin、N- 甲基六亚甲基亚胺、N- 乙基 perhydroacepin、N- 苄基 perhydroacepin、N- 甲基全氢 8- 羟基喹啉 (= N- 甲基七亚甲基亚胺)、N- 异丙基全氢 8- 羟基喹啉、N- 苄基全氢 8- 羟基喹啉、N- 乙基四亚甲基亚胺、N- 甲基五亚甲基亚胺、N- 乙基五亚甲基亚胺和 N- 苄基五亚甲基亚胺。

[0057] 作为式 II 的叔胺, 优选还可以使用以下具有叔氨基的氨基官能烷氧基硅烷, 例如特别是, 叔氨基烷氧基硅烷、二氨基烷氧基硅烷、三氨基烷氧基硅烷、双 (三乙氧基甲硅烷基烷基) 胺或三 (三乙氧基甲硅烷基烷基) 胺。

[0058] 作为双 (烷氧基甲硅烷基烷基) 胺化合物特别可考虑 $(\text{OR}^{1**})_{b*}\text{R}^{2**}_a\text{Si} - \text{A} - \text{SiR}^{2**}_{a*}(\text{OR}^{1**})_{b*}$, $a^*, b^* = 0, 1, 2$ 或 3 和 $a^* + b^*$ 等于 3 每个 Si 原子, 其中 R^{1**} 和 R^{2**} 彼此独立地是具有 1 - 24 个碳原子的烷基, 优选甲基、乙基和 / 或丙基。伴随着 A 用于式 V 的双氨基烷基官能团, 其中 V 中的 $\text{N}^\#$ 可以对应于式 V 的叔氮 (N),



其中 R^{16} 可以独立地是具有 1 - 20 个碳原子的支化、未支化和 / 或环状的烷基、芳基或烷芳基, 其中 R^{16} 优选为甲基或乙基, 更优选甲基, 并且其中在式 V 中, i^*, f^* 或 g^* 在每一情况下彼此独立地相同或不同, $i^* = 0 - 8$, $f^* = 1, 2$ 或 3, $g^* = 0, 1$ 或 2 和 R^{1**} 对应于具有 1 - 4 个碳原子的直链、环状和 / 或支化的烷基, 其中 i^* 特别对应于数字 1、2、3 或 4 中的一个, 优选 3, 并且特别优选 $[(\text{H}_5\text{C}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NCH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]_3$ 。

[0059] 三 (烷氧基甲硅烷基烷基) 胺, 特别是式 VI 的三 (烷氧基甲硅烷基烷基) 胺可考虑:



其中 Z 独立地是二价亚烷基,特别地选自 $-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-$ 或 $-\text{[CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]$ - 系列的二价亚烷基, R^{12} 是具有 1 — 24 个碳原子,更特别地具有 1 — 16 个碳原子并且优选具有 1 — 8 个碳原子,并且更优选具有 1 — 4 个碳原子的直链、支化和 / 或环状烷基,或者是芳基,并且独立地 $\Omega = 0$ 或 1, R^{13} 在每一情形下在 VIII 中彼此独立地是具有 1 — 24 个碳原子,更特别地具有 1 — 16 个碳原子,优选具有 1 — 8 个碳原子,更优选具有 1 — 4 个碳原子的直链、环状和 / 或支化烷基。优选地, R^{13} 是甲基、乙基或丙基。式 VIII 的氮也对应于通式 V 的氮 (N), 并且 $[\text{ZSi}(\text{R}^{12})_{\Omega}(\text{OR}^{13})_{3-\Omega}]$ 对应于 R^1 。三(三乙氧基甲硅烷基丙基)胺或三(三甲氧基甲硅烷基丙基)胺优选用作叔三(三烷氧基硅烷)胺。一般而言,在本发明的方法中式 VI 的化合物、其水解和 / 或缩合产物可用作叔胺。

[0060] 本发明的方法更优选使用选自下组的式 I 的卤代烷基官能硅烷: 氯丙基三甲氧基硅烷、氯丙基三乙氧基硅烷、氯丙基甲基二甲氧基硅烷和氯丙基甲基二乙氧基硅烷, 和 / 或它们的水解和 / 或缩合产物。

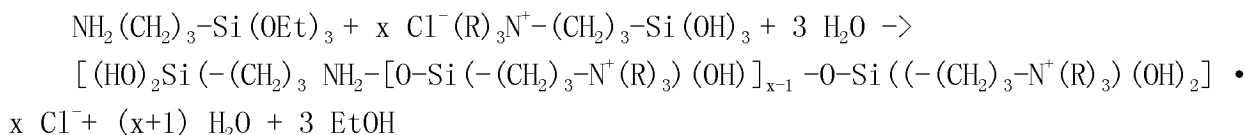
[0061] 可优选用于本发明方法中的另一些式 I 的卤代烷基硅烷更特别地选自下组: 3- 氯丙基三甲氧基硅烷、3- 氯丙基三乙氧基硅烷、3- 氯丙基三丙氧基硅烷、氯丙基甲基二甲氧基硅烷、氯丙基甲基二乙氧基硅烷、氯丙基二甲基乙氧基硅烷、氯丙基二甲基甲氧基硅烷、氯乙基三甲氧基硅烷、氯乙基三乙氧基硅烷、氯乙基甲基二甲氧基硅烷、氯乙基甲基二乙氧基硅烷、氯乙基二甲基甲氧基硅烷、氯乙基二甲基乙氧基硅烷、氯甲基三甲氧基硅烷、氯甲基三甲氧基硅烷、氯甲基甲基二甲氧基硅烷、氯甲基甲基二乙氧基硅烷、氯甲基二甲基甲氧基硅烷、氯甲基二甲基乙氧基硅烷、2- 氯异丙基三(甲氧基乙氧基)硅烷、3- 氯丙基环己基二乙氧基硅烷、3- 氯异丁基三甲氧基硅烷、3- 氯异丁基三乙氧基硅烷、3- 氯丙基环己基二甲氧基硅烷、3- 溴异丙基二乙基环己氧基硅烷、3- 氯丙基环戊二烯乙氧基硅烷、3- 溴异丁基三甲氧基硅烷、3- 氯异丁基双(乙氧基乙氧基)甲基硅烷、4- 溴 - 正丁基三乙氧基硅烷、4- 氯 - 正丁基二乙氧基环戊基硅烷、5- 氯 - 正戊基三正丁氧基硅烷、5- 溴 - 正戊基三乙氧基硅烷、4- 溴 - 3- 甲基丁基二甲氧基苯基硅烷、5- 溴 - 正戊基三正丁氧基硅烷、5- 氯 - 正戊基三乙氧基硅烷、6- 氯 - 正己基乙氧基二甲基硅烷、6- 溴 - 正己基丙基二丙氧基硅烷、6- 氯 - 正己基二乙氧基乙基硅烷、7- 氯 - 正庚基三乙氧基硅烷、7- 氯庚基二甲氧基环庚基硅烷、7- 溴正庚基二乙氧基环辛基硅烷、8- 氯 - 正辛基三乙氧基硅烷、8- 溴 - 正辛基二甲氧基环己氧基硅烷、3- 氯丙基二乙氧基苯基硅烷、3- 氯丙基甲氧基乙氧基苄基硅烷、3- 溴丙基二甲氧基苄基硅烷和 / 或它们的水解和 / 或均和 / 或共缩合产物, 或者有利地使用 1, 4- 氯苯基三甲氧基硅烷、1, 4- 氯苄基三乙氧基硅烷和氯甲基 - 对 - 甲基苯基三甲氧基硅烷和 / 或它们的水解和 / 或均和 / 或共缩合产物。在本发明的方法中特别优选使用纯氯烷基取代的烷氧基硅烷。

[0062] 在优选方法中, 式 I 中的 R^3 是具有 1 — 18 个碳原子的直链、支化和 / 或环状亚烷基, 更特别为亚甲基 $(-\text{CH}_2-)$ 、亚乙基 $[-(\text{CH}_2)_2-]$ 、亚丙基 $[-(\text{CH}_2)_3-]$ 、亚丁基 $[-(\text{CH}_2)_4-]$ 或 $-(\text{CH}_2)\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)-$, 并且 $n = 0$, Ha1 等于氯。基团 $-(\text{R}^3)_n\text{CH}_2\text{Ha1}$ 特别优选为氯亚甲基、氯亚乙基、3- 氯亚丙基、2- 氯亚丙基、2- 氯亚异丙基、氯亚丁基、氯亚异丁基、氯戊基、氯己基、氯环己基、氯庚基、氯辛基、氯正辛基或氯环辛基。便利地, 相应的溴取代的基团也可用于 Ha1 或者基团 $-(\text{R}^2)_n\text{CH}_2\text{L}$, L 作为具有磺酸酯取代的基团 (例如三氟甲磺酸酯) 或者硝酸或硫酸酯取代的基团的离去基团。

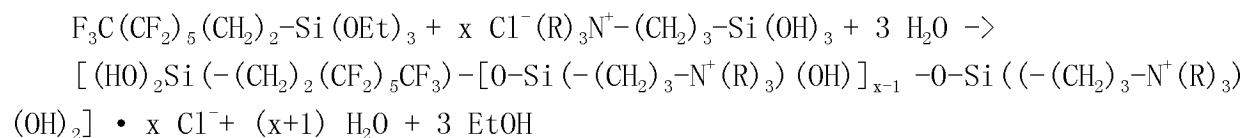
[0063] 在特别优选的方法变型中,反应在至少一种另外的可水溶、能够缩合的有机官能硅化合物,它们的水解、均缩合物、共缩合物、嵌段共缩合物或它们的混合物存在下进行,特别是通过缩合反应形成低聚/聚合的季氨基烷基官能有机硅化合物。

[0064] 该硅化合物,其水解、均缩合物、共缩合物、嵌段共缩合物,更特别地单体、低聚或聚合的硅化合物,或它们的混合物更特别地衍生自至少一种式 III 的化合物,并且可以特别地与如上定义的式 I 和 / 或 II 化合物一起,或者在至少一次加入水后加入该方法中。两种烷氧基硅烷的共缩合随后以理想形式示出 (R 基团可以是烷基或氨基烷基,例如但非排他性地,甲基、乙基、丙基、丁基、N, N- 二甲基氨基乙基) :

共缩合:



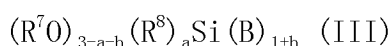
以及



- 其中缩合 / 共缩合可以继续并且 x 可以为 1 至 ∞ 的数。

[0065] 作为低聚或聚合的硅化合物,在本发明的方法中可以使用例如但非排他性地由 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 和 EP 0 675 128 A 中已知、获知或其中引用的那些,前述文献的公开内容特别地全部在此引入作为参考。

[0066] 为了该目的,作为组分 C,适宜地在本发明的方法中,特别地在反应期间,另外使用至少一种式 III 的用另外的有机官能团官能化的硅化合物,其水解产物、缩合产物或它们的混合物,



其中 R^7 彼此独立地表示氢,具有 1 - 8 个碳原子的直链、支化和 / 或环状烷基,表示芳基,芳烷基和 / 或酰基,特别优选具有 1 - 5 个碳原子的烷基,更优选甲基、乙基、丙基,和 R^8 彼此独立地表示具有 1 - 24 个碳原子,优选具有 1 - 16 并且更优选具有 1 - 8 个碳原子的直链、支化和 / 或环状烷基;芳基、芳烷基和 / 或酰基,和

B 基团在每一情况下相同或不同并且 B 表示第二有机官能团, a 等于 0、1 或 2, b 等于 0、1 或 2, 和 $a + b < 3$,

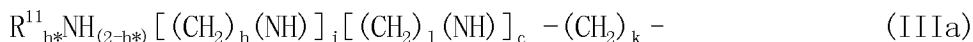
特别地式 III 的化合物选自以下的化合物,其中:

- B 等于 $-(\text{R}^{10})_n\text{R}^9$, 其中 R^{10} 表示具有 1 - 18 个碳原子的直链、支化和 / 或环状亚烷基和 / 或具有 1 - 18 个碳原子的亚烯基, n 等于 0 或 1, 和 R^9 彼此独立地表示具有 1 - 30 个碳原子的未取代或取代的直链、支化和 / 或环状的烷基,其可以任选地包括一个或多个 $-\text{NR}^{3*}_2$ 、 $-\text{OR}^{3*}$ 和 / 或 $-\text{SR}^{3*}$ 基团, R^{3*} 表示氢和 / 或 R^{3*} 等于 R^9 , 和 / 或 R^9 与杂原子 N、S 或 O 一起是具有 1 - 7 个碳原子的环或杂芳族化合物,

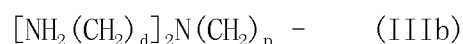
- B 等于 $(\text{R}^{5*}\text{O})_{3-x^*}(\text{R}^{6*})_{x^*}\text{Si}((\text{R}^{2*})\text{CH}_2-)$, 其中 R^{5*} 彼此独立地表示氢,具有 1 - 8 个碳

原子的直链、支化和 / 或环状烷基, 或者表示芳基, 芳烷基和 / 或酰基, 优选具有 1 - 5 个碳原子的烷基, 特别优选甲基、乙基、丙基, R^{6*} 彼此独立地表示具有 1 - 24 个碳原子, 特别地具有 1 - 16, 优选具有 1 - 8 个碳原子的直链、支化和 / 或环状烷基, 和 / 或芳基, 芳烷基和 / 或酰基, R^{2*} 是具有 1 - 18 个碳原子的直链、支化和 / 或环状亚烷基, 和 / 或具有 1 - 18 个碳原子的亚烯基, 优选亚烷基, 和 x^* 等于 0、1 或 2,

- B 是通式 IIIa 或 IIIb 的伯、仲或叔氨基官能基团,



其中 $0 \leq h \leq 6$; $h^* = 0, 1$ 或 2 , $j = 0, 1$ 或 2 ; $0 \leq l \leq 6$; $c = 0, 1$ 或 2 ; $0 \leq k \leq 6$ 和 R^{11} 对应于苄基、芳基、乙烯基、甲酰基和 / 或具有 1 - 8 个碳原子的直链、支化和 / 或环状烷基, 优选地 $k=3$, $c=1$ 或 2 , $l=1, 2$ 或 3 和 $j=0$, 更优选对于 (2-氨基亚乙基)-3-氨基丙基, $k=3$, $c=1$ 或 2 , $l=2$, 或 $j=0$; 对于三氨基亚乙基-3-丙基, $c=2$ 和 $k=3$, 或 $j=1$; $c=1$ 和 $k=3$, 连同 $h=2$, $l=2$; 和在式 IIIb 中,



$0 \leq d \leq 6$ 和 $0 \leq p \leq 6$, 优选 d 等于 1 或 2 并且 p 等于 3,

- B 等于 $-(CH_2)_{i^*}-[NH(CH_2)_{f^*}]_{g^*}NH[(CH_2)_{f^*}NH]_{g^*}-(CH_2)_{i^*}-SiR^{2*}_{a^*}(OR^{1**})_{b^*}$ (IIIc), 其中式 IIIc 中 i^* 、 f^* 或 g^* 各自彼此独立地相同或不同, $i^* = 0 - 8$, $f^* = 1, 2$ 或 3 , $g^* = 0, 1$ 或 2 和 R^{1**} 对应于具有 1 - 4 个碳原子的直链、环状和 / 或支化烷基, 其中 i^* 更特别为数字 1、2、3 或 4 中的一个, 优选 3, $a^*、b^* = 0, 1, 2$ 或 3 并且 $a^* + b^*$ 等于 3, 和 R^{2*} 是具有 1 - 24 个碳原子的烷基,

- B 是基团 $R^{12}-Y_q-(CH_2)_s-$, 其中 R^{12} 对应于具有 1 - 20 个碳原子的单、寡或全氟代烷基, 或者单、寡或全氟代芳基, 其中此外 Y 对应于 $-CH_2-$ 、 $-O-$ 、 $-$ 芳基 $-$ 或 $-S-$ 基团并且 $q = 0$ 或 1 和 $s = 0$ 或 2 , 更特别地 B 对应于具有 1 - 20 个碳原子的全氟代烷基,

- B 是乙烯基、烯丙基、异丙烯基、巯基烷基、硫烷基、脲基烷基、丙烯酰氧基烷基、甲基丙烯酰氧基烷基, 或者具有 1 - 24 个碳原子, 更特别地具有 1 - 16 个碳原子并且优选具有 1 - 4 个碳原子的直链、支化或环状烷氧基, 更特别地在式 III 中对于四烷氧基硅烷而言, a 等于 0 并且 b 等于 0、1 或 2,

- B 是羟基烷基、环氧基和 / 或醚基, 更特别为 3-环氧丙氧基烷基、3-环氧丙氧基丙基、二羟基烷基、环氧基烷基、环氧基环烷基、聚烷基二醇烷基或聚烷基二醇-3-丙基, 或者

- 一种或至少两种式 III 化合物的至少部分水解和缩合产物。

[0067] 优选地, 例如但非排他性地从 WO 2006/010666 以及上述 EP 文献中知道, 在本方法中可以使用至少两种不同的式 III 化合物的均缩合物、共缩合物或者嵌段共缩合物作为低聚或聚合的硅化合物。

[0068] 优选的式 III 化合物是:

双(三乙氧基甲硅烷基丙基)胺 $[(H_3C_2O)_3Si(CH_2)_3NH(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3]$, 双-AMEO。进一步优选的化合物是: $(H_3CO)_3Si(CH_2)_3NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ (双-AMMO)、 $(H_3CO)_3Si(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ (双-DAMO)、 $(H_3CO)_3Si(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ (双-TRIAMO)、双(二乙氧基甲基甲硅烷基丙基)胺、双(二甲氧基甲基甲硅烷基丙基)胺、双(三乙氧基甲硅烷基甲基)胺、双(三甲氧基甲硅烷基甲基)胺、双(二乙氧基甲基甲硅烷基甲基)胺、双(二甲氧基甲基甲硅烷基甲基)胺、 $(H_3CO)_2(CH_3)Si(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$

)₃Si(OCH₃)₂(CH₃) 和 / 或



[0069] 优选的式 III 的氨基烷基官能硅烷是：

二氨基亚乙基-3-丙基三甲氧基硅烷 (H₂N(CH₂)₂NH(CH₂)₃Si(OCH₃)₃, DAMO) ; 三氨基二亚乙基-3-丙基三甲氧基硅烷 H₂N(CH₂)₂NH(CH₂)₂NH(CH₂)₃Si(OCH₃)₃ (TRIAMO)、(2-氨基乙基氨基)乙基三乙氧基硅烷、丁基-N-丁基-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-丁基-3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、N-丁基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-丁基-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-丁基-1-氨基甲基三乙氧基硅烷、N-丁基-1-氨基甲基甲基二甲氧基硅烷、N-丁基-1-氨基甲基三甲氧基硅烷、N-丁基-1-氨基甲基甲基三乙氧基硅烷、N-乙酰基-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-乙酰基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-乙酰基-1-氨基甲基甲基二甲氧基硅烷和 / 或 N-乙酰基-1-氨基甲基甲基二乙氧基硅烷, 以及相应的 N-甲基-、N-乙基-、N-丙基-取代的氨基硅烷或它们的混合物。作为氨基官能化硅化合物, 可以特别使用以下这些, 例如双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)胺、双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)胺、3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、氨基乙基-N'-2-氨基乙基-N-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(正丁基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、苄基-2-氨基乙基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、2-氨基乙基-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、2-氨基乙基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷, 和 / 或它们的水解、均和 / 或共缩合产物和 / 或它们的混合物。

[0070] 作为根据组分 C 的有机官能化硅化合物, 也可以特别使用以下这些, 例如苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、十三氟辛基三乙氧基硅烷、聚硅酸乙酯 (Ethylpolysilikat)、原硅酸四乙酯、原硅酸四正丙酯、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-脲基丙基三乙氧基硅烷、3-脲基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、任选地于甲醇中的乙烯基苄基-2-氨基乙基-3-氨基丙基聚硅氧烷, 和 / 或它们的水解、均和 / 或共缩合产物和 / 或它们的混合物。

[0071] 在本发明的方法中能够进一步优选使用金属氧化物作为另外的组分, 优选具有能够缩合的羟基的金属氧化物。这些更特别为二氧化硅、热解硅石 (pyrogene Kieselsäure)、沉淀硅石、硅酸盐、硼酸、二氧化钛、氧化铝、水合氧化铝、ATH(三氢氧化铝, Al(OH)₃)、氢氧化镁 (Mg(OH)₂)、氧化铈、氧化钇、氧化钙、氧化铁、氧化锆、氧化镓、氧化铟、氧化锡、氧化锗以及相应的氢氧化物和水合氧化物, 以及至少两种上述化合物彼此的混合物。

[0072] 为了调节 pH 和 / 或作为催化剂, 能够在所有时间下向组合物或反应混合物中加入无机或有机酸, 例如甲酸、乙酸、盐酸或者本领域技术人员熟知的其它酸。

[0073] 以下的式 I、II 和式 III 的化合物、它们的水解和 / 或缩合产物或它们的混合物将特别优选地在本发明方法中使用和反应, 用于制备本发明的季氨基官能有机硅化合物, 例如优选地: 式 I 和 II 与其中 B 基团对应于基团 $-(R^{10})_nR^9$ 的式 III 反应; 式 I 和 II 与两种基团 B 等于 $-(R^{10})_nR^9$ 的式 III 化合物, 和另一种具有基团 B, 其中基团 B 对应于通

式 IIIa 或 IIIb 的伯、仲和 / 或叔氨基官能团的式 III 化合物反应 ; 式 I 和 II 与其中基团 B 对应于基团 $R^{12}-Y_q-(CH_2)_s-$ 的式 III 化合物反应 ; 式 I 和 II 与两种不同的式 III 化合物反应 ; 其中一个 B 基团对应于基团 $R^{12}-Y_q-(CH_2)_s-$ 和另一个 B 基团对应于伯、仲和 / 或叔氨基官能团, 更特别地通式 IIIa 或 IIIb 的伯、仲和 / 或叔氨基官能团 ; 式 I 和 II 与其中基团 B 对应于羟基烷基, 环氧基, 更特别地 3- 缩水甘油氧基烷基、3- 缩水甘油氧基丙基、二羟基烷基、环氧基烷基、环氧基环烷基的式 III 化合物反应 ; 式 I 和 II 与式 III 的四烷氧基硅烷反应。

[0074] 在本发明的方法中, 一种或多种式 III 的硅烷和 / 或它们的水解、均和 / 或共缩合产物可以最初与氯官能硅烷一起在方法的开始加入, 或者在方法运行期间在任何稍后的时刻加入原料组分 A 和 B 的反应混合物中。加入可以优选在首次、第二次或第三次加入水后进行。

[0075] 更特别地, 本发明的方法可以不使用碘化物并且基本不使用任何溶剂, 例如二醇或二醇醚, 即基本不加入溶剂而进行。此外, 特别地, 含水制备有机硅化合物排除了在本发明方法中另外使用氢硅烷。

[0076] 本方法可以有利地如下进行。首先, 在合适的反应容器例如具有温度控制、计量添加装置和蒸馏设备的搅拌釜反应器中使卤代烷基官能硅烷, 更特别地组分 A 和任选的至少一种式 III 的硅烷, 即任选的组分 C 与叔胺, 更特别地组分 B 混合。这里温度应该低于使用的胺的沸点温度以及还低于使用的硅烷的沸点温度。优选地, 最初装入硅烷或硅烷混合物并且在几秒至几分钟内迅速加入叔胺。化合物的氯烷基官能团 / 叔氨基官能团的摩尔比可以为 2:1 — 1:10。当比例为 1:1 时, 每一氯烷基官能团与氨基官能团反应。优选地, 所有氨基官能团 (伯、仲和叔) 与氯烷基的比例约为 1:1。当选择低于 1:1 的比例时, 未反应的氨基官能团留在组合物中, 其可以被分离或者留在溶液中。当叔胺包含多于一个叔氨基官能团时, 可以使用低于 1:1 的叔胺对氯烷基官能团比例以使得所有叔胺可与氯烷基官能团反应。

[0077] 另外, 本发明方法的优选实施方案可以以下方式有利地进行 :

- 混合组分 A 和 B 以及任选的 C, 其中可以向混合物中任选地加入稀释剂, 优选醇, 更优选甲醇、乙醇、异丙醇,
- 水以 0.5 — 500 mol 水每 mol 存在的硅原子的量优选地在搅拌下连续或非连续地计量添加到混合物中, 并且任选地将催化剂加入反应混合物,
- 在环境压力或减压下将存在的反应混合物调节至 20 — 150°C 的温度, 和
- 所形成的水解醇至少部分, 优选基本全部从反应混合物中除去, 还有任选使用的溶剂和 / 或稀释剂也是一样, 以及
- 由此得到的组合物任选地用水稀释, 其中组合物中活性成分, 即根据本方法得到并且包含至少一种低聚的季氨基官能有机硅化合物的季氨基官能有机硅化合物混合物的含量优选调节至 0.1 — 99.9 重量 %, 并且随后任选地与至少一种另外的选自颜料、填料、粘合剂、交联剂、荧光增白剂、增稠剂、流变助剂、漆料助剂或其它助剂的系列中的组分混合或接触。

[0078] 当 3- 氯丙基三乙氧基硅烷 (CPTEO) 与四甲基亚乙基二胺 (TMEDA) 反应时, 例如约 1:2 的氯烷基官能团对叔胺官能团比例可以足以实现几乎全部 TMEDA 分子完全反应, 参见

实施例 1。对于这些官能团，>1:1 的比例将留下未反应的氯烷基甲硅烷基官能团，然而该官能团可以通过烷氧基甲硅烷基官能团水解和硅烷醇官能团缩合而嵌入低聚的最终产物。当在水解和缩合反应期间使用另外的有机官能烷氧基硅烷，例如按照式 III 的有机官能烷氧基硅烷时，它们将变得共同引入本发明的低聚产物，参见理想形式的式 VII。

[0079] 以此方式可以获得除了季氨基官能团外包含另外的有机官能团的本发明的多官能低聚或聚合的式 VII 的季氨基烷基官能有机硅化合物。

[0080] 这样，使用例如烷基烷氧基硅烷，例如甲基-、丙基-、丁基-、异丁基-、辛基-、异辛基-或十六烷基三烷氧基硅烷或-甲基二乙氧基硅烷或-二甲基烷氧基硅烷可以使得形成烷基甲硅烷基和季氨基官能的共缩合物。以同样的方式，其也可用于将另外的有机官能团例如氨基、二氨基、三氨基、巯基、缩水甘油氧基、(甲基)丙烯酰氧基或氟烷基官能团引入低聚产物。

[0081] 稀释剂，例如甲醇或乙醇可以例如在特殊情形下用于调节粘度。优选不使用溶剂。稀释剂也可用于随后的步骤—水解和 / 或缩合并且更特别地蒸馏，以用于粘度调节和用于增进溶解。在蒸馏步骤期间，根据本发明再次除去稀释剂。

[0082] 混合操作优选尽可能迅速地进行。随后加入水，特别为 0.5mol 水每 mol Si 至 500 mol 水每 mol Si 的量。水在搅拌下在 1min — 10 小时，优选 10min — 1 小时内加入。在该过程中，反应混合物 / 溶液通常变浑浊。将其搅拌并且加热，特别为 10°C 至回流温度，取决于使用的原料，反应优选在 20 — 150°C 并且更优选低于 100°C 进行，直到形成清澈溶液。

[0083] 优选将后反应阶段保持在回流下，特别地上述温度范围内 30 分钟 — 24h，并且优选 1h — 8h。在这段时间内可以计量加入额外的水。随后蒸馏除去水解醇和任选加入的溶剂。蒸馏除去的量优选用相等份数的水代替。这可以通过连续计量加入或通过在于子步骤中加入进行。优选在于子步骤中进行加入，其中计量加入速率优选设置为尽可能高。

[0084] 蒸馏优选在减压，更特别地 0.01 毫巴 — 1000 毫巴，更特别地 1 — 1000 毫巴并且更优选 80 — 300 毫巴进行。优选进行蒸馏直到在分离塔顶部只能检测到水。蒸馏除去的水由重新加入的水补充。在蒸馏末尾，可以通过加入额外的水调节所希望的溶液最终浓度。

[0085] 本发明因此还提供能通过本发明的方法得到的低聚或聚合的季氨基烷基官能有机硅化合物以及它们的混合物。

[0086] 本发明进一步提供能通过本发明的方法得到的包含季氨基烷基官能有机硅化合物和水的组合物。

[0087] 可以根据需要将主题组合物中本发明的季氨基官能有机硅化合物，更特别地式 VII 的季氨基官能有机硅化合物，的含量调节为整个组合物中 0.001 — 99.5 重量%，并且优选 0.1 重量% — 90 重量%。

[0088] 根据本发明的组合物优选特征在于：组合物中的活性成分，即根据本方法得到的季氨基官能有机硅化合物的含量为 0.1 — 99.9 重量%，优选 0.5 — 90 重量%，更优选 5 — 70 重量%，非常特别优选 7 — 60 重量% 并且更特别地 10 — 50 重量%，其中该组合物包含至少一种低聚的季氨基官能有机硅化合物，其中组合物中所有组分总计 100 重量%。

[0089] 根据本发明的组合物进一步特点在于 0.0999 — 99.9 重量% 的水含量，其中有利地可用几乎任何比例的水稀释；这些也可以具有在整个组合物中低于 12 重量% 至 0 重量%，优选低于 5 重量% 至 0.0001 重量% 的挥发性溶剂 / 水解醇含量，其中组合物中所有组分总

计 100 重量 %。

[0090] 在整个组合物中,如上定义的组合物的 VOC 含量因此有利地小于 12 重量%,并且更优选低于 2 重量%至 0 重量%。

[0091] 另外,根据本发明的组合物可以包含至少一种另外的以下选自颜料、填料、粘合剂、交联剂、荧光增白剂、漆料助剂或其它助剂的系列中的组分。

[0092] 根据本发明的组合物还有利地具有 < 1500 mPa s, 优选 ≤ 1000 mPa s 并且更优选 10 — 600 mPa s, 更特别地 100 — 300 mPa s 的粘度。

[0093] 根据本发明得到的最终产物或者根据本发明的组合物通常为液体并且为低至些微粘稠,其中粘度更特别地为低于 1500 mPa s 至 0.001 mPa s, 优选 1000 — 1 mPa s, 更优选低于 300 mPa s, 非常特别优选低于 200 mPa s, 仍然非常特别优选低于 100 mPa s, 仍然非常特别优选 100 mPa s — 1 mPa s, 进一步优选 200 — 1 mPa s 并且更特别地 100 — 10 mPa s (粘度根据 DIN 53015 测量)。

[0094] 此外,在混浊的情况下,根据本发明得到的组合物或硅烷产物溶液可以根据需要以常规方式过滤。

[0095] 本发明组合物的优选应用是制备涂覆色料 (Streichfarbe)。为此,适宜地首先制备含水二氧化硅分散体,并且通常在使用工业中常规的分散设备施加的高剪切力下用本发明的硅烷体系处理。得到的硅烷化二氧化硅分散体有利地特点在于高固含量、高储存稳定性和低沉淀趋势。优选地,在第二步中通过向硅烷化二氧化硅分散体中加入粘合剂,优选聚乙烯醇,和交联剂,优选硼酸以制得涂覆色料,其非常适合用于制备照片喷墨纸。

[0096] 如同在实施例 9 中选择的条件情形中那样,特别优选涂覆色料粘度优选低于 600 mPa s, 更优选低于 450 mPa s, 非常特别优选低于 200 mPa s 并且更特别地 2 — 150 mPa s。制剂的固含量越低,用其工作的涂料器械的产能越低,因为纸张涂料的挥发性组分(这里主要是水)通常必须以热方式除去。制剂的固含量越高,必须除去的水越低并且涂料器械可以工作得越快。在实施例 9 中选择的条件下,对于纸张涂料希望 >15 重量%的固含量。

[0097] 使用前,如果需要,根据本发明的组合物以及根据本发明的最终产物可以有利地用水或其它溶剂或它们的混合物稀释至 10 — 0.01 重量%,并且优选 5 — 0.1 重量%的含量。

[0098] 因此除了水外,根据本发明的组合物可以包含式 VII 的季氨基烷基官能有机硅化合物或它们的混合物,更特别地低聚或聚合并且任选单体的式 VII 化合物或它们的混合物,

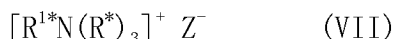


其中 R^{1*} 和 R^* 在每一情况下彼此独立地对应于相同或不同的有机官能团,任选地两个 R^* 基团与 N 一起形成环,该环通过碳原子与季氮 (N) 相连,并且至少 R^{1*} , 任选地以及 R^* 包含 Si 原子; 优选地 R^* 和 / 或 R^{1*} 基团独立地包含 $-CH_2-Si$ 基团; 其中氮是阳离子并且 Z 是阴离子; 更特别地式 VII 是季烷基铵官能的有机硅化合物,更特别地 Z 是氯离子、溴离子、乙酸根、甲酸根,并且优选地式 VII 中 R^{1*} 为 $(R^1O)_{3-x-y}(R^2)_xSi[(R^3)_nCH_2-$ 基团, R^1 是氢和 / 或 R^{1*} 是该甲硅烷基的水解或者低聚或聚合缩合产物。

[0099] 根据本发明,主题组合物基本不含挥发性溶剂,优选水解醇,并且特别地在交联时不再放出任何水解醇。

[0100] 本发明还提供了能根据权利要求 1 — 15 的至少一项得到的包含根据本发明的季氨基烷基官能有机硅化合物的含水组合物。包含季氨基烷基官能有机硅化合物的组合物特别优选能根据权利要求 1 — 15 的方法通过使如上定义的式 I 和 II 的化合物任选地在至少一种如上定义的式 III 化合物、它们的水解、缩合产物或这些物质的混合物的存在下,在 0.5 — 500 mol 水的存在下反应,并且蒸馏除去至少一部分水解醇而获得。优选地,本发明的组合物基本不含有机溶剂并且在交联时基本不放出醇,并且更特别地其具有高于 90°C 的闪点。

[0101] 本发明同样提供了一种包含季氨基烷基官能有机硅化合物和水的组合物,其中所述组合物包含具有至少一个通式 VII 的季氨基烷基官能团或其混合物的季氨基烷基官能有机硅低聚和聚合以及任选的单体化合物,



其中 R^{1*} 和 R^* 在每一情况下彼此独立地对应于相同或不同的有机官能团,该环通过碳原子与季氮 (N) 相连,任选地两个 R^* 基团与 N 一起形成环,并且至少 R^{1*} , 任选地以及 R^* 包含 Si 原子;优选地 R^* 和 / 或 R^{1*} 基团独立地包含 $-CH_2-Si$ 基团;其中氮是阳离子并且 Z 是阴离子;更特别地式 VII 是季烷基铵官能的有机硅化合物,更特别地 Z 是氯离子、溴离子、乙酸根、甲酸根,并且优选地式 VII 中 R^{1*} 为 $(R^1O)_{3-x-y}(R^2)_xSi[(R^3)_nCH_2-$ 基团, R^1 是氢和 / 或 R^{1*} 是该基团的水解或者低聚或聚合缩合产物;

并且其中式 VII 的季氨基烷基官能有机硅化合物或其混合物能由以下组分的季铵化反应和任选的至少部分水解和 / 或缩合获得:

- 至少一种式 I 的卤代烷基官能硅烷和任选的它们的水解和 / 或缩合产物



- 其中 R^3 对应于具有 1 — 18 个碳原子的直链、支化和 / 或环状亚烷基和 / 或亚烯基,优选亚烷基, n 为 0 或 1, Hal 为氯或溴,优选氯, R^1 彼此独立地是氢,具有 1 — 8 个碳原子的直链、支化和 / 或环状烷基,表示芳基,芳烷基和 / 或酰基,更优选具有 1 — 5 个碳原子的烷基,优选甲基、乙基、丙基,和 R^2 彼此独立地是具有 1 — 24 个碳原子,更特别地具有 1 — 16 个碳原子并且优选具有 1 — 8 个碳原子的直链、支化和 / 或环状烷基,或者表示芳基、芳烷基和 / 或酰基, x 为 0、1 或 2, y 为 0、1 或 2 并且 $x+y < 3$,

- 与通式 II 的叔胺,

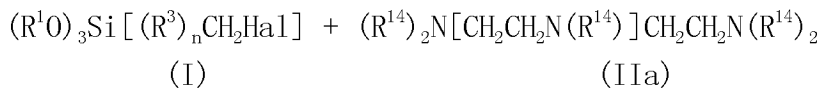


- 其中 R^4 彼此独立地对应于通过 C 原子与叔氮 (N) 相连的有机官能团,任选地两个 R^4 基团与 N 一起形成环,更特别地 R^4 是任选被一个或多个 $-NR^5_2$ 、 $-OR^1$ 和 / 或 $-SR^6$ 基团取代的具有 1 — 30 个碳原子的直链、支化和 / 或环状取代或未取代的烷基, R^6 独立地是氢或 R^4 ;和 / 或一个、两个或三个 R^4 基团对应于 $(R^1O)_{3-x}(R^2)_xSi((R^3)_nCH_2-)$, 和任选的它们的水解和 / 或缩合产物,

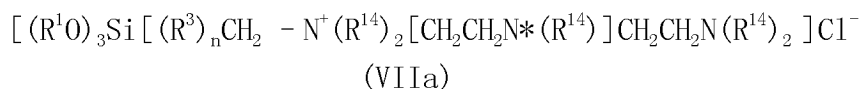
- 在存在规定量的水情况下,任选地在催化剂存在下反应,随后至少部分除去形成的水解醇并且进一步加入水。

[0102] 作为规定量的水优选加入 0.5 — 500 mol 水每 mol 硅原子,更特别为 5 — 25 mol 水每 mol 硅原子,优选 10 — 20 mol 水每 mol 硅原子,并且更优选 12 — 17 mol 水每 mol 硅原子。

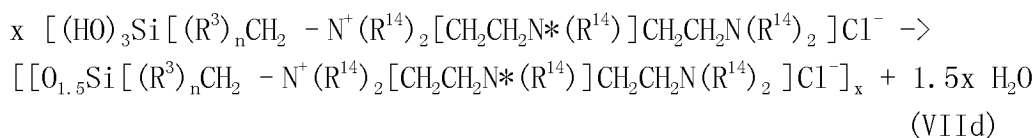
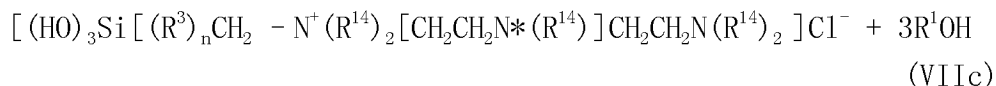
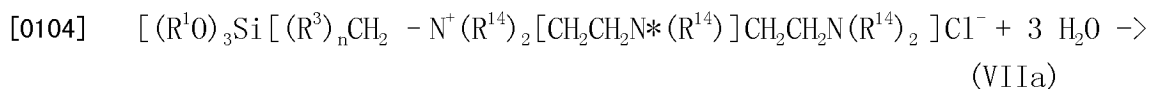
[0103] 在理想形式中,季铵化反应和部分水解可以形成例如以下式 VII 的化合物:



->

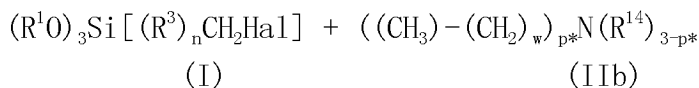


或者在由 (N*) 表征的位置形成季氮原子和 / 或优选相应的水解以及缩合产物 (参见式 VIIc 和 VIId)。

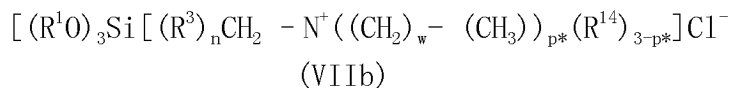


这里 x 可以在形式上为 1 至 ∞ 的数,条件是 H₂O 完全从体系中除去。

[0105] 此外,根据化学理解,能够由式 I 和 IIb 的化合物进一步产生理想式 VII 意义上的化合物:



->



这里,特别优选任选在减压下使水解醇基本完全除去,更特别地通过蒸馏使水解醇基本完全除去。作为基本不含挥发性溶剂,更特别为水解醇的组合物具有在整个组合物中低于 12 重量%至 0 重量%,优选低于 12 重量%至 0.0001 重量%,更特别地低于 10 重量%至 0 重量%,更优选低于 5 重量%至 0 重量%,非常特别优选低于 2 重量%至 0 重量%,优选 1 - 0 重量%并且更优选 0.5 - 0.001 重量%的溶剂含量。

[0106] 优选的组合物能在式 I 和 II 化合物反应之前、期间或之后通过加入至少一种如上定义的式 III 的有机官能硅化合物、它们的水解、缩合产物或混合物而获得。可使用的有机官能硅化合物在上面详细描述。

[0107] 优选地,本发明组合物基本不含有机溶剂并且在交联时基本不放出醇,并且更特别地其具有高于 90°C 的闪点。

[0108] 此外,可通过本发明方法得到的组合物具有低于 1500 mPa s 至 0.001 mPa s,更特别地低于 300 mPa s,优选低于 100 mPa s,更优选 1000 - 1 mPa s 的粘度。优选范围是 200 - 100 mPa s、100 - 0.01 mPa s、100 - 20 mPa s 或 10 - 20 mPa s,其中在每一情况下优选的范围取决于具体应用。

[0109] 在根据本发明的含水组合物中,基于整个组合物,季氨基烷基官能有机硅化合物或其混合物的含量,更特别地固含量可以有利地为 0.001 至约 99.5 重量%(包括它们之间

的所有数值)。所述含量可以在本发明的方法中直接调节,或者通过使用例如用水稀释至任意浓度,例如在组合物中 0.0001 — 2 重量%。特别优选的化合物含量,例如固含量更特别为 0.1 — 90 重量%,优选 5 — 70 重量%,更优选 10 — 50 重量%,或优选 40 — 65 重量%。正如通过工作实施例看出,本发明组合物有利地特点在于低粘度和同时高固含量。对于涂料制备中的高产能,该低粘度和高固含量的组合是必要的先决条件。同时,本发明的组合物基本不含 VOC,即它们基本不含水解醇并且在交联时不放出醇。因此,本发明的组合物具有比已知组合物显著更好的性能。

[0110] 所要求保护的组合物基本上是储存稳定的。即,在两星期,优选 3 个月,更优选 1 年内它们不表现出任何可见的变化例如浑浊或沉淀或者凝胶化。

[0111] 本发明还提供了一种包含根据本发明的组合物的制剂,所述组合物包含至少一种以下选自颜料、粘合剂、交联剂、荧光增白剂、漆料助剂、活性成分和 / 或助剂和 / 或填料的系列中的组分。

[0112] 本发明的组合物还非常适合用于喷墨涂料,更特别地用于纸张的高光泽涂料。

[0113] 该应用的详述在平行的发明申请“Hydrosile mit quaternärer Aminofunktion für Silicadispersionen in der IJP Anwendung”中给出。基于根据本发明的组合物的纸张涂料的制备在实施例 9d 中描述。

[0114] 可以通过浸涂、抹涂、擦拭、喷涂,更特别地用低于 200 μm ,优选低于 100 μm 至纳米范围的液滴尺寸喷涂;沉积、旋涂或者本领域技术人员已知的所有其它技术将其施加到基材而使用根据本发明的组合物。为此,将组合物调节至适合于使用的方法的有机硅化合物浓度。因此取决于加工方法,组合物中有机硅化合物的浓度可以为 0.01 重量% — 99.5 重量%。施加方法是相关领域的技术人员公知的。另外,施加到基材的涂料可以以已知方式在环境条件下和 / 或通过另外的热和 / 或光化学处理而固化 / 粘结至基材。以该方式,可以用根据本发明的组合物处理有机或无机基材,或者作为例如制剂中的原料组分。

[0115] 本发明的组合物或基于本发明组合物的制剂有利地用于基材、制品、有机或无机材料、复合材料、纸张涂料、喷墨应用、纸张涂覆剂、织物、填料的改性、处理和 / 或制备;用于杀生物剂、例如在抗菌、抗真菌、除藻和 / 或杀病毒作用的制剂和 / 或涂料,用于纤维材料、纱线和 / 或织物的整饰,用于织物浸渍,用于表面,更特别地平面状、纤维状、织造、颗粒和 / 或粉状材料,例如木材表面、矿物表面、玻璃表面、陶瓷表面、金属表面、塑料表面、多孔矿物建筑材料、纤维材料例如织物纤维的抗静电化整饰;用于材料和金属以及预处理金属的防指纹或防腐蚀涂料。另一些应用领域包括以下的抗静电整饰:表面,例如塑料、玻璃、陶瓷、木材、涂漆表面,纤维材料例如玻璃纤维、矿棉、碳纤维、陶瓷纤维或织物纤维(包括由这些纤维制备的织物),以及矿物填料例如二氧化硅、沉淀硅石、热解硅石、石英、碳酸钙、石膏、ATH、 α 和 γ Al_2O_3 、氢氧化镁 / 氧化镁、氧化铁、粘土矿物、页硅酸盐或本领域技术人员熟知的其它填料。

[0116] 此外,例如为了可以实现更好的分散性,本发明的产物可以任选地与其它有机官能硅烷或氢硅烷组合用于填料的改性。

[0117] 特别优选的是,该组合物用于纸张涂料中,更特别地用于喷墨应用,用于制备纸张涂覆剂,作为纸张涂覆剂,用于整饰纤维材料和 / 或织物,用于织物浸渍或用于填料改性。另一些优选的应用是过滤器、管、装置、医疗器械或仪器的涂料,游泳池漆,用于涂覆如游泳

池、浴室、浴室陶瓷、厨房陶瓷中的经常与湿气或水接触的瓷砖或表面,建筑外皮,例如建筑立面,屋顶覆盖物,花园用家具,船舶领域中的附件,船缆,帆布,船外皮等,以及相关技术人员已知的其中已知由微生物出现问题的另一些应用,或者玻璃,窗,汽车玻璃,镜子,光学玻璃,外科手术仪器或外科手术仪器和微创外科手术仪器的组成部件,内窥镜或其部件,导管,医疗软管,医疗设备和 / 或其部件,植入物,假体,支架,墓碑,或纤维例如天然纤维和 / 或人造纤维,例如更特别地棉、大麻、羊毛、丝、聚酯、乙酸酯,和相关技术人员熟知的另一些材料。特别优选用于伤口覆盖或者卫生制品,例如膏药、纱布绷带、尿布、垫以及相关技术人员熟知的其它医疗或卫生制品。这里涂层的尺寸可以为从大面积到微米至纳米范围。

[0118] 本发明由此还进一步提供了根据本发明制备 / 可根据本发明得到的组合物用于改性、处理和 / 或制备制剂、基材、制品、有机或无机材料、复合材料、纸张涂料、喷墨应用、纸张涂覆剂、织物、填料,杀生物、杀真菌和 / 或杀病毒作用的制剂,用于整饰纤维材料、纱线和 / 或织物,用于织物浸渍,用于表面,更特别为平面状、纤维状、织造、颗粒和 / 或粉状材料的抗静电化的应用。

[0119] 下面的实施例更特别地阐述了本发明,更特别是本发明的方法以及本发明的组合物,本发明不限于这些实施例。

实施例

[0120] 测量方法:

可水解氯化物用硝酸银电势图滴定(例如 Metrohm, 628 型,银棒作为指示电极和 Ag/AgCl 参比电极或另外的合适参比电极)。在 Wurtzschmitt 分解 (Aufschluss) 后测量总的氯化物含量。为了该目的,在 Wurtzschmitt 高压容器中用过氧化钠分解样品。用硝酸酸化后,如上所述用硝酸银电势图测量氯化物。

[0121] 在氯烷基官能团与叔胺完全反应时,可水解的氯化物和总的氯化物的分析值相同并且因此是反应完全程度的量度,因为盐类的氯化物(胺盐酸盐)和共价连接的氯(氯烷基官能团)的总和由总的氯化物确定,并且盐类的氯化物或者可用水分解出的氯化物(在本情形下为胺盐酸盐)专门由可水解的氯化物确定。在反应开始,可水解的氯化物的值为 0 并且在完全转化下增至测量的总的氯化物的值。因此,除了 ^1H 和 ^{13}C NMR 谱外,这些分析非常有益于反应控制。

[0122] 水解后的醇含量通过气相色谱确定。为了该目的,将规定量的样品用硫酸水解(5 g 样品, 25 ml H_2SO_4 , w = 20%)。加入 75 ml 蒸馏水。随后,用氢氧化钠水溶液进行中和并且进行水蒸气蒸馏。内标为 2-丁醇。对有机连接的铵等测氮。有机连接的氮可以通过凯氏(Kjeldahl)分解转化成铵,并且在加入氢氧化钠水溶液后用酸滴定作为氮测量(还参见 DIN 1310、DIN 32625、DIN 32630、DIN EN 25663-H11、DIN 38409-H12、AN-GAA 0629 - Büchi 322/343)。在用硫酸和凯氏(Kjeldahl)催化剂分解后通过测量沉淀 SiO_2 的重量进行 SiO_2 的测量。

[0123] 粘度通常根据 DIN 53015 测量。

[0124] 含水和含溶剂的制剂中固含量,即非挥发成分的测量可以按照 DIN/EN ISO 3251 (油漆、涂料和用于油漆和涂料的粘合剂的非挥发物质含量的测量)如下进行(根据德国化学鉴定机构的 QM-AA 质量管理工作指导):

测试仪器 - 温度计 (读数精确度 2 K)

一次性铝盘 (d= 约 65 mm, h= 约 17 mm)

分析天平 (精确度 1 mg)

干燥箱, 至 250°C

干燥器。

[0125] 将样品加热至规定温度 (例如 125°C), 目的是以该方式除去样品的挥发性成分。记录热处理后样品的固含量 (干燥残余物)。

[0126] 在分析天平上将约 1g 样品 (精确度 1mg) 称量到一次性盘中。需通过短暂旋转使产物均匀分布在一次性盘中。将盘储存在干燥箱中在约 125°C 达 1h。干燥操作结束时, 在干燥器中使盘冷却至室温 20min 并且在精确至 1mg 的分析天平上重新称重。每次试验需进行至少 2 次测量。

[0127] 固含量 (%) = $\frac{\text{最终重量 (g)}}{\text{原始重量 (g)}} \times 100$

固含量 - 处理前和后的样品质量的百分比。

最终重量 - 处理后的样品质量。

原始重量 - 处理前的样品质量。

[0128] 实施例 1

由 3-氯丙基三乙氧基硅烷 (CPTEO) 和四甲基亚乙基二胺 (TMEDA) 制备季硅烷体系的水基无 VOC 溶液。

[0129] 设备: 具有蒸馏装置、底部温度计和顶部温度计、真空泵、压力计和计量装置的搅拌反应器。

[0130] 使用的材料:

原料	M(原料) [g]	N(原料) [mol]	w(原料) [%]	说明
氯丙基三乙氧基硅烷	3206.2	13.31	37.3	M=240.8 g/mol
N, N, N', N' -四甲基亚乙基二胺	1547.2	13.31	18.0	M=116.21 g/mol
去离子水:				
第一次加入	1603.1		18.6	
第二次加入	641.3		7.5	
第三次加入	1600.0		18.6	
Σ (原料)	8597.8			

[0131] m(得自水解的乙醇) = 1836.8 g; 过滤后的产物称重: 6521.4 g (理论: 6761.1 g); 馏出物称重: 2946.5 g。

[0132] 步骤:

1. 反应 (持续约 9.7 h): 最初装入氯丙基三乙氧基硅烷并且伴随着搅拌迅速加入四甲基亚乙基二胺。随后在剧烈搅拌下在约 20 分钟内第一次加入水 (体积流量约 4.8 l/h)。塔底物质 (Sumpf) 明显浑浊并且然后在回流下加热 (约 87°C) 6h。然后在 10 分钟内进行第二次加入水到暂时清澈的塔底物质中 (体积流量约 3.9 l/h)。在回流下进一步沸腾 1.5h 后, 伴随着搅拌进行第三次加入水 (在约 20 分钟内, 体积流量约 4.8 l/h)。

[0133] 2. 蒸馏 (持续约 9h): 在 49°C - 54°C 的塔底温度, 在减压 (100-270 毫巴) 下蒸馏出水解乙醇。在蒸馏出约 1700g 乙醇 - 水混合物后, 迅速加入 327g 水。为了几乎完全

蒸馏出水解醇,必须蒸馏出至少 60% 过量(基于水解醇的质量)。蒸馏除去的量的水在蒸馏末尾返回。

[0134] 3. 过滤(持续约 1h):随后,通过压滤器(2 l)和 Seitz 500 深度过滤器在 0.8 巴过压(在 $d_{\text{过滤器}} = 14 \text{ cm}$ 的过滤性能:18 l/h)过滤出些微混浊的淡黄色产物。得到些微淡黄色的清澈液体。

[0135] 分析:

测量	结果	理论	方法
粘度(20°C)[mPa s]	70		DIN53015
密度(20°C)[g/ml]	1.107		DIN51757
折射率(20°C)	1.4224		DIN51423
颜色 [mgPt-Co/l]	75		
固体 [%]	48.4		DIN38409-1
pH	8.6		于水中 1:1, DIN38404-C5
SiO ₂ [%]	11.8	11.8	参见上面
水解后的乙醇 [%]	0.5		参见上面
总的 N [%]	5.0	5.5	参见上面
总的氯化物 [%]	7.2	7.0	参见上面
水解的氯化物 [%]	7.1	7.0	参见上面

[0136] NMR: ¹³C-NMR: 约 15% 的 TMEDA 基团为双加合物形式。每 100 个 SiCH₂ 基团存在 8 mol% 游离 TMEDA。

[0137] ²⁹Si-NMR: 2.5%Si 的硅烷;14.6%Si 的 M- 结构;49.7%Si 的 D- 结构;33.3%Si 的 T- 结构。

[0138] 实施例 2

由 3- 氯丙基三乙氧基硅烷和四甲基亚乙基二胺以四甲基亚乙基二胺过量制备季硅烷体系的水基无 VOC 溶液。

[0139] 设备: 具有蒸馏装置、底部温度计和顶部温度计、真空泵、压力计和计量装置的搅拌反应器。

[0140] 使用的材料:

原料	m(原料) [g]	n(原料) [mol]	w(原料) [%]	说明
氯丙基三乙氧基硅烷	401.19	1.67	36.37	M=240.8 g/mol
N,N,N',N'-四甲基亚乙基二胺	221.53	1.91	20.09	M=116.21 g/mol
去离子水:				
第一次加入	200.27		18.16	
第二次加入	79.82		7.24	
第三次加入	200.14		18.15	
Σ (原料)	1102.95			

[0141] $m(\text{水解后的乙醇}) = 229.4 \text{ g}$; 产物称重: 859.24 g, 理论: 873.55 g; 馏出物称重: 1073.13 g。

[0142] 步骤:

1. 反应(持续约 9.7 h): 最初装入氯丙基三乙氧基硅烷并且伴随着搅拌迅速加入四甲基亚乙基二胺。随后在剧烈搅拌下在约 20 分钟内第一次加入水(体积流量约 4.8 l/h)。塔底物质明显浑浊并且然后在回流下加热(约 84 - 92°C) 6h。然后进行第二次加入水到暂时清澈的塔底物质中。在回流下进一步沸腾 1.5h 后, 在约 20 分钟内伴随着搅拌进

行第三次加入水（体积流量约 4.8 l/h）。

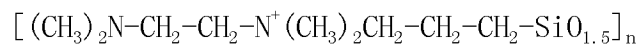
[0143] 2. 蒸馏：在 48℃—53℃ 的塔底温度，然后在减压（100–270 毫巴）下蒸馏出水解乙醇和过量 TMEDA。蒸馏期间，总计 859.02g 水返回。得到清澈低粘度液体。

[0144] 分析：

测量	结果	理论	方法
粘度 (20℃) [mPa s]	43.8		DIN53015
密度 (20℃) [g/ml]	1.104		DIN51757
折射率 (20℃)	1.4184		DIN51423
颜色 [mgPt-Co/l]	70		ISO6271
固体 [%]	48.3		DIN38409-1
pH	8.2		于水中 1:1, DIN38404-C5
SiO ₂ [%]	11.6	11.4	参见上面
水解后的乙醇 [%]	<0.1		参见上面
总的 N [%]	4.6	6.1	参见上面
总的氯化物 [%]	7.0	6.8	参见上面
水解的氯化物 [%]	7.0	6.8	参见上面

[0145] NMR: ¹H 和 ¹³C NMR 谱表明目标产物（硅烷以水解和低聚状态存在）作为主要组分（使用的硅烷的约 75%）：

下式是当完全除去溶剂水和通过缩合形成的水时所得固体的理想经验式。



其中 n 在形式上可以为 1 至 ∞，优选 4 至 ∞ 的数。

[0146] 在水溶液中，聚合产物除了硅氧烷单元之外还具有硅烷醇基。

[0147] 另外，观察到少量未转化的 TMEDA 和次要信号。没有 CPTEO 的指示。推测，也存在少量反应两次的 TMEDA。

[0148] ²⁹Si NMR 谱表明：约 2%Si 的硅烷 (x) 醇 (Silan(x)ol)、约 14%Si 的 M- 结构、约 51%Si 的 D- 结构、约 33%Si 的 T- 结构。

[0149] 实施例 3

由 3-氯丙基三乙氧基硅烷和四甲基亚乙基二胺以 3-氯丙基三乙氧基硅烷过量制备季硅烷体系的水基无 VOC 溶液。

[0150] 设备：具有蒸馏装置、底部温度计和顶部温度计、真空泵、压力计和计量装置的搅拌反应器。

[0151] 使用的材料：

原料	m(原料) [g]	n(原料) [mol]	w(原料) [%]	说明
氯丙基三乙氧基硅烷	401.68	1.67	38.32	M=240.8 g/mol
N,N,N',N'-四甲基亚乙基二胺	164.53	1.42	15.70	M=116.21 g/mol
去离子水：				
第一次加入	201.45		19.22	
第二次加入	80.15		7.65	
第三次加入	200.43		19.12	
Σ (原料)	1048.24			

[0152] m(水解后的乙醇) = 229.4 g；过滤后产物称重：771.70 g，理论：818.84 g；馏出物称重：377.65 g。

[0153] 步骤：

1. 反应 (持续约 9.7 h):最初装入氯丙基三乙氧基硅烷并且伴随着搅拌迅速加入四甲基亚乙基二胺。随后在剧烈搅拌下在约 18 分钟内第一次加入水。塔底物质明显浑浊并且然后在回流下沸腾 (约 82 – 84°C) 6h。然后在 9 分钟内进行第二次加入水到暂时清澈的塔底物质中。在回流下进一步沸腾 1.6h 后,在约 13 分钟内伴随着搅拌进行第三次加入水。

[0154] 2. 蒸馏:在 52°C – 60°C 的塔底温度,然后在减压 (100–270 毫巴) 下蒸馏出水解乙醇。蒸馏期间,返回总计 859.02g 水。

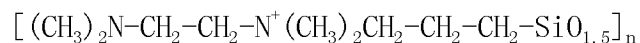
[0155] 3. 过滤:随后,通过压滤器和 Seitz K800 过滤出些微混浊的淡黄色产物。所得的些微混浊的液体再次通过 Seitz K700 过滤。这得到清澈些微淡黄色液体。

[0156] 分析:

测量	结果	理论	方法
粘度 (20°C) [mPa s]	88.2		DIN53015
密度 (20°C) [g/ml]	1.114		DIN51757
折射率 (20°C)	1.4239		DIN51423
颜色 [mgPt-Co/l]	65		ISO6271
固体 [%]	51.4		DIN38409-1
pH	8.5		于水中 1:1, DIN38404-C5
SiO ₂ [%]	12.5	12.2	参见上面
水解后的乙醇 [%]	0.2		参见上面
总的 N [%]	4.6	4.8	参见上面
总的氯化物 [%]	7.6	7.3	参见上面
水解的氯化物 [%]	7.1	7.3	参见上面

[0157] NMR: ¹H 和 ¹³C NMR 谱表明目标产物 (硅烷以水解和低聚状态存在) 作为主要组分 (使用的硅烷的约 65%):

下式是当完全除去水时所得固体的理想经验式 (参见实施例 2 中的相应注释)。



在水溶液中,聚合产物除了硅氧烷单元之外还具有硅烷醇基。

[0158] 另外,观察到未转化的 TMEDA 和次要信号。没有 CPTEO 的指示。推测,也存在反应两次的 TMEDA。

[0159] ²⁹Si NMR 谱表明:约 2%Si 的硅烷 (x) 醇、约 12%Si 的 M- 结构、约 46%Si 的 D- 结构、约 40%Si 的 T- 结构。

[0160] 实施例 4

由氯丙基三乙氧基硅烷和四甲基亚乙基二胺制备季硅烷体系的水基无 VOC 溶液。作为步骤变化,全部量的水以一份加入。

[0161] 设备:具有蒸馏装置、底部温度计和顶部温度计、真空泵、压力计和计量装置的搅拌反应器。

[0162] 使用的材料:

原料	m(原料) [g]	n(原料) [mol]	w(原料) [%]	说明
氯丙基三乙氧基硅烷	399.8	1.66	45.77	M=240.8 g/mol
N, N, N', N'-四甲基亚乙基二胺	193.3	1.66	22.13	M=116.21 g/mol
去离子水	280.44		32.10	
Σ 原料	873.54			

[0163] 步骤：在搅拌下最初向 2 l 四颈烧瓶搅拌装置中装入 CPTEO 和 TMEDA。在室温下在 13min 内滴加去离子水。随后是严重的混浊。在 82 – 86°C 的塔底温度，在回流下加热内容物 5.5h。得到包含白色沉淀（不溶于乙醇或水）的液体。

[0164] 实施例 5

由 3-氯丙基三乙氧基硅烷和 N,N-二甲基亚乙基二胺制备季硅烷体系的水基溶液。

[0165] 设备：

具有回流冷凝器、底部温度计和顶部温度计和计量装置的搅拌反应器。

[0166] 使用的材料：

原料	m(原料) [g]	n(原料) [mol]	w(原料) [%]	说明
氯丙基三乙氧基硅烷	107.79	0.448	34.1	M=240.8 g/mol
N,N-二甲基亚乙基二胺	39.44	0.447	12.5	M=88.15 g/mol
去离子水				
第一次加入	41.4		13.1	
第二次加入	40.0		12.7	
第三次加入	47.1		14.9	
第四次加入	40.0		12.7	
Σ 原料	315.7			

[0167] $m(\text{水解后的乙醇}) = 61.8 \text{ g}$; 产物称重：185.4 g, 理论：315.7 g。

[0168] 步骤：在搅拌下最初向 0.5 l 四颈烧瓶搅拌装置中装入 CPTEO 和二甲基亚乙基二胺。在室温下在 5min 内滴加 41.4g 去离子水（第一次加入）。随后是严重混浊并且反应些微放热。随后在 83 – 85°C 塔底温度回流加热 4h 并且在该时间内计量加入另外三份水。得到些微乳状混浊低粘度液体。

[0169] 分析：

测量	结果	方法
pH	9.2	DIN38404-C5
SiO ₂ [%]	6.6	参见上面
总的 N [%]	3.1	参见上面
总的氯化物 [%]	4.1	参见上面
水解的氯化物 [%]	3.6	参见上面

[0170] 实施例 6

由 3-氯丙基三甲氧基硅烷 (CPTMO) 和四甲基亚乙基二胺制备季硅烷体系的水基无 VOC 溶液。

[0171] 设备：具有蒸馏装置、底部温度计和顶部温度计、真空泵、压力计和计量装置的搅拌反应器。

[0172] 使用的材料：

原料	m(原料) [g]	n(原料) [mol]	w(原料) [%]	说明
Dynasylan® CPTMO	330.5	1.67	35.84	M=199.0 g/mol
N,N,N',N'-四甲基亚乙基二胺	193.9	1.67	21.03	M=116.21 g/mol
去离子水				
第一次加入	199.8		21.67	
第二次加入	79.95		8.67	
第三次加入	100.1		10.86	
第四次加入	17.8		1.93	
Σ 原料	922.05			

[0173] $m(\text{水解后的乙醇}) = 160.52 \text{ g}$; 过滤后产物称重: 648.1 g, 理论: 761.63 g; 馏出物称重: 224.4 g。

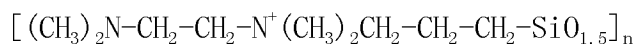
[0174] 步骤: 在搅拌下最初向 1 l 四颈烧瓶搅拌装置中装入 CPTMO 和 TMEDA。整体在 71 – 75°C 搅拌 1.5h。随后, 在 2.4h 内在 71 – 87°C 滴加 199.8g 去离子水。形成些微混浊的淡黄色液体。滴加期间, 在减压下蒸馏出水解甲醇。然后, 在约 16min 内滴加 79.95g 去离子水。第二天, 在 35°C – 39°C 的塔底温度在 3 分钟内滴加 100.1g 去离子水, 并且然后在减压下蒸馏出余量的水解甲醇。在末尾搅拌加入另外 17.8g 去离子水。然后, 些微混浊的淡黄色产物通过压滤器和 Seitz K900 过滤。得到清澈粘稠淡黄色液体。

[0175] 分析:

测量	结果	方法
粘度 (20°C) [mPa s]	450	DIN53015
密度 (20°C) [g/ml]	1.129	DIN51757
固体 [%]	56.9	QM-AAAS-FA-SL7001
pH	8.6	于水中 1:1, DIN38404-C5
SiO ₂ [%]	14.1	参见上面
水解后的甲醇 [%]	1.5	参见上面
游离甲醇 [%]	1.5	参见上面
总的氯化物 [%]	8.4	参见上面
水解氯化物 [%]	8.4	参见上面

[0176] NMR: 存在更明显的低聚 (与 CPTEO-TMEDA 反应相比)。光谱表明目标产物 (硅烷以水解和低聚状态存在) 作为主要组分 (使用的硅烷的约 65%)。

[0177] 下式给出了当完全除去水时所得固体的理想经验式 (参见实施例 2 中的相应注释)。



在水溶液中, 聚合产物除了硅氧烷单元之外还具有硅烷醇基。

[0178] TMEDA 单加合物 = 83.6% TMEDA 双加合物 = 16.4%

²⁹Si NMR 谱表明: 约 0.7% 的硅烷 (x) 醇、约 9.0% Si 的 M- 结构、约 49.6% Si 的 D- 结构、约 40.7% Si 的 T- 结构。

[0179] 实施例 7

过量使用四甲基亚乙基二胺, 由 3- 氯丙基三甲氧基硅烷和四甲基亚乙基二胺制备季硅烷体系的水基无 VOC 溶液。

[0180] 设备: 具有蒸馏装置、底部温度计和顶部温度计、真空泵、压力计和计量装置的搅拌反应器。

[0181] 使用的材料：

原料	m(原料) [g]	n(原料) [mol]	w(原料) [%]	说明
Dynasylan CPTMO	298.3	1.50	28.37	M=199.0 g/mol
N,N,N',N'-四甲基亚乙基二胺	261.8	2.25	24.93	M=116.21 g/mol
去离子水				
第一次加入	49.81		4.74	
第二次加入	99.91		9.51	
第三次加入	101.08		9.62	
第四次加入	144.8		13.79	
HCl w= 37%	94.57		9.00	
Σ 原料	1050.27			

[0182] m(水解后的乙醇) = 144.18 g; 过滤后的产物称重: 697.9 g; 馏出物称重: 308.9 g。

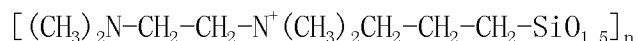
[0183] 步骤: 在搅拌下最初向 1 l 四颈烧瓶搅拌装置中装入 CPTMO 和 TMEDA。整体在 60 – 70°C 搅拌 1.5h。随后, 在 80 – 90°C 在 30min 内滴加 50g 去离子水。随后, 后续反应 30min 并且同时在常压下蒸馏出所产生的甲醇。然后, 在 30min 内滴加 2 次另外 100g 的水, 并让体系再反应 30min。形成清澈溶液, 一旦出现混浊则中断水加入并且让其后续反应。在蒸馏出约 145g 甲醇 / 水后, 不再蒸馏。CPTMO 转化率作为 w(总的氯化物) 与 w(水解氯化物) CPTMO 之间的差值确定。反应结束后, 混合物用 37% 盐酸中和, 调节 pH 为 7(放热)。然后在 300 – 100 毫巴和至多约 55°C 的塔底温度蒸馏出甲醇 / 水。当批料变粘稠时, 加入约 100g 水 (1.5 摩尔批料的水解甲醇的理论量: 144.2g)。将蒸馏出约 290g 甲醇 / 水混合物。在末尾, 重新加入蒸馏除去的量的水。产物通过 SEITZ K900 压滤器过滤, 得到清澈淡黄色些微粘稠液体。

[0184] 分析:

测量	结果	方法
粘度 (20°C) [mPa s]	286	DIN53015
固体 [%]	68.3	DIN38409-1
pH	7.1	于水中 1:1, DIN38404-C5
SiO ₂ [%]	12.3	参见上面
水解后的甲醇 [%]	0.1	参见上面
游离甲醇 [%]	0.1	参见上面

[0185] NMR: 光谱表明目标产物 (硅烷以水解和低聚状态存在) 作为主要组分 (使用的硅烷的约 85%)。

[0186] 下式给出了当完全除去水时所得固体的理想经验式 (参见实施例 2 中的相应注释)。



在水溶液中, 聚合产物除了硅氧烷单元之外还具有硅烷醇基。

[0187] ²⁹Si NMR 谱表明: 约 1.5% 的硅烷 (x) 醇、约 8.4% Si 的 M- 结构、约 46.7% Si 的 D- 结构、约 43.4% Si 的 T- 结构。

[0188] 实施例 8

由 3- 氯丙基三乙氧基硅烷、3- 氨基丙基三乙氧基硅烷 (AMEO) 和四甲基亚乙基二胺制备的季硅烷共缩合物的水基无 VOC 溶液

设备：具有蒸馏装置、底部温度计和顶部温度计、真空泵、压力计和计量装置的搅拌反应器。

[0189] 使用的材料：

原料	m(原料) [g]	n(原料) [mol]	w(原料) [%]	说明
氯丙基三乙氧基硅烷	200.1	0.83	35.61	M=240.8 g/mol
N,N,N',N'-四甲基亚乙基二胺	96.7	0.83	17.21	M=116.21 g/mol
去离子水				
第一次加入	100.0		17.80	
第二次加入	40.1		7.14	
第三次加入	100.1		17.81	
Dynasylan® AMEO	24.9	0.113	4.43	M=221.0 g/mol
Σ 原料	561.9			

[0190] $m(\text{水解后的乙醇}) = 130.20 \text{ g}$, 产物称重：413.3 g, 理论：431.7 g; 馏出物称重：219.5 g。

[0191] 步骤：在搅拌下最初向 1 l 四颈烧瓶搅拌装置中装入 CPTEO 和 TMEDA。在室温下在 15min 内滴加 100.0 g 去离子水（第一次加入）。随后是严重混浊并且反应些微放热。随后在约 90°C 塔底温度回流 3h。随后在约 15min 内滴加 Dynasylan® AMEO, 随后在约 90°C 塔底温度再加热 3h。随后在 5min 内加入 40.0g 去离子水（第二次加入），随后在 90°C 再加热 1.5h。最后，在搅拌下在 20min 内加入另外 100.0g 去离子水（第三次加入）。

[0192] 然后在 300 – 100 毫巴和至多约 55°C 的塔底温度蒸馏出乙醇 / 水（理论形成的乙醇量的两倍）。当批料变粘稠时，迅速加入水。当蒸馏结束时，蒸馏除去的量的水用去离子水代替并且伴随着搅拌使混合物冷却至 RT。产物通过 SEITZ K700 压滤器过滤。得到清澈些微黄色低粘度液体。

[0193] 分析：

测量	结果	方法
粘度 (20°C) [mPa s]	180	DIN53015
密度 (20°C) [g/ml]	1.117	DIN51757
颜色 [mgPt-Co/l]	160	ISO6271
固体 [%]	50.1	DIN38409-1
pH	8.5	于水中 1:1, DIN38404-C5
SiO ₂ [%]	13.5	参见上面
水解后的乙醇 [%]	0.1	参见上面
总的 N [%]	5.0	参见上面
总的氯化物 [%]	7.0	参见上面
水解氯化物 [%]	7.0	参见上面

[0194] 实施例 9

制备硅烷化硅石分散体和由其制备纸张涂料：物质：聚乙烯醇：部分水解的聚乙烯醇 (Poval® PVA 235)；硼酸溶液：7 重量 % 硼酸水溶液。

[0195] 一般性制备例：使用的硅石是具有 200 m²/g 表面积、约 12 nm 初级粒径和 > 99.8 重量 % 的 SiO₂ 含量的商业常规的火成硅石。借助于具有重型 d = 60mm 溶解器盘的 Dispermat 溶解器将火成硅石引入水溶液。使用 Ultra Turrax T25 转子 - 定子分散器进行后分散。在装有搅拌器件（磁性搅拌器）的玻璃烧杯中由含水硅石分散体通过加入 9.04 重量 % 得自 Kuraray 的部分水解聚乙烯醇水溶液，Poval® PVA 235, 水解度 87-89%, 粘度

80-110 mPa s, 和 7 重量 % 硼酸水溶液制备纸张涂料。

[0196] 实施例 9a

使用丁基氨基丙基三甲氧基硅烷的涂料：

1. 制备硅烷化硅石分散体：最初装入 600.13g 去离子水和 10.0g 18 重量 % HCl 水溶液。使用溶解器分散 248.41g 火成硅石。随后在 8000 - 10000 转每分下分散 10min。随后使用 Ultra Turrax 在 20500 转每分下进一步均化 10min。然后将 17.14g 于甲醇中的 20 重量 % 丁基氨基丙基三甲氧基硅烷溶液与另外 4.03g 18 重量 % 盐酸一起缓慢加入。在该过程中, pH 不得超过约 4 的值, 因为高于该值分散体变得高粘度。当硅烷加入结束时, 使用 Ultra Turrax 在 20500 转每分下进一步分散混合物约 60min。

[0197] 2. 由 1 制备涂料：最初装入 65.15g 去离子水。伴随着搅拌加入 74.86g 聚乙烯醇溶液。然后搅拌加入 124.97g 得自 1 的硅石分散体。随后在 10min 内计量加入 12.03g 硼酸溶液。随后搅拌 15min。涂料具有在表“涂料的性能”中报导的性能。

[0198] 实施例 9b

使用丁基氨基丙基三甲氧基硅烷的含水无醇水解物的涂料。

[0199] 水解物如下制备：

设备：1 1 四颈烧瓶、装有桨式搅拌器的搅拌装置、滴液漏斗、温度计、有真空连接的蒸馏桥、接收烧瓶、真空泵架、有调节器的油浴

使用的材料：

原料	m (实际) [g]	物质的量 [mol]	W/W [%]
丁基氨基丙基三甲氧基硅烷	249.53g	1.06 mol	50%
甲酸 85%	68.10g	1.48 mol + 40.6% 过量	13.7%
去离子水	181.15g	10.6 mol	36.3%
总计 Σ	498.8g		

[0200] 步骤：最初伴随着搅拌装入去离子水和甲酸, 并且滴加丁基氨基丙基三甲氧基硅烷以使得塔底温度不超过 60°C。滴加结束后, 测量 pH。其应为 pH 4.0-5.0。如果必要, 后续计量加入甲酸或丁基氨基丙基三甲氧基硅烷。随后在 60°C 塔底温度用油浴搅拌 3h。在蒸馏出甲醇前, 加入 101.9g 水以根据体积代替蒸馏除去的甲醇。在 130 毫巴压力和 40 - 60°C 塔底温度, 蒸馏出 203.8g 甲醇 / 水。然后称重塔底物质并且加入去离子水以恢复至 499.0g 的原始质量。

[0201] 分析 (产物)：

测量	结果	方法
总的 N:	2.8% (质量)	参见上面
Si 含量:	5.9% (质量)	
¹ H NMR:	每个正丁基氨基甲硅烷基: 1.2 mol 甲酸盐, 0.05 mol 甲醇	
²⁹ Si NMR:	1% 单体	
	5% Si-M-	
	37% Si-D-	
	57% Si-T-结构	
pH:	4.6	DIN 38404
固含量:	44.0% (质量)	参见 QM-AA
粘度(20°C)	27.9 mPa s	DIN 53015
水解后的甲醇	0.6% (质量)	参见上面
游离甲醇	0.6% (质量)	
SiO ₂ 含量	12.7% (质量)	参见上面
密度(20°C)	1.012 g/cm ³	DIN 51757

[0202] 1. 制备硅烷化硅石分散体:最初装入 600.02g 去离子水和 5.95g 18 重量 %HCl 水溶液。使用溶解器分散 260.84g 火成硅石。随后在 5000 — 7000 转每分下后分散 15min。随后使用 Ultra Turrax 在 20500 转每分下进一步均匀化 10min。然后将 34.16g 硅烷水解物与另外 1.37g 18 重量 % 盐酸一起缓慢加入。在该过程中,pH 不得超过约 3 的值,因为高于该值分散体变得高粘度。硅烷加入结束后,使用 Ultra Turrax 在 20500 转每分下进一步分散混合物约 60min。

[0203] 2. 由 1 制备涂料:最初装入 65.52g 去离子水。伴随着搅拌加入 75.30g 聚乙烯醇溶液。然后搅拌加入 125.42g 得自 1 的硅石分散体。随后在 10min 内计量加入 12.00g 硼酸溶液。随后搅拌 15min。涂料具有在表“涂料的性能”中报导的性能。

[0204] 实施例 9c

使用丁基氨基丙基三甲氧基硅烷的含水无醇水解物的涂料。

[0205] 如实施例 9b 下所述制备水解物。

[0206] 1. 制备硅烷化硅石分散体:最初装入 600.26g 去离子水。使用溶解器分散 259.45g 火成硅石。随后在 5000 — 7000 转每分下后分散 15min。随后使用 Ultra Turrax 在 20500 转每分下进一步均匀化 10min。然后加入 4.82g 于水中的 85 重量 % 甲酸溶液。然后缓慢加入 68.59g 硅烷水解物。在该过程中,pH 不得超过约 4 的值,因为高于该值分散体变得高粘度。硅烷加入结束后,使用 Ultra Turrax 在 20500 转每分下进一步分散混合物约 60min。

[0207] 2. 由 1 制备涂料:最初装入 65.11g 去离子水。伴随着搅拌加入 75.35g 聚乙烯醇溶液。然后搅拌加入 125.34g 得自 1 的硅石分散体。随后在 10min 内计量加入 12.08g 硼酸溶液。随后搅拌 15min。涂料具有在表“涂料的性能”中报导的性能。

[0208] 实施例 9d

使用得自实施例 1 的含水无醇季氨基硅烷体系的涂料:

1. 制备硅烷化硅石分散体:最初装入 300.04g 去离子水和 7.07g 18 重量 %HCl 水溶液。使用溶解器分散 129.34g 火成硅石。随后在 4000 转每分下后分散 15min。随后使用 Ultra Turrax 在 20500 转每分下进一步均匀化 10min。然后将 31.20g 硅烷水解物与另外 1.65g 18 重量 % 盐酸一起缓慢加入。在该过程中, pH 不得超过约 3 的值,因为高于该值分

散体变得高粘度。硅烷加入结束后,使用 Ultra Turrax 在 20500 转每分下进一步分散混合物约 60min。

[0209] 2. 由 1 制备涂料:最初装入 65.00g 去离子水。伴随着搅拌加入 76.08g 聚乙烯醇溶液。然后搅拌加入 127.25g 得自 1 的硅石分散体。随后在 10min 内计量加入 12.05g 硼酸溶液。随后搅拌 15min。涂料具有在表“涂料的性能”中报导的性能。

[0210] 实施例 9e

使用含醇的季氨基硅烷的涂料。

[0211] 该季氨基硅烷如下制备:

由氯丙基三乙氧基硅烷和四甲基亚乙基二胺制备无水的乙醇季硅烷体系。

[0212] 设备:具有底部温度计、压力计和 N₂ 覆盖的 Büchi 高压釜

使用的材料:

原料	m(原料) [g]	n(原料) [mol]	w(原料) [%]	说明
氯丙基三乙氧基硅烷	216.7	0.9	25.7	M=240.8g/mol
N,N,N',N'-四甲基亚乙基二胺	104.6	0.9	12.4	M=116.21g/mol
乙醇	520.7		61.8	

[0213] 产物称重:718.0 g,理论:751.3 g;样品总量:90.7 g。

[0214] 步骤:

最初装入氯丙基三乙氧基硅烷,并且伴随着搅拌迅速加入四甲基亚乙基二胺和乙醇。然后在高压釜中在 140°C 塔底温度进行反应。在该过程中过压升至约 4.3 巴。使用 GC 与时间相关地控制反应。反应时间从 5h 延伸至 10h 导致在几乎恒定的 TMEDA 含量下氯丙基三乙氧基硅烷明显减少;反应成双加合物。10h 反应时间后达到 >90% 的转化率。在底部中导致少量沉淀(白色沉淀)。将它们滤出、用正庚烷清洗并且在旋转蒸发器中干燥:m = 5.0g。

[0215] 分析(产物):

测量	结果	方法
密度(20°C)[g/ml]	0.856	DIN51757
SiO ₂ [%]	6.6	参见上面
总的 N[%]	2.8	参见上面
总的氯化物[%]	3.5	参见上面
水解氯化物[%]	3.5	参见上面

[0216] 1. 制备硅烷化硅石分散体:最初装入 600.33g 去离子水和 9.65g 18 重量 %HCl 水溶液。使用溶解器分散 248.79g 火成硅石。随后在 6000 转每分下后分散 15min。随后使用 Ultra Turrax 在 20500 转每分下进一步均匀化 10min。然后将 66.81g 乙醇硅烷溶液与另外 4.57g 18 重量 % 盐酸一起缓慢加入。在该过程中,pH 不得超过约 3.5 的值,因为高于该值分散体变得高粘度。硅烷加入结束后,使用 Ultra Turrax 在 20500 转每分下进一步分散混合物约 60min。

[0217] 2. 由 1 制备纸张涂料:最初装入 64.94g 去离子水。伴随着搅拌加入 75.81g 聚乙烯醇溶液。然后搅拌加入 126.95g 得自 1 的硅石分散体。随后在 10min 内计量加入 12.04g 硼酸溶液。随后搅拌 15min。涂料具有在下表中报导的性能。

[0218] 表“涂料的性能”:

实施例	9a	9b	9c	9d	9e
-----	----	----	----	----	----

硅石分散体的硅烷含量 / 重量 %	1.8	1.9	3.7	3.7	1.9
硅石分散体的醇含量 / 重量 %	7.9	0.0	0.0	0.0	6.4
涂料的粘度 /mPas	129	589	174	83	423

[0219] 从表中明显看出,氨基硅烷的醇溶液(实施例 9a)可用于获得具有粘度 <150 mPa s 的低粘度涂料。使用水基无醇水解物形式的相同硅烷在接近两倍的计量加入条件下只提供了可接受的低于 300 mPa s 的粘度(实施例 9c)。当使用水基季氨基硅烷溶液(实施例 9d)时,相同计量添加量(与水基氨基硅烷相比)提供了低于 100 mPa s 的优异粘度。相反,相同的硅烷活性物质当作为非水解的醇溶液使用时,提供给涂料不可接受的粘度以及高的有问题的醇含量。