

OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

N.º de publicación: **ES 2 084 521**

Int. Cl.<sup>6</sup>: C07F 7/08

C11D 1/00

12

TRADUCCION DE PATENTE EUROPEA

T3

Número de solicitud europea: **94113180.7**

Fecha de presentación : **24.08.94**

Número de publicación de la solicitud: **0 641 798**

Fecha de publicación de la solicitud: **08.03.95**

Título: **Silanos con grupos hidrófilos, obtención y utilización de los mismos como tensioactivos en medios acuosos.**

Prioridad: **06.09.93 DE 43 30 059**

Titular/es: **Th. Goldschmidt AG  
Goldschmidtstrasse 100  
D-45127 Essen, DE**

Fecha de la publicación de la mención BOPI:  
**01.05.96**

Inventor/es: **Klein, Klaus-Dieter;  
Knott, Wilfried;  
Koerner, Götz y  
Krakenberg, Manfred**

Fecha de la publicación del folleto de patente:  
**01.05.96**

Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

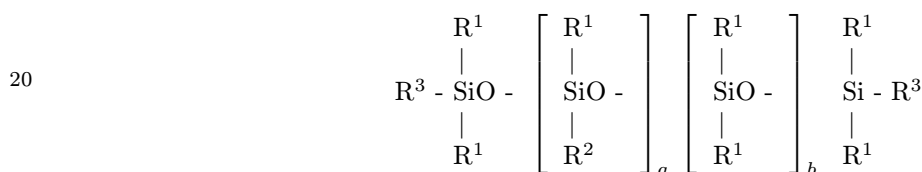
**Aviso:** En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (artº 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCION

La presente invención se refiere a silanos de nuevo cuño, provistos de grupos hidrófilos, a su obtención y la utilización de los mismos como tensioactivos en medios acuosos. Se refiere en especial a tensioactivos silanos estables a la hidrólisis en medios ácidos y alcalinos, que provocan una fuerte disminución de la tensión superficial de los medios acuosos. Por el término medios "acuoso" se entienden también aquellos medios que constan en su mayor parte de agua y pueden contener además disolventes orgánicos solubles en agua o miscibles con agua.

Se conoce por el estado de la técnica que los siloxanos modificados con compuestos orgánicos, tales como los polietersiloxanos o los polisiloxanos, provistos de sustituyentes con grupos aniónicos, catiónicos o anfóteros y dotados de una estructura debidamente elegida y de una proporción equilibrada entre grupos hidrófilos e hidrófobos, pueden reducir de modo significativo la tensión superficial de soluciones acuosas.

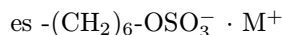
En la patente DE-41 41 046 se describen tensioactivos provistos de por lo menos tres átomos de silicio. Se ajustan a la fórmula general



en la que

R<sup>1</sup> es un resto metilo o fenilo, con la salvedad de que por lo menos el 90 % de los restos R<sup>1</sup> son restos metilo,

R<sup>2</sup> es R<sup>1</sup> o bien



en la que M<sup>+</sup> es un ion alcalino, 1/2 de un ion alcalinotérreo o un ion amonio eventualmente sustituido por alquilo,

35

R<sup>3</sup> es R<sup>1</sup> o bien R<sup>2</sup>,

con la salvedad de que, en una molécula promedio, por lo menos 1 resto R<sup>2</sup> o R<sup>3</sup> es un resto  $-(\text{CH}_2)_6\text{-OSO}_3^- \cdot \text{M}^+$

40

a es un número de 0 a 5 y

b es un número de 0 a 5.

45

Los sulfatos de trisiloxanohehexilo, elegidos en el caso de la presencia de tres átomos de silicio, producen en medios acuosos neutros una excelente reducción de la tensión superficial, dejándola en valores en torno a 21 mN/m. No obstante, en soluciones ácidas o alcalinas no son estables y, por hidrólisis de los enlaces Si-O-Si y nueva condensación de los productos de la hidrólisis para formar oligómeros de peso molecular más alto, pierden con gran rapidez su eficacia y en algunos casos se convierten en insolubles en medios acuosos.

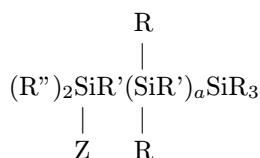
50

Los tensioactivos con un contenido bajo de átomos de silicio se describen además en el documento EP-OS 0 367 381 (A2) y en la patente GB-1 520 421.

55

La publicación EP-OS 0 367 381 (A2) se refiere a compuestos orgánicos de silicio de la fórmula general

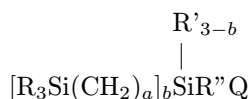
60



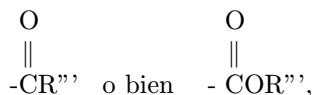
en la que R, con independencia entre sí, significa un resto alquilo, arilo, alquilo halogenado o arilo halogenado, de un número de átomos de carbono que puede llegar hasta 18, cada R' significa un grupo alquileo que, mediante un resto de 6 átomos de carbono como máximo, separa dos átomos de silicio contiguos, y R'', con independencia entre sí, tiene el significado de R o bien, cuando a = cero, significa el grupo R<sub>3</sub>SiR'. Z es un sustituyente hidrófilo que contiene azufre o fósforo, es un grupo con función carboxi o su sal. El símbolo a tiene el valor cero, 1 ó 2.

De aquí se deduce que, según la definición, el resto orgánico de silicio contiene por lo menos dos átomos de silicio. La obtención de estos carbosilanos es relativamente laboriosa y se lleva a cabo por ejemplo por procedimientos similares al de Grignard. Por tales procedimientos se sintetizan tensioactivos carbosilanos con estructura cuaternaria, de sulfonato o de betaína, mediante hidrosililación de por ejemplo un éter de alilo y glicidilo o de alilamina y mediante reacciones posteriores que son de por sí conocidas. Las sustancias así obtenidas reducen la tensión superficial de una solución al 1 % en agua destilada, dejándola entre 23 y 25 mN/m.

En la patente GB 1 520 421 se describen tensioactivos carbosilanos y su obtención. Presentan la fórmula general siguiente:



En ella, R es un resto metilo, etilo, propilo o trifluorpropilo, no obstante hay que tener en cuenta que por lo menos el 50 % de los restos R son restos metilo, R' es un resto alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, R'' es un resto de hidrocarburo alifático bivalente de 2 a 6 átomos de carbono que actúa como puente de unión de por lo menos 2 átomos de carbono entre Q y el átomo de silicio contiguo. Q es el grupo -O(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>c</sub>X, en el que c tiene un valor de 3 a 12 y X es un resto hidrógeno, un resto R'',



en los que R''' es un resto alquilo de 1 a 5 átomos de carbono, y a es el número 1 ó 2 y b es el número 2 ó 3.

También en este caso deben existir, según la definición, por lo menos dos átomos de silicio. Estos compuestos muestran en ensayos de aplicación técnica una notables propiedades espumantes.

El experto ya sabe que, en el caso de estos carbosilanos conocidos, dentro de grupos de estructura similar, las propiedades tensioactivas de los compuestos empeoran a medida que disminuye el número de átomos de silicio, en especial cuando se reduce el número de átomos de silicio de 4 a 3 ó 2. Esta observación se halla reflejada en la teoría de Neumann (A.W. Neumann, D. Renzow, Zeitschrift f. Phys. Chem., New Issue 68, 11 (1969)), que predice que la disminución de la tensión superficial de soluciones acuosas hasta valores entre 30 y 40 mN/m se debe a la superficie permetilada de la estructura del siloxano.

Se remite además a las publicaciones japonesas de H. Maki y col. en YUKAGAGU 19, n° 4, p. 51 y sig. y YUKAGAGU 19, n° 11, p. 23 y sig., ambas del año 1970, en las que se describen compuestos definidos de la fórmula



en las que n = 4,0 ó 7,7 y m = 10 ó 17. Pero estos compuestos, en una solución al 0,1 % en peso, muestran una reducción de la tensión superficial hasta valores ≥ 26,5 mN/m.

En estas publicaciones japonesas se describen también compuestos de nitrógeno cuaternarios de la fórmula



## ES 2 084 521 T3

que tienen efectos bacteriostáticos, pero su carácter tensioactivo es poco marcado. Los mejores exponentes de tales compuestos cuaternarios en una solución acuosa al 1 % consiguen una reducción de la tensión superficial hasta 32 mN/m.

5 La presente invención se basa en la observación sorprendente de que, en contraposición a los conocimientos técnicos generales, tales como los expresados por ejemplo en la teoría de Neumann, existen silanos especiales, es decir, compuestos con un único átomo de silicio en los que, sin embargo, existe una proporción equilibrada entre partes hidrófilas e hidrófobas de la molécula, que reducen la tensión superficial con enorme eficacia y además, en contraposición a los tensioactivos siloxanos, son estables a la hidrólisis durante días y semanas incluso en medio ácido o alcalino. Otra ventaja no previsible de los silanos de la presente invención consiste en su completa biodegradabilidad, que los hace muy idóneos para la aplicación como tensioactivos. Un conjunto de propiedades como este no podía derivarse del estado de la técnica y contraviene las hipótesis hasta ahora aceptadas acerca de los requisitos estructurales que deben cumplir los compuestos orgánicos de silicio para poder desarrollar propiedades reductoras de la tensión superficial en sistemas acuosos.

Son, pues, objeto de la presente invención los silanos de la fórmula general



25 en la que

$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^3$ , dentro de la molécula, son iguales o distintos y significan restos de hidrocarburo alifático o aromático,

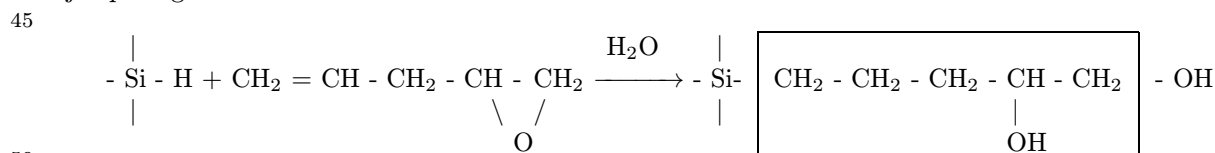
30  $\text{R}^4$  es un resto hidrocarburo bivalente, de 4 a 12 átomos de carbono, que está unido a un grupo hidroxilo lateral, habida cuenta de que el resto hidrocarburo puede estar interrumpido por un oxígeno de un grupo éter,

$\text{R}^5$  es un resto iónico hidrófilo.

35 Son ejemplos de restos preferidos para  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^3$  los restos metilo, etilo, propilo, butilo o fenilo. No obstante, con preferencia solo uno de los restos  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^3$  será un resto fenilo.

Con preferencia, por lo menos el 90 % de los restos  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^3$  son restos metilo.

40 El resto  $\text{R}^4$  es un resto hidrocarburo bivalente, de 4 a 12 átomos de carbono, que está unido a un grupo hidroxilo lateral. Este resto deriva de un epóxido que presenta un doble enlace olefínico, accesible a la hidrosililación y cuyo anillo epoxi está abierto. En esquema, esto puede representarse mediante el ejemplo siguiente:



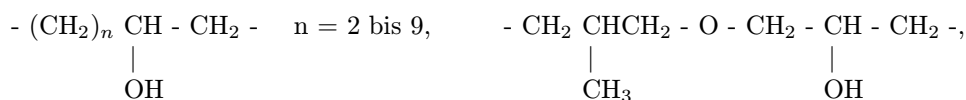
El grupo enmarcado corresponde al resto  $\text{R}^4$ .

Son ejemplos preferidos de restos  $\text{R}^4$  los siguientes:

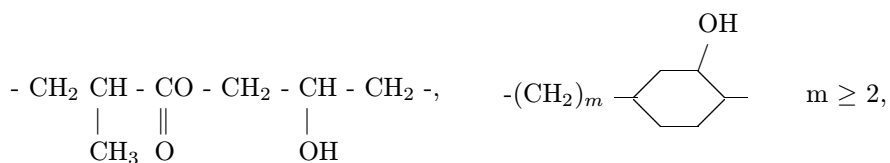
55

60

## ES 2 084 521 T3



5



10

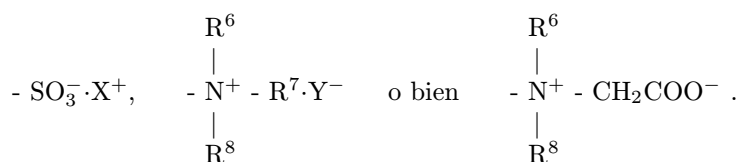
15



20

R<sup>5</sup> es un resto iónico de la fórmula

25



30

En ellas, los restos R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> son restos alquilo de 1 a 6 átomos de carbono que, dentro de la molécula, pueden ser iguales o distintos. Ejemplos de tales restos son el resto metilo, etilo, propilo, butilo o isobutilo.

35

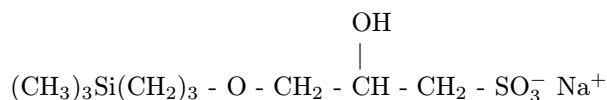
X<sup>+</sup> es un catión monovalentes, a saber, por lo general un ion hidrógeno, un ion alcalino, 1/2 de un ion alcalinotérreo o un ion amonio eventualmente sustituido. Como iones amonio sustituidos se toman en consideración en particular los iones isopropil-amonio, trietil-amonio, butilmetil-amonio u octil-amonio.

40

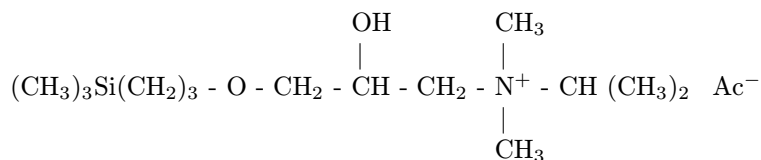
Y<sup>-</sup> es cualquier anión, con preferencia un ion halógeno o un ion acetato. Como ion halógeno es preferido el ion cloro.

Ejemplos de los silanos de la presente invención son los compuestos siguientes:

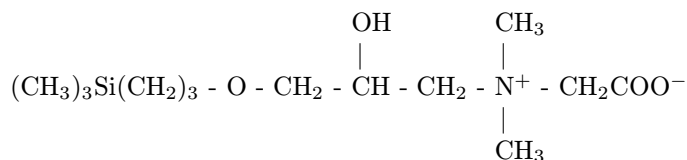
45



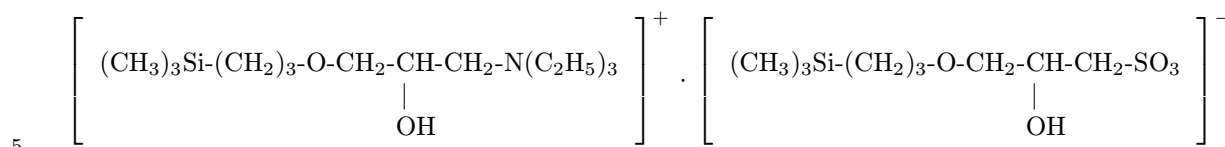
50



55

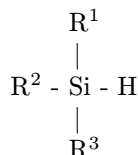


60



Otro objeto de la presente invención consiste en la obtención de los compuestos de la invención. Esta obtención está caracterizada porque

- a) sobre silanos de la fórmula general

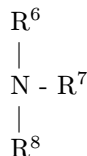


se adicionan epóxidos que están provistos de un doble enlace olefínico, en presencia de un catalizador de hidrosililación, y

- b) a continuación, los epóxidos modificados con silano resultantes de la abertura del anillo epoxi, por métodos ya conocidos,

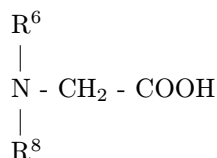
b1) se sulfonan o

b2) se cuaternizan por reacción con aminas terciarias de la fórmula



en presencia de un ácido YH o bien

- b3) se convierten en la betaína por reacción con un compuesto de la fórmula



La hidrosililación se lleva a cabo con preferencia a temperatura elevada y/o en presencia de un disolvente, habida cuenta de que, como catalizador, se emplea un catalizador de platino.

La etapa b1) del procedimiento se lleva a cabo del modo ya conocido: por reacción de los epóxidos modificados con silano con sulfito alcalino/hidrogenosulfato alcalino o bien con el sulfito/hidrogenosulfato del catión deseado, en presencia de un disolvente polar. La reacción se lleva a cabo con preferencia a temperatura elevada, p.ej. a la temperatura de ebullición de la mezcla isopropanol/agua.

La etapa b2) del procedimiento, a saber, la reacción de los epóxidos modificados con silano, con las distintas aminas terciarias se efectúa también con preferencia en presencia de un disolvente polar, en especial de un alcohol alifático de cadena corta, de bajo punto de ebullición, tal como p.ej. el isopropanol. La reacción se realiza en presencia de un ácido protónico, siendo preferido como tal el ácido acético.

La etapa b3) del procedimiento comprende la reacción de los epóxidos modificados con silanos con un ácido dialquilaminoacético, en presencia de un disolvente polar, en especial de un alcohol alifático de bajo peso molecular, tal como p.ej. el isopropanol.

También es posible, lógicamente, en un procedimiento similar, hacer reaccionar en primer lugar el epóxido modificado con silano con una dialquilamina, p.ej. con la dimetilamina, y el producto resultante

se convierte a continuación en la betaína por reacción con cloroacetato sódico en presencia de un disolvente polar, tal como el isopropanol.

5

El experto ya conoce que la constante de formación de micelas [cmc] en soluciones acuosas, que es un parámetro importante para la caracterización del poder tensioactivo de un compuesto, depende del grado de unión del ion opuesto con el resto tensioactivo. Por ejemplo, cuando la unión del ion opuesto con el resto tensioactivo se hace más fuerte, entonces disminuye la [cmc] del tensioactivo. El grado de unión depende de la polarizabilidad, de la valencia y de la envoltura hidratada que tiene el ion opuesto. Por lo tanto, las propiedades tensioactivas específicas de un compuesto, tales como el poder espumante y humectante, la solubilidad y la reducción de la tensión superficial, no depende solo de su resto tensioactivo, sino también del ion opuesto.

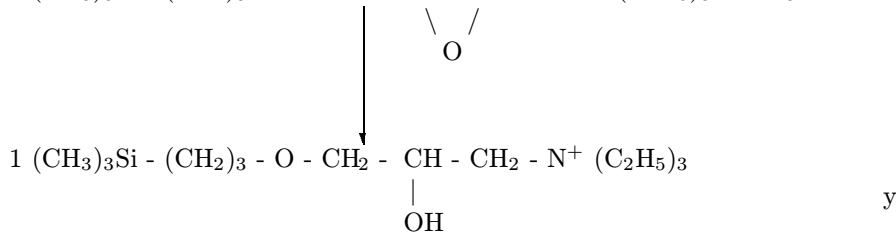
15

Es posible realizar de forma simultánea las etapas b1) y b2) del procedimiento y obtener un tensioactivo aniónico-catiónico, por ejemplo llevando a cabo la reacción del producto resultante de la etapa a) del procedimiento con un hidrogenosulfito de trialquilamonio. Entonces se obtiene en cantidades equimolares el sulfonato y además el correspondiente compuesto de amonio cuaternario en forma de complejo. Esto se ilustra mediante el siguiente esquema de reacción:

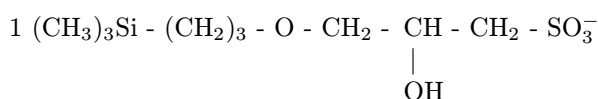
20



25



30



35

Otro objeto de la invención es el uso de los silanos de la invención como tensioactivos para medios acuosos. Con ello resulta posible, por adición de un 1 % en peso de los compuestos de la invención, reducir la tensión superficial de las soluciones acuosas, dejándola en valores de incluso 23 mN/m. La biodegradabilidad de los compuestos de la presente invención tiene también una importancia muy especial. Se completa además con la estabilidad a la hidrólisis que tienen los tensioactivos silanos.

40

Las principales posibilidades de uso de los tensioactivos silanos de la invención son, entre otras, las siguientes:

45

como humectantes:

50

para formulaciones para el tratamiento de plantas (formulaciones agroquímicas); para la mejora de la humectación de sustratos de baja energía, tales como las superficies de polietileno o de polipropileno; para la aplicación en la industria de las pinturas; para la fabricación de películas fotográficas; para la técnica galvanica;

como dispersantes:

55

para colorantes de dispersión, pigmentos y cargas de relleno;

como emulsionantes o aditivos para la industria textil, para mejorar los auxiliares textiles, avivados, lubricantes, formulaciones antiestáticas; como auxiliar de tintura;

60

como tensioactivos en general:

para el uso en formulaciones para extintores; como estabilizadores de espuma; como aditivos tensioactivos para tinturas de imprenta de secado rápido, adhesivos, adhesivos en dispersión, para adhesivos de fusión; para el uso en detergentes; como aditivos para productos de limpieza industrial;

como materias primas para el uso en cosmética, p.ej. en productos para el cuidado corporal, champús, geles de baño y ducha;

5 en aplicaciones técnicas y domésticas:

como agentes antisedimentantes; para el uso en detergentes para lavavajillas, lavadoras, productos de limpieza de WC, emulsiones autobrillantes.

10 La obtención de los compuestos de la presente invención y sus propiedades se ilustran con más detalle mediante los ejemplos siguientes.

Ejemplo 1

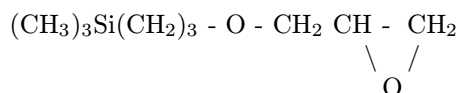
15 *Obtención del [glicidiloxipropil]trimetilsilano*

En un autoclave de laboratorio, de 300 ml de capacidad, se pesan 30,3 g de éter de alilo y glicidilo (0,266 moles) y 3 mg de catalizador de platino. El autoclave y su contenido en atmósfera de gas inerte (argón) se enfrían en un baño de acetona/hielo seco y se introducen por sifonado 19,7 g de trimetilsilano (0,266 moles, p.f. = 6,7°C) a partir de una fase condensada. Se cierra el autoclave y se calienta a 130°C. La presión interior aumenta hasta 7,6 bar, después vuelve a descender hasta 3,2 bar, lo cual indica que ha tenido lugar una reacción.

25 Se enfría a temperatura ambiente, se expande la tensión interna del autoclave, se elimina el catalizador de platino por filtración.

Oxígeno de epóxido: teoría 8,5 %, realidad 8,4 %.

30 El análisis por espectroscopía RMN <sup>29</sup>Si y <sup>1</sup>H proporciona la siguiente estructura de producto:



35 Los componentes volátiles se eliminan a 20°C con el vacío generado por una bomba de aceite y después el residuo se utiliza sin necesidad de purificación ulterior.

Ejemplo 2

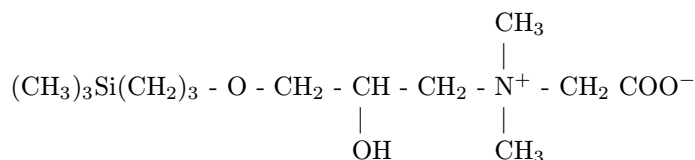
40 *Reacción del [glicidilpropil]trimetilsilano con ácido dimetilaminoacético (betaína)*

En un matraz de tres bocas, de 250 ml, provisto de agitador, refrigerante de reflujo y embudo de decantación, se depositan 20,8 g de ácido dimetilaminoacético anhidro (0,2 moles) junto con 57,9 ml de isopropanol, y se calientan a 50°C.

A continuación se añaden lentamente, por goteo, 37,8 g del [glicidiloxipropil]trimetilsilano (0,2 moles) obtenido en el ejemplo 1.

50 Una terminada la adición por goteo, se mantiene en ebullición a reflujo durante otras 6 horas. A continuación se eliminan el disolvente y las impurezas volátiles por concentración en evaporador rotatorio a 80°C, con el vacío generado por una bomba de aceite.

55 Queda un residuo pulverulento blanco, cuya solución al 1 % en agua destilado se extiende 10 mm sobre una superficie de polipropileno y reduce la tensión superficial del agua hasta un valor de 22,8 mN/m.





# ES 2 084 521 T3

TABLA

*Disminución de la tensión superficial en función de la concentración de una solución acuosa*

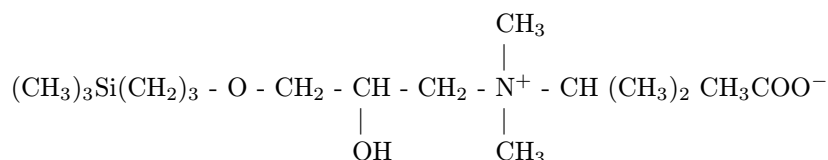
Concentración (% en peso)	Tensión superficial (mN/m) (T = 25°C)
1,0	22,8
0,5	23,6
0,4	27,5
0,3	28,6
0,2	31,8
0,1	35,3

### Ejemplo 3

*Reacción del [glicidiloxipropil]trimetilsilano con dimetilisopropilamina/ácido acético (cuaternización)*

A una mezcla de 18,13 g de dimetilisopropilamina (0,208 moles), 6,25 g de ácido acético (0,104 moles) y 10,0 g de isopropanol se le añaden por goteo a una temperatura interior de 50°C 19,67 g de [glicidilpropil]trimetilsilano (0,104 moles). A continuación se agita durante una hora más a esta temperatura, obteniéndose una solución transparente después de agitar una hora adicional. Después de una reacción posterior de 5 horas a la temperatura de reflujo se da por finalizada la reacción. En el evaporador rotatorio se concentra el producto, eliminando el disolvente a 70°C y con el vacío de una bomba de aceite. Se obtiene un líquido transparente, viscoso, de color pardo amarillento (% de N según la teoría: 4,18; realidad: 3,69; % de N cuat. según la teoría: 4,18; realidad: 3,61).

Según la espectroscopía realizada, el producto corresponde a la fórmula general siguiente



Una solución al 1 % en agua se extiende 32 mm sobre el polipropileno y presenta una tensión superficial de 22,6 mN/m.

TABLA

*Disminución de la tensión superficial en función de la concentración de una solución acuosa*

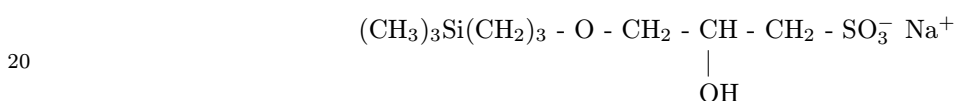
Concentración (% en peso)	Tensión superficial (mN/m) (T = 25°C)
1,0	22,6
0,5	25,7
0,4	26,3
0,3	27,0
0,2	28,8
0,1	31,6

Ejemplo 4

5 *Reacción del [glicidiloxipropil]trimetilsilano con hidrogenosulfito sódico (sulfonato)*

En un matraz de tres bocas, de 250 ml de capacidad, provisto de refrigerante de reflujo y embudo de decantación, se depositan 18,9 g de [glicidiloxipropil]trimetilsilano (0,1 mol) junto con 24,12 g de agua, 38,3 g de isopropanol y 2,52 g de sulfito sódico (0,02 moles), y se calientan en atmósfera de nitrógeno hasta la temperatura de reflujo. A continuación se añaden por goteo 22,5 g de una solución al 37 % de tiosulfato sódico en agua. Una vez terminada la reacción, la mezcla reaccionante se ajusta a pH 7 por adición de una solución de ácido acético al 10 % en peso y después se filtra.

Se eliminan por destilación en el evaporador rotatorio los componentes volátiles, primero a presión normal, después con el vacío generado por una bomba de aceite, pero en ningún caso se superan la temperatura de 90°C. Se obtiene un sólido blanco, cuya solución acuosa al 1 % se extiende 20 mm sobre una lámina de polipropileno y presenta una tensión superficial de 25,9 mN/m.



TABLA

*Disminución de la tensión superficial en función de la concentración de una solución acuosa*

Concentración (% en peso)	Tensión superficial (mN/m) (T = 25°C)
1,0	25,9
0,5	26,8
0,3	27,9
0,2	28,8
0,1	30,0

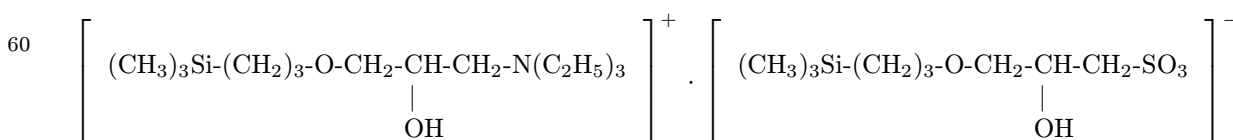
40 Ejemplo 5

*Reacción del [glicidiloxipropil]trimetilsilano con hidrogenosulfito de trietilamonio (tensioactivo catiónico-aniónico)*

En un matraz de tres bocas, de 250 ml, provisto de agitador, refrigerante de reflujo y embudo de decantación, se introducen 23,12 g (0,126 moles) de hidrogenosulfito de trietilamonio disuelto en 50 g de isopropanol y se le añaden por goteo 47,5 g (0,252 moles) de [glicidiloxipropil]trimetilsilano, a una temperatura interior de 30°C. Se agita durante una hora adicional, con lo cual la mezcla reaccionante se vuelve transparente y después se calienta a reflujo, manteniéndose en estas condiciones durante 6 h.

Se enfría y se le añade bentonita A/J 10 al 1 % en peso y se filtra. A continuación se eliminan los componentes volátiles sobre un baño de agua a 80°C, con el vacío generado por bomba de aceite.

Se obtiene un producto viscoso, transparente como el agua, que se disuelve en agua dando una solución turbia. La solución al 1 % en agua destilada presenta una tensión superficial de 23 mN/m y un extendimiento de 30 mm sobre una plancha de polipropileno. Los estudios analíticos realizados con espectroscopía RMN <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C confirman que el producto de reacción se ajusta a la estructura esperada



# ES 2 084 521 T3

TABLA

*Disminución de la tensión superficial en función de la concentración de una solución acuosa*

Concentración (% en peso)	Tensión superficial (mN/m) (T = 25°C)
1,0	23,0
0,5	24,5
0,4	24,9
0,3	25,9
0,2	30,1
0,1	36,7

*Comprobación de la estabilidad a la hidrólisis de las sustancias de la presente invención a pH 4, pH 7 y pH 12*

La estabilidad a la hidrólisis de los productos de la invención se pone de manifiesto a título de ejemplo con soluciones al 1 % en agua destilada del compuesto cuaternario preparado en el ejemplo 3 así como del tensioactivo catiónico-aniónico sintetizado en el ejemplo 5.

Para determinar el poder humectante se mide el extendimiento de una gota de 50  $\mu$ l de la solución de tensioactivo al 1 % sobre una lámina de polipropileno, tomando los puntos de máximo extendimiento superficial. El agua pura en estas condiciones tiene un extendimiento de 8 mm (valor cero o valor de referencia).

*a) solución acuosa al 1 % del compuesto cuaternario*

Almacenaje/d a temp. amb.	Extendimiento [mm] a			Aspecto de la solución
	pH 4	pH 7	pH 12	
0	60	32	30	ligeram. turbio
5	65	25	25	ligeram. turbio
10	60	25	25	ligeram. turbio
15	60	25	25	ligeram. turbio
60	70	30	20	ligeram. turbio

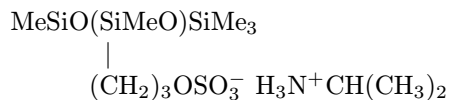
*b) Solución al 1 % del tensioactivo catiónico-aniónico*

Almacenaje/d a temp. amb.	Extendimiento [mm] a			Aspecto de la solución
	pH 4	pH 7	pH 12	
0	30	30	25	turbio
5	60	50	35	turbio
10	60	28	30	turbio
15	60	25	40	turbio
60	40	40	30	turbio

## ES 2 084 521 T3

Ejemplo de comparación

5 A título comparativo se somete también a los estudios de estabilidad a una solución acuosa al 1 % de un éster siloxanosulfato de fórmula media



10

15

20

25

Almacenaje/d a temp. amb.	Extendimiento [mm] a			Aspecto de la solución
	pH 4	pH 7	pH 12	
0	40	30	35	turbio
1	/	38	20	turbio
2	/	40	10	turbio
3	/	40	10	turbio
4	/	40	/	turbio
7	/	30	/	turbio
≥14	/	/	/	turbio

El estudio confirma que los tensioactivos silanos de la presente invención tienen una excelente estabilidad a la hidrólisis en comparación con los tensioactivos siloxanos del estado de la técnica.

30

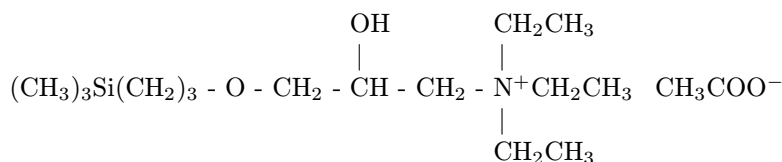
Ejemplo 6

La reacción del epoxisilano sintetizado en el ejemplo 1 con trietilamina y dimetilaminoetanol se lleva a cabo tal como se describe en el ejemplo 3.

35

Con ello se obtienen productos de las estructuras mostradas a continuación. Las propiedades tensioactivas de las soluciones al 1 % en peso de estas sustancias se presentan también a continuación.

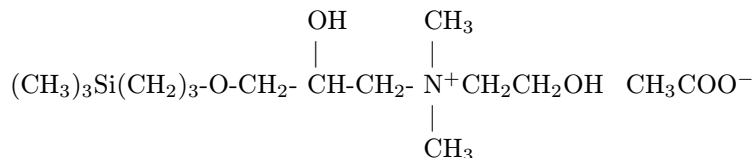
40



45

La tensión superficial de una solución acuosa al 1 % en peso se sitúa en 22,7 mN/m, el extendimiento sobre una lámina de polipropileno es de 20 mm.

50



55

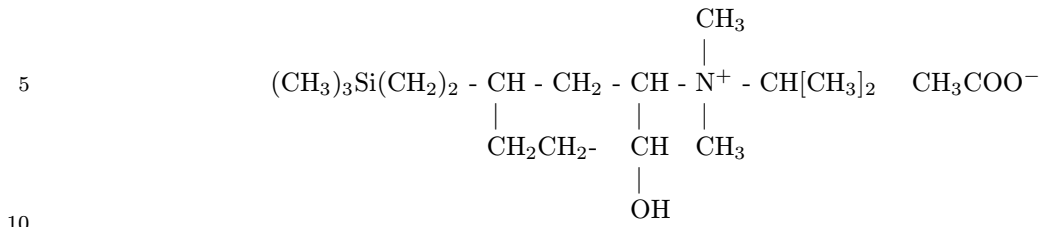
La tensión superficial de una solución acuosa al 1 % en peso se sitúa en 25,1 mN/m, el extendimiento sobre una lámina de polipropileno es de 10 mm.

Ejemplo 7

60

Siguiendo la ejecución experimental del ejemplo 1 se adiciona el óxido de vinilciclohexeno sobre el trimetilsilano, con lo cual el último se hidrosilila. El epoxisilano resultante se convierte a continuación en el compuesto cuaternario correspondiente según lo descrito en el ejemplo 3 por reacción con dimetilisopropilamina y ácido acético en isopropanol como disolvente. Se obtiene un líquido transparente, poco viscoso, de color pardo amarillento. Según indica la espectroscopía realizada, este producto posee la estructura siguiente:

## ES 2 084 521 T3



La tensión superficial de una solución acuosa al 1 % en peso de esta sustancia se sitúa en 33,5 mN/m, el extendimiento sobre una lámina de polipropileno es de 11 mm, resultando llamativa la mala solubilidad del producto.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

REIVINDICACIONES

5 1. Silanos de la fórmula general



en la que

15  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$ , dentro de la molécula, son iguales o distintos y significan restos de hidrocarburo alifático o aromático,

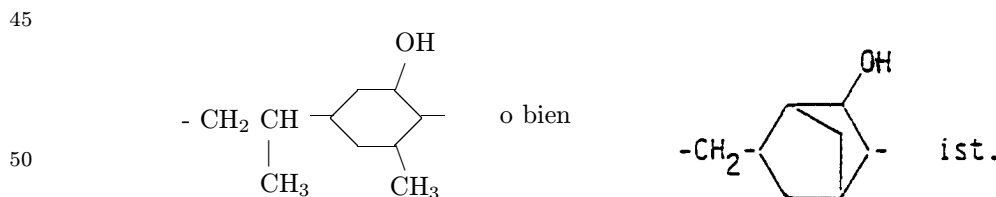
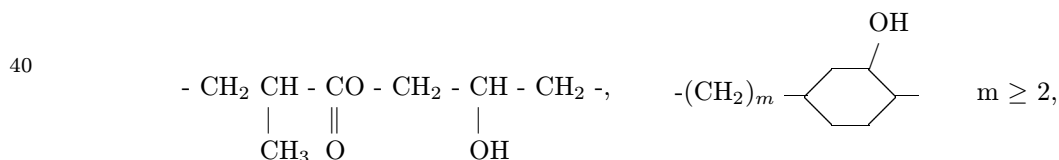
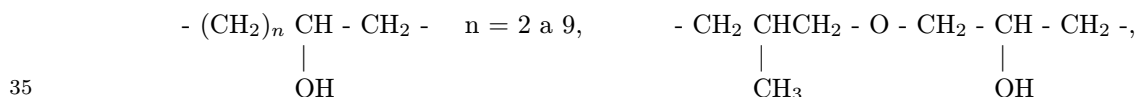
20  $R^4$  es un resto hidrocarburo bivalente, de 4 a 12 átomos de carbono, que está unido a un grupo hidroxilo lateral, habida cuenta de que el resto hidrocarburo puede estar interrumpido por un oxígeno de un grupo éter

$R^5$  es un resto iónico hidrófilo.

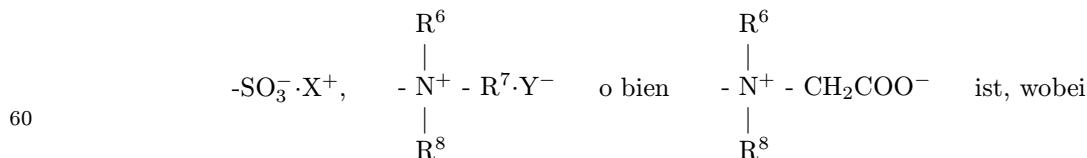
25 2. Silanos según la reivindicación 1, **caracterizados** porque  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  son restos alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, habida cuenta de que uno de estos restos puede estar sustituido por un resto fenilo.

3. Silanos según la reivindicación 2, **caracterizados** porque por lo menos el 90 % de los restos  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  son restos metilo.

30 4. Silanos según una o varias de las reivindicaciones anteriores, **caracterizados** porque el resto  $R^4$  es uno de los restos



55 5. Silanos según una o varias de las reivindicaciones anteriores, **caracterizados** porque el resto  $R^5$  es un resto de las fórmulas



en ellas  $R^6$ ,  $R^7$  y  $R^8$  son restos alquilo de 1 a 6 átomos de carbono que, dentro de la molécula, pueden ser iguales o distintos,

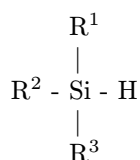
X<sup>+</sup> es un ion hidrógeno, un ion alcalino, 1/2 de un ion alcalinotérreo o un ion amonio eventualmente sustituido,

Y<sup>-</sup> es cualquier anión, con preferencia un ion halógeno o un ion acetato.

5 6. Procedimiento para la obtención de compuestos según las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque

a) sobre silanos de la fórmula general

10



15

se adicionan epóxidos que están provistos de un doble enlace olefínico, en presencia de un catalizador de hidrosililación, y

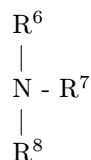
20

b) a continuación, los epóxidos modificados con silano resultantes de la abertura del anillo epoxi, por métodos ya conocidos,

b1) se sulfonan o

25

b2) se cuaternizan por reacción con aminas terciarias de la fórmula

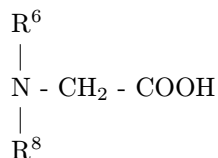


30

en presencia de un ácido YH o bien

35

b3) se convierten en la betaína por reacción con un compuesto de la fórmula



40

7. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado** porque la hidrosililación se lleva a cabo a temperatura elevada y/o en presencia de un disolvente.

45

8. Procedimiento según la reivindicación 6 ó 7, **caracterizado** porque la hidrosililación se efectúa en presencia de un catalizador de platino.

9. Utilización de silanos según la reivindicación 1 a 5 como tensioactivos biodegradables, estables a la hidrólisis, para medios que contengan agua.

50

**NOTA INFORMATIVA:** Conforme a la reserva del art. 167.2 del Convenio de Patentes Europeas (CPE) y a la Disposición Transitoria del RD 2424/1986, de 10 de octubre, relativo a la aplicación del Convenio de Patente Europea, las patentes europeas que designen a España y solicitadas antes del 7-10-1992, no producirán ningún efecto en España en la medida en que confieran protección a productos químicos y farmacéuticos como tales.

55

60

Esta información no prejuzga que la patente esté o no incluida en la mencionada reserva.