

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

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
24. Oktober 2013 (24.10.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/156185 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
C07F 7/18 (2006.01) *C08G 77/388* (2006.01)
C08G 77/20 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2013/053651
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
25. Februar 2013 (25.02.2013)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
10 2012 206 510.5
20. April 2012 (20.04.2012) DE
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** **EVONIK INDUSTRIES AG** [DE/DE]; Rellinghauser Straße 1 - 11, 45128 Essen (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (71) **Anmelder (nur für US):** **WASSMER, Christian** [DE/DE]; Hebelstrasse 12, 79688 Hausen (DE). **STANDKE, Burkhard** [DE/DE]; Chrischonastr. 25, 79540 Lörrach (DE). **SCHLOSSER, Thomas** [DE/DE]; Blumenacker 18, 79594 Inzlingen (DE). **KRAUSE, Regina** [DE/DE]; Kaminfegerstr. 20, 79618 Rheinfelden (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) **Title:** NOVEL, MONO-SYNTHESIZABLE, SPONTANEOUSLY WATER-SOLUBLE, SUBSTANTIALLY VOC-FREE, ENVIRONMENTALLY FRIENDLY (METH)ACRYLAMIDO-FUNCTIONAL SILOXANOL SYSTEMS, PROCESS FOR THEIR PREPARATION AND USE

(54) **Bezeichnung :** NEUE, EINFACH SYNTHETISIERBARE, SPONTAN WASSERLÖSLICHE, IM WESENTLICHEN VOC FREIE, UMWELTFREUNDLICHE (METH)ACRYLAMIDO-FUNKTIONELLE SILOXANOLSYSTEME, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG SOWIE VERWENDUNG

(57) **Abstract:** The invention relates to a composition and to a process for preparing the composition comprising substantially water-soluble (meth)acrylamido-functional siloxanols and to the use thereof. The composition contains acrylamido-functional siloxanols which are obtained by reacting an aminoalkyl-functionalized silicon compound (or the hydrolysis product resulting from the addition of water) with acrylic acid anhydride. Typical starting materials are: 3-aminopropyltrimethoxysilane, 3-aminopropyltriethoxysilane, 3-aminopropylmethyldimethoxysilane, 3-aminopropylmethyldiethoxysilane, 1-aminomethyltrimethoxysilane, etc. The products of the method can be described in an idealized manner by the following formula: $(R^1O)_a[(R^1O)_{1-a}(R^2)_bSi(C)_{1+b}O]_n[(Y)Si(C)_{1+b}O]_m R^1 \cdot (HX)_z(V)$, wherein -C corresponds to an acrylamido group and -Y to OR^1 or $O_{1/2}$, R^1 is hydrogen and R^2 is an alkyl group, -HX is an acid with X as an organic/inorganic acid radical.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung und ein Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzung umfassend im Wesentlichen wasserlösliche (Meth)acrylamido-funktionelle Siloxanole sowie deren Verwendung. Die Zusammensetzung enthält Acrylamido-funktionelle Siloxanole, die durch Umsetzung einer Aminoalkyl-funktionalisierte Siliciumverbindung (oder des sich nach Wasserzugabe ergebenden Hydrolyseproduktes) mit Acrylsäureanhydrid. Typische Ausgangsmaterialien sind: 3-Aminopropyl-trimethoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan, 3-Aminopropyl-methyldimethoxysilan, 3-Aminopropyl-methyldiethoxysilan, 1-Aminomethyltrimethoxysilan etc. Die Produkte des Verfahrens lassen sich idealisiert mit folgender Formel beschreiben: $(R^1O)_a[(R^1O)_{1-a}(R^2)_bSi(C)_{1+b}O]_n[(Y)Si(C)_{1+b}O]_m R^1 \cdot (HX)_z(V)$, wobei - C einer Acrylamido-Gruppe entspricht und - Y entspricht OR^1 oder $O_{1/2}$, R^1 Wasserstoff und R^2 eine Alkyl-Gruppe, - HX eine Säure mit X einem org./anorg. Säurerest entspricht.

WO 2013/156185 A1

Neue, einfach synthetisierbare, spontan wasserlösliche, im Wesentlichen VOC freie, umweltfreundliche (Meth)acrylamido-funktionelle Siloxanolsysteme, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie Verwendung

Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung und ein Verfahren zur Herstellung der
5 Zusammensetzung umfassend (Meth)acrylamido-funktionelle Siloxanole, vorzugsweise im
Wesentlichen wasserlösliche (Meth)acrylamido-funktionelle Siloxanole, sowie deren
Verwendung.

Für den Einsatz von Glasfasern in Faserverbundwerkstoffen wird die Glasfaser häufig mit
funktionalisierten Silanen oberflächenbehandelt. Dies geschieht gängigerweise mit Hilfe
10 wässriger Schichten in denen das organofunktionelle Silan gelöst wird. Abhängig von der
chemischen Funktion der Silane können die gewünschten Eigenschaften wie zum Beispiel
Faserstärke oder auch Schneidbarkeit (speziell für die Kurzfaserverstärkung) positiv beeinflusst
werden. Die organofunktionellen Silane tragen dabei auch wesentlich zur Haftungsvermittlung
15 zwischen der anorganischen Faser und dem organischen Harz bei. Obwohl die Applikation
mittels wässriger Schichten angestrebt wird, erfolgt die Herstellung der organofunktionellen
Silane noch in organischen Lösemitteln.

So werden beispielsweise spezielle Methacryl-funktionalisierte Silane wie zum Beispiel 3-
Methacryloxypropyl-trimethoxysilan in Faserverbundwerkstoffen eingesetzt, beispielhaft erwähnt
20 seien Thermo- und Duroplaste, um die Performance des Faserverbundwerkstoffs zu erhöhen.
Auch in anderen Anwendungen, wie bei der Füllstoffmodifizierung, in Beschichtungen oder in
Kleb-/Dichtstoffen werden diese funktionalisierten Silane als Haftvermittler zwischen
organischer und anorganischer Matrix eingesetzt.

Eine weitere Anwendung liegt in der Modifizierung von speziellen Eigenschaften wie
beispielsweise der Erhöhung der Schneidbarkeit von Glasfasern. Einige der dafür genutzten
25 Verbindungen sind Methacrylamidoalkylalkoxysilane, wie $(RO)_xRSiNH(CO)C(CH_3)=CH_2$ oder
auch Chrom (III) Methacrylsäure Chlor Komplexe wie zum Beispiel Volan[®] der Fa. Du Pont (R =
C1 – C6 Alkylgruppe).

Um die Verbindungen in wässrigen Schichten anzubieten, müssen sie eine gute
Wasserlöslichkeit aufweisen. Die Chrom basierten Methacrylatverbindungen zeigen eine gute
30 Wasserlöslichkeit. Jedoch haben sie den Nachteil schwermetallhaltig zu sein. Das

Methacrylamidoalkylalkoxysilan führt in wässrigem Medium zur Hydrolyse der Alkoxygruppen und zur Freisetzung der korrespondierenden Alkohole Methanol (giftig) und Ethanol und damit zur Bildung von VOC (volatile organic compounds).

In WO 00/75148 A1 (hier Vergleichsbeispiel 1) wird eine Synthese ausgehend von
5 Aminopropyltriethoxysilan mit einem Methacrylsäuremethylester in Gegenwart von
Dibutylzinnoxid (DBTO) beschrieben. Diese Umsetzung weist eine Reihe von Nachteilen auf,
zum einen wird für eine möglichst vollständige Umsetzung ein Überschuss an
Methacrylsäureester von 100 % eingesetzt, der wieder abdestilliert werden muss. Damit ist die
Raum-Zeit-Ausbeute schlecht. Zudem wird die Umsetzung bei hohen Temperaturen bei 165 –
10 170 °C durchgeführt, wodurch es zu Problemen aufgrund der Neigung zur Polymerisation der
Acrylsäure kommt. Zur Vermeidung der Polymerisation muss ein Stabilisator eingesetzt werden.
Als Katalysatoren für eine möglichst vollständige Umsetzung werden giftige,
umweltgefährdende Zinn-organische Verbindungen wie zum Beispiel Di-butylzinnoxid (DBTO)
eingesetzt. Ein weiterer Nachteil dieses Verfahrens ist die aufwändige Rektifikation des
15 Reaktionsproduktes bei hohen Sumpftemperaturen und möglichst niedrigem Absolutdruck.
Dafür ist ein weiterer Gasphasenstabilisator einzusetzen, um eine Polymerisation in der
Kolonne zu vermeiden. Im Sumpf bleibt ein schwermetallhaltiger Rückstand zurück, der
gesondert entsorgt werden muss. Das Destillationsprodukt, das kommerziell erhältliche Produkt
Y-5997 von der Fa. Momentive $(\text{CH}_3\text{O})_x(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_{3-x}\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CO})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, ist in Wasser
20 nahezu unlöslich.

In US Patent 3,249,461 wird die Synthese von Methacrylamidopropylmethoxysilan durch die
Umsetzung von Methacryloylchlorid in inerten wasserfreien Lösungsmitteln mit
Aminopropyltrimethoxysilan beschrieben. Nachteilig in diesem Prozess ist die Freisetzung einer
äquimolaren Menge an Chlorwasserstoff, der aus dem Prozess aufwändig abgetrennt werden
25 muss. Außerdem verringert der Lösungsmittelanteil die Raum-Zeit-Ausbeute. Auch die
Verwendung von Dinitrobenzol als Stabilisator ist von Nachteil.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Bereitstellung von (Meth)acrylamido-funktionellen,
siliciumorganischen Verbindungen, die eine hervorragende Wasserlöslichkeit aufweisen sollen,
insbesondere sollten sie spontan in Wasser löslich sein. Ferner sollten sie besonders
30 umweltfreundlich, insbesondere ohne schwermetallhaltige Katalysatoren und/oder bedenkliche
organische Lösemittel herstellbar sein. Gleichfalls sollte der Einsatz an Stabilisatoren, wie er im
Stand der Technik notwendig ist, reduziert werden, insbesondere sollte ein Verfahren entwickelt

werden, das ohne die Verwendung von Gasphasenstabilisatoren auskommt. Eine weitere Aufgabe bestand darin, ein Verfahren aufzufinden, das eine Herstellung als Eintopf-Reaktion erlaubt. Zudem bestand eine Aufgabe darin das Anwendungsspektrum der bereitzustellenden (Meth)acrylamido-funktionellen, siliciumorganischen Verbindungen aufzufächern und weiteren vorteilhaften Anwendungen zugänglich zu machen. Eine weitere Aufgabe bestand darin die Belastung an organischen Lösemitteln, insbesondere der reinen Kohlenwasserstoffe zu reduzieren, besser zu vermeiden und vorzugsweise auch die VOC Freisetzung bei der Anwendung durch Hydrolyse der Alkoxyfunktionen stark zu reduzieren. Zudem sollte die Anwendung beim Nutzer deutlich vereinfacht werden, indem die Zusammensetzung ggf. nach einer Verdünnung sofort appliziert werden kann und vorzugsweise selbst in wässriger Lösung ggf. nach einer Verdünnung lagerstabil ist. Daher bestand eine weitere Aufgabe darin, dass der Anwender anders als bei Systemen des Standes der Technik keine langen Vorlaufzeiten unter Verwendung mehrerer Komponenten, d.h. Zugabe von Wasser und Säure oder dergleichen, vor der Benutzung der (Meth)acrylamido-funktionellen siliciumorganischen Verbindungen beachten muss, sondern sie sofort ggf. nach spontaner Verdünnung in Wasser sofort verwenden kann.

Gelöst wurden die Aufgaben mit einer Zusammensetzung nach Anspruch 1 und 16 sowie mit dem Verfahren nach Anspruch 5 und der Verwendung nach Anspruch 17, wobei bevorzugte Ausführungsformen in den Unteransprüchen und in der Beschreibung erläutert sind. Ebenso wurde die Aufgabe gelöst durch eine gezielte wässrige Umsetzung von Aminosilanen, insbesondere von Aminoalkylalkoxysilanen, bevorzugt von Di- und/oder Triaminoalkyl-funktionellen Silanen, in Gegenwart von Feuchte oder wässrigen Medien (synonym zu: in Gegenwart von Wasser), besonders bevorzugt durch Hydrolyse und vorzugsweise Kondensation von N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrialkoxysilan und/oder 3-Aminopropyltrialkoxysilan zu Oligomeren, nachfolgend auch kurz Siloxanole genannt, und Umsetzung mit einem Acrylsäureanhydrid, insbesondere (Meth)acrylsäureanhydrid in wässrigem Medium. Die erhaltenen wasserlöslichen Acrylamido-funktionellen Siloxanole werden vorzugsweise zumindest teilweise, besonders bevorzugt vollständig hydrolysiert und optional im Wesentlichen (hydrolyse)alkoholfrei eingestellt. Ein großer Vorteil der Erfindung ist es, dass die so erhaltenen Acrylamido-funktionellen Siloxanole vorzugsweise ohne weitere Aufreinigung als Sumpfpfprodukt verwendet werden können. Damit können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren und den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthaltend Acrylamido-funktionellen Siloxanole besonders wirtschaftliche und ökologische Produkte angeboten werden.

Gegenstand der Erfindung ist eine Zusammensetzung umfassend Acrylamido-funktionelle Siloxanole, insbesondere im Wesentlichen wasserlösliche Acrylamido-funktionelle Siloxanole, die abgeleitet sind aus einer

a) Umsetzung einer Komponente A, die eine Aminoalkyl-funktionalisierte Siliciumverbindung ist,
5 ausgewählt aus

(i) einem Aminoalkyl-funktionellen Alkoxysilan oder einem Gemisch von Aminoalkyl-funktionellen Alkoxysilanen, jeweils in Gegenwart einer definierten Menge Wasser, oder

(ii) einem Hydrolyse- oder Kondensationsprodukt mindestens eines Aminoalkyl-funktionellen Alkoxysilans
10 oder

(iii) einem Gemisch, umfassend mindestens ein Aminoalkyl-funktionelles Alkoxysilan und einem Hydrolyse- und/oder Kondensationsprodukt mindestens eines Aminoalkyl-funktionellen Alkoxysilans,

15 mit einer Komponente B, die ein Acrylsäureanhydrid ist, und optional

b) Entfernen zumindest eines Teils des Hydrolysealkohols, und optional zumindest eines Teils des Wassers, das in (i) und optional in (ii) oder (iii) eingesetzt wurde, wobei optional zum Entfernen des Hydrolysealkohols in diesem Schritt weiteres Wasser zugesetzt wird,
20 vorzugsweise wurden auch (ii) und (iii) durch Reaktion mit einer definierten Menge Wasser hergestellt.

Es wurde festgestellt, dass bei der direkten Umsetzung von Aminosilanen mit Acrylsäureanhydrid die unerwünschten Umesterungsprodukte auftreten, denn die freigesetzte
25 Methacrylsäure reagiert unter Umesterung mit den Alkoxygruppen des Aminosilans.

Den Erfindern ist es überraschend gelungen, diese unerwünschten Umesterungsreaktionen, die bei einer Umsetzung von Aminosilanen mit (Meth)acrylsäureanhydrid auftreten, zu vermeiden.

Die unerwünschte Umesterung kann vermieden werden, wenn vor der Umsetzung mit

30 (Meth)acrylsäureanhydrid die Aminosilane durch Hydrolyse und optional Kondensation zu Siloxanen, vorzugsweise zu Siloxanolen oligomerisiert werden, wobei überraschend nachfolgende Acrylamidbildung zwischen den Aminoalkyl-funktionellen Siliciumverbindungen und dem (Meth)acrylsäureanhydrid gelingt.

Bevorzugt wird zur Hydrolyse der Aminoalkyl-funktionellen Silane eine definierte Menge Wasser eingesetzt, die vorzugsweise zwischen größer gleich 0,1 mol bis 4,5 mol, insbesondere zwischen 0,1 bis 2,0 mol Wasser/mol Silicium-Atome einschließlich der Grenzwerte liegt, bevorzugt zwischen größer gleich 0,3 mol bis 1,5 mol Wasser/mol Silicium-Atome der
5 Aminoalkyl-funktionellen Siliciumverbindungen, besonders bevorzugt ist eine Wassermenge zwischen größer gleich 0,5 bis 1,0 mol Wasser/mol Silicium-Atome.

Die Sumpftemperatur kann bei der Umsetzung mit (Meth)acrylsäureanhydrid durch die Zutropf-Geschwindigkeit von (Meth)acrylsäureanhydrid gesteuert werden. Durch eine Kühlung des
10 Reaktionskolbens kann eine schnellere Zugabe von (Meth)acrylsäure erreicht werden. Die maximal mögliche Sumpftemperatur ist abhängig von dem Stabilisatorsystem in der Reaktionsmischung und dem Siedepunkt der eingesetzten Komponenten.

Als im Wesentlichen wasserlöslich gelten Acrylamido-funktionelle Siloxanole, die als solche
15 wasserlöslich sind, insbesondere sich zu mindestens 3 bis 99,9 Gew.-% in Wasser lösen lassen oder sich entsprechend mit Wasser mischen lassen. Bevorzugte Wirkstoffkonzentrationen in Wasser liegen zwischen größer gleich 3 bis 50 Gew.-% in der Gesamtzusammensetzung, bevorzugt zwischen größer gleich 3 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugte alternative Konzentrationsbereiche liegen zwischen größer gleich 3 bis 10 Gew.-% oder auch zwischen 15
20 bis 45 Gew.-%. Dabei lassen sich die Acrylamido-funktionellen Siloxanole spontan in Wasser auflösen und bilden vorzugsweise klare Lösungen. Diese Lösungen sind lagerstabil, beispielsweise über mindestens drei Monate im geschlossenen Behälter bei 50 °C. Entsprechend einer Alternative gelten aber auch Acrylamido-funktionelle Siloxanole als
25 Lösung bringen lassen und vorzugsweise klare Lösungen bilden.

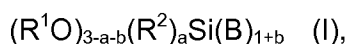
Besonders bevorzugte Zusammensetzungen umfassen Acrylamido-funktionelle Siloxanole, insbesondere im Wesentlichen wasserlösliche Acrylamido-funktionelle Siloxanole, die abgeleitet sind aus einer Umsetzung a) einer Komponente A, einer Aminoalkyl-funktionalisierten
30 Siliciumverbindung, die ausgewählt ist aus (ii) einem Hydrolyse- und/oder Kondensationsprodukt mindestens eines Aminoalkyl-funktionellen Alkoxysilans oder (iii) einem Gemisch, umfassend mindestens ein Aminoalkyl-funktionelles Alkoxysilan und ein Hydrolyse- und/oder Kondensationsprodukt mindestens eines Aminoalkyl-funktionellen Alkoxysilans, mit einer Komponente B, die ein Acrylsäureanhydrid ist, insbesondere der Formel IV, und optional

b) Entfernen zumindest eines Teil des Hydrolysealkohols, und optional zumindest eines Teils des Wassers, wobei optional zum Entfernen des Hydrolysealkohols in diesem Schritt weiteres Wasser zugesetzt wird. Vorzugsweise werden die Acrylamido-funktionellen Siloxanole so lange mit Wasser versetzt und der Hydrolysealkohol entfernt bis quasi vollständige Hydrolyse der Alkoxygruppen eingetreten ist.

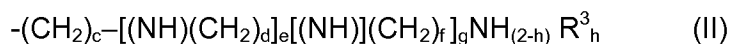
Erfindungsgemäß können grundsätzlich alle Aminoalkoxysilane zur Herstellung der Hydrolysate und Kondensate und nachfolgender Umsetzung mit (Methyl)acrylsäureanhydrid eingesetzt werden. Für die angestrebte verbesserte Löslichkeit werden bevorzugt Aminosilane mit einem primären und vorzugsweise mindestens einer sekundären Aminogruppe gewählt; diese mindestens Diamino-funktionellen Silane führen zu einer nochmals verbesserten Löslichkeit des entsprechenden (Meth)acrylamidoalkyl Siloxanols. Vorteil der zusätzlichen sekundären Aminogruppe ist, dass sie die bei der Reaktion freigesetzte (Meth)acrylsäure unter Bildung eines entsprechenden Salzes (Aminohydro(meth)acrylat) neutralisiert.

Das Aminohydro-(meth)acrylat kann basisch gespalten werden. Als Basen eignen sich vorzugsweise basische Alkalisalze wie NaOH oder KOH, bevorzugt Alkalialkoxide wie NaOR oder KOR, bevorzugt für R = Alkyl- vorzugsweise Methyl- und besonders bevorzugt ist Kaliummethylat.

Bevorzugte Aminoalkyl-funktionelle Alkoxysilane entsprechen der Formel I



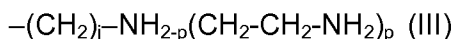
wobei die Gruppe-B in Formel I unabhängig einer Gruppe der Formel II



entspricht, in Formel I mit R^1 unabhängig eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen, insbesondere mit 1, 2, 3 oder 4 C-Atomen, bevorzugt Methyl, Ethyl oder Propyl, und R^2 unabhängig eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen ist, insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl oder Octyl, und in Formel II mit R^3 unabhängig eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-, Aryl- oder Alkylaryl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen in Formel II,

insbesondere Methyl, Ethyl, Butyl oder Benzyl, wobei h gleich 0 besonders bevorzugt ist, und in Formel I ist a unabhängig gleich 0 oder 1, b unabhängig gleich 0, 1, 2, bevorzugt ist b gleich 0, und in Formel II ist c unabhängig ausgewählt aus 1, 2, 3, 4, 5 und 6, d ist unabhängig ausgewählt aus 1, 2, 3, 4, 5 und 6, e ist unabhängig ausgewählt aus 0, 1, 2, 3, 4, 5 und 6, f ist unabhängig ausgewählt aus 1, 2, 3, 4, 5 und 6, g ist unabhängig ausgewählt aus 0, 1, 2, 3, 4, 5 und 6, und h ist unabhängig 0 oder 1, alternativ bevorzugt sind e = g = 0 oder 1, und d = f = 2 oder 3 und h = 0 mit c = 3 und b = 0 und a = 0, besonders bevorzugte Kombinationen sind mit R¹ gleich Methyl oder Ethyl a = 0 und b = 0 mit c = 3 und g, e und h jeweils gleich 0; alternativ gleichfalls bevorzugt sind a = 0, b = 0, c = 3, e = 1, d = 1, 2 oder 3, vorzugsweise ist d = 2, und g = 0, h = 0, für Diamino-funktionelle Silane,

oder die Gruppe B entspricht der Formel III



mit j = 1, 2 oder 3 und p = 0, 1 oder 2, bevorzugt ist p ausgewählt aus 1 und 2, zweckmäßig kann auch p = 0 sein.

Generell ist es bevorzugt, wenn das Aminoalkyl-funktionelle Alkoxysilan einem Diaminoalkyl-funktionellen oder einem Triaminoalkyl-funktionellen Silan, vorzugsweise einem Diaminoalkyl-funktionellen oder einem Triaminoalkyl-funktionellen Alkoxysilan der Formel I entspricht. Ebenso besonders bevorzugt sind Gemische der vorgenannten Silane, wie Aminosilan mit Diaminosilan oder auch Aminosilan mit Triaminosilan oder Diaminosilan mit Triaminosilan sowie auch Gemische mit drei oder mehr verschiedenen Aminosilanen der Formel I.

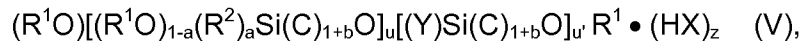
Als Acrylsäureanhydrid werden vorzugsweise Methacrylsäure oder (unsubstituiertes) Acrylsäureanhydrid eingesetzt, besonders bevorzugt gemäß der Formel IV



wobei R⁴ unabhängig ein Wasserstoffatom oder eine Methyl-Gruppe und R⁵ unabhängig ein Wasserstoffatom oder eine Methyl-Gruppe ist, vorzugsweise ist R⁵ ein Wasserstoffatom. Bevorzugt sind (CH₂=C(CH₃)CO)₂O und (CH₂=CHCO)₂O.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung, die aus der Umsetzung von (i), (ii) und/oder (iii) erhalten werden können, können idealisiert gemäß der nachfolgenden allgemeinen idealisierten Formel V für mindestens ein im Wesentlichen wasserlösliches Acrylamido-funktionelles Siloxanol dargestellt werden, wobei die Acrylamido-funktionellen Siloxanole vorzugsweise

5 lineare, cyclische und vernetzte Strukturen aufweisen können,



wobei in der allgemeinen Formel V

- C eine Acrylamido-Gruppe ist und
- 10 - Y entspricht OR^1 oder in vernetzten und/oder raumvernetzten Strukturen unabhängig voneinander OR^1 oder $O_{1/2}$,
- wobei R^1 im Wesentlichen Wasserstoff entspricht oder optional teilweise auch R^1 unabhängig eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen ist, vorzugsweise ist R^1 zu kleiner 10 Mol.-%, bevorzugt kleiner 5 Mol.-% ein Alkyl, besonders bevorzugt kleiner
- 15 2 Mol.-%, vorzugsweise kleiner gleich 1 Mol.-%, und R^2 einer linearen, verzweigten oder cyclischen Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen entspricht, insbesondere gemäß der Definition von Formel (I),
- HX eine Säure darstellt, wobei X ein anorganischer oder organischer Säure-Rest ist,
- mit jeweils unabhängig a gleich 0 oder 1, jeweils unabhängig b gleich 0, 1 oder unabhängig
- 20 zusätzlich optional 2, vorzugsweise ist b gleich 0, mit jeweils unabhängig eine ganze Zahl u größer gleich 2, u' größer gleich 0 und z größer gleich 0 und $(u + u') \geq 2$, insbesondere ist z gleich 0 oder größer gleich 1, vorzugsweise kann z kleiner bis gleich der Anzahl an sekundären Stickstoffatomen des eingesetzten Aminosilans sein, gleichfalls bevorzugt kann z größer der Anzahl der sekundären Stickstoffatome sein,
- 25 - wobei die Zusammensetzung im Wesentlichen frei von Verdünnungsmittel, insbesondere organischen Lösemitteln, besonders bevorzugt von protischen organischen Lösemitteln, ist und beim Vernetzen im Wesentlichen keinen Alkohol mehr freisetzt.

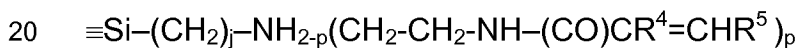
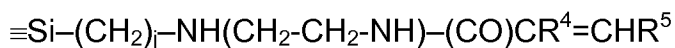
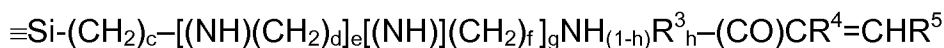
Bevorzugt ist u im Mittel ausgewählt aus einer ganzen Zahl von 2 bis 500, insbesondere von 2

30 bis 150, vorzugsweise aus 2 bis 80, einschließlich aller dazwischen liegenden Zahlenwerte wie 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75 und 80 sowie jeweils mit einer Schwankungsbreite von bis zu plus/minus 5, bevorzugt liegt u zwischen größer gleich 20 bis 80, besonders bevorzugt zwischen 20 bis 60, vorzugsweise zwischen größer gleich 20 bis

40. Wobei unabhängig davon u' im Mittel ausgewählt sein kann aus einer ganzen Zahl zwischen 0 bis 200, insbesondere von 0 bis 100, vorzugsweise aus 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 20, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80 und 85 sowie jeweils mit einer Schwankungsbreite von bis zu plus/minus 5, bevorzugt liegt u' zwischen größer gleich 10 bis 40, bevorzugt 10 bis 35,
 5 Besonders bevorzugt liegt die Summe von (u + u') zusammen im Mittel zwischen größer gleich 5 bis 100, insbesondere zwischen größer gleich 20 bis 75, wie um 25 bis 60.

Als HX kommt Acrylsäure oder auch jede andere für die spätere Anwendung geeignete organische oder anorganische Säure in Betracht. Generell kann die in der Zusammensetzung
 10 vorliegende Acrylsäure bei Bedarf abgetrennt werden. Vorzugsweise kann sie, über Wasserstoffbrückenbindungen oder als Salz gebunden, in der Zusammensetzung verbleiben und bei einer späteren Anwendung zur Vernetzung des Produktes bspw. als Comonomer beitragen.

- 15 Beispielhaft dargestellte Acrylamido-Gruppen (Gruppe-C) an den Silicium-Atomen der Siloxanole sind nachfolgend jeweils an einem Siliciumatom exemplarisch dargestellt:



Grundsätzlich sind unter einer Acrylamido-Gruppe (Gruppe-C), insbesondere einer Acrylamido-Gruppe der Siloxanole, alle denkbaren Umsetzungen der genannten Aminoalkyl-funktionellen Gruppen mit (Meth)acrylsäureanhydrid bzw. $\text{CHR}^5=\text{CR}^4(\text{CO})-$ zu verstehen, insbesondere aber
 25 die aus einer Umsetzung einer Amino-funktionellen Gruppe-B gemäß der Formel II und/oder III mit einem Acrylsäureanhydrid der Formel IV. Somit kann eine Gruppe C ausgewählt sein aus
 $-(\text{CH}_2)_c-[(\text{NH})(\text{CH}_2)_d]_e[(\text{NH})](\text{CH}_2)_f]_g\text{NH}_{(1-h)}\text{R}_h^3-(\text{CO})\text{CR}^4=\text{CHR}^5,$
 $-(\text{CH}_2)_j-\text{NH}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH})-(\text{CO})\text{CR}^4=\text{CHR}^5$ und
 $-(\text{CH}_2)_j-\text{NH}_{2-p}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-(\text{CO})\text{CR}^4=\text{CHR}^5)_p.$

30

Gleichfalls Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung, umfassend Acrylamido-funktionelle Siloxanole, insbesondere im Wesentlichen wasserlösliche Acrylamido-funktionelle Siloxanole, sowie Zusammensetzungen erhältlich nach diesem Verfahren, indem

- das Verfahren in mindestens einem Schritt in Gegenwart von Wasser, vorzugsweise einer definierten Menge Wasser durchgeführt wird, und
 - eine Komponente A, eine Aminoalkyl-funktionelle Siliciumverbindung, ausgewählt ist aus:
 - (i) mindestens einem Aminoalkyl-funktionellen Alkoxysilan oder einem Gemisch von Aminoalkyl-funktionellen Alkoxysilanen der Formel I, definiert wie vorstehend, oder
 - (ii) einen Hydrolyse- oder Kondensationsprodukt mindestens eines Aminoalkyl-funktionellen Alkoxysilans der Formel I oder
 - (iii) einen Gemisch umfassend mindestens ein Aminoalkyl-funktionelles Alkoxysilan der Formel I und einem Hydrolyse- und/oder Kondensationsprodukt mindestens eines Aminoalkyl-funktionellen Alkoxysilans der Formel I,
 - mit einer Komponente B, einem Acrylsäureanhydrid der Formel IV, definiert wie vorstehend, insbesondere Methacrylsäureanhydrid oder das (unsubstituierte) Acrylsäureanhydrid, umgesetzt wird, und optional
 - der bei der Umsetzung gebildete Hydrolysealkohol zumindest teilweise entfernt wird.
- Vorzugsweise wird die Umsetzung in Gegenwart eines Verdünnungsmittels durchgeführt, wobei ein organisches protisches Verdünnungsmittel wie Alkohol bevorzugt ist.

Dabei ist es bevorzugt, wenn die definierte Menge Wasser in einem Verfahrensschritt vor dem Schritt der Umsetzung mit der Komponente B eingestellt wird, insbesondere zur Herstellung der Komponenten A (ii) oder (iii) aus (i).

Erfindungsgemäß ist es nicht notwendig, die erhaltenen Zusammensetzungen weiter aufzureinigen, insbesondere ist eine aufwendige destillative Aufarbeitung der Acrylamido-funktionellen Siloxanole nicht notwendig, denn vorzugsweise können direkt die Sumpfprodukte verwendet werden. Die erfindungsgemäßen Sumpfprodukte bedürfen keiner weiteren Aufreinigung, weil keine störenden Katalysatoren oder störenden Stabilisatoren in den Sumpfprodukten enthalten sind. Folglich lassen sich die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen viel wirtschaftlicher und mit umweltverträglicheren Ausgangssubstanzen herstellen als es im Stand der Technik beschrieben ist.

Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, dass keine Gasphasen-stabilisatoren verwendet werden müssen, wie es im Stand der Technik notwendig ist, denn die erfindungsgemäße Verfahrensführung erlaubt es die Zusammensetzung direkt als Sumpfprodukt zu verwenden. Eine aufwändige Rektifikation der Produkte wie im Stand der

Technik kann unterbleiben. Folglich lassen sich die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen viel wirtschaftlicher und mit umweltverträglicheren Ausgangssubstanzen herstellen als es im Stand der Technik beschrieben ist.

- 5 Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ist, dass sie beim Anwender kürzere Vorbereitungszeiten vor der Anwendung ermöglichen. So kann eine erfindungsgemäße Zusammensetzung beim Anwender einfach mit Wasser auf die gewünschte Konzentration gebracht werden; sie löst sich spontan auf und bildet eine klare Lösung. Einfaches Rühren beschleunigt die Auflösung in Wasser. Auf die Zugabe von weiteren Chemikalien, wie im Stand
10 der Technik, Säure etc., kann verzichtet werden.

Gemäß bevorzugter Ausführungsformen wird das Verfahren vorzugsweise mit einer Aminoalkyl-funktionellen Siliciumverbindung, ausgewählt aus einem Aminoalkyl-funktionelle Alkoxysilan der Formel I, oder einem Hydrolyse- oder Kondensationsprodukt mindestens eines Aminoalkyl-
15 funktionellen Alkoxysilans der Formel I oder einem Gemisch, umfassend mindestens ein Aminoalkyl-funktionelles Alkoxysilan der Formel I und einem Hydrolyse- und/oder Kondensationsprodukt mindestens eines Aminoalkyl-funktionellen Alkoxysilans der Formel I durchgeführt, wobei die Hydrolyse und/oder Kondensation des Aminoalkyl-funktionellen Alkoxysilans der Formel I in Gegenwart einer definierten Menge Wasser erfolgt, vorzugsweise
20 entspricht die definierte Menge Wasser 0,1 bis 2,0 mol Wasser pro Mol Siliciumatome der im Verfahren eingesetzten Aminoalkyl-funktionellen Siliciumverbindung, insbesondere der Formel I, bevorzugt sind 0,3 bis 1,5 mol Wasser pro Mol Siliciumatome der vorgenannten Siliciumverbindung, besonders bevorzugt sind 0,5 bis 1,0 mol Wasser pro Mol Siliciumatome der Siliciumverbindung, vorzugsweise wird die definierte Menge Wasser in einem Verfahrensschritt
25 vor dem Schritt der Umsetzung mit der Komponente B eingestellt und vorzugsweise zumindest teilweise durch die Hydrolyse aufgebraucht.

Gemäß bevorzugter Ausführungsformen wird das Verfahren vorzugsweise mit einem Aminoalkyl-funktionellen Alkoxysilan der Formel I, oder einem Hydrolyse- oder
30 Kondensationsprodukt mindestens eines Aminoalkyl-funktionellen Alkoxysilans der Formel I oder einem Gemisch umfassend mindestens ein Aminoalkyl-funktionelles Alkoxysilan der Formel I und einem Hydrolyse- und/oder Kondensationsprodukt mindestens eines Aminoalkyl-funktionellen Alkoxysilans der Formel I durchgeführt,

- a) mit R^1 unabhängig gleich Methyl oder Ethyl und mit $a = 0$ und $b = 0$ mit $c = 1, 2$ oder 3 und mit der Gruppe-B gemäß Formel II mit $g = 0$ und $e = 1$ und $h = 0$, $d = 1, 2, 3$, vorzugsweise ist $d = 2$, oder
- 5 b) mit R^1 unabhängig gleich Methyl oder Ethyl und mit $a = 0$ und $b = 0$ mit $c = 3$ und mit der Gruppe-B gemäß Formel II mit g, e und h jeweils gleich 0 oder gemäß einer Alternative mit $a = 0, b = 0, c = 3$, und mit der Gruppe-B gemäß Formel II mit $e = 1, d = 1, 2, 3$, vorzugsweise ist $d = 2$ und mit $g = 0, h = 0$ oder mit der Gruppe-B gemäß Formel II mit $e = g = 0$ oder 1 , und $d = f = 2$ oder 3 und $h = 0$ mit $c = 3$ oder mit der Gruppe-B gemäß Formel III mit $j = 3$ und p gleich 1 oder 2 , oder
- 10 c) mit R^1 unabhängig gleich Methyl oder Ethyl und mit $a = 0$ und $b = 0$ mit $c = 2$ und mit der Gruppe-B gemäß Formel II mit g, e und h jeweils gleich 0 oder gemäß einer Alternative mit $a = 0, b = 0, c = 3$, und mit der Gruppe-B gemäß Formel II mit $e = 1, d = 1, 2, 3$, vorzugsweise ist $d = 2$ und mit $g = 0, h = 0$ oder mit der Gruppe-B gemäß Formel II mit $e = g = 0$ oder 1 , und $d = f = 2$ oder 3 und $h = 0$ mit $c = 2$ oder mit der Gruppe-B gemäß Formel III mit $j = 3$
- 15 und p gleich 1 oder 2 , oder
- d) mit R^1 unabhängig gleich Methyl oder Ethyl und mit $a = 0$ und $b = 0$ mit $c = 1$ und mit der Gruppe-B gemäß Formel II mit g, e und h jeweils gleich 0 oder gemäß einer Alternative mit $a = 0, b = 0, c = 3$, und mit der Gruppe-B gemäß Formel II mit $e = 1, d = 1, 2, 3$, vorzugsweise ist $d = 2$ und mit $g = 0, h = 0$ oder mit der Gruppe-B gemäß Formel II mit $e = g = 0$ oder 1 ,
- 20 und $d = f = 2$ oder 3 und $h = 0$ mit $c = 1$ oder mit der Gruppe-B gemäß Formel III mit $j = 3$ und p gleich 1 oder 2 .

Ebenfalls ist es bevorzugt, wenn das Verfahren vorzugsweise mit einem Aminoalkyl-funktionellen Alkoxysilan, oder einem Hydrolyse- oder Kondensationsprodukt mindestens eines

25 Aminoalkyl-funktionellen Alkoxysilans oder einem Gemisch umfassend mindestens ein Aminoalkyl-funktionelles Alkoxysilan und ein Hydrolyse- und/oder Kondensationsprodukt mindestens eines Aminoalkyl-funktionellen Alkoxysilans ausgewählt aus den folgenden Aminoalkyl-funktionellen Alkoxysilanen, insbesondere der allgemeinen Formel I durchgeführt

30 wird: 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan, 3-Aminopropylmethyldimethoxysilan, 3-Aminopropylmethyldiethoxysilan, 1-Aminomethyltrimethoxysilan, 1-Aminomethyltriethoxysilan, 2-Aminoethyltrimethoxysilan, 2-Aminoethyltriethoxysilan, 3-Aminoisobutyltrimethoxysilan, 3-Aminoisobutyltriethoxysilan, N-n-Butyl-3-aminopropyltriethoxysilan, N-n-Butyl-3-aminopropylmethyldiethoxysilan, N-n-Butyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-n-Butyl-3-aminopropylmethyldimethoxysilan, N-n-Butyl-1-amino-

methyltriethoxysilan, N-n-Butyl-1-aminomethylmethyldimethoxysilan, N-n-Butyl-1-aminomethyl-trimethoxysilan, N-n-Butyl-1-aminomethylmethyltriethoxysilan, Benzyl-3-aminopropyltrimethoxy-silan, Benzyl-3-aminopropyltriethoxysilan, Benzyl-2-aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, Benzyl-2-aminoethyl-3-aminopropyltriethoxysilan, Diaminoethylen-3-propyltrimethoxysilan,
5 Diaminoethylen-3-propyltriethoxysilan, Triaminodiethylen-3-propyltrimethoxysilan, Triaminodiethylen-3-propyltriethoxysilan, (2-Aminoethylamino)-ethyltrimethoxysilan, (2-Aminoethylamino)-ethyltriethoxysilan, (1-Aminoethylamino)-methyltrimethoxysilan und (1-Aminoethylamino)-methyltriethoxysilan, wobei insbesondere Di- und oder Triaminoalkoxysilane bevorzugt sind. Besonders bevorzugt sind Diaminoethylen-3-propyltrimethoxysilan,
10 Diaminoethylen-3-propyltriethoxysilan, Triaminodiethylen-3-propyltrimethoxysilan, Triaminodiethylen-3-propyltriethoxysilan,

Weiter ist es besonders bevorzugt, wenn das Verfahren in mindestens einem Schritt in Gegenwart einer definierten Menge Wasser durchgeführt wird, insbesondere wird wie folgt die

- 15 a) Komponente A, eine Aminoalkyl-funktionelle Siliciumverbindung, die ausgewählt ist aus: (i) mindestens einem Aminoalkyl-funktionellen Alkoxysilan oder einem Gemisch von Aminoalkyl-funktionellen Alkoxysilanen der Formel I, definiert wie vorstehend, mit einer definierten Menge Wasser oder Wasser im Überschuss umgesetzt oder (ii) ein Hydrolyse- oder Kondensationsprodukt mindestens eines Aminoalkyl-funktionellen Alkoxysilans der
20 Formel I wird aus dem Aminoalkyl-funktionellen Alkoxysilan der Formel I in Gegenwart einer definierten Menge Wasser hergestellt, (iii) ein Gemisch umfassend mindestens ein Aminoalkyl-funktionelles Alkoxysilan der Formel I und ein Hydrolyse- und/oder
25 Kondensationsprodukt mindestens eines Aminoalkyl-funktionellen Alkoxysilans der Formel I, wird aus dem Aminoalkyl-funktionellen Alkoxysilan in Gegenwart einer definierten Menge Wasser hergestellt, und
- b) nachfolgend mit einer Komponente B, einem Acrylsäureanhydrid der Formel IV, definiert wie vorstehend, insbesondere Methacrylsäureanhydrid oder das (unsubstituierte) Acrylsäureanhydrid, umgesetzt und
- c) optional wird der bei der Umsetzung gebildete Hydrolysealkohol zumindest teilweise
30 entfernt.

Gemäß weiterer bevorzugter Verfahrensvarianten sind Verfahren bevorzugt, in denen

- in einem Schritt (I) umfassend die nachfolgenden Teilschritte die Komponente A eine Aminoalkyl-funktionelle Siliciumverbindung, die vorzugsweise mindestens ein Aminoalkyl-

- funktionellen Alkoxysilan der Formel I ist, wie vorstehend definiert, optional in Gemisch mit einem Verdünnungsmittel, insbesondere organischen protischen Verdünnungsmittel, bevorzugt einem Alkohol, besonders bevorzugt Methanol, Ethanol oder Propanol,
- mit einer definierten Menge Wasser versetzt wird, vorzugsweise wird das Wasser
5 kontinuierlich oder diskontinuierlich zudosiert, vorzugsweise werden 0,5 bis 1,5 mol, besonders bevorzugt 0,5 bis 1,0 mol Wasser pro Mol Siliciumatome der Siliciumverbindung zudosiert; vorzugsweise innerhalb eines definierten Zeitraumes, und vorzugsweise unter Rühren, wobei vorzugsweise im Temperaturbereich 0 bis 75 °C gehalten wird, insbesondere 30 bis 75 °C, bevorzugt zwischen 40 bis 65 °C, besonders bevorzugt zwischen 50 bis 65 °C,
10 zwischen 10 Minuten bis 10 Stunden, vorzugsweise zwischen 10 Minuten bis 5 Stunden, besonders bevorzugt zwischen 10 Minuten bis 2,5 Stunden, und
 - optional wird der Hydrolysealkohol und/oder das zugesetzte Verdünnungsmittel, vorzugsweise der zugesetzte Alkohol, zumindest teilweise entfernt, und
 - zum resultierenden Gemisch wird das Acrylsäureanhydrid der Formel IV zugesetzt,
15 insbesondere bei einer Temperatur des Gemisches zwischen 0 bis 30 °C, vorzugsweise wird das Acrylsäureanhydrid der Formel IV so zudosiert, dass die Temperatur des Gemisches nicht über 75 °C ansteigt, und
 - optional wird dem Gemisch ein Stabilisator zugesetzt, und im Schritt II wird alternativ Schritt (IIa) oder Schritt (IIb) durchgeführt, wobei
 - 20 - in einem Schritt (IIa) gemäß einer Alternative wird nach dem Schritt (I) der Hydrolysealkohol und/oder das zugesetzte Verdünnungsmittel zumindest teilweise unter Umgebungs- oder vermindertem Druck und erhöhter Temperatur entfernt, vorzugsweise wird im Schritt (IIa) Wasser zugesetzt, insbesondere kann das Wasser vor, während und nach weiterer Zugabe von Verdünnungsmittel zugesetzt werden, oder
 - 25 - in einem Schritt (IIb) gemäß einer weiteren Alternative wird nach dem Schritt (I) dem Gemisch eine Base zugesetzt, insbesondere wenn das Acrylsäureanhydrid im molaren Überschuss zu den primären Amino-Gruppen des Aminoalkyl-funktionellen Silans vorliegt, vorzugsweise eine Base, die mit der Acrylsäure ein in Wasser oder in der alkoholisch-wässrigen Phase schwerlösliches Salz bildet, wie bspw. ein Metallsalze, Erdalkalihydroxid, Erdalkalioxid oder Alkalihydroxid, und optional
 - 30 - Abtrennen des Niederschlages, insbesondere des schwerlöslichen Salzes des Acrylats, optional
 - Zugabe einer organischen Säure und zumindest teilweises Entfernen des Hydrolysealkohols und/oder des Verdünnungsmittels sowie optional Entfernen zumindest eines Teils des

Wassers, wobei optional zum Entfernen des Hydrolysealkohols in diesem Schritt weiteres Wasser zugesetzt wird. Die so erhaltene Zusammensetzung kann direkt verwendet werden, vorzugsweise wird sie mit Wasser auf den gewünschten Wirkstoffgehalt an Acrylamido-funktionellem Siloxanol eingestellt. Zur Bildung schwerlöslicher Salze können Alkali- oder Erdalkalihydroxide oder – oxide wie Calciumhydroxid, Calciumoxid aber auch Natriumhydroxid/-oxid verwendet werden. Generell können die Salze von Ca, Mg, Ba, Sr, Al und/oder Zink zur Bildung schwerlöslicher Salze verwendet werden.

Als Verdünnungsmittel kommen generell alle geeigneten Verdünnungsmittel in Betracht, wie organische aprotische oder protische Verdünnungsmittel und Gemische dieser, wie beispielhaft Alkohole, Ether oder Ketone, Essigester, Methylenchlorid, wobei organisch, protische Verdünnungsmittel oder zur Verdünnung der hergestellten Zusammensetzung Wasser bevorzugt sind. Der bereits als Verdünnungsmittel vorhandene und/oder bei der Umsetzung entstandene (Hydrolyse)alkohol wird in allen erfindungsgemäßen Verfahrensvarianten im Wesentlichen, bevorzugt vollständig, entfernt. Die destillative Abtrennung des Alkohols wird vorzugsweise unter vermindertem Druck durchgeführt. Alternativ, bis ein Alkoholgehalt von kleiner 20 Gew.-% bis 0,0001 Gew.-%, vorzugsweise kleiner gleich 12 Gew.-%, bevorzugt kleiner gleich 5 Gew.-%, besonders bevorzugt kleiner gleich 3,0 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt kleiner gleich 1,0 Gew.-%, insbesondere kleiner gleich 0,5 Gew.-% nachgewiesen wird bzw. bis hin zur aktuellen analytischen Nachweisgrenze. In der Regel ist die resultierende erfindungsgemäße Zusammensetzung dann im Wesentlichen lösemittelfrei, insbesondere alkoholfrei. Die so erhaltene Zusammensetzung entspricht bevorzugt direkt der erfindungsgemäßen Zusammensetzung, und muss vorzugsweise nicht selbst weiter aufgereinigt werden.

Besonders bevorzugt ist es, wenn das flüchtige Verdünnungsmittel und der Hydrolysealkohol bis auf einen Gehalt in der Gesamtzusammensetzung von kleiner gleich 12 Gew.-% bis 0 Gew.-% entfernt werden, vorzugsweise auf kleiner gleich 10 Gew.-%, besonders bevorzugt kleiner gleich 5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt kleiner gleich 2 Gew.-% bis 0,0001 Gew.-%, insbesondere kleiner gleich 1 bis 0,0001 Gew.-%, wobei das Entfernen vorzugsweise durch Destillation, insbesondere unter vermindertem Druck im Bereich von 1 bis 1000 mbar, bevorzugt von 0,001 bis 350 mbar, besonders bevorzugt zwischen 0,001 bis 250 mbar, bei einer milden Temperatur von unter 60 °C Sumpftemperatur erfolgt, insbesondere unter 55 °C.

Vorzugsweise wird in dem Verfahren das molare Verhältnis der Stickstoffatome der Aminoalkyl-funktionellen Siliciumverbindung, insbesondere der Aminoalkyl-funktionellen Silane der Formel I, zum molaren Verhältnis der aus dem Acrylsäureanhydrid der Formel IV freigesetzten $\text{CHR}^5=\text{CR}^4(\text{CO})$ - Acrylcarbonyl-Funktion im Bereich von 1 zu 5 bis 5 zu 1 liegt, insbesondere 1 zu 2 bis 2 zu 1, bevorzugt 1 zu 1,5 bis 1,5 zu 1, besonders bevorzugt um 1 zu 1 mit einer Schwankungsbreite von plus/minus 0,5, vorzugsweise plus/minus 0,2.

Alternativ kann es besonders bevorzugt sein, ein Diaminoalkyl-funktionelles Silan äquimolar mit Acrylsäureanhydrid der Formel IV einzusetzen. Dabei fungiert die sekundäre Aminofunktion zur Neutralisierung der freien Acrylsäure und kann zu einem Aminohydro(meth)acrylat abreagieren, das insbesondere nachfolgend basisch spaltbar ist.

Weiter ist ein Verfahren bevorzugt, indem der Wirkstoffgehalt an Acrylamido-funktionellen Siloxanolen auf 0,0001 bis 99,9 Gew.-% in der Gesamtzusammensetzung eingestellt wird, insbesondere auf 10 bis 80 Gew.-%, bevorzugt auf 20 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt auf 35 bis 60 Gew.-%, wobei der Wirkstoffgehalt durch Verdünnung mit einem Verdünnungsmittel, vorzugsweise mit Wasser oder ggf. mit wässrigen Alkoholen oder jedem anderen geeigneten Verdünnungsmittel auf jeden Wert zwischen 99,9 Gew.-% und 0,00001 Gew.-% eingestellt werden kann.

Gleichfalls ist der Zusatz von üblichen Säuren, Basen, Additiven, Hilfsmitteln, Füllstoffen Stabilisatoren, Pigmenten zur Einstellung der Produkteigenschaften, der Farbe oder zur Erhöhung der Lagerstabilität möglich.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Zusammensetzungen erhalten, deren pH-Werte in der Regel nach dem Entfernen des Verdünnungsmittels, Hydrolysealkohols und zumindest Teilen des Wassers einen Wert zwischen 3 bis 11, vorzugsweise zwischen 5 bis 11 aufweisen, insbesondere zwischen 6 bis 10, bevorzugt zwischen 6 bis 8, besonders bevorzugt zwischen 7 bis 8, oder zwischen 6,5 bis 8,0 oder zwischen 8 bis 10. Dabei ist es besonders bevorzugt, wenn die hergestellten Zusammensetzungen (Meth)acrylamidoalkyl-funktionelle Siloxanole umfassen, die ohne eine Modifizierung des pH-Wertes gut wasserlöslich sind. Diese Zusammensetzungen weisen dann üblicherweise einen pH-Wert von 6 bis 9 auf.

Zusätzlich oder alternativ kann der pH-Wert der Zusammensetzung durch Zugabe einer Säure oder Base eingestellt werden. Vorzugsweise kann der pH-Wert einer Zusammensetzung auf einen pH-Wert unterhalb von 8 in wässriger Phase eingestellt werden, besonders bevorzugt zwischen 3 bis 8, insbesondere zwischen 3 bis 6, bevorzugt zwischen 3 bis 5,5, besonders
5 bevorzugt zwischen 3 bis 5,0. Typische Säuren zur Einstellung des pH-Wertes können mineralische Säure, wie HCl, Schwefelsäure oder auch organische Säuren sein, wobei organische Säuren, wie Essigsäure, Milchsäure oder Ameisensäure bevorzugt sind.

Das Herstellverfahren wirkt sich ebenfalls vorteilhaft auf die Viskosität der Zusammensetzungen
10 aus. So sind die erfindungsgemäßen hergestellten Zusammensetzungen leicht bewegliche Flüssigkeiten von einer Viskosität, die eine leichte Verarbeitung, einfaches Umfüllen und Abmessen erlauben. Die Viskosität der Zusammensetzungen – hergestellt als Sumpfprodukt – liegt zwischen 1 mPas bis 2000 mPas, vorzugsweise zwischen 1 bis 1500 mPas, weiter bevorzugt zwischen 1 bis 400 mPas.

15 Gleichfalls Gegenstand der Erfindung sind Zusammensetzungen erhältlich nach einem vorgenannten Verfahren und umfassend Acrylamido-funktionelle Siloxanole, vorzugsweise im Wesentlichen wasserlösliche Acrylamido-funktionelle Siloxanole, insbesondere Acrylamido-funktionelle Siloxanole, die zumindest teilweise bis vorzugsweise im Wesentlichen vollständig
20 hydrolysiert sind, weiter bevorzugt umfasst die Zusammensetzung Acrylamidoalkyl-aminoalkyl-funktionelle Siloxanole und ggf. Acrylamidoalkyl-aminoalkyl-funktionelle Silanole.

Weiter ist Gegenstand der Erfindung die Verwendung einer Zusammensetzung sowie der Verfahrensprodukte als Haftvermittler, zur Funktionalisierung von Glas, insbesondere zur
25 Funktionalisierung von Glasfasern, zur Modifizierung von Füllstoffen, Pigmenten und/oder anorganischen Oberflächen, insbesondere als Füllstoffbeschichtung, Beschichtung von Pigmenten, Beschichtung von anorganischen Oberflächen, in Zahnabformmassen, in Dentalkunststoffmassen, als Additiv in Polymeren, in Klebstoffen, in Dichtstoffen, in Faserverbundwerkstoffen, zusammen mit Polymeren, insbesondere Thermoplasten,
30 Duroplasten, Elastomeren, zur Funktionalisierung von Polymeren, zur Einstellung der Hydrophilie von Polymeren. Besonders bevorzugt ist die Verwendung zu Herstellung wässriger Systeme umfassend die erfindungsgemäßen Acrylamido-funktionelle Siloxanole oder damit modifizierter Materialien, Artikel und/oder Produkte.

Das folgende Beispiel erläutert das erfindungsgemäße Verfahren näher, ohne die Erfindung auf dieses Beispiel zu beschränken.

Bestimmungsmethoden:

- 5 Der Alkoholgehalt nach Hydrolyse wird gaschromatographisch bestimmt (Gew.-%). SiO₂-Gehalt von organischen Siliciumverbindungen: Wird nach dem Fachmann bekannten Verfahren bestimmt, wie bspw. Oxidieren der organischen Bestandteile. Nachfolgend Veraschung, mit Flußsäure abrauchen und Bestimmung der Gewichts Differenz (% = Gew.-%).
Bestimmung von Stickstoff: Nach einer dem Fachmann bekannten Methode, beispielsweise
10 nach Kjeldahl. Trübung: DIN EN ISO 7027, mit Gerät der Fa. HACH Lange, Model 2100 ISO.

Eingesetzte Verbindungen:

“TEMPO (= 2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy free radical)” und “4-hydroxyTEMPO”;
“SANTONOX (Flexsys America, Akron, OH) antioxidant 4,4'-thio-bis (6-t-butyl-m-cresol)”

15

Beispiel 1:

- In einer 500 ml Rührapparatur mit Destillationsbrücke wurden 156,00 g N-(3-(trimethoxysilyl)propyl)ethylendiamin (0,70 mol) und 40,20 g Methanol vorgelegt. Unter Rühren wurden innerhalb von 6 Minuten 9,52 g VE-Wasser (0,53 mol) zugetropft. Die Sumpftemperatur stieg dabei auf 47,8 °C. Bei einer Sumpftemperatur von 54 °C bis 59 °C wurde 2 Stunden nachgerührt. Bei einer Sumpftemperatur von 23,1 °C wurde dann 107,9 g
20 Methacrylsäureanhydrid (0,70 mol) innerhalb von 2 Stunden zugetropft. Dabei stieg die Sumpftemperatur auf max. 51,7 °C. In den Sumpf wurden als zusätzlicher Stabilisator 0,02 g 4-Hydroxy-Tempo gegeben. Anschließend wurden bei einem Absolutdruck von ca. 200 mbar und einer Sumpftemperatur von ca. 40 °C 30,21 g Destillat abgenommen. Der Methanol Gehalt des Destillats betrug 98,3 Flächen% (GC-WLD Bestimmung). Die Viskosität im Sumpf nahm deutlich zu. Für weiterführende Analytik wurden aus dem Sumpf 78,1 g Probe entnommen. Anschließend wurden bei einer Sumpftemperatur von 32,2 °C 99,61 g Wasser innerhalb von zwei Minuten zugegeben. Die Sumpftemperatur stieg dabei auf 36,3 °C an. Bei einem
30 Absolutdruck von 200 mbar und einer Sumpftemperatur von ca. 49 °C wurden 45,2 g Methanol/Wasser-Gemisch abdestilliert. Nachfolgend wurden 120,02 g Wasser eingerührt und bei einem Absolutdruck von 200 mbar bis 128 mbar 106,02 g Methanol/Wasser-Gemisch abdestilliert. Als Sumpfprodukt wurde eine klare leicht viskose gelbliche Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 227,9 g. Wie in Tabelle 1 ersichtlich hat das Produkt einen Feststoffgehalt von 54,6 %.

Tabelle 1: Analysenergebnisse vom Sumpfprodukt aus Beispiel 1

Bestimmung	Methode	Ergebnis
Gesamt-N [%]	s.o.	5,2
Feststoffgehalt [%]	3 g / 3 Stunden / 105 °C	54,6
SiO ₂ Gehalt [%]	s.o.	11,6
pH	DIN ISO 4925	7,7
Dichte [g/cm ³]	DIN 51757	1,142
Viskosität [mPas]	DIN 53015	351
Methanol frei [%]	s.o.	0,1
¹ H- und ¹³ C-NMR	Gefunden wurde das einfach umgesetzte oligomerisierte Zielprodukt. Amidierung ist am primären Amin erfolgt.	

5

Beispiel 2:

In einer 8 l Rührapparatur mit Destillationsbrücke wurde 2490,58 g N-(3-(trimethoxysilyl)propyl)ethylendiamin 11,2 mol) und 640,92 g Methanol vorgelegt. Unter Rühren wurden innerhalb von 11 Minuten 161,54 g VE-Wasser (8,96 mol) zugetropft. Die Sumpftemperatur stieg dabei auf 54,7 °C. Bei einer Sumpftemperatur von 51 °C bis 56 °C wurde 0,8 Stunden nachgerührt. Bei einer Sumpftemperatur von 36,3 °C wurde dann eine Lösung aus 1727,24 g Methacrylsäureanhydrid (11,2 mol) und 3,40 g 4-Hydroxy-Tempo innerhalb von 2,4 Stunden zugetropft. Dabei stieg die Sumpftemperatur auf max. 53,6 °C an. Der Sumpf bleibt farblos klar. Anschließend wurden innerhalb von 14 Minuten 2400,32 g VE-Wasser zudosiert. Bei einem Absolutdruck von ca. 200 mbar bis 112 mbar wurde freies Methanol abdestilliert. Die Sumpftemperatur betrug während der Destillation 46,0 °C bis 52,2 °C. Die Gesamtmenge Destillat betrug 2819,3 g. Während der Destillation wurde in vier Portionen insgesamt 3699,72 g VE-Wasser zugegeben. Als Sumpfprodukt wurde eine klare nur leicht gelblich gefärbte niedrigviskose Flüssigkeit erhalten. Ausbeute: 8082,3 g. Wie in Tabelle 2 ersichtlich hat das Produkt einen Feststoffgehalt von 40,6 %.

10

15

20

Tabelle 2: Analysenergebnisse vom Sumpfprodukt aus Beispiel 2

Bestimmung	Methode	Ergebnis
Gesamt-N [%]	s.o.	4,1
Feststoffgehalt [%]	3 g / 3 Stunden / 105 °C	40,6
SiO ₂ Gehalt [%]	s.o.	8,3
pH	DIN ISO 4925	7,1
Dichte [g/cm ³]	DIN 51757	1,097
Viskosität [mPas]	DIN 53015	20
Methanol frei [%]	s.o.	1,4
¹ H- und ¹³ C-NMR	Gefunden wurde das einfach umgesetzte oligomerisierte Zielprodukt. Amidierung ist am primären Amin erfolgt.	

Vergleichsbeispiel 1 (Vergleichsbeispiel zu WO 00/75148 A1):

In einer 1 l Rührapparatur mit Destillationsbrücke wurden 398,07 g Aminopropyltriethoxysilan (1,8 mol) vorgelegt, 1,99 g Dibutylzinnoxid, 0,037 g Ionol und 0,18 g 4,4'-Thiobis(6-Tertiärbutyl-m-cresol) zugerührt. Anschließend wurde innerhalb von 2 Stunden eine Mischung aus 360,35 g Methylmethacrylat (3,60 mol) und 5,41 g Dipropylamin bei einer Sumpftemperatur von 152,8 °C bis 165,5 °C zudosiert. Nach 0,3 Stunden Reaktionszeit wurde bei einer Kopf­temperatur von 76,5 °C bis 80,4 °C ein Gemisch aus Methanol, Ethanol, Methylmethacrylat und Ethylmethacrylat abgenommen. Nach 2,5 Stunden Destillationszeit wurden bei einem Absolutdruck von 316 mbar bis < 1 mbar und einer Sumpftemperatur bis 157,2 °C Restmengen an Leichtsieder aus dem Sumpfprodukt entfernt. Insgesamt wurden 287,8 g Destillat abgenommen. Als Sumpfprodukt wurden 461,35 g leicht gelbliche niedrigviskose Flüssigkeit erhalten. Ausweislich der Offenbarung der WO 00/75148 A1 wird das Methacryl-Rohprodukt im Hochvakuum destilliert. Für die Zwecke der Bestimmung der Löslichkeit war es vorliegend ausreichend das Rohprodukt zu verwenden, das noch Dibutylzinnoxid enthält. Für eine spätere Anwendung wäre eine gemäß der WO 00/75148 A1 offenbarte Rektifikation notwendig.

Tabelle 3: Analysenergebnisse aus Vergleichsbeispiel 1

Bestimmung	Methode	Ergebnis
Gesamt-N [%]	s.o.	5,0
SiO ₂ Gehalt [%]	s.o.	22,0
Freies Methanol [%]	s.o.	0,1
pH	DIN ISO 4925	9,7
Viskosität [mPas]	DIN 53015	50,1

Löslichkeitsverhalten:

- 5 Tabelle 4 zeigt das Löslichkeitsverhalten in Abhängigkeit des eingesetzten Aminosilans bei der Umsetzung mit Methacrylsäureanhydrid. Sumpfprodukte aus Beispiel 1 und Beispiel 2 zeigen auch bei direktem Lösen in VE-Wasser (ohne Zugabe von Essigsäure) eine gute Löslichkeit (löst sich innerhalb von wenigen Sekunden spontan auf und führt zu klaren Mischungen). Das Sumpfprodukt aus Beispiel 2 zeigt auch bei deutlich erhöhten Konzentrationen ein gutes Löslichkeitsverhalten. Im Vergleich dazu löst sich das Produkt aus Vergleichsbeispiel 1 wie
- 10 auch das kommerziell erhältliche Y-5997 (Momentive Performance Materials, Mischung von 2-Methacrylamidoalkoxypropylsilan mit Ethoxy und Methoxy-Gruppen als Alkoxy-Gruppen) nicht in VE-Wasser (Tabelle 6). Nur bei niedrigen pH Werten zeigt dieses Produkt nach 10 Minuten intensiven Rührens eine Löslichkeit (Tabelle 7).
- 15 Tabelle 4: Übersicht der Löslichkeitsversuche der Sumpfprodukte (3,0% Sumpfprodukt in VE-Wasser).

Sumpfprodukt aus Beispiel	pH (Hydrolysat)	Trübung [FNU]		
		nach 1min.	nach 1h	nach 24h
1 (Edukt: N-(3-(trimethoxysilyl) propyl)ethylendiamin	7,3	Klar	Klar (0,3 FNU)	Klar (0,5 FNU) – nach 6d RT Lagerung
1	4,1 ¹⁾	Klar	Klar (0,3 FNU)	Klar (1,0 FNU) - nach 7d RT Lagerung
2 (Edukt: N-(3-(trimethoxysilyl) propyl)ethylendiamin	5,4 ¹⁾	Klar	Klar (1,1 FNU)	Klar (0,9 FNU)

1) Der pH Wert des Hydrolyсата wurde durch Zugabe von Essigsäure eingestellt.

Tabelle 5: Übersicht der Löslichkeitsversuche vom Sumpfprodukt aus Beispiel 2

Hydrolysat			Trübung [FNU]	
w(Sumpfprodukt) [%]	w(H ₂ O) [%]	pH	1min.	24h
6	94	6,8	0,7 (klar)	0,6 (klar)
12	88	6,7	0,9 (klar)	0,9 (klar)

* w = weight

- 5 Tabelle 6: Löslichkeit von 3% des Produktes aus Vergleichsbeispiel 1 sowie Y-5997 in VE-Wasser

Produkt	pH (Hydrolysat)	Trübung [FNU]		
		nach 10min.	nach 1h	nach 24h
Y-5997	9,1	nicht gelöst	Trüb/Ausfällungen	Trüb/Ausfällungen
Aus Beispiel 3	Nicht bestimmt	nicht gelöst	Trüb/Ausfällungen	Trüb/Ausfällungen

Tabelle 7: Löslichkeit von 3 % Y-5997 in VE-Wasser. Der pH Wert des Hydrolysates wurde durch Zugabe von Essigsäure eingestellt.

pH (Hydrolysat)	Trübung [FNU]			
	nach 1min.	nach 10min.	nach 1h	nach 24h
4,1	Trüb	Klar	Klar (0,3 TE/F)	Klar (1,7 FNU) - nach 7d RT Lagerung

10

VOC Freisetzung in Abhängigkeit der Wirkstoffkonzentration:

Wie in Tabelle 8 ersichtlich zeigt das Y-5997 bei einer 40%igen Wirkstoffkonzentration eine maximale VOC Freisetzung von 18 %. Das Methacrylamidpropylsiloxanol aus Beispiel 2 setzt bei gleicher Wirkstoffkonzentration nur max. 1,4 % VOC frei.

15

Tabelle 8, Vergleich maximale VOC Freisetzung in Abhängigkeit der Wirkstoffkonzentration

Wirkstoffkonzentration [w/w%]	VOC [w/w%]	
	Y-5997	Methacrylamidopropylsiloxan aus Beispiel 2
40	18	1,4
20	9,0	0,7
3	1,35	0,11

* w = weight

Tabelle 9: Berechnung der maximalen VOC Freisetzung

Bestimmung	Methode	Einheit	Methacrylamido-propylsiloxan aus Beispiel 2	Y-5997
Methanol nach Hydrolyse	s.o.	w/w%	1,4	34
Ethanol nach Hydrolyse	s.o.	w/w%	<0,1	11
VOC	Summe aus Methanol / Ethanol nach Hydrolyse	w/w%	1,4	45

5 * w = weight

Löslichkeit und maximale VOC Freisetzung in Abhängigkeit der Wirkstoffkonzentration:

Wie in Tabelle 10 ersichtlich zeigt das Y-5997 bei höheren Wirkstoffkonzentrationen in Wasser/Essigsäure eine schlechte Löslichkeit. Der Zusatz von Essigsäure hilft das Y-5997 bei geringen Wirkstoffkonzentrationen in Wasser zu lösen. Dazu muss das Hydrolysat jedoch 8 Minuten intensiv gerührt werden. Das Methacrylamidopropylsiloxanol aus Beispiel 2 zeigt auch bei hoher Wirkstoffkonzentration eine spontane Löslichkeit. Ein Zusatz von Essigsäure ist nicht notwendig (siehe Tabelle 11).

15 Tabelle 10: Löslichkeit und maximale VOC Freisetzung von Y-5997 in Abhängigkeit von der Wirkstoffkonzentration

Wirkstoffkonzentration [w/w%]	VOC [w/w%]	Löseverhalten
40	18	Produkt ist in VE-Wasser nicht löslich. In 1,50%iger Essigsäure bleibt das Hydrolysat jedoch noch deutlich trüb
20	9,0	Produkt ist in VE-Wasser nicht löslich. In 1,50%iger Essigsäure bleibt das Hydrolysat jedoch noch deutlich trüb
3	1,35	In 1,50%iger Essigsäure wird nach 8min. intensivem Rühren eine klares Hydrolysat erhalten

* w = weight

Tabelle 11: Löslichkeit und maximale VOC Freisetzung von Methacrylamidpropylsiloxanol (Beispiel 2) in Abhängigkeit von der Wirkstoffkonzentration

Wirkstoffkonzentration [w/w%]	VOC [w/w%]	Löseverhalten
40	1,40	Produkt wurde nicht verdünnt
20	0,70	Löst sich spontan in Wasser: klare Flüssigkeit, unverändert nach 4d
8	0,28	Löst sich spontan in Wasser: klare Flüssigkeit, unverändert nach 4d
3	0,11	Löst sich spontan in Wasser: klare Flüssigkeit, unverändert nach 4d

5 * w = „weight“

Beispiel 3:

In einer 1l Rührapparatur mit Destillationsbrücke wurden 251,08 g Dynasytan® TRIAMO (4,7,10-Triazedecyl-trimethoxysilan, 1,0mol) und 80,00 g Methanol vorgelegt. Unter Rühren wurden innerhalb von 2 Minuten 14,42 g VE-Wasser (0,8 mol) zugetropft. Die Sumpftemperatur stieg dabei von 36,8°C auf 41,5 °C. Bei einer Sumpftemperatur von 63-65 °C wurde 1 Stunde nachgerührt. Anschließend wurde der Sumpf auf 26,5 °C abgekühlt und innerhalb von 1,5 Stunden 215,84 g Methacrylsäureanhydrid (1,0 mol) zudosiert. Dabei stieg die Sumpftemperatur auf max. 56,0 °C. In den Sumpf wurden als zusätzlicher Stabilisator 0,42 g 4-Hydroxy-Tempo gegeben (vor der Methacrylsäureanhydrid Zugabe). Es wurde eine Sumpfpfrobe (35,0 g) für analytische Untersuchungen abgenommen. 300,34 g VE-Wasser

wurden in den Sumpf innerhalb von 3 Minuten dosiert. Bei einem Absolutdruck von ca. 180 mbar und einer Sumpftemperatur von ca. 42 °C wurden 430,5 g Destillat (Methanol / Wasser Gemisch) abgenommen. Während der Destillation wurden insgesamt 451,18 g VE-Wasser in Sumpf eingerührt. Zum Schluss der Destillation betrug die Sumpftemperatur 52 °C bei einem

5 Absolutdruck von 100mbar. Als Sumpfprodukt wurde eine klare leicht gelbliche Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 818,7 g

Wie aus Tabelle 12 ersichtlich, hat das Produkt einen Feststoffgehalt von 39,1 %. Es löst sich spontan in Wasser (siehe Tabelle 13)

10

Tabelle 12: Analysenergebnisse bezüglich Beispiel 3

Bestimmung	Methode	Ergebnis
Gesamt-N [%]	s.o.	4,2
Feststoffgehalt [%]	3 g / 8 Stunden / 125 °C	39,1
SiO ₂ Gehalt [%]	AN-SAA 1171	6,7
pH	DIN ISO 4925	6,1
Dichte [g/cm ³]	DIN 51757	1,106
Viskosität [mPas]	DIN 53015	180
Methanol frei [%]	In Anlehnung an SAA0272	0,2
1H- und 13C-NMR	Umsetzungsgrad der Amidierung: ca. 80mol%, Zielprodukt liegt als Oligomer vor	

Tabelle 13: Übersicht der Löslichkeitsversuche bezüglich Beispiel 3

Hydrolysat			Trübung [FNU]	
w(Sumpfprodukt) [%]	w(H ₂ O) [%]	pH	1min.	24h
6	94	6,8	2,9 (klar)	1,6(klar)
12	88	6,7	3,1 (klar)	2,7(klar)
Hydrolysat			Trübung [FNU]	
w(Sumpfprodukt) [%]	w(0,5%ige Essigsäure) [%]	pH	1min.	24h
6	94	5,1	1,7 (klar)	1,7(klar)
12	88	4,2	1,7 (klar)	2,6(klar)

15

Beispiel 4:

In einer 1l Rührapparatur mit Destillationsbrücke wurden 332,07 g 3-Aminopropyl-triethoxysilan (1,50mol) und 81,04 g Ethanol vorgelegt. Unter Rühren wurden innerhalb von 3 Minuten 21,6 g VE-Wasser (1,2 mol) zugetropft. Die Sumpftemperatur stieg dabei von 32,3 °C auf 33,5 °C. Bei einer Sumpftemperatur von ca. 60 °C wurde 1 Stunde nachgerührt. Anschließend wurde der Sumpf auf 28,9 °C abgekühlt und innerhalb von 36 Minuten 77,1 g Methacrylsäureanhydrid (0,5 mol) zudosiert. Dabei stieg die Sumpftemperatur auf max. 54 °C. In den Sumpf wurden als zusätzlicher Stabilisator 0,42 g 4-Hydroxy-Tempo gegeben (vor der Methacrylsäureanhydrid Zugabe). 300,11 g VE-Wasser wurden in den Sumpf innerhalb von 3 Minuten dosiert. Für analytische Untersuchungen wurde eine Sumpfprobe (56,3 g) entnommen. Durch Zugabe von 27,30 g Eisessig wurde ein pH von ca. 7,9 erreicht. Bei einem Absolutdruck von ca. 146 mbar und einer Sumpftemperatur von ca. 40 °C wurden 390,9 g Destillat (Ethanol / Wasser Gemisch) abgenommen. Während der Destillation wurden insgesamt 50 g VE-Wasser und 121,6 g Eisessig eingerührt. Zum Schluss der Destillation betrug die Sumpftemperatur 50 °C bei einem Absolutdruck von 170 mbar. Als Sumpfprodukt wurde eine leicht trübe gelbliche Flüssigkeit erhalten, die über einen Druckfilter filtriert wurde.

Ausbeute: 531,6 g gelbliche leicht trübe Flüssigkeit.
Das Produkt löst sich spontan in Wasser.

Tabelle 14: Analysenergebnis bezüglich Beispiel 4

Bestimmung	Methode	Ergebnis
Gesamt-N [%]	s.o.	3,4
Feststoffgehalt [%]	3 g / 19 Stunden / 125 °C	42,4
SiO ₂ Gehalt [%]	AN-SAA 1171	14,7
pH	DIN ISO 4925	4,4
Dichte [g/cm ³]	DIN 51757	1,145
Viskosität [mPas]	DIN 53015	76
Ethanol nach Hydrolyse [%]	In Anlehnung an SAA0272	1,6
¹ H- und ¹³ C-NMR	Umsetzungsgrad der Amidierung: >90 mol%, Zielprodukt liegt als Oligomer vor	

Patentansprüche

1. Zusammensetzung umfassend Acrylamido-funktionelle Siloxanole, die abgeleitet sind aus einer

5

a) Umsetzung einer Komponente A, die eine Aminoalkyl-funktionalisierte Siliciumverbindung ist, ausgewählt aus

(i) einem Aminoalkyl-funktionellen Alkoxysilan oder einem Gemisch von Aminoalkyl-funktionellen Alkoxysilanen, jeweils in Gegenwart einer definierten Menge Wasser,

10

oder

(ii) einem Hydrolyse- oder Kondensationsprodukt mindestens eines Aminoalkyl-funktionellen Alkoxysilans

oder

(iii) einem Gemisch umfassend mindestens ein Aminoalkyl-funktionelles Alkoxysilan und einem Hydrolyse- und/oder Kondensationsprodukt mindestens eines Aminoalkyl-funktionellen Alkoxysilans,

15

mit einer Komponente B, die ein Acrylsäureanhydrid ist,

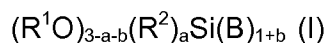
und optional

b) Entfernen zumindest eines Teils des Hydrolysealkohols, wobei optional zum Entfernen des Hydrolysealkohols in diesem Schritt weiteres Wasser zugesetzt wird.

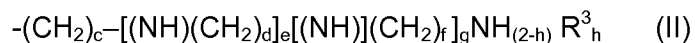
20

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Aminoalkyl-funktionelle Alkoxysilan der Formel I entspricht

25



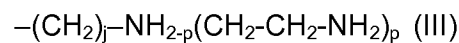
und die Gruppe-B in Formel I unabhängig einer Gruppe der Formel II



30

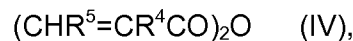
entspricht, in Formel I mit R^1 unabhängig eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen, insbesondere mit 1, 2, 3 oder 4 C-Atomen, R^2 unabhängig eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen, und in Formel II mit R^3 unabhängig eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-, Aryl- oder Alkylaryl-

Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen; und in Formel I ist a unabhängig gleich 0 oder 1, b unabhängig gleich 0, 1 oder 2, bevorzugt ist b gleich 0, in Formel II ist c unabhängig ausgewählt aus 1, 2, 3, 4, 5 und 6, d ist unabhängig ausgewählt aus 1, 2, 3, 4, 5 und 6, e ist unabhängig ausgewählt aus 0, 1, 2, 3, 4, 5 und 6, f ist unabhängig ausgewählt aus 1, 2, 3, 4, 5 und 6, g ist unabhängig ausgewählt aus 0, 1, 2, 3, 4, 5 und 6, und h ist unabhängig 0 oder 1, oder die Gruppe B in Formel I entspricht einer Gruppe der Formel III



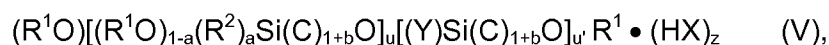
mit $j = 1, 2$ oder 3 und $p = 0, 1$ oder 2 , bevorzugt ist p ausgewählt aus 0 und 1 .

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Acrylsäureanhydrid der Formel IV entspricht,



wobei R^4 unabhängig ein Wasserstoffatom oder eine Methyl-Gruppe und R^5 unabhängig ein Wasserstoffatom oder eine Methyl-Gruppe ist, vorzugsweise ist R^5 ein Wasserstoffatom.

4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein wasserlösliches Acrylamido-funktionelles Siloxanol idealisiert der allgemeinen Formel V entspricht,



wobei

- C einer Acrylamido-Gruppe entspricht und
- Y entspricht OR^1 oder in vernetzten und/oder raumvernetzten Strukturen unabhängig voneinander OR^1 oder $\text{O}_{1/2}$,
- wobei R^1 im Wesentlichen Wasserstoff entspricht und R^2 einer linearen, verzweigten oder cyclischen Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen,
- HX eine Säure darstellt, wobei X ein anorganischer oder organischer Säure-Rest ist,

- mit jeweils unabhängig a gleich 0 oder 1, jeweils unabhängig b gleich 0 oder 1, vorzugsweise ist b gleich 0, mit jeweils unabhängig eine ganze Zahl u größer gleich 2, u' größer gleich 0 und z größer gleich 0 und (u+u') größer gleich 2,
 - wobei die Zusammensetzung im Wesentlichen frei von Verdünnungsmitteln ist und
 5 beim Vernetzen im Wesentlichen keinen Alkohol mehr freisetzt, insbesondere umfasst die Zusammensetzung im Wesentlichen wasserlösliche Acrylamido-funktionelle Siloxanole, insbesondere entspricht C einer Acrylamido-Gruppe ausgewählt aus
 $-(CH_2)_c-[(NH)(CH_2)_d]_e[(NH)](CH_2)_f]_gNH_{(1-h)}R^3_h-(CO)CR^4=CHR^5$,
 $-(CH_2)_j-NH(CH_2-CH_2-NH)-(CO)CR^4=CHR^5$ und
 10 $-(CH_2)_j-NH_{2-p}(CH_2-CH_2-NH-(CO)CR^4=CHR^5)_p$, wobei c, d, e, f, g, h, j, p sowie R^3 , R^4 , R^5 wie vorstehend definiert sind.
5. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung umfassend Acrylamido-funktionelle Siloxanole, indem
- das Verfahren in mindestens einem Schritt in Gegenwart von Wasser, vorzugsweise einer definierten Menge Wasser durchgeführt wird, und
 - eine Komponente A, eine Aminoalkyl-funktionelle Siliciumverbindung, ausgewählt aus
 - (i) mindestens einem Aminoalkyl-funktionellen Alkoxysilan oder einem Gemisch von Aminoalkyl-funktionellen Alkoxysilanen der Formel I, definiert wie in Anspruch 2,
 20 oder
 - (ii) einem Hydrolyse- oder Kondensationsprodukt mindestens eines Aminoalkyl-funktionellen Alkoxysilans der Formel I
 oder
 - (iii) einem Gemisch umfassend mindestens ein Aminoalkyl-funktionelles Alkoxysilan
 25 der Formel I und einem Hydrolyse- und/oder Kondensations produkt mindestens eines Aminoalkyl-funktionellen Alkoxysilans der Formel I,
 - mit einer Komponente B, einem Acrylsäureanhydrid der Formel IV, definiert wie in Anspruch 3, umgesetzt wird und optional
 - der bei der Umsetzung gebildete Hydrolysealkohol zumindest teilweise entfernt wird.
 30
6. Verfahren nach Anspruch 5 gekennzeichnet durch ein Aminoalkyl-funktionelles Alkoxysilan der Formel I

- a) mit R^1 unabhängig gleich Methyl oder Ethyl und mit $a = 0$ und $b = 0$ mit $c = 1, 2$ oder 3 und mit der Gruppe-B gemäß Formel II mit $g = 0$ und $e = 1$ und $h = 0, d = 1, 2, 3$, vorzugsweise ist $d = 2$, oder
- 5 b) mit R^1 unabhängig gleich Methyl oder Ethyl und mit $a = 0$ und $b = 0$ mit $c = 3$ und mit der Gruppe-B gemäß Formel II mit g, e und h jeweils gleich 0 oder gemäß einer Alternative mit $a = 0, b = 0, c = 3$, und mit der Gruppe-B gemäß Formel II mit $e = 1, d = 1, 2, 3$, vorzugsweise ist $d = 2$ und mit $g = 0, h = 0$ oder mit der Gruppe-B gemäß Formel II mit $e = g = 0$ oder 1 , und $d = f = 2$ oder 3 und $h = 0$ mit $c = 3$ oder mit der Gruppe-B gemäß Formel III mit $j = 3$ und p gleich 1 oder 2 , oder
- 10 c) mit R^1 unabhängig gleich Methyl oder Ethyl und mit $a = 0$ und $b = 0$ mit $c = 2$ und mit der Gruppe-B gemäß Formel II mit g, e und h jeweils gleich 0 oder gemäß einer Alternative mit $a = 0, b = 0, c = 3$, und mit der Gruppe-B gemäß Formel II mit $e = 1, d = 1, 2, 3$, vorzugsweise ist $d = 2$ und mit $g = 0, h = 0$ oder mit der Gruppe-B gemäß Formel II mit $e = g = 0$ oder 1 , und $d = f = 2$ oder 3 und $h = 0$ mit $c = 2$ oder mit der Gruppe-B gemäß Formel III mit $j = 3$ und p gleich 1 oder 2 , oder
- 15 d) mit R^1 unabhängig gleich Methyl oder Ethyl und mit $a = 0$ und $b = 0$ mit $c = 1$ und mit der Gruppe-B gemäß Formel II mit g, e und h jeweils gleich 0 oder gemäß einer Alternative mit $a = 0, b = 0, c = 3$, und mit der Gruppe-B gemäß Formel II mit $e = 1, d = 1, 2, 3$, vorzugsweise ist $d = 2$ und mit $g = 0, h = 0$ oder mit der Gruppe-B gemäß Formel II mit $e = g = 0$ oder 1 , und $d = f = 2$ oder 3 und $h = 0$ mit $c = 1$ oder mit der Gruppe-B gemäß Formel III mit $j = 3$ und p gleich 1 oder 2 .
- 20
7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Aminoalkylfunktionelle Silan der Formel I ausgewählt ist aus 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan, 3-Aminopropylmethyldimethoxysilan, 3-Aminopropylmethyldiethoxysilan, 1-Aminomethyltrimethoxysilan, 1-Aminomethyltriethoxysilan, 2-Aminoethyltrimethoxysilan, 2-Aminoethyltriethoxysilan, 3-Aminoisobutyltrimethoxysilan, 3-Aminoisobutyltriethoxysilan, N-n-Butyl-3-aminopropyltriethoxysilan, N-n-Butyl-3-aminopropylmethyldiethoxysilan, N-n-Butyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-n-Butyl-3-aminopropylmethyldimethoxysilan, N-n-Butyl-1-amino-methyltriethoxysilan, N-n-Butyl-1-aminomethylmethyldimethoxysilan, N-n-Butyl-1-aminomethyltrimethoxysilan, N-n-Butyl-1-aminomethylmethyldiethoxysilan, Benzyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, Benzyl-3-aminopropyltriethoxysilan, Benzyl-2-aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, Benzyl-2-aminoethyl-3-aminopropyltriethoxysilan,
- 25
- 30

Diaminoethylen-3-propyltrimethoxysilan, Diaminoethylen-3-propyltriethoxysilan, Triaminodiethylen-3-propyltrimethoxysilan, Triaminodiethylen-3-propyltriethoxysilan, (2-Aminoethylamino)-ethyltrimethoxysilan, (2-Aminoethylamino)-ethyltriethoxysilan, (1-Aminoethylamino)-methyltrimethoxysilan und (1-Aminoethylamino)-methyltriethoxysilan, wobei insbesondere Di- und oder Triaminoalkoxysilane bevorzugt sind.

5

8. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Acrylsäureanhydrid der Formel IV das Methacrylsäureanhydrid oder das (unsubstituierte) Acrylsäureanhydrid ist.

10

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die definierte Menge Wasser 0,1 bis 4,5 mol Wasser pro Mol Siliciumatome der im Verfahren eingesetzten Aminoalkyl-funktionellen Siliciumverbindung beträgt, insbesondere der Formel I, vorzugsweise 0,1 bis 2,0, bevorzugt sind 0,3 bis 1,5 mol Wasser pro Mol Siliciumatome der vorgenannten Siliciumverbindung, besonders bevorzugt 0,5 bis 1,0 mol Wasser pro Mol Siliciumatome der Siliciumverbindung.

15

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die definierte Menge Wasser in einem Verfahrensschritt vor dem Schritt der Umsetzung mit der Komponente B eingestellt wird.

20

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 10, insbesondere zur Herstellung von im Wesentlichen wasserlöslichen Acrylamido-funktionellen Siloxanolen, indem

25

- in einem Schritt (I) umfassend die nachfolgenden Teilschritte die Komponente A, eine Aminoalkyl-funktionelle Siliciumverbindung, die mindestens ein Aminoalkyl-funktionellen Alkoxysilan der Formel I ist, wie in einem der Ansprüche 2, 6 oder 7 definiert, optional im Gemisch mit einem Verdünnungsmittel, vorzugsweise einem Alkohol, besonders bevorzugt Methanol, Ethanol oder Propanol,

30

- mit einer definierten Menge Wasser versetzt wird,
- optional wird der Hydrolysealkohol und/oder das zugesetzte Verdünnungsmittel zumindest teilweise entfernt,
- zum resultierenden Gemisch wird das Acrylsäureanhydrid der Formel IV zugesetzt, vorzugsweise wird das Acrylsäureanhydrid der Formel IV so zudosiert, dass die Temperatur des Gemisches nicht über 75 °C ansteigt,

- optional wird dem Gemisch ein Stabilisator zugesetzt,
 - in einem Schritt (IIa) gemäß einer Alternative wird nach dem Schritt (I) der Hydrolysealkohol und/oder das zugesetzte Verdünnungsmittel zumindest teilweise unter Umgebungs- oder vermindertem Druck und erhöhter Temperatur entfernt, vorzugsweise wird im Schritt (IIa) Wasser zugesetzt, oder
 - in einem Schritt (IIb) gemäß einer weiteren Alternative wird nach dem Schritt (I) dem Gemisch eine Base zugesetzt,
 - Abtrennen des Niederschlages, optional
 - Zugabe einer organischen Säure und zumindest teilweises Entfernen des Hydrolysealkohols und/oder des Verdünnungsmittels.
- 5
- 10
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis der Stickstoffatome der Aminoalkyl-funktionellen Siliciumverbindung, insbesondere des Aminoalkyl-funktionellen Silane der Formel I, zum molaren Verhältnis der aus dem Acrylsäureanhydrid der Formel IV freigesetzten Acrylcarbonyl-Funktion im Bereich von 1 zu 5 bis 5 zu 1, insbesondere 1 zu 2 bis 2 zu 1, bevorzugt 1 zu 1,5 bis 1,5 zu 1, besonders bevorzugt um 1 zu 1 mit einer Schwankungsbreite von plus/minus 0,5, vorzugsweise 0,2 liegt.
- 15
- 20 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Wirkstoffgehalt an Acrylamido-funktionellen Siloxanolen auf 0,0001 bis 99,9 Gew.% in der Gesamtzusammensetzung eingestellt wird, insbesondere auf 10 bis 80 Gew.-%, bevorzugt auf 20 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt auf 35 bis 60 Gew.-%.
- 25 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert der Zusammensetzung zwischen 5 bis 11 liegt, insbesondere zwischen 6 bis 10, und insbesondere auf einen Wert unterhalb von 8 in wässriger Phase eingestellt wird, besonders bevorzugt zwischen 3 bis 8.
- 30 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass flüchtige Verdünnungsmittel und Hydrolysealkohol bis auf einen Gehalt in der Gesamtzusammensetzung von kleiner gleich 12 Gew.-% bis 0 Gew.-% entfernt werden, vorzugsweise auf kleiner gleich 10 Gew.-%, besonders bevorzugt kleiner gleich 5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt kleiner gleich 2 Gew.-% bis 0,0001 Gew.-%, insbesondere

kleiner gleich 1 bis 0,0001 Gew.-%, wobei das Entfernen vorzugsweise durch Destillation, insbesondere unter vermindertem Druck im Bereich von 1 bis 1000 mbar, bevorzugt von 0,001 bis 350 mbar, erfolgt.

- 5 16. Zusammensetzung erhältlich nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 15, vorzugsweise umfassend Acrylamido-funktionelle Siloxanole.
17. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4 und 16 oder der
10 Verfahrensprodukte einer der Ansprüche 5 bis 15 als Haftvermittler, zur Funktionalisierung von Glas, insbesondere zur Funktionalisierung von Glasfasern, zur Modifizierung von Füllstoffen, Pigmenten und/oder anorganischen Oberflächen, insbesondere als Füllstoffbeschichtung, Beschichtung von Pigmenten, Beschichtung von anorganischen Oberflächen, in Zahnabformmassen, in Dentalkunststoffmassen, als
15 Additiv in Polymeren, in Klebstoffen, in Dichtstoffen, in Faserverbundwerkstoffen, zusammen mit Polymeren, insbesondere Thermoplasten, Duroplasten, Elastomeren, zur Funktionalisierung von Polymeren, zur Einstellung der Hydrophilie von Polymeren.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/053651

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07F7/18 C08G77/20 C08G77/388
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07F C08G

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 900 679 A (MARZOCCHI ALFRED) 19 August 1975 (1975-08-19) Zusammensetzung umfassend Acrylamido-funktionelle Siloxanole, abgeleitet durch Umsetzung von einem Aminoalkyl-trialkoxy-silanol mit Acrylsäure.; examples 9, 11 Verfahren zur Herstellung von Acrylamido-funktionellen Siloxanolen unter Verwendung von Acrylsäure.; example 9 Verwendung einer Acrylamido-funktionelle Siloxanole enthaltenden Zusammensetzung zur Funktionalisierung von Glasfasern.; abstract ----- -/--	1-17

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 31 May 2013	Date of mailing of the international search report 10/06/2013
--	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Lange, Tim
--	--------------------------------------

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/053651

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 927 951 A (KABETA KEIJI [JP] ET AL) 22 May 1990 (1990-05-22) Zusammensetzung umfassend Acrylamido-functionelle Siloxanole, abgeleitet durch Umsetzung von einem Aminoalkyl-trialkoxy-silanol mit (Meth)Acrylsäurechlorid; column 5 - column 6; examples 1-3; table 1	1-4,16
X	EP 0 621 607 A1 (DOW CORNING [US]) 26 October 1994 (1994-10-26) 18. Verbindung; table 1	1-4,16
X	EP 0 222 045 A1 (AGFA GEVAERT NV [BE]) 20 May 1987 (1987-05-20) 6. und 7. Verbindung,; table 1	1-4,16
X	EP 0 425 121 A2 (DOW CORNING [US]) 2 May 1991 (1991-05-02) Zusammensetzung umfassend Acrylamido-functionelle Siloxanole, abgeleitet durch Umsetzung von einem Aminoalkyl-trialkoxy-silanol mit (Meth)Acrylsäurechlorid; page 5; compounds 7., 9., 10. Verbindung	1-4,16
X	CN 101 798 464 A (HENKEL CHINA INVEST CO LTD) 11 August 2010 (2010-08-11) Polymer A	1-4,16
X	BOONLOM THAVORNYUTIKARN ET AL: "Synthesis and Characterization of UV-Curable Poly(dimethylsiloxane) Dimethacrylate", MACROMOLECULAR SYMPOSIA, vol. 264, no. 1, 1 April 2008 (2008-04-01) , pages 144-148, XP0055064752, ISSN: 1022-1360, DOI: 10.1002/masy.200850423 figure 1 the whole document Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung umfassend Acrylamido-funktionalisierte Siloxanole durch Umsetzung von Aminoalkyl-funktionellen Alkoxysilans (PDMS-NH ₂) mit Methacrylsäureanhydrid in Toluol und anschliessendem Entfernen aller volatilen Verbindungen.; page 144, right-hand column, last paragraph	1,3-16
	----- -/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/053651

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>EP 2 277 496 A1 (IVOCLAR VIVADENT AG [LI]) 26 January 2011 (2011-01-26) Zusammensetzungen, enthaltend: 3(Methacrylamido)propyltrimethoxysilan und 3-(N-Methyl)methacrylamido)propyltrimethox ysilan; page 13; examples 1, 2 Verwendung der Zusammensetzungen zur Funktionalisierung von anorganischen Oberflächen;; examples 3, 4 Verfahren zur Herstellung von Zusammensetzungen enthaltend: 3(Methacrylamido)propyltrimethoxysilan und 3-(N-Methyl)methacrylamido)propyltrimethox ysilan gekennzeichnet durch Verwendung von Methacryloylchlorid;; examples 1, 2</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2013/053651

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3900679	A	19-08-1975	NONE

US 4927951	A	22-05-1990	JP H02149587 A 08-06-1990
			US 4927951 A 22-05-1990

EP 0621607	A1	26-10-1994	AU 667430 B2 21-03-1996
			AU 6052794 A 27-10-1994
			CA 2121629 A1 21-10-1994
			DE 69401027 D1 16-01-1997
			DE 69401027 T2 03-04-1997
			EP 0621607 A1 26-10-1994
			JP H076625 A 10-01-1995
			JP 3436792 B2 18-08-2003
			NO 940914 A 21-10-1994
			US 5372841 A 13-12-1994
			ZA 9402603 A 10-11-1994

EP 0222045	A1	20-05-1987	DE 3567113 D1 02-02-1989
			EP 0222045 A1 20-05-1987
			JP S62119542 A 30-05-1987
			US 4762759 A 09-08-1988

EP 0425121	A2	02-05-1991	CA 2027626 A1 27-04-1991
			DE 69010304 D1 04-08-1994
			DE 69010304 T2 05-01-1995
			EP 0425121 A2 02-05-1991
			JP 2846446 B2 13-01-1999
			JP H03157453 A 05-07-1991
			US 5008349 A 16-04-1991

CN 101798464	A	11-08-2010	NONE

EP 2277496	A1	26-01-2011	AT 495726 T 15-02-2011
			DE 102005019600 A1 09-11-2006
			EP 1716836 A1 02-11-2006
			EP 2277496 A1 26-01-2011
			JP 4914635 B2 11-04-2012
			JP 2006306871 A 09-11-2006
			JP 2012062313 A 29-03-2012
			US 2006247329 A1 02-11-2006

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C07F7/18 C08G77/20 C08G77/388
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C07F C08G

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 900 679 A (MARZOCCHI ALFRED) 19. August 1975 (1975-08-19) Zusammensetzung umfassend Acrylamido-functionelle Siloxanole, abgeleitet durch Umsetzung von einem Aminoalkyl-trialkoxy-silanol mit Acrylsäure.; Beispiele 9, 11 Verfahren zur Herstellung von Acrylamido-funktionellen Siloxanolen unter Verwendung von Acrylsäure.; Beispiel 9 Verwendung einer Acrylamido-funktionelle Siloxanole enthaltenden Zusammensetzung zur Funktionalisierung von Glasfasern.; Zusammenfassung ----- -/--	1-17



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

31. Mai 2013

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

10/06/2013

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Lange, Tim

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 927 951 A (KABETA KEIJI [JP] ET AL) 22. Mai 1990 (1990-05-22) Zusammensetzung umfassend Acrylamido-functionelle Siloxanole, abgeleitet durch Umsetzung von einem Aminoalkyl-trialkoxy-silanol mit (Meth)Acrylsäurechlorid; Spalte 5 - Spalte 6; Beispiele 1-3; Tabelle 1	1-4,16
X	EP 0 621 607 A1 (DOW CORNING [US]) 26. Oktober 1994 (1994-10-26) 18. Verbindung; Tabelle 1	1-4,16
X	EP 0 222 045 A1 (AGFA GEVAERT NV [BE]) 20. Mai 1987 (1987-05-20) 6. und 7. Verbindung,; Tabelle 1	1-4,16
X	EP 0 425 121 A2 (DOW CORNING [US]) 2. Mai 1991 (1991-05-02) Zusammensetzung umfassend Acrylamido-functionelle Siloxanole, abgeleitet durch Umsetzung von einem Aminoalkyl-trialkoxy-silanol mit (Meth)Acrylsäurechlorid; Seite 5; Verbindungen 7., 9., 10. Verbindung	1-4,16
X	CN 101 798 464 A (HENKEL CHINA INVEST CO LTD) 11. August 2010 (2010-08-11) Polymer A	1-4,16
X	BOONLOM THAVORNYUTIKARN ET AL: "Synthesis and Characterization of UV-Curable Poly(dimethylsiloxane) Dimethacrylate", MACROMOLECULAR SYMPOSIA, Bd. 264, Nr. 1, 1. April 2008 (2008-04-01) , Seiten 144-148, XP0055064752, ISSN: 1022-1360, DOI: 10.1002/masy.200850423 Abbildung 1 das ganze Dokument Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung umfassend Acrylamido-funktionalisierte Siloxanole durch Umsetzung von Aminoalkyl-funktionellen Alkoxysilans (PDMS-NH ₂) mit Methacrylsäureanhydrid in Toluol und anschliessendem Entfernen aller volatilen Verbindungen.; Seite 144, rechte Spalte, letzter Absatz	1,3-16
	----- -/--	

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>EP 2 277 496 A1 (IVOCLAR VIVADENT AG [LI]) 26. Januar 2011 (2011-01-26) Zusammensetzungen, enthaltend: 3(Methacrylamido)propyltrimethoxysilan und 3-(N-Methyl)methacrylamido)propyltrimethoxysilan; Seite 13; Beispiele 1, 2 Verwendung der Zusammensetzungen zur Funktionalisierung von anorganischen Oberflächen;; Beispiele 3, 4 Verfahren zur Herstellung von Zusammensetzungen enthaltend: 3(Methacrylamido)propyltrimethoxysilan und 3-(N-Methyl)methacrylamido)propyltrimethoxysilan gekennzeichnet durch Verwendung von Methacryloylchlorid;; Beispiele 1, 2</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-17

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/053651

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3900679	A	19-08-1975	KEINE
US 4927951	A	22-05-1990	JP H02149587 A US 4927951 A
EP 0621607	A1	26-10-1994	AU 667430 B2 AU 6052794 A CA 2121629 A1 DE 69401027 D1 DE 69401027 T2 EP 0621607 A1 JP H076625 A JP 3436792 B2 NO 940914 A US 5372841 A ZA 9402603 A
EP 0222045	A1	20-05-1987	DE 3567113 D1 EP 0222045 A1 JP S62119542 A US 4762759 A
EP 0425121	A2	02-05-1991	CA 2027626 A1 DE 69010304 D1 DE 69010304 T2 EP 0425121 A2 JP 2846446 B2 JP H03157453 A US 5008349 A
CN 101798464	A	11-08-2010	KEINE
EP 2277496	A1	26-01-2011	AT 495726 T DE 102005019600 A1 EP 1716836 A1 EP 2277496 A1 JP 4914635 B2 JP 2006306871 A JP 2012062313 A US 2006247329 A1