

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-505145

(P2004-505145A)

(43) 公表日 平成16年2月19日(2004.2.19)

(51) Int.Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

C 0 8 G 77/388

C 0 8 G 77/388

4 C 0 8 3

A 6 1 K 7/075

A 6 1 K 7/075

4 J 0 3 5

A 6 1 K 7/11

A 6 1 K 7/11

4 L 0 3 3

C 0 8 G 77/46

C 0 8 G 77/46

D 0 6 M 13/513

D 0 6 M 13/513

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 192 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-515984 (P2002-515984)

(86) (22) 出願日 平成13年7月27日 (2001.7.27)

(85) 翻訳文提出日 平成15年1月27日 (2003.1.27)

(86) 国際出願番号 PCT/EP2001/008699

(87) 国際公開番号 W02002/010257

(87) 国際公開日 平成14年2月7日 (2002.2.7)

(31) 優先権主張番号 100 36 541.8

(32) 優先日 平成12年7月27日 (2000.7.27)

(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(31) 優先権主張番号 100 36 530.2

(32) 優先日 平成12年7月27日 (2000.7.27)

(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(31) 優先権主張番号 100 36 543.4

(32) 優先日 平成12年7月27日 (2000.7.27)

(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 599092697

ジーイー・バイエル・シリコーンズ・ゲゼ

ルシヤフト・ミット・ベシユレンクテル・

ハフツング・ウント・コンパニー・コマン

ジットゲゼルシヤフト

ドイツ連邦共和国デー４０６９９エルクラ

ート・ファルケンベルク 1

(74) 代理人 100060782

弁理士 小田島 平吉

(72) 発明者 ランゲ, ホルスト

ドイツ 4 4 8 7 9 ボフム・ティーフパウベ

ーク 3 4

(72) 発明者 ワグナー, ローラント

ドイツ 5 1 0 6 1 ケルン・ギスベルトシユ

トラーセ 4 7

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアンモニウムーポリシロキサン化合物、それらの製造法及び使用法

(57) 【要約】

本発明はポリアンモニウムーポリシロキサン化合物、それらの製造法及び使用法に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) 一般式：

$$-A-E-, -E-A-, -A-E-A'- \text{ 及び } / \text{ 又は } -A'-E-A-$$

〔式中、

$$A = -CH_2C(O)O-, -CH_2CH_2C(O)O-, -CH_2CH_2CH_2C(O)O-, -OC(O)CH_2-, OC(O)CH_2-, -OC(O)CH_2CH_2- \text{ 及び } / \text{ 又は } -OC(O)CH_2CH_2CH_2-$$

$$A' = -CH_2C(O)-, -CH_2CH_2C(O)-, -CH_2CH_2CH_2C(O)-, -C(O)CH_2-, -C(O)CH_2-, -C(O)CH_2CH_2- \text{ 及び } / \text{ 又は } -C(O)CH_2CH_2CH_2-$$

E = 一般式：

$$-[CH_2CH_2O]_q - [CH_2CH(CH_3)O]_r - \text{ 及び } / \text{ 又は }$$

$$-[OCH(CH_3)CH_2]_r - [OCH_2CH_2]_q -$$

のポリアルキレンオキシド基であり、

q = 1 ~ 200 であり、

r = 0 ~ 200 であり、

ここで基 A の末端位置の酸素原子は基 E の末端位置の $-CH_2-$ 基に結合し、基 A' の末端位置のカルボニル炭素原子は基 E の末端位置の酸素原子と結合し、それぞれエステル基を形成している]

を有する少なくとも 1 つのポリアルキレンオキシド構造単位

ならびに／あるいは式

$$-A-E-R^2$$

〔式中、A 及び E は前記の意味を有し、

$$R^2 \text{ は H、直鎖状、環状もしくは分枝鎖状 } C_1 - C_{20} \text{ 炭化水素基であり、それは } -O \text{ もしくは } -C(O)- \text{ により中断されていることができ且つ } -OH \text{ で置換されていることができ且つアセチレン性、オレフィン性もしくは芳香族性であることができる}]$$

の少なくとも 1 つの末端位置のポリアルキレンオキシド構造単位

b) 少なくとも 1 つのアンモニウム基を含有する少なくとも 1 つの 2 価又は 3 価の有機基

、

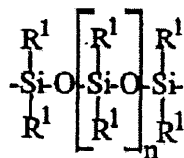
c) 一般式：

$$-K-S-K-$$

〔式中、

S =

【化 1】



であり、

ここで $R^1 = C_1 - C_{22}$ -アルキル、 $C_1 - C_{22}$ -フルオロアルキル又はアリールであり、

n = 0 ~ 100 であり、数個の S 基がポリシロキサン化合物中に存在する場合、これらは同一もしくは異なることができ、

K = 2 価もしくは 3 価の直鎖状、環状もしくは分枝鎖状 $C_2 - C_{40}$ 炭化水素残基であり、それは

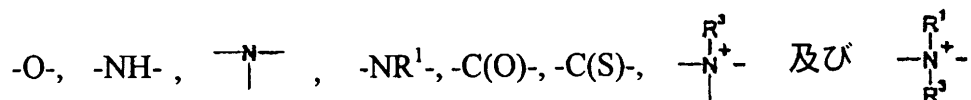
10

20

30

40

【化 2】



により中断されており且つ－OHで置換されており、ここで

R^1 は上記のとおりに定義されるか、あるいは必要なら 2 価の基 R^3 への結合を示し、
 R^3 は 1 価もしくは 2 価の直鎖状、環状もしくは分枝鎖状 $C_1 - C_{20}$ 炭化水素基を示し、それは－O－、－NH－、－C(O)－、－C(S)－により中断されており且つ－OH又は－A－E－ R^2 で置換されていることができ、ここで A、E 及び R^2 は上記の通りに定義され、

ここで残基 K は互いに同一もしくは異なることができ、K が 3 価の基を示す場合、第 3 の原子価の飽和は、少なくとも 1 つのアンモニウム基を含有する上記の有機基への結合を介して行われている]

を有する少なくとも 1 つのポリシロキサン構造単位

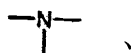
d) 単数もしくは複数のアンモニウム基から生ずる電荷の中和のための少なくとも 1 つの有機もしくは無機酸基

を含有するポリシロキサン化合物。

【請求項 2】

K = 2 価もしくは 3 価の直鎖状、環状もしくは分枝鎖状 $C_2 - C_{40}$ 炭化水素基であり、それは－O－、－NH－、

【化 3】

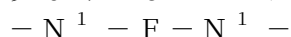


－NR¹－、－C(O)－、－C(S)－により中断されており且つ－OHで置換されていることができ、ここで R^1 は上記のとおりに定義され且つここで基 K は互いに同一もしくは異なることができる

請求項 1 に従うポリシロキサン化合物。

【請求項 3】

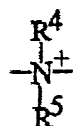
少なくとも 1 つのアンモニウム基を含有する前記の有機基が、成分 b) としての一般式



[式中、

N^1 は一般式

【化 4】



の第 4 級アンモニウム基であり、

ここで

R^4 は 1 価もしくは 2 価の直鎖状、環状もしくは分枝鎖状 $C_1 - C_{20}$ 炭化水素残基を示し、それは－O－、－NH－、－C(O)－、－C(S)－により中断されており且つ－OHで置換されていることができ、

R^5 は 1 価の直鎖状、環状もしくは分枝鎖状 $C_1 - C_{20}$ 炭化水素残基を示し、それは－O－、－NH－、－C(O)－、－C(S)－により中断されていることができ且つ－OHで置換されていることができるか、あるいは 2 価の基 R^4 又は 4 価の基 F への単結合を示し、基－ N^1 F－ N^1 －中ならびにポリシロキサン化合物中で基 R^4 及び R^5 は互いに同一もしくは異なることができ、

10

20

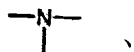
30

40

50

F = 2 価もしくは 4 価の直鎖状、環状もしくは分枝鎖状 $C_2 - C_3$ 。炭化水素基を示し、それは $-O-$ 、 $-NH-$ 、

【化 5】

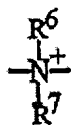


$-C(O)-$ 、 $-C(S)-$ 、シロキサン鎖 S (S に関して上記の言及が適用される) により中断されていることができ且つ $-OH$ で置換されていることができる]

であるか、

一般式：

【化 6】



10

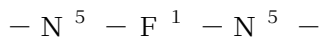
[式中、 $R^6 = 1$ 価もしくは 2 価の直鎖状、環状もしくは分枝鎖状 $C_1 - C_3$ 。炭化水素基であり、それは $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(S)-$ により中断されていることができ且つ $-OH$ で置換されていることができるか、あるいは 3 価の基 K を示すことができ、

R^7 は 1 価の直鎖状、環状もしくは分枝鎖状 $C_1 - C_2$ 。炭化水素基であり、それは $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(S)-$ により中断されていることができ且つ $-OH$ 又は $-A-E-R^2$ で置換されていることができ；ここで $-A-E-R^2$ は上記の意味を有するか、あるいは 2 価の基 R^6 又は 3 価の基 K への単結合を示し、基 R^6 及び R^7 は互いに同一もしくは異なることができる]

20

の基であるか、

あるいは式



[式中、

N^5 は一般式

【化 7】



30

のアンモニウム基であり、

ここで

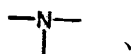
R^{23} は水素、1 価もしくは 2 価の直鎖状、環状もしくは分枝鎖状 $C_1 - C_2$ 。炭化水素基を示し、それは $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(S)-$ により中断されていることができ且つ $-OH$ で置換されていることができ、

R^{24} は水素、1 価の直鎖状、環状もしくは分枝鎖状 $C_1 - C_2$ 。炭化水素基を示し、それは $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(S)-$ により中断されていることができ且つ $-OH$ で置換されていることができるか、あるいは 2 価の基 R^{23} への単結合を示し、基 $-N^5 - F^1 - N^5 -$ 内ならびにポリシロキサン化合物中で基 R^{23} 及び R^{24} は互いに同一もしくは異なることができ、

40

$F^1 = 2$ 価の直鎖状、環状もしくは分枝鎖状炭化水素基を示し、それは $-O-$ 、 $-NH-$ 、

【化 8】



$-C(O)-$ 、 $-C(S)-$ により、又は基 $-E-$ により中断されていることができ且つここで基 N^5 及び F^1 の大部分は与えられるいずれの場合にも互いに同一もしくは異なる

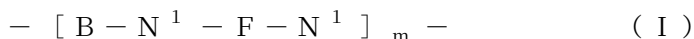
50

ことができる]

の基である、請求項 1 又は 2 に従うポリシロキサン化合物。

【請求項 4】

一般式 (I)



[式中、

$m = 2 \sim 500$ であり、

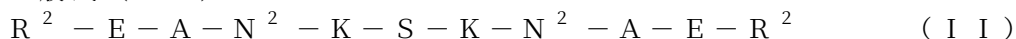
$B = -A - E - K - S - K - E - A -$ ならびにさらにもし必要なら $-A - E - A' -$ 又は $-A' - E - A -$ であり、ここで S 、 K 、 $-A - E -$ 、 $-E - A -$ 、 $-A - E - A' -$ 又は $-A' - E - A -$ 及び $-N^1 - F - N^1 -$ は上記のとおりに定義され、

基 B 中の基 $-A - E - A' -$ 又は $-A' - E - A -$ の割合は、 $-A - E - A' -$ 又は $-A' - E - A -$ の質量がポリマー中のポリシロキサン成分 S の質量の $0 \sim 90\%$ となるように選ばれることができる]

の請求項 1～3 のいずれか 1 つに従うポリシロキサン。

【請求項 5】

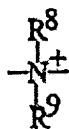
一般式 (II)



[式中、 S 、 K 、 $-A - E -$ 、 $-E - A -$ 及び R^2 は上記の意味を有し、

N^2 は、少なくとも 1 つの一般式

【化 9】



の第 4 級アンモニウム基を含有する有機基であり、

ここで

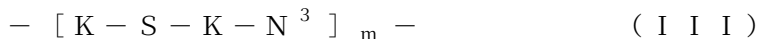
$R^8 = 1$ 価もしくは 2 価の直鎖状、環状もしくは分枝鎖状 $C_1 - C_{20}$ 炭化水素基であり、それは $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(S)-$ により中断されていることができ且つ $-OH$ で置換されていることができ、

R^9 は 1 価の直鎖状、環状もしくは分枝鎖状 $C_1 - C_{20}$ 炭化水素基であり、それは $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(S)-$ により中断されていることができ且つ $-OH$ で置換されていることができるか、あるいは 2 価の基 R^8 又は 3 価の基 K への単結合を示し、基 R^8 及び R^9 は一般式 (II) のポリシロキサン化合物内で互いに同一もしくは異なることができる]

の請求項 1 又は 2 に従うポリシロキサン化合物。

【請求項 6】

一般式 (III)

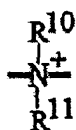


[式中、

S 、 K 及び m は上記のとおりに定義され、

N^3 は、少なくとも 1 つの一般式

【化 10】



のアンモニウム基を含有する有機基であり、

ここで

R^{10} は 1 価の直鎖状、環状もしくは分枝鎖状 $C_1 - C_{30}$ 炭化水素基であり、それは $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(S)-$ により中断されていることができ且つ $-O$

10

20

30

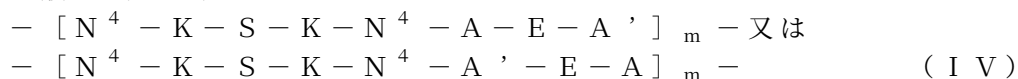
40

50

Hで置換されていることができるか、あるいはKへの単結合を示し、
 $R^{11} = -A-E-R^2$ であり、ここで $-A-E-R^2$ は上記の意味を有する]
 の請求項1又は2に従うポリシロキサン化合物。

【請求項7】

一般式 (IV)

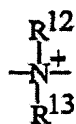


[式中、

m、K、S、 $-A-E-A'$ 及び $-A'-E-A-$ は上記のとおりに定義され、
 N^4 は少なくとも1つの一般式

10

【化11】



の第4級アンモニウム基を含有する有機基であり、

ここで

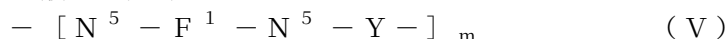
$R^{12} = 1$ 価もしくは2価の直鎖状、環状もしくは分枝鎖状 $C_1 - C_{20}$ 炭化水素基であり、それは $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(S)-$ により中断されていることが
 でき且つ $-OH$ で置換されていることができ、

R^{13} は R^{12} の意味を有することができるか、あるいはK又は R^{12} への単結合を示し、
 基 R^{12} 及び R^{13} は互いに同一もしくは異なることができる]

の請求項1又は2に従うポリシロキサン化合物。

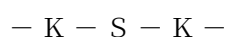
【請求項8】

一般式 (V)

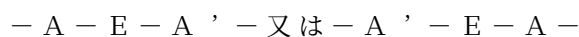


[式中、

Yは式



及び

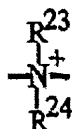


の基であり、

ここでm、K、S、 $-A-E-A'$ 及び $-A' - E - A -$ は上記のとおりに定義され、
 基K、S、 $-A-E-A'$ 及び $-A' - E - A -$ は一般式 (V) のポリシロキサン化合物
 物内で互いに同一もしくは異なることができ、一般式 (V) のポリシロキサン化合物中
 における基 $-K-S-K-$ 及び基 $-A-E-A'$ 又は $-A' - E - A -$ のモル比は100
 : 1 ~ 1 : 100であり、

N^5 は一般式

【化12】



のアンモニウム基であり、

ここで

R^{23} は水素、1価もしくは2価の直鎖状、環状もしくは分枝鎖状 $C_1 - C_{20}$ 炭化水素
 基を示し、それは $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(S)-$ により中断されている
 ことができ且つ $-OH$ で置換されていることができ、

R^{24} は水素、1価の直鎖状、環状もしくは分枝鎖状 $C_1 - C_{20}$ 炭化水素基を示し、そ

50

れは—O—、—NH—、—C(O)—、—C(S)—により中断されていることができ且つ—OHで置換されていることができるか、あるいは2価の基 $R^{2\ 3}$ への単結合を示し、基—N⁵—F¹—N⁵—内ならびにポリシロキサン化合物中で基 $R^{2\ 3}$ 及び $R^{2\ 4}$ は互いに同一もしくは異なることができ、

F¹ = 2 価の直鎖状、環状もしくは分枝鎖状炭化水素残基を示し、それは—O—、—NH—、

【化 1 3】



—C(O)—、—C(S)—により、又は基 E により中断されていることができ、ここで E は上記のとおりに定義され且つここで基 N⁵ 及び F¹ の大部分は与えられるいずれの場合にも互いに同一もしくは異なることができる]

の請求項 1 又は 2 に従うポリシロキサン化合物。

【請求項 9】

皮膚及び毛髪のカエのための化粧品用調製物における、硬質表面の処理及び準備 (o u t f i t t i n g) のための艶出し剤における、自動車及び他の硬質表面の、例えば機械洗浄に続く乾燥のための調製物における、編織布及び紡織繊維の (初期) 準備 / 布処理のため、非—イオノゲン性もしくはアニオン性 / 非—イオノゲン性洗剤調製物を用いる編織布の洗濯の後の別の軟化剤として、非—イオン性もしくはアニオン性 / 非—イオン性界面活性剤に基づく編織布洗濯のための調製物中における軟化剤として、ならびに編織布のしわ / ひだ (c r u m p l i n g / w r i n k l i n g) を予防するかもしくは反転させる (r e v e r s i n g) ための薬剤としての請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 つに従うポリシロキサン化合物の使用。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 つに従うポリシロキサン化合物の少なくとも 1 つを、組成物のために典型的な少なくとも 1 種のさらに別の成分と一緒に含有する組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明はポリシロキサン化合物、それらの製造法及びそれらの使用に関する。

【0002】

第 3 級アミノ基含有ポリシロキサンは、E P - A - 0 4 4 1 5 3 0 において編織布軟化剤として開示されている。親水化成分としてエチレンオキシド / プロピレンオキシド単位をさらに導入することは、U S 5, 5 9 1, 8 8 0 及び U S 5, 6 5 0, 5 2 9 に記載されているとおり、効果を向上させる。そこで、シロキサン主鎖と結合している側鎖中にエステル構造を介してアルキレンオキシド単位及び第 3 級アミノ基を置くことが提案された。この概念に伴う欠点は、第 3 級アミノ基の存在下における複雑なエステル化である。第 2 級アミノ官能基と一緒に α , ω -エポキシ修飾シロキサンを有するポリアルキレンオキシドをもたらすこれに対する代替案は U S 5, 9 8 1, 6 8 1 から既知である (U S 5, 8 0 7, 9 5 6 も参照されたい)。

【0003】

同様に、U S 4, 8 4 7, 1 5 4 に記載されているとおり、用いられるピペラジンの量に依存して、主鎖中に第 3 級アミノ官能基を有するオリゴマー又はポリマー構造に導く、ピペラジンとの α , ω -エポキシ修飾シロキサンの反応が記載されている。

【0004】

α , ω -ジ第 4 級ポリシロキサンは U S 4, 8 9 1, 1 6 6 から既知である。合成は、酸の存在下における第 3 級アミンとの α , ω -ジエポキシドの反応により行われる。U S 4, 8 3 3, 2 2 5 は、酸の存在下におけるジ第 3 級アミンとの α , ω -ジエポキシドの反応を介して合成される線状ポリ第 4 級ポリシロキサンを開示している。あるいはまた、U S 4, 5 8 7, 3 2 1 に従うと、 α , ω -ハロゲンアルキル修飾シロキサンはジ第 3 級アミンと一緒にポリマーポリ第 4 級化合物に転換される。

10

20

30

40

50

【0005】

US 4, 891, 166、US 4, 833, 225及びUS 4, 587, 321に従う物質は、固体表面上で縮む顕著な傾向を有する。

【0006】

US 5, 196, 499は、末端の第4級アンモニウム基を有するポリシロキサン化合物を記載している。それにもかかわらず、内部に2価もしくは3価の架橋第4級アンモニウム基を有するポリシロキサン化合物はそこで言及されていない。

【0007】

アルキレンオキシド修飾第4級ポリシロキサンは、 α , ω -OH末端ポリシロキサン及びトリアルコキシシランから縮合により合成された。US 5, 625, 024においてすでに記載されているとおり、第4級窒素原子がアルキレンオキシド単位により置換されているシランを介して第4級アンモニウム構造が導入される。 10

【0008】

厳密にコーム様のアルキレンオキシド修飾第4級ポリシロキサンはUS 5, 098, 979から既知である。コーム様置換ポリエーテルシロキサンのヒドロキシル基はエピクロロヒドリンを用いて対応するクロロヒドリン誘導体に転換される。第3級アミンを用いる第4級化がこれに加えられる。この合成に伴う欠点は、エピクロロヒドリンを用いる取り扱いの必要性及び第4級化の間のクロロヒドリン基の比較的低い反応性である。

【0009】

この理由で、コーム様置換ポリエーテルシロキサンのヒドロキシル基は代わりにクロロ酢酸を用いてエステル化された。US 5, 153, 294及びUS 5, 166, 297に開示されているとおり、カルボニル活性化により助長して、続く第4級化を完了することができる。 20

【0010】

シロキサン、アルキレンオキシド及び架橋アンモニウム単位を含有する線状ポリアンモニウム構造は、記載されている方法を介して得られ得ない。

【0011】

DE-OS 3236466においては、アルコキシシロキサン含有第4級アンモニウム構造を有するOH-末端シロキサンの変換は反応性中間性生物を与え、それはトリアルキルシロキサンのような適した架橋剤を用いて繊維表面上で洗濯抵抗性表面に架橋されねばならない。この方法の基本的な欠点は、水性仕上げ浴の安定性が時間を経て保証され得ず、編織布仕上げの前にすでに予測されない架橋反応が浴中で起こり得ることである。ポリシロキサン化合物の性質の改良も望ましい。 30

【0012】

結局本発明の目的は、ポリアンモニウムポリシロキサン化合物が適した適用に続いてシリコーンに典型的な柔らかい感触を編織布に与え、この性質のイメージが、必要な場合には高い温度において繰り返される洗濯プロセスの間の洗剤調製物の作用の後でも失われないう、ポリアンモニウムポリシロキサン化合物、それらの製造及び洗濯抵抗性親水性軟化剤としてのそれらの使用を記載することである。本発明のさらに別の目的は、非イオノゲン性もしくはアニオン性／非イオノゲン性界面活性剤に基づく繊維及び編織布の洗濯に従う別の軟化剤として、あるいは洗濯のための調製物中における軟化剤として、ならびに編織布のしわを予防するもしくは反転させる(reversing)ための物質としてのこれらのポリアンモニウムポリシロキサン化合物の使用を記載することである。 40

【0013】

さらに本発明の目的は、脂肪及び汚れを遊離させる高い能力を有する濃厚な界面活性剤溶液の攻撃に抵抗できる、編織布のための洗濯抵抗性親水性軟化剤として用いるためのポリアンモニウムポリシロキサン化合物を与えることである。さらに、ポリアンモニウムポリシロキサン化合物は、強力にアルカリ性の錯体形成物質、酸化的に作用する漂白剤及び近代的洗剤中に含有される複合酵素系に、繊維がそのような洗剤を介する作用に頻繁に高温で数時間暴露されても、抵抗しなければならない。 50

【0014】

本発明のさらに別の目的は、界面活性剤の存在下であまり洗い流され得ないことを条件とする、毛髪のための処理化合物を与えることにある。対応して、ポリアンモニウムーポリシロキサン化合物を含有する化粧品用調製物も、本発明を介して与えられねばならない。

【0015】

この理由で本発明の目的は、シロキサン、アルキレンオキシド及び架橋アンモニウム単位を含有する、当該技術分野における現状の欠点を持たないポリアンモニウム構造を利用できるようにすることである。

【0016】

該目的は本発明に従い、シロキサン及びアルキレンオキシド下部構造がアンモニウム構造を介して互いに結合しているポリシロキサン化合物により達成される。 10

【0017】

本発明は、

a) 一般式：

$-A-E-$ 、 $-E-A-$ 、 $-A-E-A'-$ 及び／又は $-A'-E-A-$

[式中、

$A = -CH_2C(O)O-$ 、 $-CH_2CH_2C(O)O-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2C(O)O-$ 、 $-OC(O)CH_2-$ 、 $OC(O)CH_2-$ 、 $-OC(O)CH_2CH_2-$ 及び／又は $-OC(O)CH_2CH_2CH_2$ であり、

$A' = -CH_2C(O)-$ 、 $-CH_2CH_2C(O)-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2C(O)-$ 、 $-C(O)CH_2-$ 、 $-C(O)CH_2-$ 、 $-C(O)CH_2CH_2-$ 及び／又は $-C(O)CH_2CH_2CH_2$ であり、 20

E = 一般式：

$-[CH_2CH_2O]_q - [CH_2CH(CH_3)O]_r -$ 及び／又は

$-[OCH(CH_3)CH_2]_r - [OCH_2CH_2]_q -$

のポリアルキレンオキシド基であり、

$q = 1 \sim 200$ であり、

$r = 0 \sim 200$ であり、

ここで基 A の末端位置の酸素原子は基 E の末端位置の $-CH_2-$ 基に結合し、基 A' の末端位置のカルボニル炭素原子は基 E の末端位置の酸素原子と結合し、それぞれエステル基を形成している] 30

を有する少なくとも 1 つのポリアルキレンオキシド構造単位

ならびに／あるいは式

$-A-E-R^2$

[式中、A 及び E は前記の意味を有し、

R^2 は H、直鎖状、環状もしくは分枝鎖状 $C_1 - C_{20}$ - 炭化水素基であり、それは $-O-$ もしくは $-C(O)-$ により中断されており且つ $-OH$ で置換されており且つアセチレン性、オレフィン性もしくは芳香族性であることができる]

の少なくとも 1 つの末端位置のポリアルキレンオキシド構造単位

b) 少なくとも 1 つのアンモニウム基を含有する少なくとも 1 つの 2 価又は 3 価の有機基 40

c) 一般式：

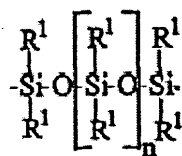
$-K-S-K-$

[式中、

S =

【0018】

【化 14】



【0019】

であり、

ここで $\text{R}^1 = \text{C}_1 - \text{C}_{22}$ -アルキル、 $\text{C}_1 - \text{C}_{22}$ -フルオロアルキル又はアリアルであり、

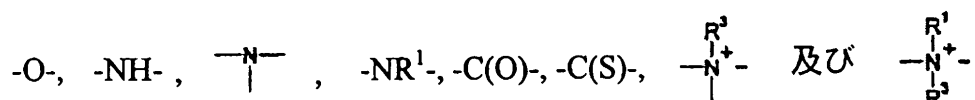
10

$n = 0 \sim 100$ であり、数個の S 基がポリシロキサン化合物中に存在する場合、これらは同一もしくは異なることができ、

$K = 2$ 価もしくは 3 価の直鎖状、環状もしくは分枝鎖状 $\text{C}_2 - \text{C}_{40}$ 炭化水素残基であり、それは

【0020】

【化15】



20

【0021】

により中断されており且つ $-\text{OH}$ で置換されており、ここで

R^1 は上記のとおりに定義されるか、あるいは必要なら 2 価の基 R^3 への結合を示し、

R^3 は 1 価もしくは 2 価の直鎖状、環状もしくは分枝鎖状 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ 炭化水素基を示し、それは $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{C}(\text{S})-$ により中断されており且つ $-\text{OH}$ 又は $-\text{A}-\text{E}-\text{R}^2$ で置換されていることができ、ここで A、E 及び R^2 は上記の通りに定義され、

ここで残基 K は互いに同一もしくは異なることができ、K が 3 価の基を示す場合、第 3 の原子価の飽和は、少なくとも 1 つのアモニウム基を含有する上記の有機基への結合を介して行われている]

30

を有する少なくとも 1 つのポリシロキサン構造単位

d) 単数もしくは複数のアモニウム基から生ずる電荷の中和のための少なくとも 1 つの有機もしくは無機酸基

を含有するポリシロキサン化合物に関する。

【0022】

本発明のポリシロキサン化合物は、それらが上記で定義した成分 a) ~ d) を有することを特徴とする。

【0023】

ポリシロキサン化合物はさらに、上記の構造単位もしくは基 a) ~ c) を互いに結合させることにより形成される。成分 d) は b) 成分から生ずる正の電荷の中和のために働く。

40

【0024】

本発明のポリシロキサン化合物はオリゴマーもしくはポリマー化合物であることができる。オリゴマー化合物はさらに、ポリシロキサン化合物が 1 つだけの繰り返し単位を有している下記に記載する場合も含む。

【0025】

さらに、本発明のポリマーポリシロキサン化合物は当然、2 価の基の交互の結合により生ずる。

【0026】

本発明のポリマーポリシロキサン化合物の場合、末端位置の基は、用いられる出発材料の末端位置の原子の基から生ずる。これは本質的に専門家に既知である。

50

【0027】

好ましい態様において、本発明のポリマーポリシロキサン化合物は、構造成分 a) ~ c) で構成される線状ポリアンモニウム-ポリシロキサン化合物である。本発明の線状ポリマーポリシロキサン化合物、特に繰り返し単位から形成されるそれらの線状ポリマー主鎖は、ポリアルキレンオキシド構造単位 a)、少なくとも 1 つの好ましくは第 4 級のアンモニウム基を含有する有機基 b) 及びポリシロキサン構造単位 c) を一緒に交互に一系列に配置して構成され得る。すなわち、必要なら構造成分中にさらに存在する遊離の原子価（それらが成分 b) としての 3 価の基又は 3 価の基 K の場合に存在し得る時）は、好ましくはポリマー側鎖又はポリマーの枝の構成のために働かない。

【0028】

10

さらに別の態様において、少なくとも 1 つのアンモニウム基 b) を含有し、且つポリシロキサン構造単位 c) 及びポリアルキレンオキシド構造単位 a) を構成する有機基の本発明の線状ポリマーポリシロキサン化合物の主鎖は、側鎖としての 3 価の有機アンモニウム基に結合していることとができる。

【0029】

かくして例えば以下の構造が得られる：

- (ポリアルキレンオキシド構造単位—ポリシロキサン構造単位—ポリアルキレンオキシド構造単位—好ましくは第 4 級のアンモニウム基) _x —
- (ポリシロキサン構造単位—好ましくは第 4 級のアンモニウム残基) _x —ポリアルキレンオキシド構造単位) _x —
- (ポリシロキサン構造単位—好ましくは第 4 級のアンモニウム基) _x —ポリアルキレンオキシド構造単位。

20

【0030】

モノマー出発化合物のモル分率に従って 1 つだけの繰り返し単位を有する本発明のポリシロキサン化合物が生じ得る。これは本質的に専門家に既知である。この事例は例えば構造：

(末端位置のポリアルキレンオキシド構造単位—第 4 級アンモニウム基—ポリシロキサン構造単位—第 4 級アンモニウム基—末端位置のポリアルキレンオキシド構造単位)

の本発明のポリシロキサン化合物に導く。

【0031】

30

本発明のポリシロキサン化合物は好ましくは基本的に成分 a) ~ d) より成り、ここで本発明のポリマーポリシロキサン化合物は当然、モノマー出発材料の変換から生ずる末端基を有する。しかし、一官能基性鎖中断剤 (monofunctional chain breaking agents) を用いることもできる。

【0032】

ポリアルキレンオキシド構造単位 a) の場合、それは一般式：

—A—E—、—E—A—、—A—E—A'—及び／又は—A'—E—A—

の 2 価の基のものであることもできる。

【0033】

40

ここで基 A 又は A' は：

A = —CH₂ C (O) O—、—CH₂ CH₂ C (O) O—、—CH₂ CH₂ CH₂ C (O) O—、—OC (O) CH₂ —、—OC (O) CH₂ —、—OC (O) CH₂ CH₂ —及び／又は—OC (O) CH₂ CH₂ CH₂ —、

A' = —CH₂ C (O) —、—CH₂ CH₂ C (O) —、—CH₂ CH₂ CH₂ C (O) —、—C (O) CH₂ —、—C (O) CH₂ —、—C (O) CH₂ CH₂ —及び／又は—C (O) CH₂ CH₂ CH₂ —

を意味する。

【0034】

一般式：

—[CH₂ CH₂ O]_q—[CH₂ CH (CH₃) O]_r—及び／又は—[OCH (CH 50

$3) \text{CH}_2]_r - [\text{OCH}_2\text{CH}_2]_q -$ であり、 $q = 1$ もしくは $2 \sim 200$ であり、 $r = 0 \sim 200$ であるポリアルキレンオキシド基Eは、さらにすべての可能なエチレンオキシド／プロピレンオキシド基を含む。かくしてそれは統計的なエチレンオキシド／プロピレンオキシドコポリマー基あるいは1つもしくはそれより多いエチレンオキシド又はプロピレンオキシドブロックの所望の配置を有するエチレンオキシド／プロピレンオキシドブロックコポリマー基のものであることができる。

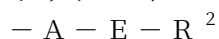
【0035】

基A又はA'の基Eへの結合はさらに、それぞれエステル基を形成しながら、基Aの末端位置の酸素原子が基Eの末端位置の $-\text{CH}_2-$ 基に結合するように、及び基A'の末端位置のカルボニル炭素原子が基Eの末端位置の酸素原子に結合するように起こる。

10

【0036】

ポリアルキレンオキシド構造単位a)の場合、それは引き続き式



[式中、A及びEは前記の意味を有し、 R^2 はH、直鎖状、環状もしくは分枝鎖状 $C_1 - C_{20}$ 炭化水素基であり、それは $-\text{O}-$ もしくは $-\text{C}(\text{O})-$ により中断されていることができ且つ $-\text{OH}$ で置換されていることができ且つアセチレン性、オレフィン性もしくは芳香族性であることができる]

の1価の、すなわち末端位置のポリアルキレンオキシド構造単位であることができる。

【0037】

本発明のポリシロキサン化合物を構成する成分b)は、少なくとも1つのアンモニウム基を含有する少なくとも1つの2価もしくは3価の有機基である。本発明のポリシロキサン化合物の残りの成分への該基の結合は、好ましくは有機基中の1つもしくはそれより多いアンモニウム基の窒素原子を介して行われる。「2価」又は「3価」の概念は、有機アンモニウム基が、特に本発明のポリシロキサン化合物の残りの成分への結合を形成するための2つもしくは3つの遊離の原子価を有することを意味する。アンモニウム基は NH_4^+ 基により適切に示され、その中で少なくとも2つの水素原子は有機基により置換されている。好ましくはそれは第2級又は第4級、特に好ましくは第4級アンモニウム基のものである。第4級アンモニウム基は一般に(例えばR o m p p, C h e m i c a l L e x i c o nを参照されたい)、 NH_4^+ 基の4つの水素原子のすべてが有機基により置き換えられている基として定義される。

20

30

【0038】

本発明のポリシロキサン化合物の成分c)は一般式：

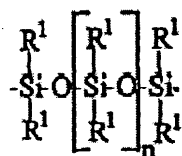


の少なくとも1つのポリシロキサン構造単位であり、

その中でSは一般式：

【0039】

【化16】



40

【0040】

のポリシロキサン基であり、

ここで $\text{R}^1 = C_1 - C_{22}$ アルキル、 $C_1 - C_{22}$ フルオロアルキル又はアリール、好ましくはフェニルであり、 $n = 0 \sim 1000$ であり、ポリシロキサン化合物中に数個の基Sが存在する場合、これらは同一もしくは異なることができる。

【0041】

R^1 は好ましくは $C_1 - C_{18}$ アルキル、 $C_1 - C_{18}$ フルオロアルキル及びアリールで

50

ある。さらに R^1 は好ましくは $C_1 - C_{18}$ アルキル、 $C_1 - C_6$ フルオロアルキル及びアリールである。さらに R_1 は好ましくは $C_1 - C_6$ アルキル、 $C_1 - C_6$ フルオロアルキル、より好ましくは $C_1 - C_4$ フルオロアルキル及びフェニルである。さらにもっと好ましくは、 R^1 はメチル、エチル、トリフルオロプロピル及びフェニルである。

【0042】

本発明の枠内で、「 $C_1 - C_{22}$ アルキル」という用語は、脂肪族炭化水素基が直鎖状もしくは分枝鎖状であることができる1～22個の炭素原子を有することを意味する。メチル、エチル、プロピル、 n -ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、ノニル、デシル、ウンデシル、イソプロピル、ネオペンチル及び1, 2, 3-トリメチルヘキシルが例となる。

10

【0043】

本発明の枠内で、「 $C_1 - C_{22}$ フルオロアルキル」という概念は、直鎖状もしくは分枝鎖状であることができ且つ少なくとも1個のフッ素原子で置換されていることができる1～22個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素化合物を意味する。モノフルオロメチル、モノフルオロエチル、1, 1, 1-トリフルオロエチル、ペルフルオロエチル、1, 1, 1-トリフルオロプロピル、1, 2, 2-トリフルオロブチルが例として示される。

【0044】

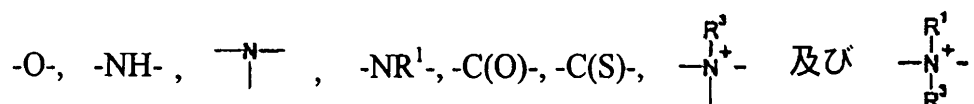
本発明の枠内で、「アリール」は非置換の又はOH、F、Cl、 CF_3 、 $C_1 - C_6$ アルキル、 $C_1 - C_6$ アルコキシ、 $C_3 - C_7$ シクロアルキル、 $C_2 - C_6$ アルケニル又はフェニルで1回もしくは数回置換されているフェニルを意味する。該表現は、必要ならナフチルも意味することができる。

20

Kは2価もしくは3価の直鎖状、環状もしくは分枝鎖状 $C_2 - C_{40}$ 炭化水素基を示し、それは

【0045】

【化17】



30

【0046】

により中断されていることができ且つ-OHで置換されていることができる。ここで「中断されている」は、2価の基の場合には $-CH_2-$ 基が、3価の基の場合には

【0047】

【化18】



【0048】

が上記の基により置き換えられていることを意味する。これは、この指示が用いられれば、記述の残りの部分にも適用される。

40

【0049】

基Kは炭素原子を介して基Sのケイ素原子に結合している。

【0050】

上記からわかるとおり、基Kは同様に好ましくは第4級アンモニウム基を有することができる、本発明のポリシロキサン化合物において上記の成分b)中のアンモニウム基の他にアンモニウム基が得られる。

【0051】

本発明のポリシロキサン化合物は、例えば基Kにおけるように、アミノ基を有していることができる。酸を用いる本発明のポリシロキサン基の変換はそれらのプロトン化に導く。

50

プロトン化されたアミノ基を有するそのようなポリシロキサン化合物は、本発明の範囲内に含有される。

【0052】

成分c)、ポリシロキサン構造単位 $-K-S-K-$ の、基Kを介する残りの構造成分への結合は、好ましくは基Kの窒素原子を介して行われたい。

【0053】

R^1 は上記で定義したとおりであるか、又は必要なら2価の基 R^3 への結合を示し、環が生ずる。

【0054】

R^3 は1価もしくは2価の直鎖状、環状もしくは分枝鎖状 C_1-C_{20} 炭化水素基を示し、それは $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(S)-$ により中断されており且つ $-OH$ 又は $-A-E-R^2$ で置換されていることができ、ここでA、E及び R^2 は上記の通りに定義される。

【0055】

残基Kは互いに同一もしくは異なることができ、Kが3価の基を示す場合、第3の原子価の飽和は、少なくとも1つのアンモニウム基を含有する上記の有機基への結合を介して行われる。

【0056】

本発明のポリシロキサン化合物はさらに成分d)、アンモニウム基から生ずる電荷の中和のための少なくとも1つの有機もしくは無機酸基を含有する。有機もしくは無機酸基は正式には、有機もしくは無機酸からの1つもしくはそれより多いプロトンの開裂から生ずる基であり、例えばハロゲニド、例えばフルオリド、クロリド、ブロミド、サルフェート、ナイトレート、ホスフェート、カルボキシレート、例えばホルミエート(formiate)、アセテート、プロピオネートなど、スルホネート、サルフェート、ポリエーテルカルボキシレート及びポリエーテルサルフェートを含む。クロリドが好ましい。有機もしくは無機アニオン性酸基は、本発明のポリシロキサン化合物の成分d)として互いに同一又は異なることができる。従って好ましくはアルキルハロゲニドを用いるアミンの変換からハロゲニドイオンが生ずるが、例えばアミンを用いるビスエポキシドの転換の間に加えられ得るカルボン酸からカルボキシレートが生ずる。

【0057】

本発明のポリシロキサン化合物の好ましい態様において、Kは2価もしくは3価の直鎖状、環状もしくは分枝鎖状 C_2-C_{40} 炭化水素を示し、それは $-O-$ 、 $-NH-$ 、

【0058】

【化19】

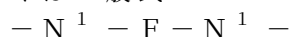


【0059】

$-NR^1-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(S)-$ により中断されており且つ $-OH$ で置換されていることができ、ここで R^1 は上記のとおりに定義され且つここで基Kは互いに同一もしくは異なることができる。

【0060】

少なくとも1つの好ましくは第4級のアンモニウム基を含有する前記の有機基は、好ましくは一般式



の基であり、

式中、 N^1 は一般式

【0061】

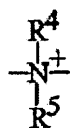
【化20】

10

20

30

40



【0062】

の第4級アンモニウム基であり、

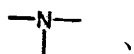
ここで R^4 は1価もしくは2価の直鎖状、環状もしくは分枝鎖状 $C_1 - C_{20}$ 炭化水素残基を示し、それは $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(S)-$ により中断されており且つ $-OH$ で置換されていることができ、 R^5 は1価の直鎖状、環状もしくは分枝鎖状 $C_1 - C_{20}$ 炭化水素残基を示し、それは $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(S)-$ により中断されていることができ且つ $-OH$ で置換されていることができるか、あるいは2価の基 R^4 又は4価の基 F への単結合を示し、基 $-N^1 F - N^1$ 内ならびにポリシロキサン化合物中で基 R^4 及び R^5 は互いに同一もしくは異なることができる。

【0063】

F は2価もしくは4価の直鎖状、環状もしくは分枝鎖状 $C_2 - C_{30}$ 炭化水素基であり、それは $-O-$ 、 $-NH-$ 、

【0064】

【化21】



【0065】

$-C(O)-$ 、 $-C(S)-$ 、シロキサン鎖 S (S に関して上記が適用される)により中断されていることができ且つ $-OH$ で置換されていることができる。

【0066】

式 $-N^1 - F - N^1 -$ の第4級アンモニウム基の定義のさらなる特定に関し (好ましい態様など)、この基が実現されており且つこの一般的状況における妥当性も有する本発明の第1の態様の説明を参照されたい。

【0067】

少なくとも1つの好ましくは第4級のアンモニウム基を含有する前記の有機基はさらに、好ましくは一般式：

【0068】

【化22】



【0069】

の残基であることができ、ここで R^6 は1価もしくは2価の直鎖状、環状もしくは分枝鎖状 $C_1 - C_{30}$ 炭化水素基であり、それは $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(S)-$ により中断されていることができ且つ $-OH$ で置換されていることができるか、あるいは R^6 は3価の基 K への単結合を示すことができ、

R^7 は1価の直鎖状、環状もしくは分枝鎖状 $C_1 - C_{20}$ 炭化水素基であり、それは $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(S)-$ により中断されていることができ且つ $-OH$ 又は $-A-E-R^2$ で置換されていることができ；ここで $-A-E-R^2$ は上記の意味を有するか、あるいは2価の基 R^6 又は3価の基 K への単結合を示す。

【0070】

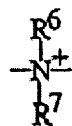
基 R^6 及び R^7 は互いに同一もしくは異なることができる。

【0071】

式

【0072】

【化23】

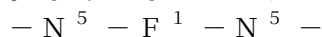


【0073】

の第4級アンモニウム基の定義のさらなる特定に関し（好ましい態様）、この基が実現されており且つこのより一般的な状況における妥当性も有する本発明の第2、3、及び4の態様の説明を参照されたい。 10

【0074】

少なくとも1つのアンモニウム基を含有する前記の有機基はさらに、好ましくは一般式



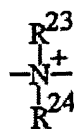
の基であることができ、

式中、

N^5 は一般式

【0075】

【化24】



20

【0076】

のアンモニウム基であり、

ここで

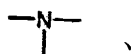
R^{23} は水素、1価もしくは2価の直鎖状、環状もしくは分枝鎖状 $C_1 - C_{20}$ 炭化水素基を示し、それは $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(S)-$ により中断されていることができ且つ $-OH$ で置換されていることができ、 30

R^{24} は水素、1価の直鎖状、環状もしくは分枝鎖状 $C_1 - C_{20}$ 炭化水素基を示し、それは $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(S)-$ により中断されていることができ且つ $-OH$ で置換されていることができるか、あるいは2価の基 R^{23} への単結合を示し、基 $-N^5 - F^1 - N^5 -$ 内ならびにポリシロキサン化合物中で基 R^{23} 及び R^{24} は互いに同一もしくは異なることができ、

$F^1 = 2$ 価の直鎖状、環状もしくは分枝鎖状炭化水素残基を示し、それは $-O-$ 、 $-NH-$ 、

【0077】

【化25】



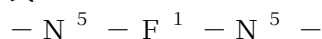
40

【0078】

$-C(O)-$ 、 $-C(S)-$ により、又は基 E により中断されていることができ、ここで E は上記のとおりに定義され、且つここで基 N^5 及び F^1 の大部分は与えられるいずれの場合にも互いに同一もしくは異なることができる。

【0079】

式：



のアンモニウム基の定義のさらなる特定に関し（好ましい態様）、この基が例として実現されており且つこのより一般的な状況における妥当性も有する本発明の第5の態様の説明 50

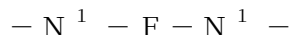
を参照されたい。

【0080】

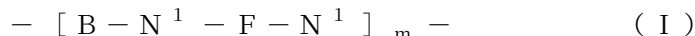
下記において、本発明の5つの好ましい態様に基づいて本発明をさらに詳細に記述する。

【0081】

ポリシロキサン化合物の成分b)としての、少なくとも1つの好ましくは第4級のアンモニウム基を含有する上記の有機基が一般式



の基を示す本発明の1つの特定の態様（下記では本発明の第1の態様と呼ぶ）は、以下の一般式（I）



10

のポリシロキサン化合物により示され、

式中、

$m = 2 \sim 500$ であり、

$B = -A-E-K-S-K-E-A-$ ならびにさらにもし適用可能なら $-A-E-A'-$ 又は $-A'-E-A-$ であり、

ここで S 、 K 、 $-A-E-$ 、 $-E-A-$ 、 $-A-E-A'-$ 又は $-A'-E-A-$ 及び N^1-F-N^1 は上記で定義したとおりであり、基 B 中の基 $-A-E-A'-$ 又は $-A'-E-A-$ の割合は、 $-A-E-A'-$ 又は $-A'-E-A-$ の質量がポリマー中のポリシロキサン部分 S の質量の $0 \sim 90\%$ 、好ましくは 0% もしくは $0.1 \sim 50\%$ となるように選ばれることができる。

20

【0082】

本発明の第1の態様は好ましくは一般式（I'）



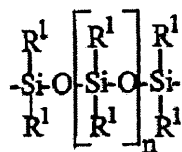
〔式中、 $m = 2 \sim 500$ であり、

$B = -A-E-K-S-K-E-A-$ であり、

$S =$

【0083】

【化26】



30

【0084】

であり、

$R^1 = C_1-C_{22}$ -アルキル、 C_1-C_{22} -フルオロアルキル又はアリールであり、
 $n = 0 \sim 1000$ であり、

$K = 2$ 価の直鎖状、環状もしくは分枝鎖状 C_2-C_{20} -炭化水素基であり、それは $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^1-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(S)-$ により中断されていることができ且つ $-OH$ で置換されていることができ、

40

$E =$ 構造



のポリアルキレンオキシド単位であり、

ここで

$q = 1 \sim 200$ であり、

$r = 0 \sim 200$ であり、

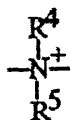
A は $-CH_2C(O)O-$ 、 $-CH_2CH_2C(O)O-$ 又は $-CH_2CH_2CH_2C(O)O-$ であり、

N^1 は第4級アンモニウム構造

50

【0085】

【化27】



【0086】

であり、

R^4 は1価もしくは2価の直鎖状、環状もしくは分枝鎖状 $C_1 - C_{20}$ -炭化水素基を示し、それは-O-、-NH-、-C(O)-、-C(S)-により中断されていることが
10

でき且つ-OHで置換されていることができ、
 $R^5 = R^4$ であるか、又は R^4 もしくは F への単結合を示し、

F は2価もしくは4価の直鎖状、環状もしくは分枝鎖状 $C_2 - C_{30}$ -炭化水素基を示し、それは-O-、-NH-、

【0087】

【化28】



【0088】

-C(O)-、-C(S)-、シロキサン鎖 S (S に関して上記の言及が適用される) に
20

より中断されていることができ且つ-OHで置換されていることができる]

の線状アルキレンオキシド-修飾ポリ第4級ポリシロキサンに関する。

【0089】

F に関する4価の構造の可能性は、F が接している N^1 と一緒に分枝もしくは環系を形成でき、従って F はそれぞれ2つの結合を介して2つの接している N^1 の第4級化に寄与することを意味する。この例示のために、実施例1において議論するピペラジン構造を参照されたい。

【0090】

本発明のさらに別の態様において、 R^4 に関する2価の構造の可能性は、これらの事例が環状系を形成する構造を含むことを意味し、そこにおいてこの場合、 R^5 は R^4 への共有
30

単結合である。例はモルホリニル及びピペリジニル構造である。

【0091】

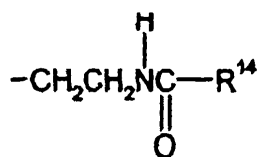
本発明のこのいわゆる第1の態様のより好ましい態様を、上記で挙げた式 (I) 及び/又は (I') のポリシロキサン化合物の製造法と一緒に、下記に記載する。

【0092】

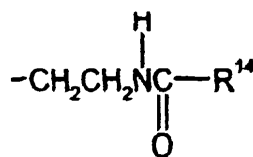
R^4 は好ましくは-CH₃、-CH₂CH₃、-(CH₂)₂CH₃、-(CH₂)₃CH₃、-(CH₂)₅CH₃、-CH₂CH₂OH、

【0093】

【化29】



又は



40

【0094】

であり、

ここで R^{14} は好ましくは直鎖状、環状もしくは分枝鎖状 $C_1 - C_{18}$ -炭化水素基であり、それは-O-、-NH-、-C(O)-、-C(S)-により中断されていることができ且つ-OHで置換されていることができる。

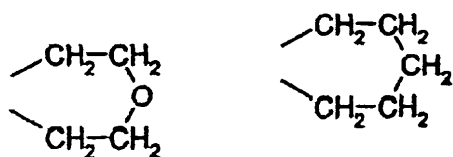
50

【0095】

上記のとおり、 R^4 及び R^5 は一緒になって、式

【0096】

【化30】



又は

10

【0097】

の環状構造を形成することもできる。

【0098】

本発明のいわゆる第1の態様において、 R^1 の場合の好ましい意味に関し、上記の説明を参照されたい。

【0099】

本発明のいわゆる第1の態様において、 R^4 は好ましくは1価もしくは2価の直鎖状、環状もしくは分枝鎖状 $C_1 - C_{16}$ -、好ましくは $C_3 - C_{16}$ -炭化水素基であり、それは -O-、-NH-、-C(O)-、-C(S)-により中断されていることができ且つ -OHで置換されていることができ、好ましくは -O-、-NH-、-NR¹-、-C(O)-、-C(S)-により中断されていることができ且つ -OHで置換されていることができる $C_3 - C_{16}$ -炭化水素基であり、ここで R^1 は上記で示した意味を有する。

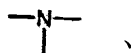
20

【0100】

本発明のいわゆる第1の態様において、Fは好ましくは2価もしくは4価の直鎖状、環状もしくは分枝鎖状 $C_2 - C_{20}$ 炭化水素基であり、それは -O-、-NH-、

【0101】

【化31】



30

【0102】

-C(O)-、-C(S)-、シロキサン鎖S（ここでSに関して上記の言及が適用される）により中断されていることができ且つ -OHで置換されていることができる。

【0103】

本発明のいわゆる第1の態様において、Kは好ましくは -CH₂CH₂CH₂-、-(CH₂)₄-、-(CH₂)₆-、-CH=CHCH₂- 及び -CH₂CH₂CH₂OCH₂CH(OH)CH₂-である。

【0104】

本発明のいわゆる第1の態様において、 R^{1-4} は好ましくは対応する脂肪酸に由来する非置換 $C_5 - C_{17}$ 炭化水素基又はヒドロキシ化カルボン酸、好ましくはサッカリドカルボン酸 (saccharide carboxylic acids) に由来することができるヒドロキシ化 $C_5 - C_{17}$ 基を示す。

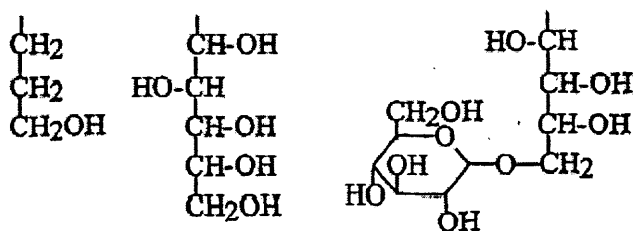
40

【0105】

本発明のいわゆる第1の態様において、 R^{1-4} はさらに好ましくは

【0106】

【化32】



【0107】

より成る群からのヒドロキシル化基を示す。

10

【0108】

本発明のいわゆる第1の態様において、mは2～100、好ましくは2～50である。

【0109】

本発明のいわゆる第1の態様において、nは0～1、000、好ましくは0～100、より好ましくは0～80、特に好ましくは10～80である。

【0110】

本発明のいわゆる第1の態様において、qは1～200、好ましくは1～50、より好ましくは2～20、特に好ましくは2～10である。

【0111】

本発明のいわゆる第1の態様において、rは0～200、好ましくは0～100、より好ましくは0～50、さらにもっと好ましくは0～20である。

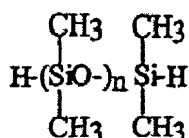
20

【0112】

本発明で特定されるいわゆる第1の態様のポリシロキサン化合物は、一般式

【0113】

【化33】



30

【0114】

のα、ω-水素ポリシロキサンをヒドロシリル化を介して1.0～1.5モル(SiH基に関して)の、一般的組成



〔式中、q及びrは上記のとおりに定義される〕

の低分子量オリゴマー性及びポリマー性アルケニルもしくはアルキニル修飾アルキレンオキシドに由来するカルボキシルハロ酸エステル(carboxylic halo acid ester)と反応させ、次いで生成するハロアシル化されたシロキサン-アルキレンオキシド中間段階をジ-第3級アミンを用いてポリ第4級ポリシロキサン誘導体に転換することにより好適に製造され得、ここでハロアシル基対第3級アミノ基の化学量論は好ましくは1:1である。

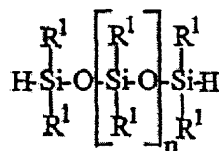
40

【0115】

一般的構造

【0116】

【化34】



50

【0117】

の α 、 ω Si-H官能基化シロキサンが商業的に入手できない場合には、これらのシロキサンを既知の方法を介して、例えば平衡化を介して製造することができる (Silicone, Chemie und Technologie [Silicones, Chemistry and Technology], Vulkan Publishers, Essen 1989, pp 82-84)。

【0118】

アルキレンオキシドブロックの導入は、対応するアルキレンオキシドのカルボキシルハロ酸エステルを経て (over) 行われる。それらの合成のための好ましい出発材料は上記の一般的組成

10



[式中、 q 及び r に関する意味は上記で定義したとおりである]

の低分子量オリゴマー性及びポリマー性アルキレンオキシドである。基 R^{15} は好適にはアルケニル及びアルキニル構造を示し、それは本質的に良く知られた $\equiv \text{SiH}$ の付加を介してKに転換される。 R^{15} に関する例はアリル、ブテニル、ヘキセニル、プロピニル及びアシルグリシジル構造である。アルキレンオキシドブロックに関する好ましい代表的例はジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、300~1,000 g/モルのモル重量、好ましくは約400, 600及び800 g/モル (400~800 g/モル) のモル重量を有するオリゴエチレングリコールならびにジプロピレングリコールである。アルケニルもしくはアルキニル修飾アルキレンオキシドの製造は、US 5,625,024及びOrganikum, Organisch-chemisches Grundpraktikum [Organic Chemistry Basic Practical Course], 17th Edition, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1988, p 259に記載されているとおり、対応するアルコールへのエチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシドの酸もしくはアルカリ触媒付加を介して行われる。

20

【0119】

アルケニルもしくはアルキニル修飾アルキレンオキシドのエステル化は既知の方法で (Organikum, Organisch-chemisches Grundpraktikum, 17th Edition, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1988, p 402-408)、 C_2 - C_4 ハロゲンカルボン酸、それらの無水物又は酸クロリドとの反応を介して行われる。クロロ酢酸及び3-クロロプロピオン酸が酸クロリドとして好適に用いられる。反応は溶媒の不在下で行われる。反応の詳細は実施例から理解され得る。

30

【0120】

続く段階に、 α -アルケニル/アルキニル、 ω -ハロアシルアルキレンオキシドを α 、 ω Si-H官能基化シロキサンと反応させる。不飽和カルボキシルハロ酸エステルを用いるヒドロシリル化の一般的な実施は既知である (B. Marciniak, Comprehensive Handbook on Hydrosilylation, Pergamon Press, Oxford 1992, pp 134-137, 151-155)。

40

【0121】

上記の方法の好ましい態様において、第1の α 、 ω -OH末端反応性中間生成物は、アルケニルもしくはアルキニル修飾アルキレンオキシドのヒドロシリル化を介して製造され；続くエステル化段階において、これらの中間生成物を次いで対応する α 、 ω -ハロアシル化合物に転換することができる。これらの α 、 ω -ハロアシル化シロキサンアルキレンオキシド中間段階に適したアミンを用いてポリ第4級ポリマーに転換することができる。

【0122】

50

一般に第2級アミンを用いることが可能であり、それは2:1のハロアシル基対第2級アミンの化学量論比を用いて対応するポリ第4級化合物を与える。さらに別の好ましい態様において、2つの第3級アミノ官能基が備えられているアミンの使用が望ましく、その場合にはハロシアル基対第3級アミノ基の化学量論比は好ましくは1:1である。

【0123】

これらのアミンは、第3級アミノ官能基の間に直鎖状スペーサーを有する分子、例えばN, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン及び対応する高級アルケン誘導体であることができる。環状アミンを用いることもできる。N, N'-ジメチルピペラジン及びトリエチレンジアミンはこれらの例である。

【0124】

本発明の第1の態様のポリシロキサン化合物の製造のための上記の方法のさらに別の態様において、2つの第3級アミノ官能基が他の第3級アミノ官能基を超える十分な反応性の有利性を有している限り、2つより多くの第3級アミノ官能基を有するアミンが好適に用いられる。

【0125】

N, N, N', N'', N'''-ペンタメチルジプロピレントリアミンはこの例である。その場合この型の分子は二官能基性とみなされる。

【0126】

さらに、第3級アミノ構造の間に官能基性構造を置くことができる。かくして例えば α , ω -SiH官能基化シロキサンのN, N-ジアルキルアシルアミン、好ましくはN, N-ジメチルアシルアミンの反応を介して製造され得る α , ω -第3級アミノ-修飾シロキサンの使用は本発明の範囲内である(B. Marciniak, Comprehensive Handbook on Hydrosilylation, Pergamon Press, Oxford 1992, pp 122-124)。あるいはまた、 α , ω -第3級アミノ-修飾シロキサンの合成のために、対応する α , ω -エポキシ官能基化シロキサンをジアルキルアミン、例えばジメチルアミン又は環状アミン、例えばモルホリンもしくはピペリジン又は第2級-第3級ジアミン、例えばN-メチルピペラジンの群からの第2級アミンと反応させることができる。驚くべきことに、この変法を用いると、アリルアミン誘導体のヒドロシリル化段階において、一般的に取り扱いがより簡単なエポキシド誘導体、例えばアリルグリシドエーテルの群からのものが用いられ得ることができ、
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
160
170
180
190
200
210
220
230
240
250
260
270
280
290
300
310
320
330
340
350
360
370
380
390
400
410
420
430
440
450
460
470
480
490
500
510
520
530
540
550
560
570
580
590
600
610
620
630
640
650
660
670
680
690
700
710
720
730
740
750
760
770
780
790
800
810
820
830
840
850
860
870
880
890
900
910
920
930
940
950
960
970
980
990
1000
1010
1020
1030
1040
1050
1060
1070
1080
1090
1100
1110
1120
1130
1140
1150
1160
1170
1180
1190
1200
1210
1220
1230
1240
1250
1260
1270
1280
1290
1300
1310
1320
1330
1340
1350
1360
1370
1380
1390
1400
1410
1420
1430
1440
1450
1460
1470
1480
1490
1500
1510
1520
1530
1540
1550
1560
1570
1580
1590
1600
1610
1620
1630
1640
1650
1660
1670
1680
1690
1700
1710
1720
1730
1740
1750
1760
1770
1780
1790
1800
1810
1820
1830
1840
1850
1860
1870
1880
1890
1900
1910
1920
1930
1940
1950
1960
1970
1980
1990
2000
2010
2020
2030
2040
2050
2060
2070
2080
2090
2100
2110
2120
2130
2140
2150
2160
2170
2180
2190
2200
2210
2220
2230
2240
2250
2260
2270
2280
2290
2300
2310
2320
2330
2340
2350
2360
2370
2380
2390
2400
2410
2420
2430
2440
2450
2460
2470
2480
2490
2500
2510
2520
2530
2540
2550
2560
2570
2580
2590
2600
2610
2620
2630
2640
2650
2660
2670
2680
2690
2700
2710
2720
2730
2740
2750
2760
2770
2780
2790
2800
2810
2820
2830
2840
2850
2860
2870
2880
2890
2900
2910
2920
2930
2940
2950
2960
2970
2980
2990
3000
3010
3020
3030
3040
3050
3060
3070
3080
3090
3100
3110
3120
3130
3140
3150
3160
3170
3180
3190
3200
3210
3220
3230
3240
3250
3260
3270
3280
3290
3300
3310
3320
3330
3340
3350
3360
3370
3380
3390
3400
3410
3420
3430
3440
3450
3460
3470
3480
3490
3500
3510
3520
3530
3540
3550
3560
3570
3580
3590
3600
3610
3620
3630
3640
3650
3660
3670
3680
3690
3700
3710
3720
3730
3740
3750
3760
3770
3780
3790
3800
3810
3820
3830
3840
3850
3860
3870
3880
3890
3900
3910
3920
3930
3940
3950
3960
3970
3980
3990
4000
4010
4020
4030
4040
4050
4060
4070
4080
4090
4100
4110
4120
4130
4140
4150
4160
4170
4180
4190
4200
4210
4220
4230
4240
4250
4260
4270
4280
4290
4300
4310
4320
4330
4340
4350
4360
4370
4380
4390
4400
4410
4420
4430
4440
4450
4460
4470
4480
4490
4500
4510
4520
4530
4540
4550
4560
4570
4580
4590
4600
4610
4620
4630
4640
4650
4660
4670
4680
4690
4700
4710
4720
4730
4740
4750
4760
4770
4780
4790
4800
4810
4820
4830
4840
4850
4860
4870
4880
4890
4900
4910
4920
4930
4940
4950
4960
4970
4980
4990
5000
5010
5020
5030
5040
5050
5060
5070
5080
5090
5100
5110
5120
5130
5140
5150
5160
5170
5180
5190
5200
5210
5220
5230
5240
5250
5260
5270
5280
5290
5300
5310
5320
5330
5340
5350
5360
5370
5380
5390
5400
5410
5420
5430
5440
5450
5460
5470
5480
5490
5500
5510
5520
5530
5540
5550
5560
5570
5580
5590
5600
5610
5620
5630
5640
5650
5660
5670
5680
5690
5700
5710
5720
5730
5740
5750
5760
5770
5780
5790
5800
5810
5820
5830
5840
5850
5860
5870
5880
5890
5900
5910
5920
5930
5940
5950
5960
5970
5980
5990
6000
6010
6020
6030
6040
6050
6060
6070
6080
6090
6100
6110
6120
6130
6140
6150
6160
6170
6180
6190
6200
6210
6220
6230
6240
6250
6260
6270
6280
6290
6300
6310
6320
6330
6340
6350
6360
6370
6380
6390
6400
6410
6420
6430
6440
6450
6460
6470
6480
6490
6500
6510
6520
6530
6540
6550
6560
6570
6580
6590
6600
6610
6620
6630
6640
6650
6660
6670
6680
6690
6700
6710
6720
6730
6740
6750
6760
6770
6780
6790
6800
6810
6820
6830
6840
6850
6860
6870
6880
6890
6900
6910
6920
6930
6940
6950
6960
6970
6980
6990
7000
7010
7020
7030
7040
7050
7060
7070
7080
7090
7100
7110
7120
7130
7140
7150
7160
7170
7180
7190
7200
7210
7220
7230
7240
7250
7260
7270
7280
7290
7300
7310
7320
7330
7340
7350
7360
7370
7380
7390
7400
7410
7420
7430
7440
7450
7460
7470
7480
7490
7500
7510
7520
7530
7540
7550
7560
7570
7580
7590
7600
7610
7620
7630
7640
7650
7660
7670
7680
7690
7700
7710
7720
7730
7740
7750
7760
7770
7780
7790
7800
7810
7820
7830
7840
7850
7860
7870
7880
7890
7900
7910
7920
7930
7940
7950
7960
7970
7980
7990
8000
8010
8020
8030
8040
8050
8060
8070
8080
8090
8100
8110
8120
8130
8140
8150
8160
8170
8180
8190
8200
8210
8220
8230
8240
8250
8260
8270
8280
8290
8300
8310
8320
8330
8340
8350
8360
8370
8380
8390
8400
8410
8420
8430
8440
8450
8460
8470
8480
8490
8500
8510
8520
8530
8540
8550
8560
8570
8580
8590
8600
8610
8620
8630
8640
8650
8660
8670
8680
8690
8700
8710
8720
8730
8740
8750
8760
8770
8780
8790
8800
8810
8820
8830
8840
8850
8860
8870
8880
8890
8900
8910
8920
8930
8940
8950
8960
8970
8980
8990
9000
9010
9020
9030
9040
9050
9060
9070
9080
9090
9100
9110
9120
9130
9140
9150
9160
9170
9180
9190
9200
9210
9220
9230
9240
9250
9260
9270
9280
9290
9300
9310
9320
9330
9340
9350
9360
9370
9380
9390
9400
9410
9420
9430
9440
9450
9460
9470
9480
9490
9500
9510
9520
9530
9540
9550
9560
9570
9580
9590
9600
9610
9620
9630
9640
9650
9660
9670
9680
9690
9700
9710
9720
9730
9740
9750
9760
9770
9780
9790
9800
9810
9820
9830
9840
9850
9860
9870
9880
9890
9900
9910
9920
9930
9940
9950
9960
9970
9980
9990
10000

【0127】

第2級アミン又は少なくとも2つの第3級アミノ構造を含有する分子が上記で議論した化学量論において α , ω -ハロアシル化シロキサン-アルキレンオキシド中間段階と反応させられると、シロキサン-アルキレンオキシドブロックが第4級アンモニウム官能基を介して互いに結合している線状生成物が作られる。2つより多くの第3級アミノ官能基を有するアミンの意図的な使用を用い、第3級及び第4級窒素原子をそれらのポリマー構造中に有する位置選択的生成物を合成することが可能である。

【0128】

本発明の上記の第1の態様のさらに別の好ましい態様において、シロキサン成分及び/又はアルキレンオキシド成分の鎖長の点で異なり得る数種の α , ω -ハロアシル化シロキサン-アルキレンオキシド中間段階を用いることができる。さらに別の態様において、 α , ω -ハロアシル化シロキサン-アルキレンオキシド中間段階の一部を、シロキサン成分のない α , ω -ハロアシル化アルキレンオキシド誘導体で置き換えることもできる。

【0129】

本発明の上記の第1の態様の別の好ましい態様において、 α , ω -ハロアシル化シロキサ

10

20

30

40

50

ン-アルキレンオキシド中間段階を種々のアミンに結合させることができる。しかしながらこれらの有利な形態のための前提条件は、所望の全体的な反応の化学量論の保持である。

【0130】

好ましいアニオンは特に第4級化の間に生成するハロゲンイドイオン、好ましくはクロリドイオンである。しかしながら、他のアニオンをイオン交換を介して導入することもできる。カルボキシレート、スルホネート、サルフェート、ポリエーテルカルボキレート及びポリエーテルサルフェートのようなアニオンが例として示される。

【0131】

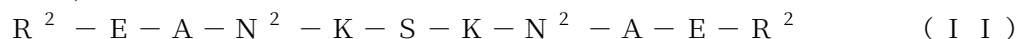
第4級化反応は好ましくは極性有機溶媒中で行われる。適した溶媒には例えばメタノール、エタノール、i-プロパノール及びn-ブタノールより成る群からのアルコール類；エレチングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、上記のグリコール類のメチルー、エチルー及びブチルエーテル、1, 2-プロピレングリコール及び1, 3-プロピレングリコールより成る群からのグリコール類；ケトン類、例えばアセトン及びメチルエチルケトン、エステル類、例えば酢酸エチル、酢酸ブチル及び酢酸2-エチルーヘキシル、エーテル類、例えばテトラヒドロフランならびにニトロ化合物、例えばニトロメタンが含まれる。溶媒の選択は本質的に反応パートナーの溶解度及び所望の反応温度に基づく。

【0132】

反応は20℃～130℃、好ましくは40℃～100℃の範囲内で行われる。反応時間は温度及び互いに反応している基の性質に基づく。一般に、反応は1～10時間以内に行われ得る。

【0133】

本発明の1つの特定の態様（下記では本発明のいわゆる第2の態様と呼ぶ）は、一般式（I I）

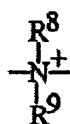


〔式中、

S、K、-A-E-、-E-A-及びR²は上記で示した意味を有し、N²は、少なくとも1つの一般式

【0134】

【化35】



【0135】

の第4級アンモニウム基を含有する有機基であり、ここで

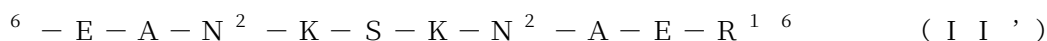
R⁸ = 1価もしくは2価の直鎖状、環状もしくは分枝鎖状C₁ - C₂₀ -炭化水素基であり、それは-O-、-NH-、-C(O)-、-C(S)により中断されていることができ且つ-OHで置換されていることができ、

R⁹は1価の直鎖状、環状もしくは分枝鎖状C₁ - C₂₀ -炭化水素基であり、それは-O-、-NH-、-C(O)-、-C(S)-により中断されていることができ且つ-OHで置換されていることができるか、あるいは2価の基R⁸又は3価の基Kへの単結合を示し、基R⁸及びR⁹は一般式（I I）のポリシロキサン化合物内で互いに同一もしくは異なることができる]

のポリシロキサン化合物により示される。

【0136】

本発明の第2の態様のポリシロキサン化合物は、好ましくは一般式（I I'） R¹ 50

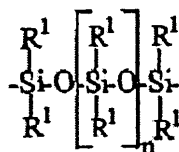


[式中、

$$S =$$

【 0 1 3 7 】

【化 3 6】



10

【 0 1 3 8 】

であり、

ここで $R^1 = C_1 - C_{2,2}$ - アルキル、 $C_1 - C_{2,2}$ - フルオロアルキル又はアリールであり、

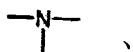
$n = 0 \sim 1$, 000 であり

K = 2 価もしくは 3 価の直鎖状、環状もしくは分枝鎖状 $C_2 - C_{20}$ 炭化水素基であり、それは $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^1-$ 、

【 0 1 3 9 】

【化 3 7】

20



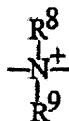
【 0 1 4 0 】

—C(O)—、—C(S)—により中断されていることができ且つ—OHで置換されていることができ、

$$N^2 = \text{第4級アンモニウム構造}$$

【 0 1 4 1 】

【化 3 8】



30

【 0 1 4 2 】

であり、

$R^8 = 1$ 個もしくは 2 個の直鎖状、環状もしくは分枝鎖状 $C_1 - C_{20}$ 炭化水素基であり、それは $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(S)-$ により中断されていることができ且つ $-OH$ で置換されていることができ、

$R^9 = R^8$ であるか又は K もしくは R^8 との単結合を示し、

A = -CH₂ C(O)O-, -CH₂ CH₂ C(O)O- 又は -CH₂ CH₂ CH₂ C(O)O- であり、

40

E = 構造

$$- [\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_q - [\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_r -$$

のポリアルキレンオキシド単位であり、

$q = 1 \sim 200$ であり、

$r = 0 \sim 200$ であり、

$R^{1-6} = H$ 、直鎖状、環状もしくは分枝鎖状 $C_1 - C_{20}$ 炭化水素基であり、それは $-O-$ もしくは $-C(O)-$ により中断されていることができ且つ $-OH$ で置換されていることができ、アセチレン性、オレフィン性又は芳香族性であることができる]

の α 、 ω -アルキレンオキシド及びポリ第4級-修飾ポリシロキサンである。

【 0 1 4 3 】

50

本発明のこのいわゆる第2の態様のより好ましい態様ならびに開示されている式 (I I) 及び (I I') のポリシロキサン化合物の製造法を下記に記載する。

【0144】

Kに関する3価の構造の可能性は本明細書で、Kが分枝され得ることを意味し、その場合それは2つの結合を用いてN²の第4級化に関与する。R⁸に関する2価の構造の可能性は、これらの事例が環状系を形成する構造を含むことを意味し、その場合そこにおいてR⁹はR²における単結合である。

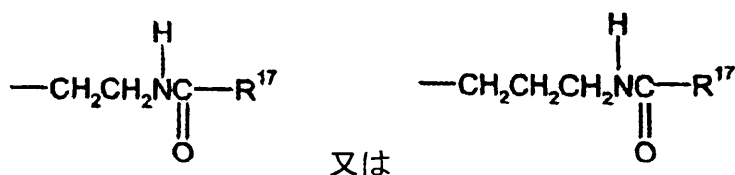
【0145】

R⁸は好ましくは-CH₃、-CH₂CH₃、-(CH₂)₂CH₃、-(CH₂)₃CH₃、-(CH₂)₅CH₃、-CH₂CH₂OH、

10

【0146】

【化39】



【0147】

であり、

20

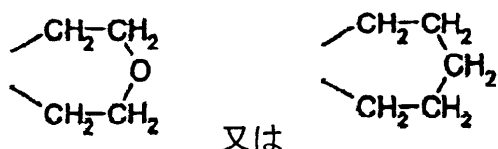
ここでR¹⁷は直鎖状、環状もしくは分枝鎖状C₁—C₁₈炭化水素基であり、それは—O—、—NH—、—C(O)—、—C(S)—により中断されていることができ且つ—OHで置換されていることができる。

【0148】

上記のとおり、R⁸及びR⁹は一緒になって、式

【0149】

【化40】



30

【0150】

の環状構造を形成することもできる。

【0151】

本発明のいわゆる第2の態様において、R¹の場合の好ましい意味に関し、前記の説明を参照されたい。

【0152】

本発明のいわゆる第2の態様において、Kは好ましくは2価もしくは3価の直鎖状、環状もしくは分枝鎖状C₃—C₁₆炭化水素基であり、それは—O—、—NH—、—NR¹—

40

【0153】

【化41】



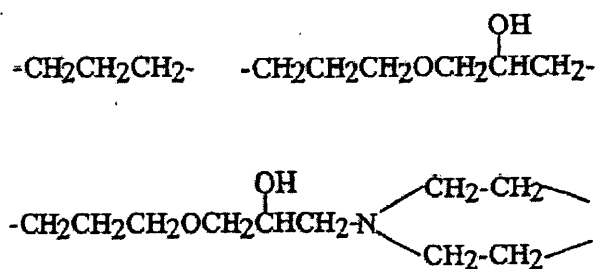
【0154】

—C(O)—、—C(S)—により中断されていることができ且つ—OHで置換されていることができ、ここでR¹は上記のとおりに定義される。Kのために好ましいのは、例えば以下の構造の基である：

50

【0155】

【化42】



10

【0156】

R⁸ は好ましくは1価もしくは2価の直鎖状、環状もしくは分枝鎖状C₁ - C₁₆炭化水素基であり、それは-O-、-NH-、-C(O)、-C(S)-により中断されていることができ且つ-OHで置換されていることができる。

【0157】

R¹⁶ は好ましくは直鎖状、環状もしくは分枝鎖状C₁ - C₁₈炭化水素基であり、それは-O-又は-C(O)-により中断されていることができ、-OHで置換されていることができ且つアセチレン性又はオレフィン性であることができる。

【0158】

さらに、R¹⁶ は好ましくはC₅ - C₁₇-アルキル、-CH₂CH=CH₂、-CH₂CH(OH)CH₂OCH₂CH=CH₂、-CH₂C≡CH、C(O)CH₃、-C(O)CH₂CH₃である。 20

【0159】

R¹⁷ は好ましくは対応する脂肪酸に由来する非置換C₅ - C₁₇炭化水素基又はヒドロキシル化カルボン酸、好ましくはサッカリドカルボン酸に由来し得るヒドロキシル化C₃ - C₁₇基を示す。

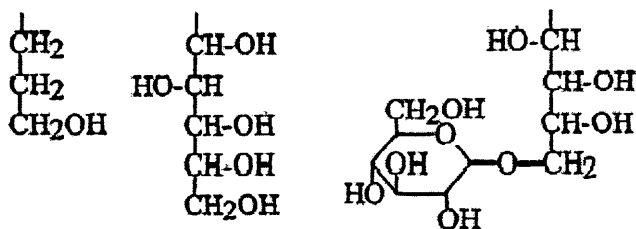
【0160】

R¹⁷ は特に好ましくは

【0161】

【化43】

30



【0162】

より成る群から選ばれる。 40

【0163】

本発明のいわゆる第2の態様において、nは好ましくは0~200、より好ましくは0~80、特に好ましくは10~80である。

【0164】

本発明のいわゆる第2の態様において、qは好ましくは1~50、より好ましくは2~20、特に好ましくは2~10である。

【0165】

本発明のいわゆる第2の態様において、rは好ましくは0~100、より好ましくは0~50である。

本発明のいわゆる第2の態様において、rは好ましくは0~20、より好ましくは0~1 50

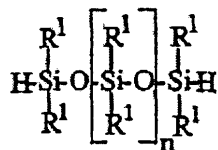
0である。

【0166】

本発明のいわゆる第2の態様のポリシロキサン化合物は、 α ， ω 位に第3級アミノ基を含有するシロキサン誘導体が、第3級アミノ基を有する不飽和構造を一般式

【0167】

【化44】



10

【0168】

[式中、 R^1 及び n は上記で示した意味を有する]

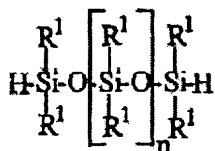
の α ， ω Si-H官能基化シロキサンを用いてヒドロシリル化することを介して製造される点で適切に製造され得る。

【0169】

方法のための出発材料は、一般的構造

【0170】

【化45】



20

【0171】

の α ， ω Si-H官能基化シロキサンであり、式中、 R^1 及び n は上記で示した意味を有する。それらが商業的に入手できない場合には、これらのシロキサンを既知の方法を介して、例えば平衡化を介して製造することができる (Silicone, Chemie und Technologie, Vulkan Publishers, Essen 1989, pp 82-84)。続く第3級アミノ官能基の導入は2つの方法で行われ得る。第1に、第3級アミノ官能基を有する不飽和構造、例えばN，N-ジメチルアリルアミンをヒドロシリル化を介して直接シロキサンに結合させることができる。この方法は一般的に既知である (B. Marciniak, Comprehensive Handbook on Hydrosilylation, Pergamon Press, Oxford 1992, pp 122-124)。

30

【0172】

第2に、 α ， ω 位に第3級アミノ基を有するシロキサン誘導体及びアルキレンオキシドのカルボキシルハロ酸エステル誘導体を1：2のシロキサン対カルボキシルハロ酸エステルのモル比で反応させることができる。

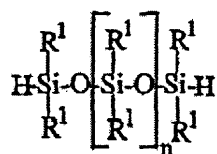
40

【0173】

好ましくは、一般的構造

【0174】

【化46】



【0175】

〔式中、 R^1 及び n は上記で示した意味を有する〕

の α , ω Si-H 官能基化シロキサンを用いるハロゲン化アルケン、不飽和カルボキシルハロ酸エステル及びエポキシ官能基性アルケンのヒドロシリル化ならびに続いて N, N-ジアルキルアミン、環状第 2 級アミン、第 2 級アミノ官能基を有するアミノアミド及び第 2 級-第 3 級ジアミンより成る群からのアミノ官能基を有する第 2 級化合物のアルキル化を介して、2-段階法で α , ω 位に第 3 級アミノ基を有するシロキサン誘導体を転換する。

10

【0176】

好ましくはハロゲン化アルケンとしてアリルクロリド及びアリルブロミドが用いられる。

【0177】

クロロ酢酸アリルエステル、クロロ酢酸プロパルギルエステル、3-クロロプロピオン酸アリルエステル及び3-クロロプロピオン酸プロパルギルエステルより成る群からのものが不飽和カルボキシルハロ酸エステルとして好適に用いられる。

20

【0178】

ビニルシクロヘキセンオキシド及びアリルグリシドエーテルがエポキシ官能基性アルケンとして好適に用いられる。ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、ジエタノールアミン及びN-メチルグルカミンがN, N-ジアルキルアミンとして好適に用いられる。

【0179】

モルホリン及びピペリジンが環状第 2 級アミンとして好適に用いられる。

【0180】

ラクトン、好ましくは γ -ブチロラクトン、グルコン酸- δ -ラクトン及びグルコピラノシルアラボン酸ラクトン (glucopyranosylarabonic acid lactone) を用いるジエチレントリアミン又はジプロピレントリアミンからの転換生成物が、第 2 級アミノ官能基を有するアミノアミドとして好適に用いられる。

30

【0181】

言い換えると、最初にヒドロシリル化を介して反応性中間生成物を生成させ、それを次いで続く段階に第 3 級アミノ構造に転換できるのが好ましい。反応性中間段階の生成のための適した出発材料には、例えばハロゲン化アルケン、好ましくはアリルクロリド及びアリルブロミド、不飽和カルボキシルハロ酸エステル、好ましくはクロロ酢酸アリルエステル、クロロ酢酸プロパルギルエステル、3-クロロプロピオン酸アリルエステル及び3-クロロプロピオン酸プロパルギルエステルならびにエポキシ官能基性アルケン、例えばビニルシクロヘキセンオキシド及びアリルグリシドエーテルが含まれる。上記で挙げた群の物質からの例を用いるヒドロシリル化の一般的な実施も既知である (B. Marciniak, Comprehensive Handbook on Hydrosilylation, Pergamon Press, Oxford 1992, pp 116-121, 127-130, 134-137, 151-155)。

40

【0182】

続く段階に、反応性中間段階を次いで第 2 級アミノ官能基を有する化合物と反応させることができる。適した代表的例にはN, N-ジアルキルアミン、例えばジメチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、ジエタノールアミン及びN-メチルグルカミン；環状第 2 級アミン、例えばモルホリン及びピペリジン；第 2 級アミノ官能基を有するアミノアミド、例えば γ -ブチロラクトン、グルコン酸- δ -ラクトン及びグルコピラノシルアラボ

50

ン酸ラクトン（DE-OS 4318536、実施例11a、12a、13a）のようなラクトンを用いるジエチレントリアミン又はジプロピレントリアミンの転換生成物ならびに第2級－第3級ジアミン、例えばN－メチルピペラジンが含まれる。

【0183】

第2級－第3級ジアミンを用いる場合には、好ましくはエポキシド誘導体を反応におけるパートナーとして用いるべきであり、それはこの方法でさらに費用をかけずに第3級アミノ官能基のアルキル化を排除できるからである。

【0184】

好ましくは一般的組成



10

〔式中、q、r及びR¹⁶は上記で示した意味を有する〕

の低分子量オリゴマー性及びポリマー性アルキレンオキシドならびに好ましくはジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール又は300～1,000g／モルのモル重量を有するオリゴエチレングリコール及びジプロピレングリコールより成る群からのモノ置換誘導体に基づくカルボキシルハロ酸エステルが用いられる。

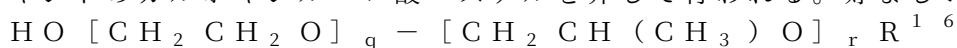
【0185】

カルボキシルハロ酸エステルとして、約400、600及び800g／モル（約400～800g／モル）のモル重量を有するオリゴエチレングリコールの群からのものが好適に用いられる。

【0186】

20

言い換えると、アルキレンオキシドブロックの導入は、好ましくは対応するアルキレンオキシドのカルボキシルハロ酸エステルを介して行われる。好ましい出発材料は一般的組成



〔式中、q、r及びR¹⁶は上記で示した意味を有する〕

の低分子量オリゴマー性及びポリマー性アルキレンオキシドである。好ましい代表的例はジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、300～1,000g／モルのモル重量を有するオリゴエチレングリコール、好ましくは400、600及び800g／モルのモル重量を有する群からのものならびにジプロピレングリコールの対応してモノ置換された誘導体である。これらのエーテル及びエステルの製造は既知の手段を介して、対応するアルコール（Organikum, Organisch-chemisches Grundpraktikum, 17th Edition, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1988, p 259; US 5625024）又はカルボン酸（E. Sung, W. Umbach, H. Baumann, Fette Seifen Anstrichmittel [Fats, Soaps, Paints] 73, 88 [1971]）へのエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドの酸－及びアルカリ－触媒付加を用いて行われる。

30

【0187】

続くカルボキシルハロ酸エステルの合成は既知の方法を用い（Organikum, Organisch-chemisches Grundpraktikum, 17th Edition, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1988, p 402－408）、C₂－C₄ハロゲンカルボン酸、それらの無水物もしくは酸クロリドとの反応を介して行われる。R⁴が水素を示すヒドロキシル－官能基性カルボキシルハロ酸エステルの選択的な合成は、酸条件下における対応するハロゲンカルボン酸へのエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドの付加を介して行われる。

40

【0188】

α, ω位に第3級アミノ基を有するシロキサン誘導体及びアルキレンオキシドのカルボキシルハロ酸エステル誘導体を好ましくは1：2のシロキサン対カルボキシルハロ酸エステルのモル比で反応させる。この方法を用い、シロキサン及びアルキレンオキシドブロック

50

が第4級アンモニウム官能基を介して互いに結合している生成物が合成される。

【0189】

例えば適切に置換されたピペラジン環の意図的な導入を用い、それらのポリマー構造中に1つの第3級及び1つの第4級窒素原子を有する位置選択的生成物の合成に成功することができる。この場合、カルボキシハロ酸エステルの過剰分は、残りの第3級アミノ官能基の第4級化の開始に導く。

【0190】

本発明のさらに別の好ましい態様において、それぞれ異なる鎖長の複数のシロキサン成分及び／又はアルキレンオキシド誘導体を、所望の全体的化学量論を保持しながら互いに反応させることができる。これは単独のシロキサン成分の使用により、あるいは数個のシロキサン成分の選択的混合物を介して所望のシロキサン鎖長を確立する可能性を生ずる。同様に、モノモダル、ビモダルもしくはポリモダル分布の形態の有利な平均アルキレンオキシドブロック長を与えることも可能である。

10

【0191】

可能性のあるアニオンは第4級化の間に生成するハロゲンイドイオン、好ましくはクロリドイオンである。しかしながら、他のアニオンをイオン交換を介して導入することもできる。この適した例にはカルボキシレート、スルホネート、サルフェート、ポリエーテルカルボキレート及びポリエーテルサルフェートのようなアニオンが含まれる。

【0192】

第4級化反応は好ましくは極性有機溶媒中で行われる。適した溶媒は例えばアルコール類、特にメタノール、エタノール、i-プロパノール及びn-ブタノール；グリコール類、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、上記で挙げたグリコール類のメチル、エチル及びブチルエーテル、1,2-プロピレングリコール及び1,3-プロピレングリコール；ケトン類、例えばアセトン及びメチルエチルケトン；エステル類、例えば酢酸エチル、酢酸ブチル及び酢酸2-エチルヘキシル；エーテル類、例えばテトラヒドロフラン；ならびにニトロ化合物、例えばニトロメタンである。溶媒の選択は本質的に反応パートナーの溶解度及び所望の反応温度に基づく。

20

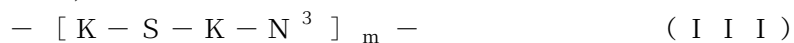
【0193】

反応は20℃～130℃、好ましくは40℃～100℃の範囲の温度下で行われる。

【0194】

本発明の1つの特定の態様（下記では本発明のいわゆる第3の態様と呼ぶ）は一般式（I I I）

30



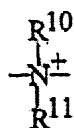
〔式中、

S、K及びmは上記で定義したとおりであり、

N³は、少なくとも1つの一般式

【0195】

〔化47〕



40

【0196】

の第4級アンモニウム基を含有する有機基であり、

ここでR¹⁰は1価の直鎖状、環状もしくは分枝鎖状C₁～C₃₀炭化水素基を示し、それは-O-、-NH-、-C(O)-、-C(S)-により中断されていることができ且つ-OHで置換されていることができるか、あるいはKへの共有単結合を示し、R¹¹=-A-E-R²であり、ここで-A-E-R²は上記で示した意味を有する]のポリシロキサン化合物により示される。

50

【0197】

好ましくは、本発明の第3の態様のポリシロキサン化合物は、一般式 (I I I ')

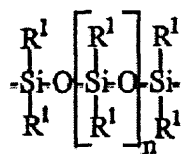


[式中、mは2～500であり、

S =

【0198】

【化48】



10

【0199】

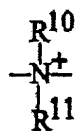
であり、

$R^1 = C_1 - C_{22}$ アルキル、 $C_1 - C_{22}$ フルオロアルキル又はアリールであり、

N^3 = 第4級アンモニウム構造

【0200】

【化49】



20

【0201】

である]

のアルキレンオキシド-修飾ポリ第4級ポリシロキサンである。

【0202】

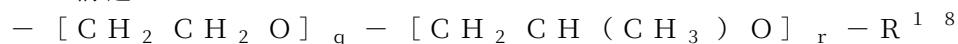
ここで R^{10} は1価もしくは2価の直鎖状、環状もしくは分枝鎖状 $C_1 - C_{30}$ 炭化水素基を示し、それは $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(S)-$ により中断されていることができ且つ $-OH$ で置換されていることができるか、あるいはKへの共有単結合を示し

30

R^3 は $-A-E-$ であり、ここで

$A = -CH_2C(O)O-$ 、 $-CH_2CH_2C(O)O-$ 又は $-CH_2CH_2CH_2C(O)O-$ であり、

E = 構造



のポリアルキレンオキシド単位であり、

$q = 1 \sim 200$ であり、

$r = 0 \sim 200$ であり、

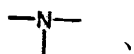
$R^{18} = H$ 、直鎖状、環状もしくは分枝鎖状 $C_1 - C_{20}$ 炭化水素基を示し、それは $O-$ 又は $-C(O)-$ により中断されていることができ且つ $-OH$ で置換されていることができ且つアセチレン性、オレフィン性又は芳香族性であることができ、

40

K = 2価もしくは3価の直鎖状、環状もしくは分枝鎖状 $C_2 - C_{40}$ 炭化水素基であり、それは $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^1-$ 、

【0203】

【化50】



【0204】

$-C(O)-$ 、 $-C(S)-$ により中断されていることができ且つ $-OH$ で置換されてい

50

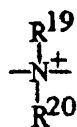
ることができるか、

あるいは第4級アンモニウム構造 N^5 を含有し、ここで

$N^5 =$

【0205】

【化51】



10

【0206】

であり、

R^{19} は1価もしくは2価の直鎖状、環状もしくは分枝鎖状 $C_1 - C_{20}$ 炭化水素基を示し、それは $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(S)-$ により中断されていることができ且つ $-OH$ で置換されていることができるか、あるいは R^{10} との共有単結合を示し、

R^{20} は上記で定義した $-A-E-$ である。

【0207】

本発明のいわゆる第3の態様のより好ましい態様を、上記で挙げた式 (III) 及び／又は (III') のポリシロキサン化合物の製造法と一緒に、下記に記載する。

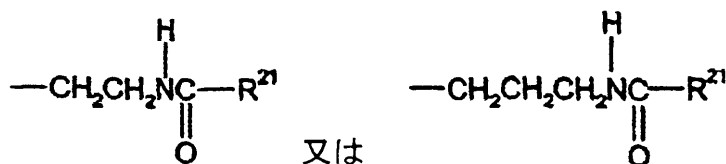
20

【0208】

R^{10} 及び R^{19} は互いに独立して、好ましくは $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-(CH_2)_2CH_3$ 、 $-(CH_2)_3CH_3$ 、 $-(CH_2)_5CH_3$ 、 $-CH_2CH_2OH$ 、

【0209】

【化52】



30

【0210】

であり、

ここで R^{21} は直鎖状、環状もしくは分枝鎖状 $C_1 - C_{18}$ 炭化水素基であり、それは $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(S)-$ により中断されていることができ且つ $-OH$ で置換されていることができる。

【0211】

本発明のいわゆる第3の態様の1つの態様は、環状系を形成する構造の周りにおける R^{10} に関する2価の構造を含み、その場合 R^{10} はKへの、好ましくは第3級アミノ構造への、又は R^{19} を介して第4級構造 N^5 への共有単結合を有する。

40

【0212】

本発明のいわゆる第3の態様における R^{10} の場合の好ましい意味に関し、上記の議論を参照されたい。

【0213】

好ましくは、 R^{10} は1価もしくは2価の直鎖状、環状もしくは分枝鎖状 $C_1 - C_{25}$ 炭化水素基であり、それは $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(S)-$ により中断されていることができ且つ $-OH$ で置換されていることができる。

【0214】

好ましくは、 R^{19} は1価もしくは2価の直鎖状、環状もしくは分枝鎖状 $C_1 - C_{25}$ 炭

50

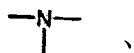
化水素基であり、それは $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(S)-$ により中断されていることができ且つ $-OH$ で置換されていることができる。

【0215】

本発明のいわゆる第3の態様において、Kはさらに好ましくは2価もしくは3価の直鎖状、環状もしくは分枝鎖状 C_3-C_{30} 炭化水素基であり、それは $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^1-$ 、

【0216】

【化53】



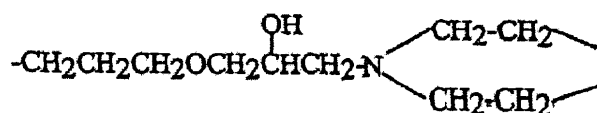
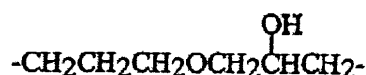
10

【0217】

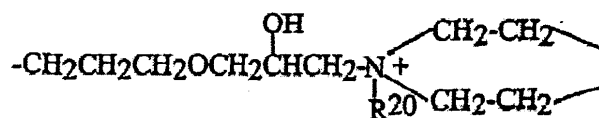
$-C(O)-$ 、 $-C(S)-$ により中断されていることができ且つ $-OH$ で置換されていることができ；さらにもっと好ましくは、Kは

【0218】

【化54】



20



【0219】

であり、

ここで R^{20} は上記で定義したとおりである。

30

【0220】

本発明のいわゆる第3の態様において、 R^2 又は R^{18} は好ましくは直鎖状、環状もしくは分枝鎖状 C_1-C_{18} 炭化水素基であり、それは $-O-$ 又は $-C(O)-$ により中断されていることができ且つ $-OH$ で置換されていることができ且つアセチレン性又はオレフィン性であることができる。より好ましくは、 R^2 又は R^{18} は C_1-C_6 -アルキル、 $-CH_2CH=CH_2$ 、 $-CH_2CH(OH)CH_2OCH_2CH=CH_2$ 、 $-CH_2C\equiv CH$ 、 $-C(O)CH_3$ 又は $-C(O)CH_2CH_3$ である。

【0221】

好ましくは、 R^{21} は対応する脂肪酸に由来する非置換 C_5-C_{17} 炭化水素基であるか、又はヒドロキシ化 C_3-C_{17} 基を含有し、ヒドロキシ化カルボン酸、好ましくはサッカリドカルボン酸に由来する。

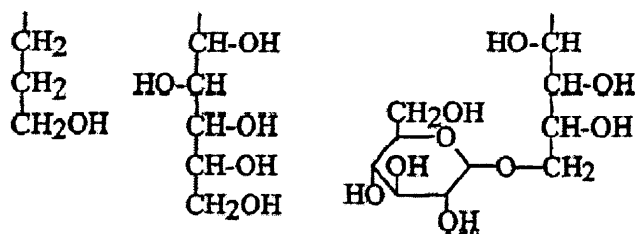
40

【0222】

かくして R^{21} は、例えば

【0223】

【化55】



【0224】

である。

10

【0225】

本発明のいわゆる第3の態様において、mは好ましくは2～100、特に好ましくは2～50であり、nは0～100、好ましくは0～80、特に好ましくは10～80であり、qは1～50、好ましくは2～50、特に好ましくは2～20であり、さらにもっと好ましくはqは2～10であり、rは0～100、好ましくは0～50、特に好ましくは0～20であり、さらにもっと好ましくはrは0～10である。

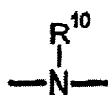
【0226】

本発明のいわゆる第3の態様において記載されるポリシロキサン化合物は、第3級アミノ酸を含有し、T =

【0227】

20

【化56】



【0228】

を有する一般的構造

—[K—S—K—T]_m—〔式中、K、S、 R^{10} 及びmは上記で示した意味を有する〕

のものであるポリマーを、一般的構造

 $\text{OH}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_q\text{—}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_r\text{R}^{10}$ 〔式中、q、r及び R^{10} は上記で示した意味を有する〕

のアルキレンオキシド誘導体に由来し、第4級アンモニウム化合物に変換されたカルボキシルハロ酸エステルを用いて転換することにより好適に製造され得、カルボキシルハロ酸エステルのモル量は第3級アミノ官能基のモル量の5%である。

【0229】

これにおいて、カルボキシルハロ酸エステルのモル量は好ましくは第3級アミノ官能基のモル量の25%、より好ましくは50%、特に好ましくは70%の量である。

【0230】

好ましくは、等モル量のカルボキシルハロ酸エステルが用いられる。

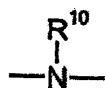
40

【0231】

T =

【0232】

【化57】



【0233】

を有する一般的構造

50

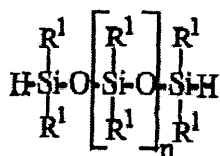
— [K—S—K—T]_m—

[式中、K、S、R¹ 及び m は上記で示した意味を有する]

の、第3級アミノ官能基を有するポリマーの製造は、第2級アミノ官能基を含有し、N—メチルアリルアミン又は CH₂=CHCH₂OCH₂CH(OH)CH₂NHCH₃ より成る群からのものである不飽和構造を、一般的構造

【0234】

【化58】



10

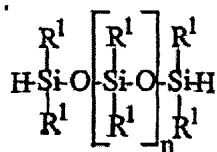
【0235】

[式中、R¹ 及び n は上記で示した意味を有する]

の、及び一般式

【0236】

【化59】



20

【0237】

[式中、R¹ 及び n は上記で示した意味を有する]

の α, ω Si—H 官能基化シロキサンを用いてハロゲン化アルケン、不飽和カルボキシルハロ酸エステル及びエポキシ官能基性アルケンのヒドロシリル化を介して転換される反応性アルキル化シロキサン中間生成物を含有する抽出された α, ω 第2級アミノ修飾シロキサンの α, ω Si—H 官能基化シロキサンを用いてヒドロシリル化することを介するアルキル化を介して好適に成され、ここで第2級アミノ基対アルキル化基の化学量論は 1

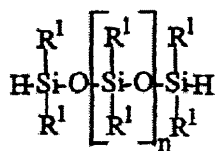
30

【0238】

より好ましくは、第3級アミノ官能基を含有し、K、S、R¹ 及び m が上記で示した意味を有する一般式 (III) 又は (III') のポリマーの製造は、ハロゲン化アルケン、不飽和カルボキシルハロ酸エステル及びエポキシ官能基性アルケンを、一般的構造

【0239】

【化60】



40

【0240】

の α, ω Si—H 官能基化シロキサンを用いてヒドロシリル化することを介して製造される反応性アルキル化シロキサン中間生成物を用いて、メチルアミンのような第1級アミンをアルキル化することを介して行われ、ここで第1級アミン対アルキル化基の化学量論は 1 : 2 である。

【0241】

好ましくは、アリルクロリド及びアリルブロミドがハロゲン化アルケンとして用いられる。

50

【0242】

不飽和カルボキシルハロ酸エステルとして、クロロ酢酸アリルエステル、クロロ酢酸プロパルギルエステル、3-クロロプロピオン酸アリルエステル及び3-クロロプロピオン酸プロパルギルエステルより成る群からのものが好適に用いられる。

【0243】

ビニルシクロヘキセンオキシド及びアリルグリシドエーテルがエポキシ官能基性アルケンとして好適に用いられる。

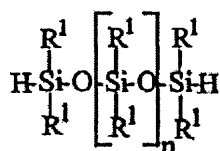
【0244】

さらに、第3級アミノ官能基を含有し、K、S、 R^{10} 及びmが上記で示した意味を有する一般式(I I I)又は(I I I')のポリマーは、一般的構造

10

【0245】

【化61】



【0246】

の α , ω Si-H官能基化シロキサンを用いる二官能基性第2級アミン又は対応する第2級アミノ官能基性アミノアミドのアルキル化を介して好適に製造され、ここで第2級アミノ基対アルキル化基の化学量論は1:1である。

20

【0247】

本発明のいわゆる第3の態様のポリシロキサン化合物の製造に関する上記の態様において、カルボキシルハロ酸エステルは一般的組成



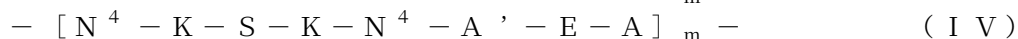
[式中、q、r及び R^2 は上記で示した意味を有する]

の低分子量オリゴマー性及びポリマー性アルキレンオキシドに基づき、そしてジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、300~1,000 g/モルのモル重量、好ましくは400、600及び800 g/モル(400~800 g/モル)のモル重量を有するオリゴエチレングリコールならびにジプロピレングリコールの対応するモノ置換誘導体が用いられる。

30

【0248】

本発明の1つの特定の態様(下記では本発明のいわゆる第4の態様と呼ぶ)は、一般式(I V):



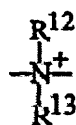
[式中、m、K、S、 $-A-E-A'$ 及び $-A'-E-A-$ は上記で定義したとおりであり、

N^4 は少なくとも1つの第4級アンモニウム基を含有する有機基であり、一般式

【0249】

40

【化62】



【0250】

のものであり、

ここで R^{12} は1価もしくは2価の直鎖状、環状もしくは分枝鎖状 C_1-C_{20} 炭化水素基であり、それは-O-、-NH-、-C(O)-、-C(S)-により中断されている

50

ことができ且つ—OHで置換されていることができ、

$R^{1\ 3}$ は $R^{1\ 2}$ の意味を有することができるか、あるいは K 又は $R^{1\ 2}$ への共有単結合を示すことができ、基 $R^{1\ 2}$ 及び $R^{1\ 3}$ は互いに同一もしくは異なることができる] のポリシロキサン化合物により示される。

【0251】

好ましくは、本発明の第4の態様のポリシロキサン化合物は、一般式 (IV')

— $[N^4 - K - S - K - N^4 - A - E - A]_m$ — (IV')

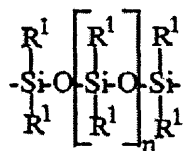
[式中、 $m = 2 \sim 500$ であり、

$S =$

【0252】

10

【化63】



【0253】

であり、

ここで

$R^1 = C_1 - C_{2\ 2}$ アルキル、 $C_1 - C_{2\ 2}$ フルオロアルキル又はアリールであり、

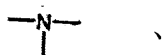
20

$n = 0 \sim 1$ 、 000 であり

K は2価もしくは3価の直鎖状、環状もしくは分枝鎖状 $C_2 - C_{2\ 0}$ 炭化水素基を示し、それは—O—、—NH—、—NR¹—、

【0254】

【化64】



【0255】

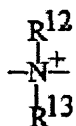
—C(O)—、—C(S)—により中断されていることができ且つ—OHで置換されていることができ、

30

N は第4級アンモニウム構造

【0256】

【化65】



【0257】

であり、

40

ここで $R^{1\ 2}$ は1価もしくは2価の直鎖状、環状もしくは分枝鎖状 $C_1 - C_{2\ 0}$ 炭化水素基であり、それは—O—、—NH—、—C(O)—、—C(S)—により中断されていることができ且つ—OHで置換されていることができ、

$R^{1\ 3} = R^{1\ 2}$ であるか又は K もしくは $R^{1\ 2}$ との共有単結合を示し、

$A = -CH_2 C(O)O-$ 、 $-CH_2 CH_2 C(O)O-$ 又は $-CH_2 CH_2 CH_2 C(O)O-$ であり、

$E =$ 構造

— $[CH_2 CH_2 O]_q - [CH_2 CH(CH_3) O]_r$ —

のポリアルキレンオキシド単位であり、

$q = 1 \sim 200$ であり、

50

$r = 0 \sim 200$ である]

のアルキレンオキシド-修飾ポリ第4級ポリシロキサンである。

【0258】

本発明のこのいわゆる第4の態様のより好ましい態様を、上記で挙げた式(IV)及び/又は(IV')のポリシロキサン化合物の製造法と一緒に下記に記載する。

【0259】

Kに関する3価の構造の可能性は、Kが分枝され得、その場合2つの結合を用いて N^4 の第4級化に関与できることを意味する。

【0260】

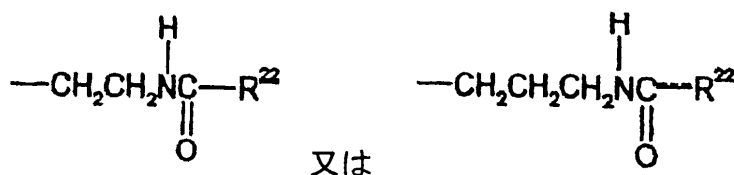
R^{12} に関する2価の構造の可能性は、これらの事例が環状系を形成する構造を含むことを意味し、その場合 R^{13} は R^{12} への単結合である。 10

【0261】

R^{12} は好ましくは $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-(CH_2)_2CH_3$ 、 $-(CH_2)_3CH_3$ 、 $-(CH_2)_5CH_3$ 、 $-CH_2CH_2OH$ 、

【0262】

【化66】



20

【0263】

であり、

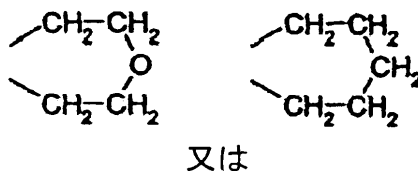
ここで R^{22} は直鎖状、環状もしくは分枝鎖状 C_1-C_{18} 炭化水素基であり、それは $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(S)-$ により中断されていることができ且つ $-OH$ で置換されていることができる。

【0264】

上記のとおり、 R^{12} 及び R^{13} は一緒になって式 30

【0265】

【化67】



40

【0266】

の環状構造を形成することもできる。

【0267】

本発明のいわゆる第4の態様における R^1 の場合の好ましい意味に関し、前記の議論を参照されたい。

【0268】

好ましくは、 R^{12} は1価もしくは2価の直鎖状、環状もしくは分枝鎖状 C_1-C_{16} 炭化水素基であり、それは $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(S)-$ により中断されていることができ且つ $-OH$ で置換されていることができる。

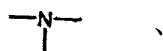
【0269】

いわゆる第4の態様において、Kは好ましくは2価もしくは3価の直鎖状、環状もしくは 50

分枝鎖状 $C_3 - C_{16}$ 炭化水素基であり、それは $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^1-$ 、

【0270】

【化68】

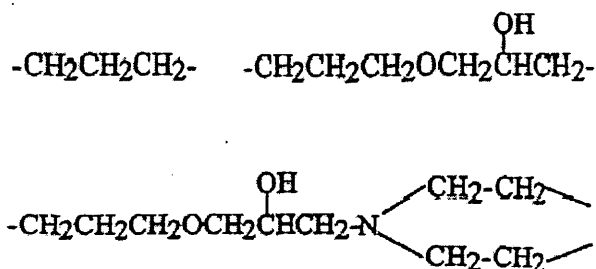


【0271】

$-C(O)-$ 、 $-C(S)-$ により中断されていることができ且つ $-OH$ で置換されていることができ；特に好ましくは、Kは

【0272】

【化69】



【0273】

である。

【0274】

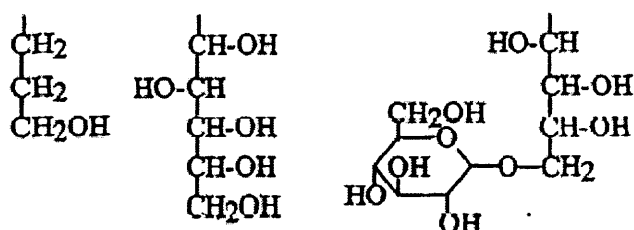
好ましくは、 R^{22} は対応する脂肪酸に由来する非置換 $C_5 - C_{17}$ 炭化水素基であるか、あるいはまたヒドロキシ化 $C_3 - C_{17}$ 基を含有し、それはヒドロキシ化カルボン酸、好ましくはサッカリドカルボン酸に由来することができる。

【0275】

より好ましくは、 R^{22} は：

【0276】

【化70】



【0277】

である。

【0278】

mは好ましくは2～100、特に好ましくは2～50である。nは0～100、好ましくは0～80、特に好ましくは10～80である。qは1～50、好ましくは2～50、特に好ましくは2～20であり、さらにもっと好ましくはqは2～10である。rは0～100、好ましくは0～50、特に好ましくは0～20であり、さらにもっと好ましくはrは0～10である。

【0279】

本発明の範囲内で、上記で用いられた「 $C_1 - C_{22}$ アルキル又は $C_1 - C_{30}$ 炭化水素基」という用語は、1～22個の炭素原子又は1～30個の炭素原子を有する脂肪族炭素-水素化合物を意味し、それらは直鎖状もしくは分枝鎖状であることができる。例はメチル、エチル、プロピル、n-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、ノニル、デシル、

10

20

30

40

50

ウンデシル、イソプロピル、ネオペンチル及び1, 2, 3トリメチルヘキシルである。

【0280】

本発明の範囲内で、上記で用いられた「C₁ - C₂₂ フルオロアルキル」という用語は、1 ~ 22個の炭素原子を有し、直鎖状もしくは分枝鎖状であることができ且つ少なくとも1つのフッ素原子により置換されている脂肪族炭素-水素化合物を意味する。例はモノフルオロメチル、モノフルオロエチル、1, 1, 1-トリフルオロエチル、ペルフルオロエチル、1, 1, 1-トリフルオロプロピル及び1, 2, 2-トリフルオロブチルである。

【0281】

本発明の範囲内で、「アリール」という用語は、それが上記で用いられた場合、非置換フェニル又はOH、F、Cl、CF₃、C₁ - C₆ アルキル、C₁ - C₆ アルコキシ、C₃ - C₇ シクロアルキル、C₂ - C₆ アルケニルもしくはフェニルにより置換されたモノもしくはポリ置換フェニルを意味する。該用語はナフチルも意味することができる。

【0282】

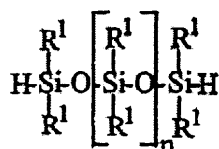
本発明のいわゆる第4の態様のポリシロキサン化合物は、α, ω位に第3級アミノ基を有するシロキサン誘導体を、α, ω位にカルボキシルハロ酸エステル官能基を含有するアルキレンオキシドと、シロキサン対カルボキシルハロ酸エステルの等モル比で反応させることにより好適に製造され得る。

【0283】

好ましくは、α, ω位に第3級アミノ基を有するシロキサン誘導体は、第3級アミノ基を含有する不飽和構造及び一般的構造

【0284】

【化71】



【0285】

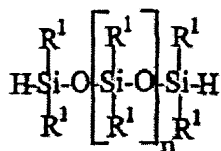
[式中、R¹ 及びnは上記で示した意味を有する]
のα, ω Si-H官能基化シロキサンのヒドロシリル化を介して製造され得る。

【0286】

さらに、α, ω位に第3級アミノ基を有するシロキサン誘導体を、ハロゲン化アルケン、不飽和ハロゲンカルボン酸エステル及びエポキシ官能基性アルケンの、一般的構造

【0287】

【化72】



【0288】

[式中、R¹ 及びnは上記で示した意味を有する]
のα, ω Si-H官能基化シロキサンを用いるヒドロシリル化ならびに続くN, N-ジアルキルアミン、環状第2級アミン、第2級アミノ官能基を含有するアミノアミド及び第2級-第3級ジアミンより成る群からの、第2級アミノ官能基を含有する化合物のアルキル化を含む2-段階法において転換することができる。

【0289】

アリルクロリド及びアリルブロミドが本明細書においてハロゲン化アルケンとして好適に

用いられる。

【0290】

不飽和カルボキシルハロ酸エステルとして、クロロ酢酸アリルエステル、クロロ酢酸プロパルギルエステル、3-クロロプロピオン酸アリルエステル及び3-クロロプロピオン酸プロパルギルエステルより成る群からのものが好適に用いられる。

【0291】

ビニルシクロヘキセンオキシド及びアリルグリシドエーテルがエポキシ官能基性アルケンとして好適に用いられる。

【0292】

ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、ジエタノールアミン及びN-メチルグルカミンがN, N-ジアルキルアミンとして好適に用いられる。 10

【0293】

モルホリン及びピペリジンが環状第2級アミンとして好適に用いられる。

【0294】

ラクトン、好ましくはγ-ブチロラクトン、グルコン酸-δ-ラクトン及びグルコピラノシルアラボン酸ラクトンを用いるジエチレントリアミン又はジプロピレントリアミンの転換生成物が、第2級アミノ官能基含有アミノアミドとして好適に用いられる。

【0295】

α, ω-カルボキシルハロ酸エステルとして、一般的組成

$\text{HO}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_q - [\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_r \text{R}^2$ 20

〔式中、q、r及びR²は請求項1において開示された意味を有する〕

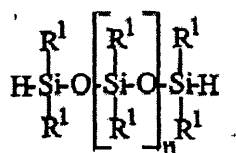
の低分子量オリゴマー性及びポリマー性アルキレンオキシドに基づくものならびにジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール又は300～1,000g/モルのモル重量を有するオリゴエチレングリコール及びジプロピレングリコールより成る群からのモノ置換誘導体が好適に用いられ；より好ましくは約400、600及び800g/モル（400～800g/モル）のモル重量を有するオリゴエチレングリコールの群からのものが用いられる。

【0296】

かくして本発明の第4の態様において特定される化合物の合成のために、一般的構造

【0297】

【化73】



【0298】

のα, ωSi-H官能基化シロキサンが用いられ、式中、R¹及びnは上記で示した意味を有する。それらを商業的に入手できない場合は、これらのシロキサンを既知の方法を介して、例えば平衡化を介して製造することができる（Silicone, Chemie und Technologie, Vulkan Verlag, Essen 1989, pp 82-84）。 40

【0299】

続く第3級アミノ官能基の導入は、例えば2つの方法で行われ得る。一方では、第3級アミノ官能基を含有する不飽和構造、例えばN, N-ジメチルアリルアミンをヒドロシリル化を介して直接シロキサンに結合させることができる。この方法は当該技術分野において一般的に既知であり、B. Marciniac, Comprehensive Handbook on Hydrosilylation, Pergamon Press, O 50

x f o r d 1 9 9 2, p p 1 2 2 - 1 2 4 に記載されている。

【0300】

他方では、最初にヒドロシリル化を介して反応性中間生成物を生成させるのが好ましく、次いでそれ続く段階においてアミノ構造に転換することができる。反応性中間段階の生成のための適した出発材料にはハロゲン化アルケン、好ましくはアリルクロリド及びアリルブロミドより成る群からのもの；不飽和カルボキシルハロ酸エステル、好ましくはクロロ酢酸アリルエステル、クロロ酢酸プロパルギルエステル、3-クロロプロピオン酸アリルエステル及び3-クロロプロピオン酸プロパルギルエステルより成る群からのもの；ならびにエポキシ官能基性アルケン、例えばビニルシクロヘキセンオキシド及びアリルグリシドエーテルが含まれる。上記で挙げた群の材料からの代表的例を用いるヒドロシリル化の一般的な方法も当該技術分野において既知である (B. Marciniak, Comprehensive Handbook on Hydrosilylation, Pergamon Press, Oxford 1992, pp 116-121, 127-130, 134-137, 151-155)。

【0301】

続く段階に、反応性中間段階を次いで第2級アミノ官能基を有する化合物と反応させることができる。適した代表的例はN, N-ジアルキルアミン、好ましくはジメチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、ジエタノールアミン及びN-メチルグルカミンより成る群からのもの又は環状第2級アミン、例えばモルホリン及びピペリジン；第2級アミノ官能基を有するアミノアミド、例えばγ-ブチロラクトン、グルコン酸-δ-ラクトン及びグリコピラノシルアラボン酸ラクトン (glycopyranosylarabonic acid lactone) (DE-OS 4318536、実施例11a、12a及び13aに記載されているような) のようなラクトンを用いるジエチレントリアミン又はジプロピレントリアミンの転換生成物ならびに第2級-第3級ジアミン、例えばN-メチルピペラジンである。

【0302】

第2級-第3級ジアミンを用いる場合には、好ましくはエポキシド誘導体を反応におけるパートナーとして用いるべきであり、それはこの方法でさらに費用をかけずに第3級アミノ官能基のアルキル化を排除できるからである。

【0303】

アルキレンオキシドブロックの導入は対応するアルキレンオキシドのα, ω-カルボキシルハロ酸エステルを介して行われる。好ましい出発材料は一般的組成



[式中、q及びrは上記で示した意味を有する]

の低分子量オリゴマー性及びポリマー性アルキレンオキシドである。好ましい代表的例はジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、300～1,000g/モルのモル重量を有する、好ましくは約400、600及び800g/モル(400～800g/モル)のモル重量を有するオリゴエチレングリコールならびにジプロピレングリコールである。

【0304】

エステル化は当該技術分野において既知の方法で (Organikum, Organisch-chemisches Grundpraktikum, 17th Edition, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1988, pp 402-408)、C₂-C₄ハロゲンカルボン酸、それらの無水物又は酸クロリドとの反応を介して行われる。

【0305】

α, ω位に第3級アミノ基を有するシロキサン誘導体及びアルキレンオキシドのα, ωカルボキシルハロ酸エステル誘導体は好ましくは等モル量で反応させられる。この方法で、シロキサン及びアルキレンオキシドブロックが第4級アンモニウム官能基を介して互いに結合している生成物を合成することができる。

【0306】

例えば適切に置換されたピペラジン環の選択的導入を用い、1つの第3級及び1つの第4級窒素原子をそれらのポリマー構造中に有する位置選択的生成物を合成することができる。

【0307】

α 、 ω カルボキシハロ酸エステルの過剰分は架橋を生じ、残る第3級アミノ官能基の初期第4級化から生ずる粘度における対応する向上を伴う。 α 、 ω -アミノシロキサン少量の過剰分は重合度を低下させ、かくして対応する粘度における低下に導く。

【0308】

異なる鎖長の数種のシロキサン成分及び／又はアルキレンオキシド誘導体を互いに反応させ、同時に所望の全体的化学量論比を保持することは本発明の範囲内である。従って例えば単独のシロキサン成分を用いて、あるいは意図的に数種のシロキサン成分を混合することにより、所望のシロキサン鎖長を確立する可能性が存在する。同様に、モノモダル、ビモダルもしくはポリモダル分散の形態における有利な平均アルキレンオキシドブロック長を生ずることも可能である。

10

【0309】

アニオンとして、第4級化の間に生成するハロゲンイドイオン、特にクロリドイオンが好適に用いられる。しかしながら、イオン交換を使用して他のアニオンを用いることもできる。アニオンの可能な例にはカルボキシレート、スルホネート、サルフェート、ポリエーテルカルボキレート及びポリエーテルサルフェートより成る群からのものが含まれる。

20

【0310】

第4級化反応は好ましくは極性有機溶媒中で行われる。適した溶媒はアルコール類、グリコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類及びニトロ化合物より成る群からのものである。溶媒の選択は本質的に反応パートナーの溶解度及び所望の反応温度に基づく。

【0311】

アルコールの群に関し、メタノール、エタノール、 i -プロパノール及び n -ブタノールが例である。グリコールの群に関し、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、上記で挙げたグリコールのメチルー、エチルー及びブチルエーテル、1,2-プロピレングリコール及び1,3-プロピレングリコールが可能な例である。ケトンの群には例えばアセトン又はメチルエチルケトンが含まれる。エステルの群に関し、酢酸エチル、酢酸ブチル及び酢酸2-エチルーヘキシルが例として提示される。エーテルの群にはテトラヒドロフラン及び他の類似のエーテルが含まれる。ニトロメタンの群にはニトロメタン又はニトロエタンの群からのものが含まれる。

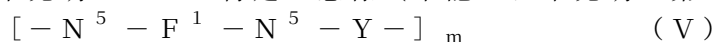
30

【0312】

反応は20℃～130℃、好ましくは40℃～100℃の範囲内で行われる。

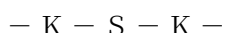
【0313】

本発明の1つの特定の態様（下記では本発明の第5の態様と呼ぶ）は、一般式（V）：

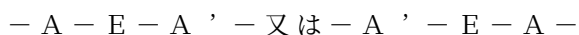


[式中、

Yは式



及び



の基であり、

ここで m 、 K 、 S 、 $-A-E-A'-$ 及び $-A'-E-A-$ は上記で定義されたとおりであり、基 K 、 S 、 $-A-E-A'-$ 及び $-A'-E-A-$ は一般式（V）のポリシロキサン化合物内で互いに同一もしくは異なることができ、一般式（V）のポリシロキサン化合物中における基 $-K-S-K-$ 及び基 $-A-E-A'-$ 又は $-A'-E-A-$ のモル比は100:1～1:100であり、

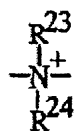
N^5 は一般式

40

50

【0314】

【化74】



【0315】

のアンモニウム基であり、

ここで

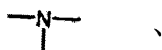
R^{23} は水素、1価もしくは2価の直鎖状、環状もしくは分枝鎖状 $C_1 - C_{20}$ 炭化水素基を示し、それは $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(S)-$ により中断されていることができ且つ $-OH$ で置換されていることができ、

R^{24} は水素、1価の直鎖状、環状もしくは分枝鎖状 $C_1 - C_{20}$ 炭化水素基を示し、それは $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(S)-$ により中断されていることができ且つ $-OH$ で置換されていることができるか、あるいは2価の基 R^{23} への共有単結合を示し、基 $-N^5 - F^1 - N^5 -$ 内ならびにポリシロキサン化合物中で基 R^{23} 及び R^{24} は互いに同一もしくは異なることができ、

$F^1 = 2$ 価の直鎖状、環状もしくは分枝鎖状炭化水素基を示し、それは $-O-$ 、 $-NH-$ 、

【0316】

【化75】



【0317】

$-C(O)-$ 、 $-C(S)-$ により、又は基 E により中断されていることができ、ここで E は上記で定義したとおりであり且つここで N^5 及び F^1 の大部分は互いに同一もしくは異なることができる]

のポリシロキサン化合物により示される。

【0318】

一般式 (V) のポリシロキサン化合物中の基 $-K-S-K-$ 及び基 $-A-E-A'-$ 又は $-A'-E-A-$ のモル比は 100 : 1 ~ 1 : 100 にある。このモル比は下記に示すとおり、親化合物のモル比、特に本発明において好適に用いられる α 、 ω -ハロゲンカルボン酸ポリアルキレンオキシドエステル化合物及びポリシロキサン-ビスエポキシド化合物の比の選択を介して制御され得る。生成物の性質は本質的に、用いられる親材料の比率及びその中に含有されるポリアルキレンオキシド又はポリシロキサンプロックの長さに依存する。

【0319】

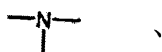
本発明のいわゆる第5の態様の好ましい態様において、Kは少なくとも4つの炭素原子を有する2価の炭化水素基であり、それは1つのヒドロキシ基を含有し、1つの酸素原子により中断されていることができる。

【0320】

本発明のいわゆる第5の態様の1つの好ましい態様において、 F^1 は2価の直鎖状、環状もしくは分枝鎖状 $C_2 - C_{30}$ 炭化水素基を示し、それは $-O-$ 、 $-NH-$ 、

【0321】

【化76】



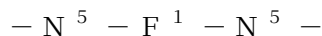
【0322】

$-C(O)-$ 、 $-C(S)-$ により、又は基 E により中断されていることができ、ここで

Eは上記で定義したとおりであり且つここで基Eから生ずる炭素原子は $C_2 - C_{30}$ 炭化水素基の2～30個の炭素原子の中に数えられない。

【0323】

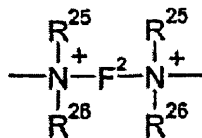
本発明のいわゆる第5の態様のさらに別の好ましい態様において、



は式：

【0324】

【化77】



10

【0325】

の基であり、

式中、

R^{25} は1価もしくは2価の直鎖状、環状もしくは分枝鎖状 $C_1 - C_{20}$ 炭化水素基であり、それは $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(S)-$ により中断されていることができ且つ $-OH$ で置換されていることができ、特に好ましくはメチルであり、

R^{26} は1価の直鎖状、環状もしくは分枝鎖状 $C_1 - C_{20}$ 炭化水素基を示し、それは $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(S)-$ により中断されていることができ且つ $-OH$ で置換されていることができ、特に好ましくはメチルを示すか、あるいは2価の基 R^{25} への共有単結合を示し且つ基 R^{25} 及び R^{26} は基 $-N^5 - F^1 - N^5 -$ 内及びポリシロキサン化合物中で互いに同一もしくは異なることができ、

$F^2 = 2$ 価の直鎖状、環状もしくは分枝鎖状炭化水素基であり、それは $-O-$ 、 $-NH-$ 、

20

【0326】

【化78】



30

【0327】

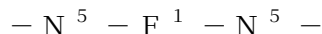
$-C(O)-$ 、 $-C(S)-$ により中断されていることができる。

【0328】

さらにもっと好ましい態様において、 F^2 は分枝鎖状、好ましくは直鎖状の $C_1 - C_6$ アルカンジイル基であり、ここで1, 6-ヘキサンジイル（もしくはヘキサメチレン）基が好ましい。

【0329】

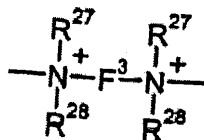
本発明のいわゆる第5の態様のさらに別の好ましい態様において、



は式：

【0330】

【化79】



40

【0331】

の基であり、

50

式中、

R^{27} 及び R^{28} はそれぞれ水素、 $C_1 - C_6$ アルキル又はヒドロキシ ($C_1 - C_6$) アルキル、好ましくは水素、メチル又は $-CH_2CH_2OH$ であり、

F^3 は2価の直鎖状、環状もしくは分枝鎖状炭化水素基であり、それは基 $-E-$ により中断されており、ここで E は上記で定義したとおりであり、

F^3 は特に好ましくは式

$-D-E-D-$

の基であり、ここで E は上記で定義したとおりであり、 D は単結合又は直鎖状もしくは分枝鎖状 $C_1 - C_6$ アルカンジイル基であり、但し D は、それが基 E の末端酸素原子に結合している場合は単結合ではない。

10

【0332】

好ましくは、基 $-D-E-D-$ は式

$-D-(OCH_2CH_2)_v(OCH_2CH(CH_3))_w-O-D-$

の基により示され、

式中、 D は直鎖状もしくは分枝鎖状 $C_1 - C_6$ アルカンジイル基であり、 r 及び q は上記で定義したとおりである。基 $-D-(OCH_2CH_2)_q(OCH_2CH(CH_3))_r$

$-O-D-$ において、エチレンオキシド及びプロピレンオキシド単位はいずれの方法でも、例えば統計的コポリマー単位として又はブロックコポリマー単位として配置され得る。

【0333】

v は好ましくは $1 \sim 100$ 、より好ましくは $1 \sim 70$ 、さらにもっと好ましくは $1 \sim 40$ である。

20

【0334】

w は好ましくは $0 \sim 100$ 、より好ましくは $0 \sim 70$ 、さらにもっと好ましくは $0 \sim 40$ である。

【0335】

本発明のいわゆる第5の態様のさらに別の好ましい態様において、基

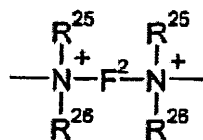
$-N^5-F^1-N^5-$

は式：

【0336】

【化80】

30



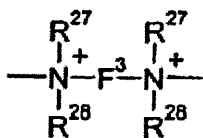
【0337】

からの基及び式：

【0338】

【化81】

40



【0339】

からの基により示され、

式中、置換基はそれぞれ上記に記載した意味を有する。

【0340】

これは、一般式 (V) のポリシロキサン化合物が2つの異なる型の基 $-N^5-F^1-N^5-$

50

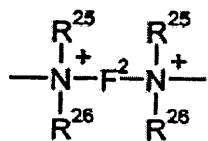
一から成ることを意味する。

【0341】

この態様において、基

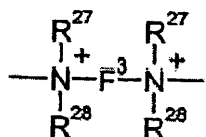
【0342】

【化82】



10

対基



【0343】

のモル比は大体70:30~95:5、好ましくは80:20~90:10となる。

【0344】

一般式(V)のポリシロキサン化合物は環状又は線状であることができる。化合物が線状の場合、末端基は製造において用いられ且つ下記に記載する二官能基性モノマーもしくはそれらの官能基化誘導体から、あるいは重合の間に遊離基連鎖停止剤として加えられるモノアミンから生ずる。モノアミン連鎖停止剤の使用から生ずる末端基は好ましくは、第4級化を介してもしくはプロトン化を介してアンモニウム基として存在する。

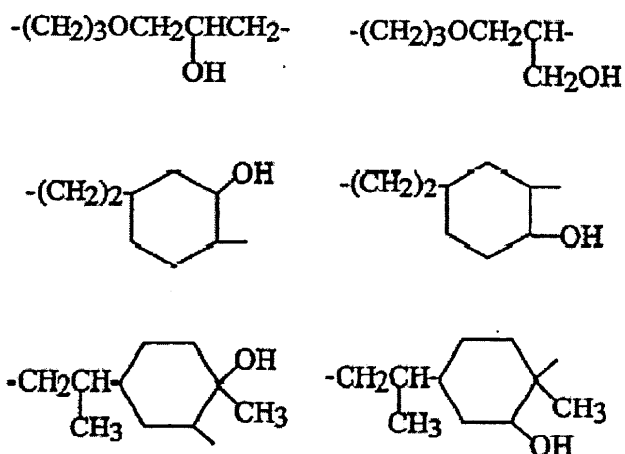
20

【0345】

本発明のいわゆる第5の態様のさらに別の好ましい態様において、Kは式

【0346】

【化83】



30

40

【0347】

の基により[示される]。

【0348】

本発明のいわゆる第5の態様において、qは好ましくは1~50、特に2~50、特に2~20そして最も特別には2~10の範囲内にあり、rは0~100、特に0~50、特に0~20そして最も特別には0~10の範囲内にある。

【0349】

50

本発明のいわゆる第5の態様において、単数もしくは複数のアンモニウム基から生ずるバッチの中和のための有機もしくは無機酸基は、無機基、例えばクロリド、ブロミド、ヒドロジェンサルフェート (hydrogen sulfate)、サルフェート又は有機基、例えばアセテート、プロピオネート、オクタノエート、デカノエート、ドデカノエート、テトラデカノエート、ヘキサデカノエート、オクタデカノエート及びオレエートから好適に選ばれ、ここで上記で挙げたクロリド及びブロミドは好ましくはアミン基を用いるアルキルハロゲン基の転換から生ずる。

【0350】

さらに、本発明の第5の態様のポリシロキサン化合物は、アミン塩としてプロトン化された形態で又はアミンとして存在する。

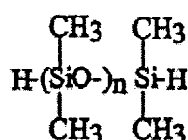
10

【0351】

本発明の第5の態様のポリシロキサン化合物は、最初に一般的構造

【0352】

【化84】



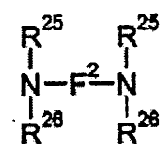
20

【0353】

の α , ω Si-H 官能基化シロキサンをヒドロシリル化触媒の存在下に且つ $50^\circ \sim 150^\circ \text{C}$ の温度で、SiH基に基づいて1.0~1.5モルの末端オレフィン結合を有するアルケニル-エポキシドを用いて転換する方法を介して好適に製造され、ここでアルケニル-エポキシドは少なくとも4つの炭素原子を含有し、さらに非-環状エーテル基を含有していることができる。次いで必要なら過剰のオレフィン性エポキシドを除去し、反応生成物を1つのジアミン、例えば式

【0354】

【化85】



30

【0355】

の好ましいジアミン及び1つの、好ましくは式

$\text{Z}-\text{A}-\text{E}-\text{A}'-\text{Z}$ 又は $\text{Z}-\text{A}-\text{E}-\text{A}'-\text{Z}$

[式中、 $\text{A}-\text{E}-\text{A}'$ 又は $\text{A}'-\text{E}-\text{A}$ は上記で定義したとおりであり、Zは通常の求核性発生基 (nucleophilic originating group)、好ましくはクロリド又はブロミドであり、但しZは末端 $-\text{CH}_2-$ に結合している]

40

の α , ω カルボキシルハロ酸エステルの混合物を用いて、酸の存在下に、 $40^\circ \sim 120^\circ \text{C}$ において転換し、ここで Σ (エポキシ基+カルボキシルハロ酸エステル基) : 第3級アミノ基のモル比は適切には大体1:1であり、エポキシ基:酸のモル比は適切には大体1:1である。

【0356】

これにおいて及びポリシロキサン化合物の製造のための下記に記載する方法において用いられ得る適した酸には、例えば適切には水溶液における有機もしくは無機酸、例えばハロゲン化水素酸、例えばフッ化水素酸、塩酸、臭化水素酸、硫酸、硝酸、リン酸、カルボン酸、例えばギ酸、酢酸、プロパン酸など、スルホン酸、ポリエーテルカルボン酸などが含

50

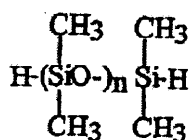
まれる。好ましくは $C_{10} - C_{30}$ カルボン酸、特に好ましくは $C_{10} - C_{18}$ カルボン酸が用いられる。ポリシロキサン化合物の性質をさらに用いられる酸の選択に基づいて修正することができる。

【0357】

一般的構造

【0358】

【化86】



10

【0359】

の α , ω Si-H 官能基化シロキサンの製造に関し、上記の態様を参照されたい。

【0360】

好ましくは式

$Z-A-E-A'-Z$ 又は $Z-A-E-A'-Z$

〔式中、Z は好ましくは塩素、臭素である〕

の好ましい α , ω カルボキシルハロ酸エステルの製造のための親材料は、好適には一般的組成

$\text{OH}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_q - [\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_r\text{H}$

〔式中、q 及び r は上記で示した意味を有する〕

の低分子量オリゴマー性及びポリマー性アルキレンオキシドである。好ましい代表的例はジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、300～1,000 g/モル、特に約400、約600及び約800のモル重量を有するオリゴエチレングリコールならびにジプロピレングリコールである。

【0361】

エステル化は既知の方法を介して行われる。該方法の記述に関し、上記の態様を参照されたい。

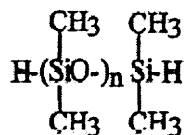
30

【0362】

本発明の第5の態様のポリシロキサン化合物はさらに、最初に一般的構造

【0363】

【化87】



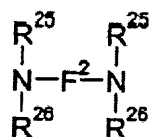
40

【0364】

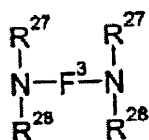
の α , ω Si-H 官能基化シロキサンをヒドロシリル化触媒の存在下に50～150℃の温度で、SiH基に基づいて1.0～1.5モルの末端オレフィン結合を含有するアルケニルエポキシドを用いて転換し、ここでアルケニルエポキシドは少なくとも4つの炭素原子を含有し、非環状エーテル基も含有していることができ；次いで必要なら過剰のオレフィン性エポキシドを除去し、反応生成物を酸の存在下に、40°～120℃において、ジアミン、例えば式

【0365】

【化88】



及び



10

【0366】

の好ましいジアミンならびに好ましくは式

$Z-A-E-A'-Z$ 又は $Z-A-E-A'-Z$

[式中、 $A-E-A'$ 及び $A'-E-A$ は上記で定義したとおりであり、 Z は典型的な求核性発生基、好ましくはクロリド又はブロミドであり、但し Z は末端 $-CH_2-$ に結合している]

の α , ω カルボキシルハロ酸エステルの混合物を用いて、酸の存在下に、 $40 \sim 120^\circ$ において転換する方法を介して好適に製造され、ここで Σ (エポキシ基+カルボキシルハロ酸エステル基) : Σ (第1級+第2級+第3級) アミノ基のモル比は適切には大体 1 : 1 であり、エポキシ基 : 酸のモル比は適切には大体 1 : 1 となる。

20

【0367】

本発明の第5の態様のポリシロキサン化合物の製造のための方法においては、種々のアミノ基を含有する種、 α , ω カルボキシルハロ酸エステル及びアミノ基に当モルである量の酸を好ましくは一緒にバッチに加える。

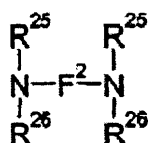
【0368】

本発明の第5の態様のポリシロキサン化合物の製造のための方法のさらに別の好ましい態様では、最初にエポキシ誘導体、カルボキシルハロ酸エステル誘導体及び好ましくは式

【0369】

30

【化89】



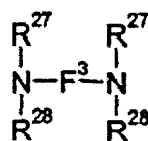
【0370】

のジ-第3級アミンをエポキシ基に当量である量の酸の存在下で反応させ、その後、好ましくは第1級もしくは第2級アミノ基を含有し、好ましくは式

【0371】

40

【化90】



【0372】

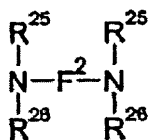
のものであるアルキレンオキシド誘導体を反応混合物に加え、必要ならさらに当量点まで酸を添加する。

【0373】

50

本発明の第5の態様のポリシロキサン化合物の製造のための方法のさらに別の好ましい態様では、最初にカルボキシルハロ酸エステル誘導体及びジ-第3級アミン、好ましくは式【0374】

【化91】



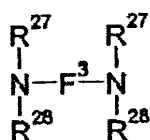
【0375】

10

のものを互いに反応させ、その後、必要なら第1級もしくは第2級アミノ基を含有し、好ましくは式

【0376】

【化92】



【0377】

20

のものであるアルケンオキシド誘導体の添加とともにエポキシ誘導体を反応混合物に、エポキシ基に当量である量の酸の存在下で加える。

【0378】

本発明の第5の態様のポリシロキサン化合物の製造のための方法のさらに別の好ましい態様では、全体的な化学量論比を保持しながらアルキレンオキシド-修飾ジアミンを部分的に三官能基性もしくは一官能基性アルキレンオキシド-修飾アミンにより置き換えることができる。

【0379】

本発明の第5の態様のポリシロキサン化合物の製造のための方法のさらに別の好ましい態様では、全体的な化学量論比を保持しながらジ-第3級アミンを部分的に一官能基性第3級アミンにより置き換えることができる。

30

【0380】

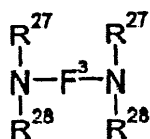
本発明の第5の態様のポリシロキサン化合物の製造のための方法のさらに別の好ましい態様では、全体的な化学量論比を保持しながら α , ω カルボキシルハロ酸エステルを部分的に一官能基性カルボキシルハロ酸エステルにより置き換えることができる。

【0381】

本発明の第5の態様に従って用いられる、第1級及び第2級アミノ基を含有し且つ好ましくは式

【0382】

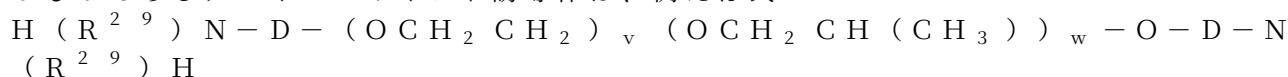
【化93】



40

【0383】

のものであるアルキレンオキシド誘導体は、例えば式



[式中、D、v、w及び R^{29} は R^{27} 及び R^{28} の意味を有することができる]

50

により示され、Jeffamine (Huntsman Corp.) の名前の下に商業的に入手可能である。対応するジアミノ誘導体の使用が好ましいが、均整のとれた (proportional) 架橋又はさらに連鎖停止が意図されている場合には類似の三官能基性もしくは一官能基性構造を部分的に用いることもできる。三官能基性の架橋性又は一官能基性の連鎖停止性アミノ誘導体の割合は、二官能基性誘導体の含有率の10%、好ましくは5%特に1%の最大モル量になる。

【0384】

ジ-第3級アミンを相対的に一官能基性第3級アミンで置き換えることも上記に記載した態様の範囲内である。アミンの割合もジ-第3級アミンの含有率の10%、好ましくは5%特に1%の最大モル量になる。

10

【0385】

α , ω カルボキシルハロ酸エステルを一官能基性カルボキシルハロ酸エステルで置き換えることも本発明の範囲内である。アミンの割合も α , ω カルボキシルハロ酸エステルの含有率の10%、好ましくは5%特に1%の最大モル量になる。

【0386】

反応に関し、ポリシロキサン化合物の製造において用いられる酸を、第3級アミノ基の第4級化に必要な量より多く、カルボキシルハロ酸エステル誘導体によりアルキル化されたアミノ基の除去の後に残るすべてのアミノ基とのモル当量の点までバッチに加えることも本発明の範囲内である。これは、本発明において特定されるポリシロキサン化合物がアミノ基の構造に関して遊離のアミンとして又はアミン塩として存在できることを意味する。上記のとおり、態様の好ましい変形において、種々のアミノ基を含有する種をカルボキシルハロ酸エステル誘導体と一緒に、必要なら等モル量の酸を同時に添加してバッチに加えることができる。しかしながら、最初にエポキシ誘導体、カルボキシルハロ酸エステル誘導体及びジ-第3級アミンを、エポキシ基の量に当量である量の酸の存在下で反応させ、次いで必要なら第1級もしくは第2級アミノ基を含有するアルキレンオキシド誘導体を、必要ならアミノ基との当量点までの酸の添加とともに加えることも本発明の範囲内である。

20

【0387】

同様にカルボキシルハロ酸エステル誘導体及びジ-第3級アミンを反応させて親水性ブロックを形成し、後に反応混合物にエポキシ基の量に当量である量の酸の存在下でエポキシ誘導体を加え、必要なら第1級もしくは第2級アミノ基を含有するアルキレンオキシド誘導体を加えることもできる。

30

【0388】

個々の成分が加えられている時間の間に、生成しつつあるポリマーにおける逐次的分布 (sequential distribution) が影響され得る (influenced)。

【0389】

さらに、種々の鎖長の数種のシロキサン成分及び／又はアルキレンオキシド誘導体を、所望の全体的化学量論を保持しながら反応させることは本発明の範囲内である。これから、例えば単一のシロキサン成分の使用により、又は意図的な数種のシロキサン成分の混合物により、所望のシロキサン鎖長を作る可能性が伴う。同様に、モノモダル、ビモダルもしくはポリモダル分散の形態における有利な平均アルキレンオキシドブロック長を作ることが可能である。さらに、アルキレンオキシドの所望の割り当てをカルボキシルハロ酸エステル成分とアミノ成分の間で可変的に分布させることができる。

40

【0390】

第4級化及びアルキル化反応は好ましくは極性有機溶媒中で行われる。適した溶媒は例えばアルコール類、特にメタノール、エタノール、i-プロパノール及びn-ブタノール；グリコール類、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、上記で挙げたグリコール類のメチルー、エチルー及びブチルエーテル、1, 2-プロピレングリコール及び1, 3-プロピレングリコール；ケトン類、例えばアセトン及び

50

メチルエチルケトン；エステル類、例えば酢酸エチル、酢酸ブチル及び酢酸２－エチル－ヘキシル；エーテル類、例えばテトラヒドロフラン；ならびにニトロ化合物、例えばニトロメタンである。溶媒の選択は本質的に反応パートナーの溶解度及び所望の反応温度に基づく。

【0391】

反応は好ましくは20℃～150℃、特に40℃～100℃の範囲内で行われる。

【0392】

本発明はさらに、皮膚及び毛髪のカケアのための化粧品用調製物における、硬質表面を処理及びコーティングするための艶出し剤における、自動車及び他の硬質表面の、例えば機械洗浄に続く乾燥のための調製物における、編織布及び紡織繊維の仕上げのため、非イオン性もしくはアニオン性／非イオン性洗剤調製物を用いて編織布が洗濯された後に用いるための別の軟化剤として、非イオン性もしくはアニオン性／非イオン性界面活性剤に基づく編織布洗濯のための調製物中における軟化剤として、ならびに編織布のしわを予防するかもしくは除去するための手段としての上記のポリシロキサン化合物の使用に関する。

10

【0393】

本発明はさらに、編織布の初期仕上げにおいて用いるための洗濯－抵抗性親水性軟化剤としての上記のポリシロキサン化合物の使用に関する。

【0394】

本発明はさらに、ポリシロキサン化合物の少なくとも1つを、組成物において通常用いられる少なくとも1種の追加の成分と一緒に含有する組成物に関する。

20

【0395】

下記において、本発明のポリシロキサン化合物が有利に用いられ得るこれらの型の組成物の複数の典型的な例を示す：

これらの型の組成物における典型的な添加剤は、例えばA. Domsch: Die kosmetischen Praparate [Cosmetic Preparations] Vol. I and II, 4th Edition, Verl. fuer chem. Industrie [Publishers for the Chemical Industry], H. Ziolkowsky KG, Augsburg及びthe International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook 7th Ed. 1997 by J. A. Werninger, G. N. McEwen Vol. 1-4 by The Cosmetic, Toiletory and Fragrance Association Washington DC中ならびに<http://www.cosmetic-world.com/inci/Incifal.htm>の下に記載されている材料である。

30

アニオン性シャンプー

この調製物の例は基本的調製物としてのつもりである。アニオン性シャンプーは通常以下の成分を含有するが、これらに限られるわけではない：

アルキルサルフェート、アルキルエーテルサルフェート、ナトリウムラウリルサルフェート、ナトリウムラウリルエーテルサルフェート、アンモニウムラウリルサルフェート、アンモニウムラウリルエーテルサルフェート、TEA－ラウリルサルフェート、TEA－ラウリルエーテルサルフェート、アルキルベンゼンスルホネート、α－オレフィンスルホネート、パラフィンスルホネート、スルホスクシネート、N－アシルタウリド、サルフェートグリセリド、サルフェート化アルカノールアミド、カルボキシレート塩、N－アシル－アミノ酸塩、シリコーンなど。

40

成分

%

アンモニウムラウリルサルフェート	10.00～30.00
アンモニウムラウリルエーテルサルフェート	5.00～20.00
ココミドプロピルベタイン	0.00～15.00
ラウラミドDEA	0.00～5.00

50

コカミドMea	0.00～5.00	
ジメチコンコポリオール（ジメチルシロキサングリコールコポリマー）		
0.00～5.00		
シクロペンタシロキサン	0.00～5.00	
本発明のポリシロキサン化合物	0.50～5.00	
ポリクォータニウム-10（polyquaternium-10）		
0.00～2.00		
防腐剤	0.00～0.50	
芳香剤	0.00～5.00	
脱イオン水	100％に十分な量	10
塩化ナトリウム	十分な量	
<u>非イオン性シャンプー</u>		

この調製物の例は基本的調製物としてのつもりである。非イオン性シャンプーは通常以下の成分を含有するが、これらに限られるわけではない：

モノアルカノールアミド、モノエタノールアミド、モノイソプロパノールアミド、ポリヒドロキシ誘導体、スクロースモノラウレート、ポリグリセリンエーテル、アミノオキシド、ポリエトキシ化誘導体、ソルビトール誘導体、シリコーンなど。

成分	%	
ラウラミドDEA	10.00～30.00	
ラウラミドオキシド	5.00～20.00	20
コカミドMea	0.00～5.00	
ジメチコンコポリオール	0.00～5.00	
本発明のポリシロキサン化合物	0.50～5.00	
防腐剤	0.00～0.50	
芳香剤	0.00～5.00	
脱イオン水	100％に十分な量	
塩化ナトリウム	十分な量	

両性シャンプー

この調製物の例は基本的調製物としてのつもりである。この範囲の調製物は通常以下の成分を含有するが、これらに限られるわけではない：

N-アルキル-イミノジプロピオネート、N-アルキル-イミノプロピオネート、アミノ酸、アミノ酸誘導体、アミドペタイン、イミダゾリニウム誘導体、スルホペタイン、スルテイン（sultaines）、ペタイン、シリコーンなど。

成分	%	
PEG-80-ソルビタンラウレート	10.00～30.00	
ラウロアンフォグリシネート（Lauroamphoglycinate）		
0.00～10.00		
コカミドプロピル-ヒドロキシスルテイン	0.00～15.00	
PEG-150-ジステアレート	0.00～5.00	
ラウリルエーテル-13-カルボキシレート	0.00～5.00	40
本発明のポリシロキサン化合物	0.50～5.00	
芳香剤	0.00～5.00	
脱イオン水	100％に十分な量	
塩化ナトリウム	十分な量	

カチオン性シャンプー

この調製物の例は基本的調製物としてのみのつもりである。この範囲の調製物は通常以下の成分を含有するが、これらに限られるわけではない：

ビス-第4級アンモニウム化合物、ビス-（トリアルキルアンモニウムアセチル）ジアミン、アミドアミン、アンモニウムアルキルエステル、シリコーンなど。

成分	%	50
----	---	----

ラウリルエーテル-13-カルボキシレート	10.00～30.00
イソプロピルミリステート	5.00～20.00
コカミドプロピル-ベタイン	0.00～15.00
ラウラミドDEA	0.00～5.00
コカミドMEA	0.00～5.00
本発明で特定するポリシロキサン化合物	0.50～5.00
防腐剤	0.00～0.50
芳香剤	0.00～5.00
脱イオン水	100%に十分な量
塩化ナトリウム	十分な量

10

凝固剤

この調製物の例は基本的調製物としてのみのつもりである。この範囲の調製物は通常以下の成分を含有するが、これらに限られるわけではない：

脂肪酸、脂肪酸エステル、エトキシ化脂肪酸、エトキシ化脂肪酸エステル、脂肪アルコール、エトキシ化脂肪アルコール、グリコール、グリコールエステル、グリセリン、グリセリンエステル、ラノリン、ラノリン誘導体、鉱油、ペトロラタム、レシチン、レシチン誘導体、ワックス、ワックス誘導体、カチオン性ポリマー、タンパク質、タンパク質誘導体、アミノ酸、アミノ酸誘導体、保湿剤、増粘剤、シリコーンなど。

成分

%

セテアレス-20 (Ceteareth-20)	0.10～10.00
ステアレス-20 (Steareth-20)	0.10～10.00
ステアリルアルコール	0.10～10.00
ステアラミドプロピル-ジメチルアミン	0.00～10.00
ジセチルジモニウムクロリド	0.00～10.00
本発明のポリシロキサン化合物	0.50～5.00
シクロペンタシロキサン	0.00～5.00
ジメチコン	0.00～5.00
防腐剤	0.00～0.50
芳香剤	0.00～5.00
脱イオン水	100%に十分な量

20

30

「クリアリンス-オフ (Clear Rinse-Off)」凝固剤

この調製物の例は基本的調製物としてのつもりである。この範囲の調製物は通常以下の成分を含有するが、これらに限られるわけではない：

脂肪酸、脂肪酸エステル、エトキシ化脂肪酸、エトキシ化脂肪酸エステル、脂肪アルコール、エトキシ化脂肪アルコール、グリコール、グリコールエステル、グリセリン、グリセリンエステル、ラノリン、ラノリン誘導体、鉱油、ペトロラタム、レシチン、レシチン誘導体、ワックス、ワックス誘導体、カチオン性ポリマー、タンパク質、タンパク質誘導体、アミノ酸、アミノ酸誘導体、保湿剤、増粘剤、シリコーンなど。

成分

%

グリセリン	0.10～10.00
セトリモニウムクロリド	0.00～10.00
本発明のポリシロキサン化合物	0.50～5.00
ヒドロキシエチルセルロース	0.00～5.00
防腐剤	0.00～0.50
芳香剤	0.00～5.00
脱イオン水	100%に十分な量

40

毛髪のための泡凝固剤

この調製物の例は基本的調製物としてのつもりである。この範囲の調製物は以下の成分を含有するが、これらに限られるわけではない：

脂肪酸、脂肪酸エステル、エトキシ化脂肪酸、エトキシ化脂肪酸エステル、脂肪アル

50

コール、エトキシ化脂肪アルコール、グリコール、グリコールエステル、グリセリン、グリセリンエステル、ラノリン、ラノリン誘導体、鉱油、ペトロラタム、レシチン、レシチン誘導体、ワックス、ワックス誘導体、カチオン性ポリマー、タンパク質、タンパク質誘導体、アミノ酸、アミノ酸誘導体、保湿剤、増粘剤、シリコーン、溶媒、エタノール、イソプロパノール、イソパラフィン溶媒、ブタン、プロパン、イソブタン、CFC's フッ素化エアゾールプロペラント、ジメチルエーテル、圧縮ガスなど。

成分	%	
本発明のポリシロキサン化合物	0.50～5.00	
ノノキシノール-15 (Nonoxynol-15)	0.00～2.00	
ノノキシノール-20	0.00～2.00	10
芳香剤	0.00～5.00	
エアゾールプロペラント	0.00～20.00	
防腐剤	0.00～0.50	
脱イオン水	100%に十分な量	

毛髪のためのポンプスプレー（凝固剤）

この調製物の例は基本的調製物としてのみのつもりである。この範囲の調製物は通常以下の成分を含有するが、これらに限られるわけではない：

脂肪酸、脂肪酸エステル、エトキシ化脂肪酸、エトキシ化脂肪酸エステル、脂肪アルコール、エトキシ化脂肪アルコール、グリコール、グリコールエステル、グリセリン、グリセリンエステル、ラノリン、ラノリン誘導体、鉱油、ペトロラタム、レシチン、レシチン誘導体、ワックス、ワックス誘導体、カチオン性ポリマー、タンパク質、タンパク質誘導体、アミノ酸、アミノ酸誘導体、保湿剤、増粘剤、シリコーン、溶媒、エタノール、イソプロパノール、イソパラフィン溶媒など。

成分	%	
本発明のポリシロキサン化合物	0.50～5.00	
シクロメチコン	0.00～80.00	
エタノール	0.00～80.00	
防腐剤	0.00～0.50	
芳香剤	0.00～5.00	
脱イオン水	100%に十分な量	30

毛髪のための凝固剤スプレー

この調製物の例は基本的調製物としてのつもりである。この範囲の調製物は通常以下の成分を含有するが、これらに限られるわけではない：

脂肪酸、脂肪酸エステル、エトキシ化脂肪酸、エトキシ化脂肪酸エステル、脂肪アルコール、エトキシ化脂肪アルコール、グリコール、グリコールエステル、グリセリン、グリセリンエステル、ラノリン、ラノリン誘導体、鉱油、ペトロラタム、レシチン、レシチン誘導体、ワックス、ワックス誘導体、カチオン性ポリマー、タンパク質、タンパク質誘導体、アミノ酸、アミノ酸誘導体、保湿剤、増粘剤、シリコーン、溶媒、エタノール、イソプロパノール、イソパラフィン溶媒、ブタン、プロパン、イソブタン、CFC's フッ素化エアゾールプロペラント、ジメチルエーテル、圧縮ガスなど。

成分	%	
本発明のポリシロキサン化合物	0.50～5.00	
シクロメチコン	0.00～80.00	
エタノール	0.00～50.00	
エアゾールプロペラント	0.00～50.00	
防腐剤	0.00～0.50	
芳香剤	0.00～5.00	
脱イオン水	100%に十分な量	40

毛髪のためのゲル凝固剤

この調製物の例は基本的調製物としてのつもりである。この範囲の調製物は通常以下の成分を含有するが、これらに限られるわけではない：

脂肪酸、脂肪酸エステル、エトキシ化脂肪酸、エトキシ化脂肪酸エステル、脂肪アルコール、エトキシ化脂肪アルコール、グリコール、グリコールエステル、グリセリン、グリセリンエステル、ラノリン、ラノリン誘導体、鉱油、ペトロラタム、レシチン、レシチン誘導体、ワックス、ワックス誘導体、カチオン性ポリマー、タンパク質、タンパク質誘導体、アミノ酸、アミノ酸誘導体、保湿剤、増粘剤、シリコーン、溶媒、エタノール、イソプロパノール、イソパラフィン溶媒、ブタン、プロパン、イソブタン、CFC's フッ素化エアゾールプロペラント、ジメチルエーテル、圧縮ガスなど。

成分

分を含有するが、これらに限られるわけではない：増粘剤、セルロース誘導体、アクリル酸誘導体、揮発保留性ポリマー（fixative polymer）、状態調節用化学品（conditioning chemicals）、グリコール、グリコールエステル、グリセリン、グリセリンエステル、ラノリン、ラノリン誘導体、鉱油、ペトロラタム、レシチン、レシチン誘導体、ワックス、ワックス誘導体、カチオン性ポリマー、タンパク質、タンパク質誘導体、アミノ酸、アミノ酸誘導体、保湿剤、シリコーン、溶媒、エタノール、イソプロパノール、イソパラフィン溶媒など。

成分	%
本発明のポリシロキサン化合物	0.50～5.00
ヒドロキシエチルセルロース	0.00～2.00
芳香剤	0.00～5.00
防腐剤	0.00～0.50
クエン酸	0.00～2.00
脱イオン水	100%に十分な量

毛髪のためのスタイリングゲル

この調製物の例は基本的調製物としてのつもりである。この範囲の調製物は通常以下の成分を含有するが、これらに限られるわけではない：

揮発保留性ポリマー、ラッカー、アクリル酸誘導体、セルロース誘導体、ビニル誘導体、状態調節用化学品、グリコール、グリコールエステル、グリセリン、グリセリンエステル、ラノリン、ラノリン誘導体、鉱油、ペトロラタム、レシチン、レシチン誘導体、ワックス、ワックス誘導体、カチオン性ポリマー、タンパク質、タンパク質誘導体、アミノ酸、アミノ酸誘導体、保湿剤、増粘剤、シリコーン、溶媒、エタノール、イソプロパノール、イソパラフィン溶媒など。

成分	%
本発明のポリシロキサン化合物	0.50～5.00
揮発保留剤（Fixing agents）	0.10～10.00
ヒドロキシエチルセルロース	0.00～2.00
芳香剤	0.00～5.00
クエン酸	0.00～2.00
脱イオン水	100%に十分な量

毛髪のためのスタイリングスプレー

この調製物の例は基本的調製物としてのつもりである。この範囲の調製物は通常以下の成分を含有するが、これらに限られるわけではない：

揮発保留性ポリマー、ラッカー、ビニル誘導体、脂肪酸、脂肪酸エステル、エトキシ化脂肪酸、エトキシ化脂肪酸エステル、脂肪アルコール、エトキシ化脂肪アルコール、グリコール、グリコールエステル、グリセリン、グリセリンエステル、ラノリン、ラノリン誘導体、鉱油、ペトロラタム、レシチン、レシチン誘導体、ワックス、ワックス誘導体、カチオン性ポリマー、タンパク質、タンパク質誘導体、アミノ酸、アミノ酸誘導体、保湿剤、増粘剤、シリコーン、溶媒、エタノール、イソプロパノール、イソパラフィン溶媒、ブタン、プロパン、イソブタン、CFC's フッ素化エアゾールプロペラント、ジメチルエーテル、圧縮ガスなど。

成分	%
本発明のポリシロキサン化合物	0.50～5.00
シクロメチコン	0.00～80.00
揮発保留剤	0.10～10.00
エタノール	0.00～50.00
エアゾールプロペラント	0.00～50.00
防腐剤	0.00～0.50
芳香剤	0.00～5.00
脱イオン水	100%に十分な量

毛髪のためのポンプスプレー（スタイリング）

この調製物の例は基本的調製物としてのつもりである。この範囲の調製物は通常以下の成分を含有するが、これらに限られるわけではない：

ビニル誘導体、揮発保留性ポリマー、ラッカー、脂肪酸、脂肪酸エステル、エトキシ化脂肪酸、エトキシ化脂肪酸エステル、脂肪アルコール、エトキシ化脂肪アルコール、グリコール、グリコールエステル、グリセリン、グリセリンエステル、ラノリン、ラノリン誘導体、鉱油、ペトロラタム、レシチン、レシチン誘導体、ワックス、ワックス誘導体、カチオン性ポリマー、タンパク質、タンパク質誘導体、アミノ酸、アミノ酸誘導体、保湿剤、増粘剤、シリコーン、溶媒、エタノール、イソプロパノール、イソパラフィン溶媒、ブタン、プロパン、イソブタン、 CFC's フッ素化エアゾールプロペラント、ジメチルエーテル、圧縮ガスなど。

10

成分	%
本発明のポリシロキサン化合物	0.50～5.00
揮発保留剤	0.10～10.00
シクロメチコン	0.00～80.00
エタノール	0.00～50.00
防腐剤	0.00～0.50
芳香剤	0.00～5.00
脱イオン水	100%に十分な量

毛髪のケアの分野における用途のための本発明で特定したポリシロキサン誘導体の使用は、強化、光沢、揮発保留（fixing）（保持（hold））、密度（body）、容積、湿分調節、色の保持、環境的因子（UV、塩水など）に対する保護、扱い易さ、帯電防止性、染色性などの点で好ましい結果を与える。

20

【0396】

【実施例】

ポリシロキサン化合物実施例：

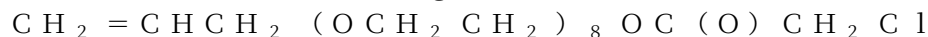
以下の実施例は、本発明の範囲を制限することなく、それをさらに詳細に記述することを目的とする。

【0397】

実施例1（本発明の第1の態様）

30

1a) 平均構造 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_8\text{OH}$ を有する 205.3 g (0.5 モル) のモル質量分布 (molar-mass distributed) ポリエーテルを室温において窒素下に置いた。30分以内に、激しい攪拌下で 63.4 g (0.55 モル) のクロロ酢酸クロリドを滴下した。滴下の間に温度は 67℃ に上昇し、HCl の集中的な生成が始まった。滴下が完了したら、バッチを 120℃ に 40 分間加熱した。最後に、最高で 120℃ 及び 20 hPa において沸騰するすべての成分を、次いで蒸留を介して除去した。243.6 g の、組成



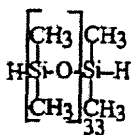
の黄色粘性の液体が得られた。反応生成物中にクロロ酢酸クロリドも、クロロ酢酸も又は OH-末端オリゴエチレングリコールも存在しないことがガスクロマトグラフィーを用いて決定された。

40

1b) 58.4 g (6×10^{-2} モル) の 1a) からのクロロ酢酸エステル及び 2-プロパノール中に 2.63% の白金を含有するヘキサクロロ白金酸の溶液の 0.43 g を窒素下で 130° に加熱した。1.5 時間以内に、155.3 g (1.2×10^{-1} モル) の平均的組成

【0398】

【化94】



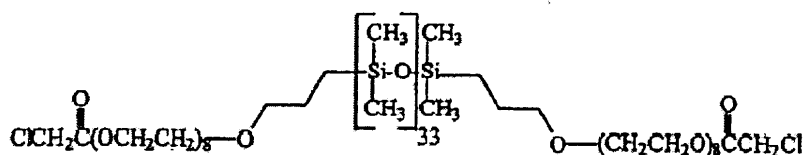
【 0 3 9 9 】

の α ， ω -SiH官能基化シロキサンを滴下した。130℃においてさらに8時間の後、反応を停止させ、SiH-決定を用いて97%の反応転換率を確定した。最初は濁った2-相系からヒドロシリル化反応の経過を経て、構造

【 0 4 0 0 】

10

【化 9 5】



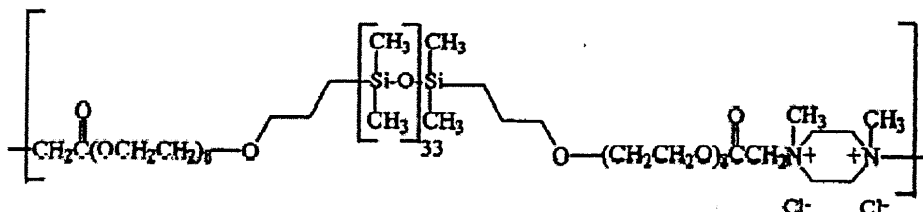
【 0 4 0 1 】

を有する 186 g の黄色の油の透明な溶液が得られた。

1 c) 57 g (1.6×10^{-2} モル) の 1 b) からのクロロ酢酸エステル誘導体を 100 ml の 2-プロパノール中に室温で溶解した。次いで 1.86 g (1.6×10^{-2} モル) のジメチルピペラジンを加えた。バッチを還流温度に 6 時間加熱し、その後、最高で 90 °C 及び 1.2 hPa で沸騰するすべての成分を蒸留を介して除去した。反応は、構造

【 0 4 0 2 】

【化 9 6】



30

【 0 4 0 3 】

を有する 54 g の灰色の生成物を与え、それは最初にシロップ状の塊として存在し、それは次いで 24 時間かけて結晶化した。反応の停止の直後且つ蒸発可能な成分の除去の前、ガスクロマトグラフィーはもはやジメチルピペラジンを示さなかった。

¹³C-NMR:

下部構造

シフト (ppm)

$-\underline{\text{C}}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-$	167.3
$-\text{C}(\text{O})-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-$	63.2/63.4
$-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{N}^+-underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-$	60.3
$-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{N}^+-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-$	60.3
$-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+-underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}(\text{O})-$	63.2/63.4
$-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}(\text{O})-$	167.3
$-\underline{\text{C}}\text{H}_3-\text{N}^+\equiv$	54.1

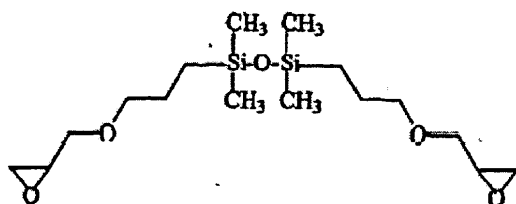
10

実施例 2 (本発明の第 1 の態様)

2 a) 181.3 g (0.5 モル) の式

【0404】

【化97】



20

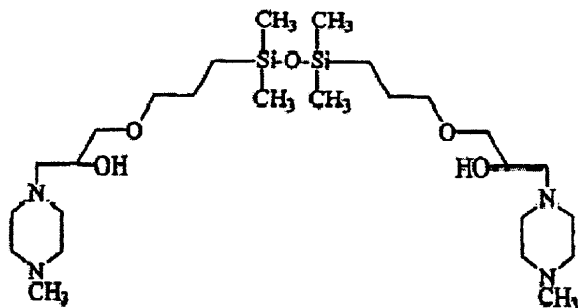
【0405】

のエポキシシロキサンを 101.2 g (1 モル) の N-メチルピペラジンと一緒に 100 ml の 2-プロパノール中に溶解し、90℃で 4 時間反応させた。最高で 130℃及び 20 hPa で沸騰するすべての成分の除去に続き、276 g の式

30

【0406】

【化98】



40

【0407】

の明褐色の透明なアミンが得られた。

【0408】

ガスクロマトグラフィーを用い、99%より高い 2 つの成分に関する反応転換率が決定された。

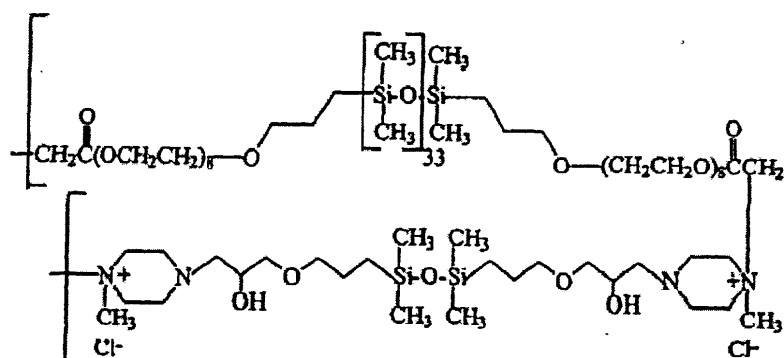
2 b) 57 g (1.6 * 10⁻² モル) の 1 b からのクロロ酢酸エステル誘導体及び 9.01 g (1.6 * 10⁻² モル) の 2 a からのアミノシロキサンを 100 ml の 2-プロパノール中に室温で溶解した。次いで反応混合物を還流温度に 6 時間加熱した。次いで最

50

高で 100℃ 及び 10 h P a で沸騰するすべての成分を蒸留を介して除去した。反応は 61.8 g の構造

【0409】

【化99】



10

【0410】

を有する褐色の生成物を与え、それは最初にシロップ状の塊として存在し、冷却すると結晶化せずに固化した。

^{13}C -NMR :

下部構造

シフト (ppm)

$-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-$
64.9

$-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-$
53.4

$-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-$
46.1

$-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-$
60.2

$-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-$
61.8

$-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-$
166.7

$-\text{CH}_3-\text{N}^+=$
50.7

20

30

^{13}C -NMR スペクトルに従うと、第4級化はメチル置換窒素原子上で選択的に起こる。

【0411】

実施例3 (本発明の第1の態様)

洗濯プロセスの間の内部軟化剤としての軟化性に関する試験として、その表面が他のいずれの方法でも仕上げられなかった漂白された綿のストリップを Ariel Futur^R、ペントナイトを含有する Dash 2 in 1^R 及び実施例1に記載したエチレンオキシド修飾エステル第4級化合物の存在下で洗濯プロセスに供した。以下の境界的条件 (boundary conditions) が満たされた。

40

【0412】

【表1】

	ストリップ ¹	ストリップ ²	ストリップ ³
ストリップの重量(g)	11.81	10.81	10.9
水の量(ml)	590	540	550
洗剤	0.59 g Ariel Futur [®]	0.54 g Ariel Futur [®]	0.55 g Dash 2 in 1 [®]
第4級化合物 実施例1	0.17 g	-	-
等級 ϕ	1.7	2.4	1.9

10

【0413】

水を60℃に加熱し、洗剤及び綿ストリップ1の場合には実施例1からの化合物を水中に溶解した。綿ストリップをこれらの溶液中で30分間洗濯した。次いで各回600mlの水を用いてストリップを5回濯ぎ、120℃で30分間乾燥した。

【0414】

15人の試験官(test subjects)が綿ストリップを触った柔らかさに関して評価し、それぞれに、1が最も柔らかいストリップを示し3が最も粗いストリップを示す等級を指定した。

【0415】

評価の結果は綿ストリップ1に1.7の平均等級を与えた。綿ストリップ2は2.4の平均等級を与えられ、ペントナイトで処理されたストリップ3は1.9の等級を与えられた。

20

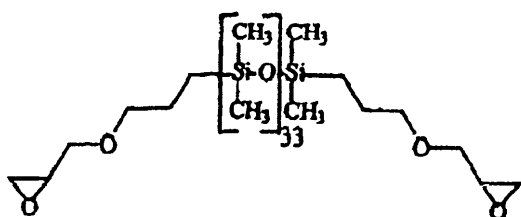
【0416】

実施例4 (本発明の第2の態様)

4a) 211.1g (0.15モルのエポキシ基)の平均的組成

【0417】

【化100】



30

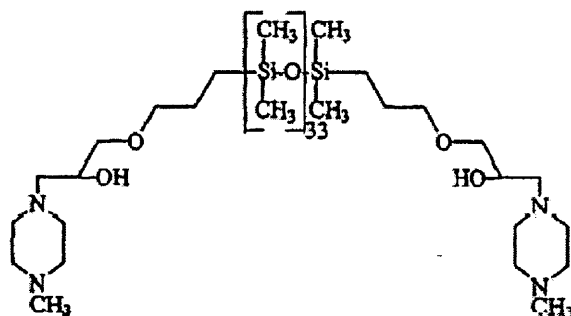
【0418】

のエポキシシロキサン及び15.2g (0.15モル)のN-メチルピペラジンを225mlのi-プロパノール中に溶解し、90℃に4時間加熱した。反応の停止に続き、水流ポンプ真空中及び次いでオイルポンプ真空中における蒸留を介して溶媒を除去した。217gの構造

40

【0419】

【化101】



10

【0420】

を有する透明な黄色がかった生成物が得られた。

^{13}C -NMR :

下部構造	シフト (ppm)
$-\text{CH}(\text{OH})-$	66.07
$-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{N}-$	60.74
$-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-$	53.20
$-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	55.10
$-\text{CH}_3-\text{N}=\text{}$	45.87

4b) 200 g (1.21 mol) のトリエチレングリコールモノメチルエーテルを室温で窒素下に置いた。30分以内に、151 g (1.34 mol) のクロロ酢酸クロリドを激しく攪拌しながら滴下した。滴下の間に温度は90℃に上昇し、HClの集中的な生成が始まった。滴下が完了したら、バッチを130℃に30分間加熱した。次いで最高で130℃及び20 h Paで沸騰するすべての成分を蒸留を介して除去した。301 gの組成

20

【0421】

【化102】



30

【0422】

を有する明-黄色の粘性の液体が得られた。

【0423】

ガスクロマトグラフィーを用いて決定されるエステルの純度は99%であった。

^{13}C -NMR :

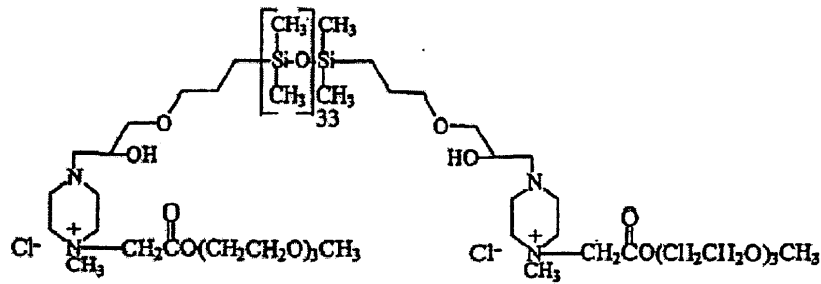
下部構造	シフト (ppm)
$-\text{ClCH}_2-$	40.8
$-\text{ClCH}_2-\text{C}(\text{O})$	167.3
$-\text{ClCH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{OCH}_2-$	65.2
$-\text{ClCH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{OCH}_2-\text{CH}_2-$	68.7
$-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$	58.8

40

4c) 19.61 g (6.5×10^{-3} mol) の実施例4a)からの α , ω -アミノシロキサン及び3.12 g (1.3×10^{-2} mol) の実施例4b)からのクロロ酢酸エステルを50 mlのi-プロパノール中に窒素下で溶解し、次いで12時間還流させた。反応を停止させたら、最高で70℃及び20 h Paで沸騰するすべての成分を除去した。19.7 gの式

【0424】

【化103】



【0425】

の黄色がかった明褐色の粘性の油が得られた。ガスクロマトグラフィーを用い、エステル
の定量的な転換が決定された。

^{13}C -NMR :

下部構造

シフト (ppm)

-CH (OH) -	65.9 / 66.1
-CH (OH) -CH ₂ -N-	52.6
-CH (OH) -CH ₂ -N-CH ₂ -	45.4
-CH (OH) -CH ₂ -N-CH ₂ -CH ₂ -	60.5 / 60.6
-CH (OH) -CH ₂ -N-CH ₂ -CH ₂ -N ⁺ -CH ₂ -	61.4
-CH (OH) -CH ₂ -N-CH ₂ -CH ₂ -N ⁺ -CH ₂ -C (O) -	169.6 / 169.9

CH₃-N⁺≡ 52.9

-CH₂-OCH₃ 58.6

^{13}C -NMR スペクトルに従うと、第4級化はメチルー置換窒素原子上で選択的に起こる。

【0426】

実施例5 (本発明の第2の態様)

軟化性の試験として、その表面が他のいずれの方法でも仕上げられなかった漂白された綿
のストリップを Ariel Futur^R、ベントナイトを含有する Dash 2 in
1^R 及び実施例4からのエチレンオキシド修飾エステル第4級化合物の存在下で洗濯
プロセスに供した。以下の境界的条件が満たされた。

【0427】

【表2】

	ストリップ1	ストリップ2	ストリップ3
ストリップの重量(g)	13.06	12.92	13.35
水の量(ml)	653	646	667
洗剤	0.65 g Ariel Futur [®]	0.64 g Dash 2 in 1 [®]	0.67 g Ariel Futur [®]
第4級化合物 実施例4	0.2 g	-	-
等級 ϕ	1.2	2.0	2.8

【0428】

水を60℃に加熱し、洗剤及び綿ストリップ1の場合には実施例4からのエステル第4級
化合物を水中に溶解した。綿ストリップをこれらの溶液中で30分間洗濯した。次いで各
回600mlの水を用いてストリップを5回濯ぎ、120℃で30分間乾燥した。

【0429】

14人の試験官が綿ストリップを触った柔らかさに関して評価し、それぞれに、1が最も

10

20

30

40

50

柔らかいストリップを示し 3 が最も粗いストリップを示す等級を指定した。

【0430】

評価の結果は綿ストリップ 1 に 1. 2 の平均等級を与えた。ベントナイトで処理された綿ストリップ 2 は 2. 0 の平均等級を与えられ、ストリップ 3 は 2. 8 の等級を与えられた。

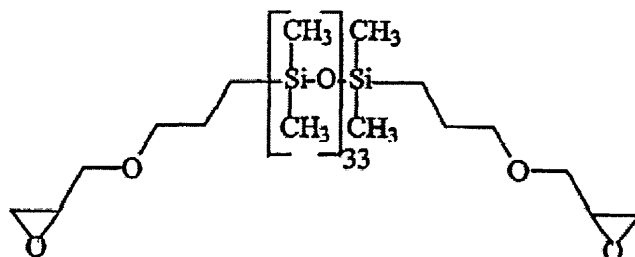
【0431】

実施例 6 (本発明の第 3 の態様)

6 a) 281. 6 g (0. 1 モル) の平均的組成

【0432】

【化104】



10

【0433】

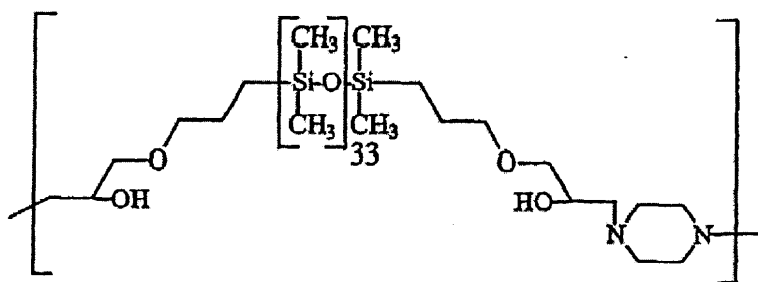
を有するエポキシシロキサン及び 8. 6 g (0. 1 モル) のピペラジンを 300 ml の i-プロパノール中に溶解し、還流温度まで 5 時間加熱した。反応を停止させたら、最初は水流ポンプ真空中及び次いでオイルポンプ真空中における蒸留を介して溶媒を除去した。

20

283 g の構造

【0434】

【化105】



30

【0435】

を有する透明な蜂蜜一様生成物が得られた。

^{13}C -NMR :

下部構造	シフト (ppm)
$-\underline{C}H(OH)-$	66. 1
$-\underline{C}H(OH)-\underline{C}H_2-N-$	60. 7
$-\underline{C}H(OH)-CH_2-N-\underline{C}H_2-$	53. 4
$-\underline{C}H(OH)-CH_2-N-CH_2-\underline{C}H_2-N-$	53. 4

40

6 b) ガラス装置中で、200 g (1. 21 モル) のトリエチレングリコールモノメチルエーテルを室温で窒素下に置いた。30 分以内に、151 g (1. 34 モル) のクロロ酢酸クロリドを激しく攪拌しながら滴下した。滴下の間に温度は 90 °C に上昇し、HCl の集中的な生成が始まった。滴下が完了したら、バッチを 130 °C に 30 分間加熱した。最高で 130 °C 及び 20 hPa で沸騰するすべての成分を次いで蒸留を介して除去した。結果は、組成

【0436】

【化106】

50



【0437】

を有する301gの明黄色の粘性の液体であった。

【0438】

ガスクロマトグラフィーを用いて決定されるエステル純度は99%である。

 ^{13}C -NMR:

下部構造

シフト (ppm)

-ClCH ₂ -	40.8
-ClCH ₂ -C(O)-	167.3
-ClCH ₂ C(O)-OCH ₂ -	65.2
-ClCH ₂ C(O)-OCH ₂ CH ₂ -	68.7
-CH ₂ -OCH ₃	58.8

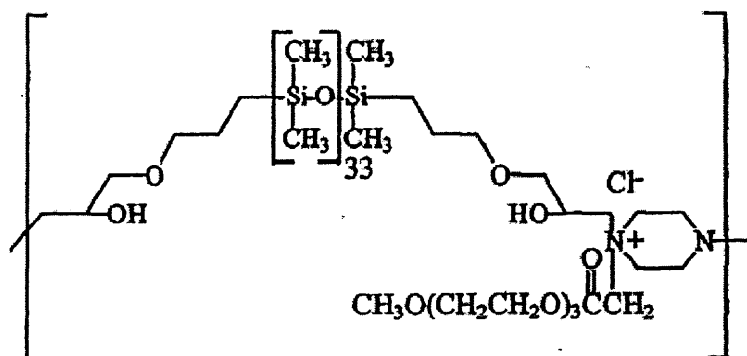
10

6c) 8.71g (6×10^{-3} モルの第3級アミノ基)の実施例6a)からのポリマー性アミノシロキサン及び0.72g (3×10^{-3} モル)の実施例6b)からのクロロ酢酸エステルを20mlのi-プロパノール中に窒素下で溶解し、還流温度に11時間加熱した。反応を停止させたら、最高で70℃及び2hPaで沸騰するすべての成分を、最初は水流ポンプ真空中及び次いでオイルポンプ真空中で除去した。式

【0439】

20

【化107】



30

【0440】

を有する9gの黄色の高い質の粘性の塊が得られた。

 ^{13}C -NMR:

下部構造

シフト (ppm)

-CH(OH)-	65.7
-CH(OH)-CH ₂ -N-	51.7
-CH(OH)-CH ₂ -N-CH ₂ -	43.3
-CH(OH)-CH ₂ -N-CH ₂ -CH ₂ -	64.1
-CH(OH)-CH ₂ -N-CH ₂ -CH ₂ -N ⁺ -CH ₂ -	60.7
-CH(OH)-CH ₂ -N-CH ₂ -CH ₂ -N ⁺ -CH ₂ -CH(OH)-	68.8
-N ⁺ -CH ₂ -C(O)-	61.7
-N ⁺ -CH ₂ -C(O)-	167.6

40

実施例7 (本発明の第3の態様)

洗濯プロセスの間の内部軟化剤としての軟化性を調べるために、その表面が他のいずれの方法でも仕上げられなかった漂白された綿のストリップをAriel Futur^R、ベントナイトを含有するDash 2 in 1^R及び実施例6からのエチレンオキシドー

50

修飾ポリ第4級ポリシロキサンエステルが存在下で洗濯プロセスに供した。以下の境界的条件が満たされた。

【0441】

【表3】

	ストリップ ¹	ストリップ ²	ストリップ ³
ストリップの重量(g)	13.36	13.61	13.44
水の量(ml)	668	681	670
洗剤	0.66 g Ariel Futur [®]	0.68 g Ariel Futur [®]	0.65 g Dash 2 in 1 [®]
第4級化合物 実施例6	0.2 g	-	-
等級 ϕ	1.4	2.7	1.9

10

【0442】

水を60℃に加熱し、洗剤及び綿ストリップ1の場合には実施例6からのエチレンオキシド修飾ポリ第4級ポリシロキサンエステルを水中に溶解した。綿ストリップをこれらの溶液中で30分間洗濯した。次いで各回600mlの水を用いてストリップを5回濯ぎ、120℃で30分間乾燥した。

【0443】

14人の試験官が綿ストリップを触った柔らかさに関して評価し、それぞれに、1が最も柔らかいストリップを示し3が最も粗いストリップを示す等級を指定した。

20

【0444】

評価の結果は綿ストリップ1に1.4の平均等級を与えた。綿ストリップ2は2.7の平均等級を与えられ、ベントナイトで処理されたストリップ3は1.9の等級を与えられた。

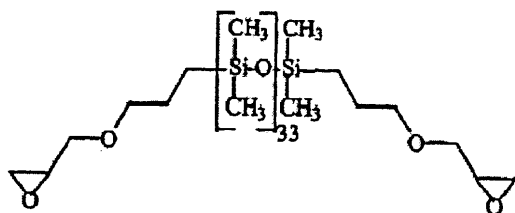
【0445】

実施例8（本発明の第4の態様）

8a) 211.1g（0.15モルのエポキシ基）の平均的組成

【0446】

【化108】



30

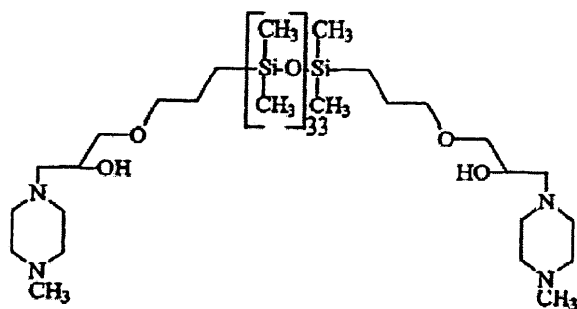
【0447】

を有するエポキシシロキサン及び15.2g（0.15モル）のN-メチルピペラジンを225mlのi-プロパノール中に溶解し、90℃に4時間加熱した。反応を停止させたら、最初は水流ポンプ真空中及び次いでオイルポンプ真空中における蒸留を介して溶媒を除去した。結果は217gの構造

40

【0448】

【化109】



【0449】

10

を有する透明な黄色がかった生成物であった。

^{13}C -NMR :

下部構造	シフト (ppm)
$-\text{CH}(\text{OH})-$	66.07
$-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{N}-$	60.74
$-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-$	53.20
$-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	55.10
$-\text{CH}_3-\text{N}=$	45.87

8 b) 150 g (1モルのOH基)の、300 g/モルの分子量(6.4個のエチレンオキシド単位)を有するポリエチレングリコールを室温で窒素下に置いた。30分間かけ、152.4 g (1.2モル)の3-クロロプロピオン酸クロリドを激しい攪拌下で滴下した。滴下の間に温度は70℃に上昇し、集中的なHClの生成が始まった。滴下が完了したら、バッチを120℃に30分間加熱した。次いで最高で120℃及び20 h Paで沸騰するすべての成分を蒸留を介して除去した。結果は、244 gの組成

20

【0450】

【化110】



【0451】

30

の明黄色の粘性の液体であった。

【0452】

ガスクロマトグラフィーを用い、反応生成物中にOH-末端オリゴエチレングリコールがもはや存在しないことが決定された。

^{13}C -NMR :

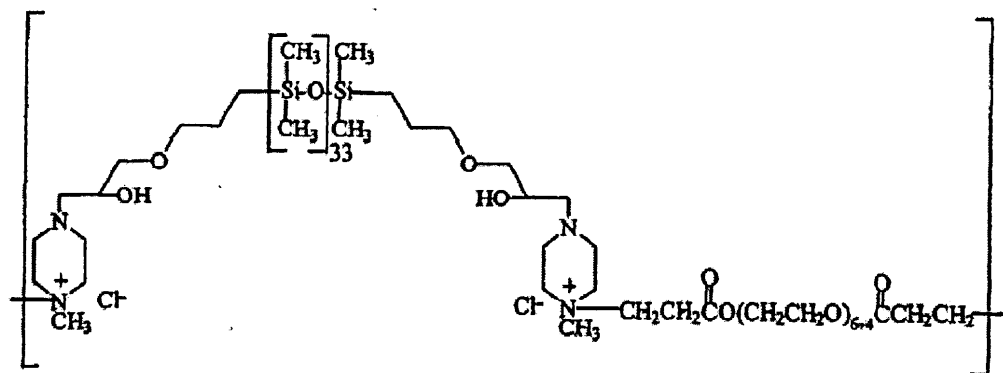
下部構造	シフト (ppm)
$-\text{ClCH}_2-$	39.19
$-\text{ClCH}_2-\text{CH}_2-$	37.49
$-\text{ClCH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-$	170.17
$-\text{ClCH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{OCH}_2-$	64.01
$-\text{ClCH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{OCH}_2-\text{CH}_2-$	68.97

40

8 c) 19.61 g (6.5×10^{-3} モル)の実施例8 a)からの α , ω -アミノシロキサン及び3.12 g (6.5×10^{-3} モル)の実施例8 b)からの α , ω -3-クロロプロピオン酸エステルを50 mlのi-プロパノール中に窒素下で溶解し、還流温度に12時間加熱した。反応を停止させたら、最高で70℃及び20 h Paで沸騰するすべての成分を除去した。結果は、式

【0453】

【化111】



10

【0454】

の21.6gの黄色がかったワックスであった。

^{13}C -NMR :

下部構造

シフト (ppm)

-CH(OH)-	68.9
-CH(OH)-CH ₂ -N-	52.8
-CH(OH)-CH ₂ -N-CH ₂ -	43.6
-CH(OH)-CH ₂ -N-CH ₂ -CH ₂ -	63.3
-CH(OH)-CH ₂ -N-CH ₂ -CH ₂ -N ⁺ -CH ₂ -	60.2
-CH(OH)-CH ₂ -N-CH ₂ -CH ₂ -N ⁺ -CH ₂ -CH ₂ -	25.5
-CH(OH)-CH ₂ -N-CH ₂ -CH ₂ -N ⁺ -CH ₂ -CH ₂ -C(O)-	165.7
-CH ₃ -N ⁺ ≡	50.6

20

^{13}C -NMR スペクトルに従うと、第4級化はメチルー置換窒素原子上で選択的に起こる。

【0455】

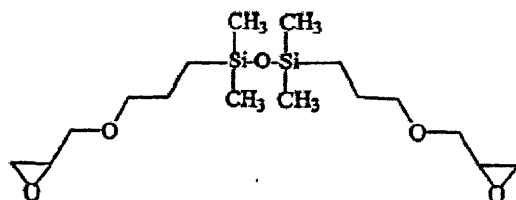
実施例9 (本発明の第4の態様)

30

9a) 実施例8a)の場合と同様に、181.3g (0.5モル)の式

【0456】

【化112】



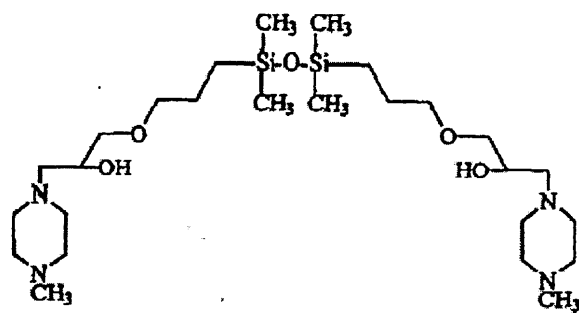
40

【0457】

のエポキシシロキサンを100mlのi-プロパノール中で101.2g (1モル)のN-メチルピペラジンと反応させた。130℃及び20hPaで沸騰するすべての成分の除去に続き、276gの式

【0458】

【化113】



10

【0459】

の中—褐色の透明なアミンが得られた。

【0460】

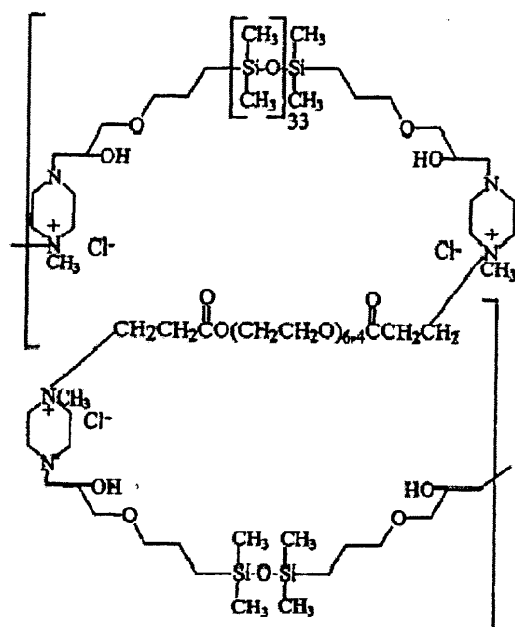
ガスクロマトグラフィーを用い、99%より高い2つの成分に関する反応転換率が決定された。

9b) 6.2 g (1.1×10^{-2} モル) の実施例 9a) からのアミノシロキサン、33.21 g (1.1×10^{-2} モル) の実施例 8a) からの α , ω -アミノシロキサン及び10.59 g (2.2×10^{-2} モル) の実施例 8b) からの3-クロロプロピオン酸エステルを50 ml のi-プロパノール中に取り上げ、窒素下で還流温度に10時間加熱した。反応を停止させたら、最高で40℃及び20 hPaで沸騰するすべての成分を除去した。結果は、平均的組成

20

【0461】

【化114】



30

40

【0462】

を有する48.7 gの褐色のワックス—様化合物であり、そこには2種のシロキサンプロップが1:1の比率で存在する。

^{13}C -NMR:

下部構造

シフト (ppm)

-CH (OH) -	69.1
-CH (OH) -CH ₂ -N-	52.7 / 52.9
-CH (OH) -CH ₂ -N-CH ₂ -	43.8
-CH (OH) -CH ₂ -N-CH ₂ -CH ₂ -	63.6
-CH (OH) -CH ₂ -N-CH ₂ -CH ₂ -N ⁺ -CH ₂ -	60.5
-CH (OH) -CH ₂ -N-CH ₂ -CH ₂ -N ⁺ -CH ₂ -CH ₂ -	25.5
-CH (OH) -CH ₂ -N-CH ₂ -CH ₂ -N ⁺ -CH ₂ -CH ₂ -C (O) -	166.0
-CH ₃ -N ⁺ ≡	50.6

10

第3級アミノ構造におけるCH₃基に関するシグナル（実施例8aからのNMRデータを参照されたい）はもはや見られない。

【0463】

実施例10（本発明の第4の態様）

軟化性を調べるために、その表面が他のいずれの方法でも仕上げられなかった漂白された綿のストリップをAriel Futur^R、ベントナイトを含有するDash 2 in 1^R及び実施例8からのエチレンオキシド-修飾エステル第4級化合物の存在下で洗濯プロセスに供した。以下の境界的条件が保持された。

【0464】

20

【表4】

	ストリップ1	ストリップ2	ストリップ3
ストリップの重量(g)	13.43	12.94	13.17
水の量(ml)	671	647	658
洗剤	0.67 g Ariel Futur [®]	0.64 g Dash 2 in 1 [®]	0.65 g Ariel Futur [®]
エステル第4級化合物 実施例8	0.2 g	-	-
等級の	1.6	1.9	2.5

30

【0465】

水を60℃に加熱し、洗剤及び綿ストリップ1の場合には実施例1からの化合物を水中に溶解した。次いで綿ストリップをこれらの溶液中で30分間洗濯した。その後、各回600mlの水を用いてストリップを5回濯ぎ、120℃で30分間乾燥した。

【0466】

17人の試験官が綿ストリップを触った柔らかさに関して評価し、それぞれに、1が最も柔らかいストリップを示し3が最も粗いストリップを示す等級を指定した。

【0467】

40

評価の結果は綿ストリップ1に1.6の平均等級を与えた。ベントナイトで処理された綿ストリップ2は1.9の平均等級を与えられ、ストリップ3は2.5の平均等級を与えられた。

【0468】

実施例11（本発明の第5の態様）

11a) 238g (2.24モル)のジエチレングリコールを室温で窒素下に置く。1時間かけ、558g (4.93モル)のクロロ酢酸クロリドを激しく攪拌しながら滴下する。滴下の間に温度が82℃に上昇し、HClの集中的な生成が始まる。滴下が完了したら、バッチを130℃に30分間加熱する。次いで最高で130℃/20hPaで沸騰するすべての成分を蒸留を介して除去する。結果は、組成

50



を有する 566 g の明黄色の油である。

【0469】

ガスクロマトグラフィーを用いて決定されるエステル純度は 99.2% である。

^{13}C -NMR :

下部構造

シフト (ppm)

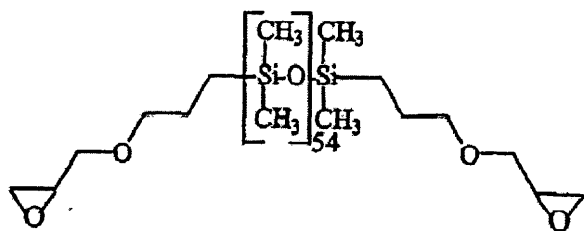
$-\text{ClCH}_2-$	40.7
$-\text{ClCH}_2-\text{C}(\text{O})-$	167.1
$-\text{ClCH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{OCH}_2-$	65.2
$-\text{ClCH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$	68.6

10

11b) 1-リットルの 3 つ口フラスコ中で、18 g の水及び 8.62 g (0.1 モルの第 3 級アミノ基) の N, N, N', N'-テトラメチル-1, 6-ヘキサレンジアミンを室温に置く。5 分以内に、2-プロパノール中の 50-% 溶液の形態における 36.0 g (0.09 モル) のドデカン酸を加える。バッチが 50℃ に加熱された後、194.7 g (0.09 モルのエポキシ基) の平均的組成

【0470】

【化115】



20

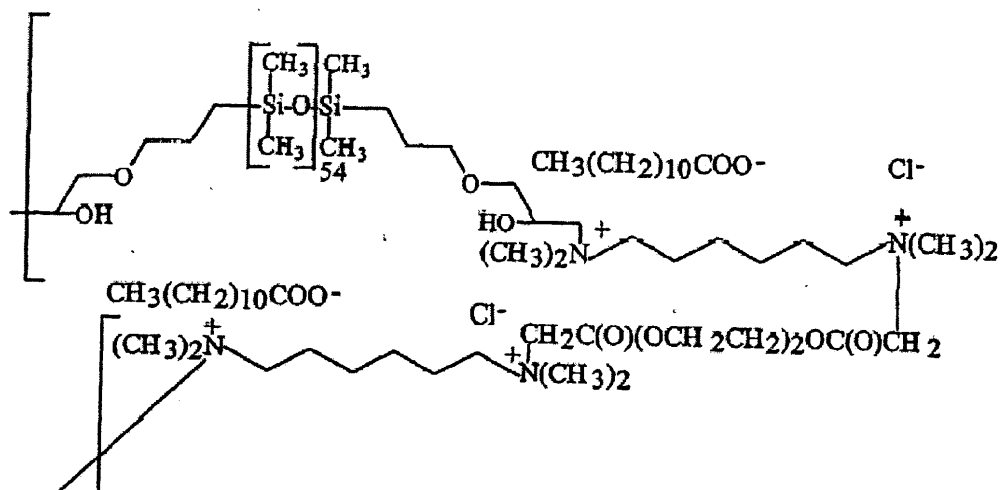
【0471】

を有するエポキシシロキサン及び 22.5 ml の 2-プロパノール中の 1.3 g (0.01 モルのアルキルハロゲン基) の 11a) からのエステル誘導体を 30 分かけて滴下する。黄色い不透明の混合物を還流温度に 6 時間加熱する。100℃ / 2 mmHg において真空中で蒸留可能なすべての成分の除去に続き、210 g の黄色い不透明の材料が得られ、それは以下の構造的要素を含む：

30

【0472】

【化116】



40

【0473】

^{13}C -NMR :

下部構造

シフト (ppm)

$-\underline{\text{C}}\text{H}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{N}^+[(\text{CH}_3)_2]-\text{CH}_2-\text{CH}_2$	65.3
$-\text{CH}(\text{OH})-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{N}^+[(\text{CH}_3)_2]-\text{CH}_2-\text{CH}_2$	64.6
$-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{N}^+[(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2]-\text{CH}_2-\text{CH}_2$	53.1/53.3
$-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{N}^+[(\text{CH}_3)_2]-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2$	64.8
$-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{N}^+[(\text{CH}_3)_2]-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2$	23.4
$-\text{O}-\underline{\text{C}}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{N}^+[(\text{CH}_3)_2]-\text{CH}_2-\text{CH}_2$	174.2
$-\text{O}-\underline{\text{C}}(\text{O})-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{N}^+[(\text{CH}_3)_2]-\text{CH}_2-\text{CH}_2$	62.0
$-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{N}^+[(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2]-\text{CH}_2-\text{CH}_2$	53.7

10

実施例 1 2 (本発明の第 5 の態様) 及び比較実施例

洗濯－抵抗性親水性軟化剤としての適切性に関して調べるために、白い綿ジャージを実
 施例 1 1 からの第 4 級アンモニウム塩に基づく調製物を用いて下記に記載する処理に供し
 た。比較の目的で、商業的に入手可能な軟化剤を用いた。最初に以下の基本的調製物を確
 立した：

【0474】

【表 5】

本発明の実施例11	商業用に入手可可能な 親水性軟化剤 Magnasoft® HSSD (Osi Specialities)
17.7 第4級化合物 実施例11	20.0 g シロキサン軟化剤
0.4 g 酢酸	0.2 g 酢酸
0.3 g 酢酸Na	79.8 g 蒸留水
10.5 g Renex 36® (Henkel)	
1.8 g Renex 30® (Henkel)	
67.3 g 蒸留水	

20

【0475】

これらの基本的調製物の 20 g を 980 g の蒸留水中に溶解した。次いで 0.35 g 又は
 0.4 g のシロキサン剤を有効に含有するこれらの調製物を用い、60 cm x 90 cm の
 寸法及び 87 g の重さの綿ジャージの片を Foulard 法を用いて処理した。綿材料
 を与えられる調製物中に 5 秒間完全に浸漬し、1 回の適用に続いて片を 120℃で 3 分間
 乾燥する。

30

【0476】

次いで布片を分け、半分を軽質洗剤（洗濯水のリットル当たり 1.7 g の洗剤）の存在下
 で 5 回の機械洗濯サイクルに供する。各洗濯サイクルは 25 分続き、洗濯温度は 40℃で
 ある。

40

【0477】

洗濯されない及び洗濯された編織布片の親水性 (hydrophilism)（秒におけ
 る水の 1 滴を吸収する能力）を決定し、その後 5 人の試験管が布の触感を評価した。

【0478】

【表 6】

	親水性(s)	感触
本発明の実施例11を用いて処理; 洗濯なし	1	滑らか、平ら、柔らかい
本発明の実施例11を用いて処理; 5回洗濯	<1	滑らか、平ら、 中度に柔らかい
商業的に入手可能な親水性軟化剤; 洗濯なし	1	滑らか、平ら
商業的に入手可能な親水性軟化剤; 5回洗濯	1	粗い

10

【0479】

結果は、本発明で特定したとおりに処理された編織布は、非常に短い液滴吸収時間により表される親水性とシリコーンの典型である触感の望ましい性質の組合せを保持していることを示す。

【0480】

実施例13（本発明の第5の態様）

20

洗濯プロセスの間の内部軟化剤としての軟化性に関して調べるために、その表面が他のいずれの方法でも処理されなかった漂白された綿のストリップをAriel Futur^R、ベントナイトを含有するDash 2 in 1^R及び実施例11に記載したシリコーン第4級化合物の存在下で洗濯プロセスに供した。以下の境界的条件が保持された。

【0481】

【表7】

	ストリップ1	ストリップ2	ストリップ3
ストリップの重量(g)	12.82	13.06	13.30
水の量(ml)	639	654	671
洗剤	0.63 g Ariel Futur [®]	0.66 g Ariel Futur [®]	0.67 g Dash 2 in 1 [®]
第4級化合物実施例11	0.2 g	-	-
等級 ϕ	1.4	2.8	1.8

30

【0482】

水を60℃に加熱し、洗剤及び綿ストリップ1の場合には実施例1からのシリコーン第4級化合物を水中に溶解する。次いで綿ストリップをこれらの溶液中で30分間洗濯する。その後ストリップを5 x 600 mlの水中で濯ぎ、120℃で30分間乾燥する。

【0483】

40

16人の試験官が3つの綿ストリップを触った柔らかさに関して評価し、それぞれに、1が最も柔らかいストリップを示し3が最も粗いストリップを示す等級を指定した。

【0484】

評価の結果は綿ストリップ1に1.4の平均等級を与えた。綿ストリップ2は2.8の平均等級を与えられ、ベントナイトで処理されたストリップ3は1.8の平均等級を与えられた。

【0485】

本発明で特定したポリシロキサン化合物は、優れた洗濯－抵抗性及び永続性（s u b s t a n t i v i t y）を示す。

【0486】

50

例えばEP-A-282720に、特に毛髪のカケアのための化粧品用調製物中におけるポリ第4級ポリシロキサンの使用が記載されており、向上した梳髪性 (comba b i l i t y)、優れた光沢、高い帯電防止有効性及び向上したリンス性 (r i n s a b i l i t y) が一般的に利点として挙げられている。

【0487】

しかしながら最後に挙げた特性は洗濯抵抗性と同等視され得ない。毛髪のリンス性は短時間の水の攻撃力及び皮膚を刺激しない非常に穏やかな界面活性剤に基づいているが、編織布のための洗濯－抵抗性親水性軟化剤は高い脂肪及び汚れ溶解力を有する濃厚な界面活性剤溶液の影響に耐えねばならない。近代的洗剤においては、高度にアルカリ性の錯体化剤、酸化的漂白剤及び複合酵素系がこれらの界面活性剤系に加えられている。暴露は多くの場合に高められた温度でしばらくの間に及んで行われる。これらの理由で、化粧品の分野から洗濯－抵抗性の布軟化剤の分野に観察を移すことは不可能である。当該技術分野の現状において引用したDE-OS 3236466は、洗濯－抵抗性布処理を生ずるために、方向は架橋可能な系に向けられるべきであると指摘している。

10

【0488】

同様に、本発明で特定する化合物が非－イオン性もしくはアニオン／非－イオン性界面活性剤に基づく繊維及び編織布の洗濯のための調製物中における軟化剤として有効であることは期待されなかった。これらの場合は同様に、侵略的 (a g g r e s s i v e) 洗剤調製物の影響が高められた温度で長時間に及んで起こる。これは、軟化性物質を用いる繊維表面の最初の修正 (m o d i f i c a t i o n) が取り除かれるということにより悪化する。

20

【国際公開パンフレット】

(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
7. Februar 2002 (07.02.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/10257 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: C08G 77/46,
A61K 7/48, D06M 15/647, C08G 77/54

Auf dem Broich 22, 51519 Odenthal (DE). **SOCKEL, Karl-Heinz** [DE/DE]; Elisenstrasse 15, 51373 Leverkusen (DE). **MÖLLER, Annette** [DE/DE]; Am Weidenbusch 63, 51381 Leverkusen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/08699

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. Juli 2001 (27.07.2001)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GR, HU, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 36 541.8 27. Juli 2000 (27.07.2000) DE
100 36 530.2 27. Juli 2000 (27.07.2000) DE
100 36 543.4 27. Juli 2000 (27.07.2000) DE
100 36 542.6 27. Juli 2000 (27.07.2000) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **GE BAYER SILICONES GMBH & CO. KG** [DE/DE]; Falkenberg 1, 40699 Erkrath (DE).

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(72) Erfinder: und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **LANGE, Horst** [DE/DE]; Tiefbauweg 34, 44879 Bochum (DE). **WAGNER, Roland** [DE/DE]; Gisbertstrasse 47, 51061 Köln (DE). **WITOSSEK, Anita** [DE/DE]; Im Ohrenbusch 3, 40764 Langenfeld (DE). **STACHULLA, Karl-Heinz** [DE/DE]; Reuschenberger Strasse 45, 51379 Leverkusen (DE). **TEUBER, Siegfried** [DE/DE]; Luisenstrasse 36, 47799 Krefeld (DE). **KROPFGANS, Martin** [DE/DE];

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 02/10257 A1

(54) Title: POLYAMMONIUM-POLYSILOXANE COMPOUNDS, METHODS FOR THE PRODUCTION AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: POLYAMMONIUM-POLYSILOXAN-VERBINDUNGEN, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to polyammonium-polysiloxane compounds, a method for the production and use thereof.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Polyammonium-Polysiloxan-Verbindungen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

WO 02/10257

PCT/EP01/08699

Polyammonium-Polysiloxan-Verbindungen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung
BESCHREIBUNG:

Die Erfindung betrifft Polysiloxan-Verbindungen, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

5 Tertiäre Aminogruppen enthaltende Polysiloxane sind als textile Weichmacher in der EP-A-0 441 530 offenbart. Die zusätzliche Einführung von Ethylenoxid-/Propylenoxideinheiten als hydrophilierender Komponente führt zu einer Verbesserung des Effekts, wie in der US 5 591 880 und der US 5 650 529 beschrieben. Dort wurde
10 vorgeschlagen worden, in Seitenketten Alkylenoxideinheiten und tertiäre Aminogruppen zu positionieren, die über Esterstrukturen mit der Siloxanhauptkette verbunden sind. Nachteilig an diesem Konzept ist die komplizierte Veresterung in Gegenwart tertiärer Aminogruppen. Alternativ hierzu ist aus der US 5 981 681 bekannt, α,ω -epoxy-modifizierte Siloxane mit sekundäre Aminofunktionen
15 aufweisenden Polyalkylenoxiden zur Reaktion zu bringen (s.a. US 5807956).

Es ist ebenfalls die Reaktion von α,ω -epoxy-modifizierten Siloxanen mit Piperazin beschrieben worden, die in Abhängigkeit von der eingesetzten Piperazinsmenge zu oligomeren bis polymeren Strukturen mit tertiären Aminofunktionen in der Hauptkette
20 führt wie in der US 4 847 154 beschrieben.

α,ω -Di-tertäre Polysiloxane sind aus der US 4 891 166 bekannt. Die Synthese erfolgt durch Reaktion von α,ω -Diepoxiden mit tertiären Aminen in Gegenwart von Säuren. Die US 4 833 225 offenbart lineare poly-tertäre Polysiloxane, die durch die Reaktion
25 von α,ω -Diepoxiden mit di-tertären Aminen in Gegenwart von Säuren synthetisiert werden. Alternativ können α,ω -halogenalkyl-modifizierte Siloxane mit ditertiären Aminen in polymere Polyquats überführt werden gemäß der US 4 587 321.

Die Substanzen gemäß US 4 891 166, US 4 833 225 und US 4 587 321 besitzen eine
30 ausgeprägte Tendenz, auf Festkörperoberflächen aufzuziehen.

Die US 5 196 499 beschreibt Polysiloxanverbindungen mit terminalen quartären Ammoniumgruppen. Polysiloxanverbindungen mit innenständigen, zwei- oder

dreiwertigen, verbrückenden quartären Ammoniumgruppen werden dort jedoch nicht erwähnt.

- Alkylenoxidmodifizierte quartäre Polysiloxane sind aus α,ω -OH terminierten
- 5 Polysiloxanen und Trialkoxysilanen durch Kondensation synthetisiert worden. Die quartäre Ammoniumstruktur wird über das Silan eingebracht, wobei das quartäre Stickstoffatom durch Alkylenoxideinheiten substituiert worden ist, wie bereits in der US 5 625 024 beschrieben.
- 10 Streng kammartige alkylenoxidmodifizierte quartäre Polysiloxane sind aus der US 5 098 979 bereits bekannt. Die Hydroxylgruppen von kammartig substituierten Polyethersiloxanen werden mit Epichlorhydrin in die entsprechenden Chlorhydrinderivate überführt. Hieran schließt sich die Quartärnierung mit tertiären Aminen an. Nachteilig an dieser Synthese ist der notwendige Umgang mit
- 15 Epichlorhydrin und die relativ geringe Reaktivität der Chlorhydrin-Gruppierung während der Quartärnierung.

- Aus diesem Grund heraus sind die Hydroxylgruppen kammartig substituierter Polyethersiloxane alternativ mit Chloressigsäure verestert worden. Durch die
- 20 Carbonylaktivierung kann die abschließende Quartärnierung erleichtert vollzogen werden, wie in der US 5 153 294 und der US 5 166 297 offenbart.

- Lineare Polyammonium-Strukturen, die Siloxan-, Alkylenoxid- und verbrückende Ammoniumeinheiten enthalten, sind über die beschriebenen Prozesse nicht zugänglich.

- 25 In der DE-OS 3236466 liefert die Umsetzung von OH-terminierten Siloxanen mit quartäre Ammoniumstrukturen enthaltenden Alkoxysilanen reaktive Zwischenprodukte, die mit geeigneten Vernetzungsagenzien, wie Trialkoxysilanen, auf der Faseroberfläche zu waschbeständigen Schichten vernetzen sollen. Ein wesentlicher
- 30 Nachteil dieses Ansatzes ist, daß die über Stunden notwendige Stabilität eines wässrigen Ausrüstungsbades nicht garantiert werden kann und unvorhergesehene Vernetzungsreaktionen im Bad bereits vor der Textilausrüstung auftreten können.

Auch ist eine weitere Verbesserung der Eigenschaften der Polysiloxanverbindungen wünschenswert.

Es ist somit eine Aufgabe der Erfindung, spezielle Polyammonium-
5 Polysiloxanverbindungen, deren Herstellung und Verwendung als waschbeständige
hydrophile Weichmacher zu beschreiben, wobei die Polyammonium-
Polysiloxanverbindungen den Textilien nach entsprechender Applikation einen
silicontypischen weichen Griff und eine ausgeprägte Hydrophilie verleihen und dieses
10 Eigenschaftsbild auch nach Einwirkung von Detergenzienformulierungen während
wiederholter Waschprozesse bei ggf. erhöhter Temperatur nicht verloren geht. Es ist
eine weitere Aufgabe der Erfindung, die Verwendung dieser Polyammonium-
Polysiloxanverbindungen als separate Weichmacher nach bzw. als Weichmacher in auf
nichtionogenen oder anionischen/nichtionogenen Tensiden beruhenden
15 Formulierungen zur Wäsche von Fasern und Textilien, sowie als Mittel zur
Verhinderung bzw. Rückgängigmachung von Textilverknitterungen zu beschreiben.

Es ist weiterhin eine Aufgabe der Erfindung Polyammonium-Polysiloxanverbindungen
zur Verwendung als waschbeständige, hydrophile Weichmacher für Textilien
bereitstellen, die dem Angriff konzentrierter Tensidlösungen mit hohem Fett- und
20 Schmutzlösevermögen widerstehen können. Ferner sollten die Polyammonium-
Polysiloxanverbindungen den in modernen Waschmitteln enthaltenen stark alkalischen
Komplexbildnern, oxidativ wirkenden Bleichmitteln und komplexen Enzymsystemen
widerstehen, auch wenn die Fasern der Einwirkung durch solche Waschmittel oftmals
über Stunden bei erhöhten Temperaturen ausgesetzt sind.

25 Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht darin, Behandlungsmittel für Haare
bereitstellen, die in Gegenwart von Tensiden einer geringen Auswaschbarkeit
unterliegen. Dementsprechend sollen durch die vorliegende Erfindung auch
kosmetische Formulierungen bereitgestellt werden, die die Polyammonium-
30 Polysiloxanverbindungen enthalten.

Es ist deshalb die Aufgabe der vorliegenden Erfindung gewesen, Polyammonium-
Strukturen, die Siloxan-, Alkylendioxid- und verbrückende Ammoniumseinheiten

WO 02/10257

4

PCT/EP01/08699

enthalten, zur Verfügung zu stellen, die nicht die Nachteile des Standes der Technik aufweisen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch Polysiloxanverbindungen gelöst, in denen
5 Siloxan- und Alkylenoxidsstrukturen über Ammoniumstrukturen miteinander verbunden sind.

Die Erfindung betrifft Polysiloxan-Verbindung enthaltend:

10 a) mindestens eine Polyalkylenoxid-Struktureinheit der allgemeinen Formeln:

-A-E-, -E-A-, -A-E-A'- und/oder -A'-E-A-

worin

15

A = -CH₂C(O)O-, -CH₂CH₂C(O)O-, -CH₂CH₂CH₂C(O)O-,
-OC(O)CH₂-, -OC(O)CH₂-, -OC(O)CH₂CH₂- und/oder
-OC(O)CH₂CH₂CH₂-

20

A' = -CH₂C(O)-, -CH₂CH₂C(O)-, -CH₂CH₂CH₂C(O)-,
-C(O)CH₂-, -C(O)CH₂-, -C(O)CH₂CH₂- und/oder
-C(O)CH₂CH₂CH₂-

E = eine Polyalkylenoxidgruppe der allgemeinen Formeln:

25

-[CH₂CH₂O]_q-[CH₂CH(CH₃)O]_r- und/oder
-[OCH(CH₃)CH₂]_r-[OCH₂CH₂]_q-

mit

q = 1 bis 200,

30

r = 0 bis 200,

wobei das endständige Sauerstoffatom der Gruppe A an die endständige
-CH₂-Gruppe der Gruppe E, und das endständige Carbonyl-

WO 02/10257

5

PCT/EP01/08699

Kohlenstoffatom der Gruppe A' an das endständige Sauerstoffatom der Gruppe E jeweils unter Ausbildung von Estergruppen binden,

und/oder mindestens eine endständige Polyalkylenoxid-Struktureinheit der Formel



worin A und E die oben genannte Bedeutung aufweisen, und

10 $R^2 =$ H, geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, oder -C(O)- unterbrochen und mit -OH substituiert und acetylenisch, olefinisch oder aromatisch sein kann,

15 b) mindestens ein zweiwertiger oder dreiwertiger organischer Rest, der mindestens eine Ammoniumgruppe enthält,

c) mindestens eine Polysiloxan-Struktureinheit der allgemeinen Formel:

20 $-K-S-K-$,

mit

S =



worin $R^1 =$ C_1 - C_{22} -Alkyl, C_1 - C_{22} -Fluoralkyl oder Aryl,

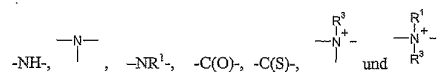
30 $n =$ 0 bis 1000, und wenn mehrere Gruppen S in der Polysiloxanverbindung vorliegen, diese gleich oder verschieden sein können,

K = ein zweiwertiger oder dreiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C_2 - C_{40} -Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-,

WO 02/10257

6

PCT/EP01/08699



unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, worin

- 5 R^1 wie oben definiert ist, oder gegebenenfalls eine Bindung zu einem zweiwertigen Rest R^2 darstellt,
- R^3 einen einwertigen oder zweiwertigen geradkettigen, cyclischen oder verzweigten C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, oder -A-E- R^2 darstellt,
- 10 worin A, E und R^2 wie oben definiert ist,

wobei die Reste K gleich oder verschieden voneinander sein können, und im Falle, dass K einen dreiwertigen Rest darstellt, die Absättigung der dritten Valenz über eine Bindung an den vorstehend genannten organischen Rest, der mindestens eine

15 Ammoniumgruppe enthält, erfolgt,

- d) einen organischen oder anorganischen Säurerest zur Neutralisation der aus der(n) Ammoniumgruppe(n) resultierenden Ladungen.

20

Die erfindungsgemäßen Polysiloxanverbindungen sind dadurch gekennzeichnet, dass sie die vorstehend definierten Komponenten a) bis d) aufweisen.

- Die Polysiloxanverbindungen werden dabei durch Bindung der genannten
- 25 Struktureinheiten bzw. Reste a) bis c) aneinander gebildet. Die Komponente d) dient der Neutralisation der aus der Komponente b) resultierenden positiven Ladungen.

- Die erfindungsgemäßen Polysiloxanverbindungen können oligomere oder polymere Verbindungen sein. Oligomere Verbindungen schließen dabei auch den unten
- 30 beschriebenen Fall ein, worin die Polysiloxanverbindung lediglich eine Wiederholungseinheit aufweist.

WO 02/10257

7

PCT/EP01/08699

Polymere erfindungsgemäße Polysiloxanverbindungen entstehen dabei naturgemäß durch alternierende Verknüpfung von zweiwertigen Resten.

Im Falle der polymeren erfindungsgemäßen Polysiloxanverbindungen resultieren die
 5 endständigen Atomgruppierungen aus den endständigen Atomgruppierungen der eingesetzten Ausgangsmaterialien. Dies ist dem Fachmann an sich bekannt.

In einer bevorzugten Ausführungsform sind die polymeren erfindungsgemäßen Polysiloxanverbindungen lineare Polyammonium-Polysiloxanverbindungen, die sich
 10 aus den Struktur-Komponenten a) bis c) zusammensetzen. So können die linearen polymeren erfindungsgemäßen Polysiloxanverbindungen, insbesondere deren aus den Wiederholungseinheiten gebildete lineare polymere Hauptkette, durch alternierende Aneinanderreihung von Polyalkylenoxid-Struktureinheiten a), organischen Resten, die
 mindestens eine, vorzugsweise quartäre Ammoniumgruppe enthalten b) und
 15 Polysiloxan-Struktureinheiten c) aufgebaut werden. D.h. die darüber hinaus gegebenenfalls in den Strukturkomponenten vorhandenen freien Valenzen (wie sie bei dreiwertigen Resten als Komponente b) oder bei dreiwertigen Resten K auftreten können) dienen bevorzugt nicht dem Aufbau polymerer Seitenketten bzw. polymerer Verzweigungen.

20 In einer weiteren Ausführungsform kann die Hauptkette der linearen polymeren erfindungsgemäßen Polysiloxanverbindungen von den organischen Resten, die mindestens eine Ammoniumgruppe enthalten b) und den Polysiloxan-Struktureinheiten c) aufgebaut werden, und die Polyalkylenoxid-Struktureinheiten a)
 25 binden als Seitenketten an den dreiwertigen organischen Ammoniumgruppenrest.

So können beispielsweise folgende Aufbauten resultieren:

—(Polyalkylenoxidstruktureinheit—Polysiloxanstruktureinheit—
 30 Polyalkylenoxidstruktureinheit — bevorzugt quartärer Ammoniumgruppenrest)_x—
 —(Polysiloxanstruktureinheit — bevorzugt quartärer Ammoniumgruppenrest)_x—
 Polyalkylenoxidstruktureinheit)_x—

5

10

15

20

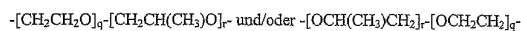
25

handeln. Die Reste A bzw. A' bedeuten dabei:

30

$$A' = -\text{CH}_2\text{C}(\text{O})-, -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})-, -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})-, \\ -\text{C}(\text{O})\text{CH}_2-, -\text{C}(\text{O})\text{CH}_2-, -\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2- \text{ und/oder} \\ -\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$$

Die Polyalkylenoxidgruppe E der allgemeinen Formeln:



- 5 mit $q = 1$ oder 2 bis 200 und $r = 0$ bis 200 , schließen dabei alle möglichen Ethylenoxid/Propylenoxid-Gruppierungen ein. So kann es sich um statistische Ethylenoxid/Propylenoxid-Copolymergruppen oder Ethylenoxid/Propylenoxid-Block-Copolymergruppen mit beliebiger Anordnung von einem oder mehreren Ethylenoxid- oder Propylenoxid-Blöcken handeln.

- 10 Die Anbindung der Reste A bzw. A' an die Gruppe E erfolgt dabei so, dass das endständige Sauerstoffatom der Gruppe A an die endständige $-\text{CH}_2$ -Gruppe der Gruppe E, und das endständige Carbonyl-Kohlenstoffatom der Gruppe A' an das endständige Sauerstoffatom der Gruppe E jeweils unter Ausbildung von Estergruppen

15 binden.

Bei den Polyalkylenoxid-Struktureinheiten a) kann es sich weiterhin um einwertige, d.h. endständige Polyalkylenoxid-Struktureinheit der Formel



- 20 handeln, worin A und E die oben genannte Bedeutung aufweisen, und R^2 H, geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest ist, der durch $-\text{O}-$, oder $-\text{C}(\text{O})-$ unterbrochen und mit $-\text{OH}$ substituiert und acetylenisch, olefinisch oder aromatisch sein kann.

- 25 Die Komponente b) aus der sich die erfindungsgemäßen Polysiloxanverbindungen zusammensetzen, ist mindestens ein zweiwertiger oder dreiwertiger organischer Rest, der mindestens eine Ammoniumgruppe enthält. Die Bindung des Restes an die übrigen Komponenten der erfindungsgemäßen Polysiloxanverbindungen erfolgt bevorzugt über das Stickstoffatom einer oder mehrerer Ammoniumgruppen in dem organischen
- 30 Rest. Der Begriff „zweiwertig“ bzw. „dreiwertig“ bedeutet, dass der organische Ammonium-Rest zur Ausbildung von Bindungen insbesondere zu den übrigen Komponenten der erfindungsgemäßen Polysiloxanverbindungen zwei oder drei freie Valenzen aufweist. Der Ammoniumrest wird zweckmäßig durch eine NH_4^+ -Gruppe dargestellt, in der mindestens zwei Wasserstoffatome durch organische Gruppen

WO 02/10257

10

PCT/EP01/08699

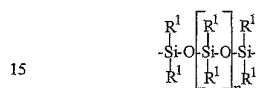
substituiert sind. Vorzugsweise handelt es sich um eine sekundäre oder quartäre, besonders bevorzugt um eine quartäre Ammoniumgruppe. Eine quartäre Ammoniumgruppe ist nach allgemeiner Definition (s. z.B. Römpp-Chemie-Lexikon) eine Gruppe bei der alle vier Wasserstoffatome einer NH_4^+ -Gruppe durch organische

5 Reste ersetzt sind.

Die Komponente c) der erfindungsgemäßen Polysiloxanverbindungen ist mindestens eine Polysiloxan-Struktureinheit der allgemeinen Formel:

10 -K-S-K-,

S ist darin eine Polysiloxangruppe der allgemeinen Formel



worin $\text{R}^1 = \text{C}_1\text{-C}_{22}\text{-Alkyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_{22}\text{-Fluoralkyl}$ oder Aryl, vorzugsweise Phenyl, $n = 0$ bis 1000, und wenn mehrere Gruppen S in der Polysiloxanverbindung vorliegen, diese gleich oder verschieden sein können.

20 R^1 ist bevorzugt $\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Fluoralkyl}$ und Aryl. Weiterhin ist R^1 bevorzugt $\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Fluoralkyl}$ und Aryl. Weiterhin ist R^1 bevorzugt $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Fluoralkyl}$, bevorzugter $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Fluoralkyl}$, und Phenyl. Noch bevorzugter ist R^1 Methyl, Ethyl, Trifluorpropyl und Phenyl.

25 Der Begriff " $\text{C}_1\text{-C}_{22}\text{-Alkyl}$ " bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung, daß die aliphatische Kohlenstoffwasserstoffgruppen 1 bis 22 Kohlenstoffatomen besitzen, die geradkettig oder verzweigt sein können. Beispielhaft seien Methyl, Ethyl, Propyl, n-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, iso-Propyl, Neopentyl, und 1,2,3

30 Trimethylhexyl aufgeführt.

Der Begriff " $\text{C}_1\text{-C}_{22}\text{-Fluoralkyl}$ " bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung aliphatische Kohlenstoffwasserstoffverbindungen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen die geradkettig oder verzweigt sein können und mit mindestens einem Fluoratom

WO 02/10257

11

PCT/EP01/08699

substituiert sind. Beispielhaft seien Monofluormethyl, Monofluorethyl, 1,1,1-Trifluorethyl, Perfluorethyl, 1,1,1-Trifluorpropyl, 1,2,2-Trifluorbutyl aufgeführt.

- Der Begriff "Aryl" bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung unsubstituierte oder ein oder mehrfach mit OH, F, Cl, CF₃ C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₇-Cycloalkyl C₂-C₆-Alkenyl oder Phenyl substituiertes Phenyl. Der Ausdruck kann gegebenenfalls auch Naphthyl bedeuten.

- K stellt einen zweiwertigen oder dreiwertigen geradkettigen, cyclischen oder verzweigten C₂-C₄₀-Kohlenwasserstoffrest dar, der durch -O-, -NH-, $\text{---}\overset{\text{---}}{\underset{|}{\text{N}}}\text{---}$, -NR¹-,

$\text{---}\overset{\text{R}^2}{\underset{|}{\text{N}}^+}\text{---}$ und $\text{---}\overset{\text{R}^1}{\underset{\text{R}^3}{\text{N}}^+}\text{---}$ unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann.

- „Unterbrochen“ bedeutet dabei, das im Falle der zweiwertigen Reste eine -CH₂-Gruppierung im Falle der dreiwertigen Reste eine -CH- Gruppierung des Kohlenwasserstoffrestes durch die genannten Gruppen ersetzt sind. Dies gilt auch für den übrigen Teil der Beschreibung, wenn diese Bezeichnung verwendet wird.

Die Gruppe K bindet über ein Kohlenstoffatom an das Siliziumatom der Gruppe S.

- Die Gruppe K kann, wie oben zu sehen, ebenfalls bevorzugt quartäre Ammoniumgruppen aufweisen, so dass Ammoniumgruppen zusätzlich zu den Ammoniumgruppen in der genannten Komponente b) in den erfindungsgemäßen Polysiloxanverbindungen resultieren.
- Die erfindungsgemäßen Polysiloxanverbindungen können, wie zum Beispiel in dem Rest K, Aminogruppen aufweisen. Die Umsetzung der erfindungsgemäßen Polysiloxanverbindungen mit Säuren führt zu deren Protonierung. Solche protonierte Aminogruppen aufweisende Polysiloxanverbindungen sind im Umfang der vorliegenden Erfindung enthalten.

30

Die Bindung der Komponente c), der Polysiloxan-Struktureinheit -K-S-K-, zu den übrigen Aufbaukomponenten über den Rest K erfolgt bevorzugt nicht über ein Stickstoffatom des Restes K.

- 5 R¹ ist wie oben definiert oder stellt gegebenenfalls eine Bindung zu einem zweiwertigen Rest R³ dar, so dass ein Cyclus resultiert.

- R³ stellt einen einwertigen oder zweiwertigen geradkettigen, cyclischen oder verzweigten C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-,
10 -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, oder -A-E-R² dar, worin A, E und R² wie oben definiert ist,

- Die Reste K können gleich oder verschieden voneinander sein, und im Falle, dass K einen dreiwertigen Rest darstellt, erfolgt die Absättigung der dritten Valenz über eine
15 Bindung an den vorstehend genannten organischen Rest, der mindestens eine Ammoniumgruppe enthält.

- Die erfindungsgemäßen Polysiloxanverbindungen enthalten weiterhin die Komponente d), mindestens einen organischen oder anorganischen anionischen Säurerest zur
20 Neutralisation der aus der(n) Ammoniumgruppe(n) resultierenden Ladungen. Organische oder anorganische Säurereste sind Reste, die formal aus der Abspaltung von einem oder mehreren Protonen aus organischen oder anorganischen Säuren resultieren und schließen beispielsweise ein Halogenide, wie Fluorid, Chlorid, Bromid, Sulfate, Nitrate, Phosphate, Carboxylate, wie Formiat, Acetat, Propionat etc.,
25 Sulfonate, Sulfate, Polyethercarboxylate und Polyethersulfate etc. Bevorzugt ist Chlorid. Die organischen oder anorganischen anionischen Säurereste als Komponente d) der erfindungsgemäßen Polysiloxanverbindungen können gleich oder verschieden voneinander sein. So resultieren aus der Umsetzung der Amine mit Alkylhalogeniden bevorzugt Halogenidionen, während zum Beispiel Carboxylate aus den Carbonsäuren,
30 die bei der Umsetzung von Bisepoxiden mit Aminen zugesetzt werden können, resultieren.

In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Polysiloxanverbindungen stellt K einen zweiwertigen oder dreiwertigen

WO 02/10257

13

PCT/EP01/08699

geradkettigen, cyclischen oder verzweigten C₂-C₄₀-Kohlenwasserstoffrest dar, der durch -O-, -NH-, $\begin{array}{c} \text{---N---} \\ | \end{array}$, -NR¹-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, worin R¹ wie oben definiert ist, und wobei die Reste K gleich oder verschieden voneinander sein können.

5

Der zuvor genannte organische Rest, der mindestens eine, bevorzugt quartäre Ammoniumgruppe enthält, ist bevorzugt ein Rest der allgemeinen Formel:



10

worin N¹ eine quartäre Ammoniumgruppe der allgemeinen Formel



15 ist, worin R⁴ einen einwertigen oder zweiwertigen geradkettigen, cyclischen oder verzweigten C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, und R⁵ ist ein einwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, oder
20 eine Einfachbindung zu einem zweiwertigen Rest R⁴ oder einem vierwertigen Rest F, und die Reste R⁴ und R⁵ innerhalb der Gruppe -N¹-F-N¹- sowie in der Polysiloxanverbindung gleich oder verschieden voneinander sein können,

F ist in zweiwertiger oder vierwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₂-C₃₀-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, $\begin{array}{c} \text{---N---} \\ | \end{array}$, -C(O)-, -C(S)-, eine Siloxankette S, wobei für S die oben genannten Bezüge gelten, unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann,

Bezüglich weiterer Einzelheiten der Definitionen der quartären Ammoniumgruppe der
30 Formel -N¹-F-N¹- (bevorzugte Ausführungsformen etc.) sei auf die Erläuterungen der ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, in der diese Gruppe realisiert ist, verwiesen, und die auch in diesem allgemeineren Kontext Gültigkeit besitzen.

WO 02/10257

14

PCT/EP01/08699

Der zuvor genannte organische Rest, der mindestens eine, bevorzugt quartäre Ammoniumgruppe enthält, kann weiterhin bevorzugt ein Rest der allgemeinen Formel:



sein, worin R^6 ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ -Kohlenwasserstoffrest ist, der durch $-\text{O}-$, $-\text{NH}-$, $-\text{C}(\text{O})-$, $-\text{C}(\text{S})-$ unterbrochen und mit $-\text{OH}$ substituiert sein kann, oder R^6 stellt eine Einfachbindung zu einem dreiwertigen Rest K dar.

10 R^7 ist ein einwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest, der durch $-\text{O}-$, $-\text{NH}-$, $-\text{C}(\text{O})-$, $-\text{C}(\text{S})-$ unterbrochen und mit $-\text{OH}$ substituiert sein kann, oder $-\text{A-E-R}^2$, worin $-\text{A-E-R}^2$ die oben genannte Bedeutung aufweist, oder eine Einfachbindung zu einem zweiwertigen Rest R^6 oder zu einem

15 dreiwertigen Rest K.

Die Reste R^6 und R^7 können gleich oder verschieden voneinander sein.

Bezüglich weiterer Einzelheiten der Definitionen der quartären Ammoniumgruppe der Formel



(bevorzugte Ausführungsformen) sei auf die Erläuterungen der zweiten, dritten und vierten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verwiesen, in der diese Gruppe realisiert ist, und die auch in diesem allgemeineren Kontext Gültigkeit besitzen.

25

Der zuvor genannte organische Rest, der mindestens eine Ammoniumgruppe enthält, kann weiterhin bevorzugt ein Rest der allgemeinen Formel:



sein, worin

N^5 eine Ammoniumgruppe der allgemeinen Formel

WO 02/10257

15

PCT/EP01/08699



ist, worin

5

R^{23} Wasserstoff, ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann,

10

R^{24} Wasserstoff, ein einwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, oder eine Einfachbindung zu einem zweiwertigen Rest R^{23} darstellt, und die Reste R^{23} und R^{24} innerhalb der Gruppe $-N^5-F^1-N^5$ sowie in der Polysiloxanverbindung gleich oder verschieden voneinander sein können,

15

F^1 = ein zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch -O-, -NH-, $-N-$, -C(O)-, -C(S)- oder durch eine Gruppe -E- unterbrochen sein kann,

20

und worin eine Mehrzahl der Gruppen N^5 und F^1 jeweils gleich oder verschieden voneinander sein können.

Bezüglich weiterer Einzelheiten der Definitionen der Ammoniumgruppe der Formel

25



(bevorzugte Ausführungsformen) sei auf die Erläuterungen der fünften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verwiesen, in der diese Gruppe beispielhaft realisiert ist, und die auch in diesem allgemeineren Kontext Gültigkeit besitzen.

30

Im folgenden wird die Erfindung anhand von fünf bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung näher beschrieben.

WO 02/10257

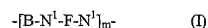
16

PCT/EP01/08699

Eine besondere Ausführungsform der Erfindung (die im folgenden als erste Ausführungsform der Erfindung bezeichnet wird), worin der zuvor genannte organische Rest, der mindestens eine, bevorzugt quartäre Ammoniumgruppe enthält, als Komponente b) der erfindungsgemäßen Polysiloxanverbindungen einen Rest der allgemeinen Formel:



darstellt, wird durch die Polysiloxan-Verbindungen der folgenden allgemeinen Formel (I) dargestellt:



worin

m = 2 bis 500,

15

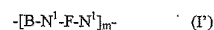
B = -A-E-K-S-K-E-A- und zusätzlich gegebenenfalls -A-E-A'- bzw. -A'-E-A- ist,

worin S, K, -A-E-, -E-A-, -A-E-A'- bzw. -A'-E-A- und $-N^1-F-N^1-$ wie oben definiert sind, und der Anteil der Gruppe -A-E-A'- bzw. -A'-E-A- in der Gruppe B so gewählt sein kann, dass die Masse von -A-E-A'- bzw. -A'-E-A- von 0 bis 90 %, bevorzugt 0% oder 0,1 bis 50% der Masse des Polysiloxananteils S im Polymer beträgt.

20

Die erste Ausführungsform der Erfindung betrifft bevorzugt lineare alkylendioxydmodifizierte polyquaternäre Polysiloxane der allgemeinen Formel (I'),

25

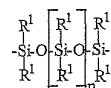


worin m 2 bis 500,

B -A-E-K-S-K-E-A-

S

30



R¹ C₁-C₂₂-Alkyl, C₁-C₂₂-Fluoralkyl oder Aryl,

WO 02/10257

17

PCT/EP01/08699

- n 0 bis 1000,
- K ein zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₂-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -NR¹-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann,
- 5 E eine Polyalkylenoxideinheit der Struktur
- $$-[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_q-[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_r-$$
- mit
- q 1 bis 200,
- 10 r 0 bis 200 und
- A -CH₂C(O)O-, -CH₂CH₂C(O)O- oder -CH₂CH₂CH₂C(O)O-,
- N¹ eine quarternäre Ammoniumstruktur
- $$\begin{array}{c} \text{R}^4 \\ | \\ -\text{N}^+- \\ | \\ \text{R}^5 \end{array}$$
- 15
- R⁴ ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch
- 20 O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann,
- R⁵ = R⁴ oder eine Einfachbindung zu R⁴ oder F darstellt,
- 25 F ein zweiwertiger oder vierwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₂-C₃₀-Kohlenwasserstoffrest darstellt, der
- durch -O-, -NH-, $\begin{array}{c} -\text{N}- \\ | \end{array}$, -C(O)-, -C(S)-, eine Siloxankette S, wobei für S die oben genannten Bezüge gelten, unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann.
- 30 Die Möglichkeit einer vierwertigen Substruktur für F bedeutet, daß F ein verzweigtes oder Ringsystem mit den begrenzenden N¹ bilden kann, so daß F dann mit jeweils

WO 02/10257

18

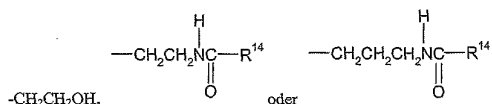
PCT/EP01/08699

zwei Bindungen an der Quartärnierung von beiden begrenzenden N¹ beteiligt ist. Zur Illustration sei auf die in Beispiel 1 behandelte Piperazinstruktur verwiesen.

- In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bedeutet die Möglichkeit einer zweiwertigen Substruktur für R⁴, daß es sich in diesen Fällen um eine cyclische Systeme bildende Struktur handelt, worin R⁵ in diesem Fall eine Einfachbindung zu R⁴ ist. Beispiele sind Morpholinyl- und Piperidinylstrukturen.

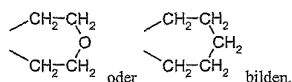
- Bevorzugtere Ausführungsformen dieser sogenannten ersten Ausführungsform der Erfindung sowie Verfahren zur Herstellung der genannten Polysiloxanverbindungen der Formel (I) bzw. (I') werden nachfolgend beschrieben.

R⁴ ist bevorzugt -CH₃, -CH₂CH₃, -(CH₂)₂CH₃, -(CH₂)₃CH₃, -(CH₂)₅CH₃,



- 15 worin R¹⁴ einen geradkettigen, cyclischen oder verzweigten C₁-C₁₈-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann ist.

- 20 R⁴ und R⁵ können wie vorstehend erwähnt auch gemeinsam eine cyclische Struktur der Formeln



- 25 Zu den bevorzugten Bedeutungen von R¹ in der sogenannten ersten Ausführungsform der Erfindung kann zu den vorstehenden Ausführungen verwiesen werden.

In der sogenannten ersten Ausführungsform der Erfindung ist R⁴ bevorzugt ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₁-C₁₆,

WO 02/10257

19

PCT/EP01/08699

bevorzugter C₃-C₁₆-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit OH substituiert sein kann, bevorzugter ein C₃-C₁₆-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -NR¹-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, worin R¹ die obengenannte Bedeutung besitzt.

5

In der sogenannten ersten Ausführungsform der Erfindung ist F bevorzugt ein zweiwertiger oder vierwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₂-C₂₀-

Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, $\begin{array}{c} \text{---N---} \\ | \end{array}$, -C(O)-, -C(S)-, eine Siloxankette S, wobei für S die oben genannten Bezüge gelten, unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann.

10

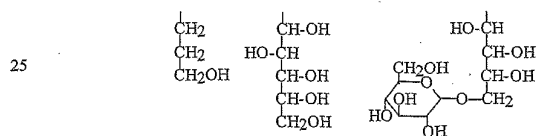
In der sogenannten ersten Ausführungsform der Erfindung ist K bevorzugt -CH₂CH₂CH₂-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₆-, -CH=CHCH₂- und -CH₂CH₂CH₂OCH₂CH(OH)CH₂-.

15

In der sogenannten ersten Ausführungsform der Erfindung stellt R¹⁴ bevorzugt unsubstituierte C₅-C₁₇-Kohlenwasserstoffreste dar, die sich von den entsprechenden Fettsäuren ableiten oder aber hydroxylierte C₃-C₁₇-Reste, die auf hydroxylierte Carbonsäuren, bevorzugt Saccharidcarbonsäuren zurückgeführt werden können.

20

In der sogenannten ersten Ausführungsform der Erfindung stellt R¹⁴ weiterhin bevorzugt hydroxylierte Reste aus der Gruppe bestehend aus



dar.

30

In der sogenannten ersten Ausführungsform der Erfindung ist m 2 bis 100, bevorzugt 2 bis 50.

WO 02/10257

20

PCT/EP01/08699

In der sogenannten ersten Ausführungsform der Erfindung ist n 0 bis 1000, bevorzugt 0 bis 100, bevorzugter 0 bis 80 und besonders bevorzugt 10 bis 80.

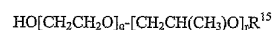
In der sogenannten ersten Ausführungsform der Erfindung ist q 1 bis 200, bevorzugt 1 bis 50, bevorzugter 2 bis 20 und besonders bevorzugt 2 bis 10.

In der sogenannten ersten Ausführungsform der Erfindung ist r 0 bis 200, bevorzugt 0 bis 100, bevorzugter 0 bis 50 und noch bevorzugter 0 bis 20.

Die erfindungsgemäßen Polysiloxan-Verbindungen der sogenannten ersten Ausführungsform der Erfindung können zweckmäßig hergestellt werden, in dem α,ω -Wasserstoffpolysiloxane der allgemeinen Formel

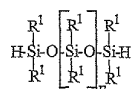


mit, bezogen auf SiH-Gruppen, 1,0 bis 1,5 mol eines Halogencarbonsäureesters, der sich von niedermolekularen, oligomeren und polymeren alkenyl- oder alkinylmodifizierten Alkylenoxiden der allgemeinen Zusammensetzung



worin q und r wie vorstehend definiert sind, ableitet, durch Hydrosilylierung zur Reaktion gebracht werden und die gebildeten α,ω -haloacylierten Siloxan-Alkylenoxidzwischenstufen mit di-tertiären Aminen in polyquarternäre Polysiloxanderivate überführt werden, wobei das stöchiometrische Verhältnis der Haloacylgruppen zu den tertiären Aminogruppen vorzugsweise 1 : 1 beträgt.

Sofern die α,ω Si-H funktionalisierte Siloxane der allgemeinen Struktur



nicht kommerziell erhältlich sind, können diese Siloxane nach bekannten Verfahren, z.B. durch Äquilibrierung hergestellt werden (Silicone, Chemie und Technologie, Vulkan-Verlag, Essen 1989, S. 82-84).

- 5 Die Einführung der Alkylenoxidblöcke gelingt über die entsprechenden Halogencarbonsäureester der Alkylenoxide. Bevorzugte Ausgangsmaterialien für deren Synthese sind die oben genannten niedermolekulare, oligomere und polymere Alkylenoxide der allgemeinen Zusammensetzung



- in der q und r die oben angegebenen Bedeutungen aufweisen. Bei dem Rest R^{15} handelt es sich zweckmäßig um Alkenyl- und Alkynylstrukturen, welche durch die an sich bekannte Addition von =SiH in K übergehen. Beispiele für R^{15} sind Allyl-,
 15 Butenyl-, Hexenyl-, Propinyl- und Allylglycidylstrukturen. Bevorzugte Vertreter hinsichtlich des Alkylenoxidblockes sind Diethylenglycol, Triethylenglycol, Tetraethylenglycol, die Oligoethylenglycole mit Molgewichten von 300 bis 1000 g/mol, bevorzugt werden Molgewichte von etwa 400, 600 und 800 g/mol (400 bis 800 g/mol) verwendet, sowie Dipropylenglycol. Die Herstellung der alkenyl- bzw.
 20 alkinylmodifizierten Alkylenoxide erfolgt durch sauer oder alkalisch katalysierte Addition von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an die entsprechenden Alkohole wie in der US 5 625 024 oder im Organikum, Organisch-chemisches Grundpraktikum, 17. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1988, S. 259 beschrieben.

- 25 Die Veresterung der alkenyl- bzw. alkinylmodifizierten Alkylenoxide erfolgt in an sich bekannter Weise (Organikum, Organisch-chemisches Grundpraktikum, 17. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1988, S. 402-408) durch Reaktion mit den $\text{C}_2\text{-C}_4$ -Halogencarbonsäuren, deren Anhydriden oder Säurechloriden. Bevorzugt werden als Säurechloride Chloressigsäure und 3-Chlor-propionsäure
 30 eingesetzt. Die Reaktion wird in Abwesenheit von Lösungsmitteln durchgeführt. Einzelheiten der Reaktionsführung können den Beispielen entnommen werden.

In einem nachfolgenden Schritt werden die α -Alkenyl/alkinyl-, ω -Haloacyl-Alkylenoxide mit den α,ω Si-H funktionalisierten Siloxanen zur Reaktion gebracht. Die allgemeine Durchführung von Hydrosilylierungen mit ungesättigten Halogen-carbonsäureestern ist bekannt (B.Marciniak, Comprehensive Handbook on
5 Hydrosilylation, Pergamon Press, Oxford 1992, S. 134-137, 151-155).

In einer bevorzugten Ausführungsform des vorstehend beschriebenen Verfahrens werden durch Hydrosilylierung der alkenyl- bzw. alkinylmodifizierten Alkylenoxide zunächst α,ω -OH-terminierte reaktive Zwischenprodukte erzeugt, die in einem
10 nachfolgenden Veresterungsschritt in die entsprechenden α,ω -Haloacylverbindungen überführt werden können. Diese α,ω -haloacylierten Siloxan-Alkylenoxidzwischenstufen können mit geeigneten Aminen in polyquaternäre Polymere überführt werden.

15 Es ist generell möglich, sekundäre Amine einzusetzen, die bei einem stöchiometrischen Verhältnis von 2 : 1 von Halogenacylgruppen zu dem sekundären Amin, die entsprechenden polyquaternäre Verbindungen liefern. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist die Verwendung von Aminen erwünscht, die über zwei tertiäre Aminofunktionen verfügen, in der dann das stöchiometrische Verhältnis
20 von Halogenacylgruppen zu der tertiären Aminogruppen vorzugsweise 1 : 1 beträgt.

Bei diesen Aminen kann es sich um Moleküle mit geradkettigem Spacer zwischen den tertiären Aminofunktionen, wie N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin und die entsprechenden höheren Alkylderivate handeln. Andererseits ist es möglich,
25 cyclische Amine einzusetzen. Beispielfhaft seien N,N'-Dimethylpiperazin und Triethyldiamin aufgeführt.

In einer weiteren Ausführungsform des vorstehend beschriebenen Verfahrens zur Herstellung der Polysiloxanverbindung gemäß der ersten Ausführungsform der
30 Erfindung werden bevorzugt Amine mit mehr als zwei tertiären Aminofunktionen eingesetzt, wenn zwei tertiäre Aminofunktionen über einen hinreichend großen Reaktivitätsvorteil gegenüber den anderen tertiären Aminofunktionen verfügen.

Beispielhaft sei N,N,N',N'',N'''-Pentamethyldipropylentriamin aufgeführt. Derartige Moleküle werden dann als difunktionell betrachtet.

Zusätzlich ist es möglich, funktionelle Strukturen zwischen den tertiären Aminostrukturen zu positionieren. So liegt es im Rahmen der Erfindung, α,ω -tertiär aminomodifizierte Siloxane einzusetzen, die beispielsweise durch die Reaktion von α,ω -SiH funktionalisierten Siloxanen mit N,N-Dialkylallylaminen, bevorzugt N,N-Dimethylallylamin, hergestellt werden können (B.Marciniec, Comprehensive Handbook on Hydrosilylation, Pergamon Press, Oxford 1992, S. 122-124). Alternativ können zur Synthese der α,ω -tertiär aminomodifizierten Siloxane entsprechende α,ω -epoxyfunktionalisierte Siloxane mit sekundären Aminen, aus der Gruppe der Dialkylamine, z.B. Dimethylamin oder der cyclischen Aminen, wie Morpholin oder Piperidin, oder sekundär-tertiäre Diamine, wie N-Methylpiperazin zur Reaktion gebracht werden. Überraschenderweise wurde an dieser Variante gefunden, daß beim Hydrosilylierungsschritt von Allylaminderivaten die generell leichter handhabbaren Epoxidderivate, zum Beispiel solche aus der Gruppe der Allylglycidether, verwendet werden können. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des vorstehend beschriebenen Verfahrens können Siloxane mit mehr als zwei tertiären Aminogruppen eingesetzt werden, wenn sich deren Reaktivität, wie oben erläutert, hinreichend unterscheidet. Ein Beispiel stellen die Aminosiloxane dar, welche in einer Zweistufenreaktion aus α,ω -SiH funktionalisierten Siloxanen mit Allylglycidether und anschließender Alkylierung mit N-Methylpiperazin synthetisiert werden können.

Werden die sekundären Amine oder die mindestens zwei tertiäre Aminostrukturen enthaltenden Moleküle mit den α,ω -haloacylierten Siloxan-Alkylenoxidzwischenstufen in den oben behandelten Stöchiometrien zur Reaktion gebracht, entstehen dem Wesen nach lineare Produkte, in denen Siloxan- Alkylenoxidblöcke über quartäre Ammoniumfunktionen miteinander verbunden sind. Mit der gezielten Nutzung von Aminen, die über mehr als zwei tertiäre Aminofunktionen verfügen, gelingt es, regioselektive Produkte mit tertiären und quartären Stickstoffatomen in der Polymerstruktur zu synthetisieren.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorstehend beschriebenen ersten Ausführungsform der Erfindung können mehrere α,ω -halogenacylierte Siloxan-Alkylenoxidzwischenstufen eingesetzt werden, die sich hinsichtlich der Kettenlängen der Siloxan Komponenten und/oder der Alkylenoxidkomponenten unterscheiden können. In einer weiteren Ausführungsform ist es auch möglich, einen Teil der α,ω -halogenacylierten Siloxan-Alkylenoxidzwischenstufen durch α,ω -halogenacylierte Alkylenoxidderivate ohne Siloxananteil zu ersetzen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorstehend beschriebenen ersten Ausführungsform der Erfindung können die α,ω -halogenacylierten Siloxan-Alkylenoxidzwischenstufen mit unterschiedlichen Aminen verbunden werden. Voraussetzung für diese vorteilhaften Ausgestaltungen ist jedoch die Beibehaltung der gewünschten Gesamtstöchiometrie der Reaktion.

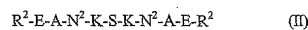
Als Anionen kommen insbesondere die während der Quartärierung gebildeten Halogenidionen, bevorzugt Chloridionen, in Betracht. Jedoch können durch Ionenaustausch auch andere Anionen eingeführt werden. Beispielfhaft seien Anionen, wie Carboxylate, Sulfonate, Sulfate, Polyethercarboxylate und Polyethersulfate aufgeführt.

Die Quartärierungsreaktionen werden bevorzugt in polaren organischen Lösungsmitteln ausgeführt. Geeignet sind z.B. Alkohole aus der Gruppe bestehend aus Methanol, Ethanol, i-Propanol und n-Butanol; Glycole aus der Gruppe bestehend aus Ethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, die Methyl-, Ethyl- und Butylether der genannten Glycole, 1,2-Propylenglycol und 1,3-Propylenglycol; Ketone, wie Aceton und Methylethylketon, Ester, wie Ethylacetat, Butylacetat und 2-Ethylhexylacetat, Ether, wie Tetrahydrofuran und Nitroverbindungen, wie Nitromethan. Die Wahl des Lösungsmittels richtet sich wesentlich nach der Löslichkeit der Reaktionspartner und der angestrebten Reaktionstemperatur.

Die Reaktionen werden im Bereich von 20 °C bis 130 °C, vorzugsweise 40 °C bis 100 °C ausgeführt. Die Reaktionszeiten richten sich nach der Temperatur und der Art der

miteinander reagierenden Gruppen. Generell können die Reaktionen in einem Bereich von einer bis 10 Stunden vollzogen werden.

Eine besondere Ausführungsform der Erfindung (die im folgenden als sogenannte zweite Ausführungsform der Erfindung bezeichnet wird) wird durch die Polysiloxan-Verbindungen der allgemeinen Formel (II) dargestellt,



worin

10

S, K, -A-E-, -E-A- und R^2 die oben genannten Bedeutungen aufweisen, und

15

N^2 ein organischer Rest, der mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe enthält, der allgemeinen Formel



20

ist, worin

25

R^8 = ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann,

30

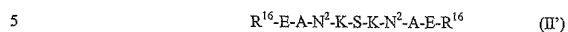
R^9 ein einwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, oder eine Einfachbindung zu einem zweiwertigen Rest R^8 oder zu einem dreiwertigen Rest K darstellt, und die Reste R^8 und R^9 innerhalb der Polysiloxanverbindung der allgemeinen Formel (II) gleich oder verschieden voneinander sein können.

WO 02/10257

26

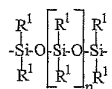
PCT/EP01/08699

Bevorzugt handelt es sich bei den Polysiloxanverbindungen der zweiten Ausführungsform der Erfindung um α,ω -Alkylenoxid- und polyquaternär modifizierte Polysiloxane der allgemeinen Formel (II'),



worin

S =



10

mit $R^1 =$ C_1 - C_{22} -Alkyl, C_1 - C_{22} -Fluoralkyl oder Aryl,

$n =$ 0 bis 1000,

$K =$ ein zweiwertiger oder dreiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C_2 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-,

15

-NH-, $-NR^1$ -, $-N-$, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann,

N^2 eine quartäre Ammoniumstruktur

20



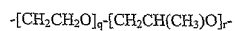
R^8 ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann,

25

$R^9 = R^8$ oder eine Einfachbindung zu K oder R^8 darstellt,

A $-CH_2C(O)O-$, $-CH_2CH_2C(O)O-$ oder $-CH_2CH_2CH_2C(O)O-$

E eine Polyalkylenoxideinheit der Struktur



30

mit

q 1 bis 200

r 0 bis 200 und

WO 02/10257

27

PCT/EP01/08699

R^{16} H, geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, oder -C(O)- unterbrochen und -OH substituiert und acetylenisch, olefinisch oder aromatisch sein kann.

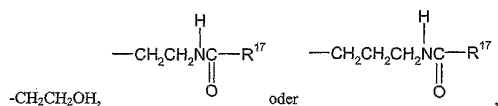
5

Bevorzugtere Ausführungsformen dieser sogenannten zweiten Ausführungsform der Erfindung sowie Verfahren zur Herstellung der genannten Polysiloxanverbindungen der Formel (II) bzw. (II') werden nachfolgend beschrieben.

10 Die Möglichkeit einer dreiwertigen Substruktur für K bedeutet hier, daß K verzweigt sein kann und dann mit zwei Bindungen an der Quartärierung von N^2 beteiligt ist. Die Möglichkeit einer zweiwertigen Substruktur für R^8 bedeutet, daß es sich in diesen Fällen um eine cyclische Systeme bildende Struktur handelt, wobei R^9 dann eine Einfachbindung zu R^2 ist.

15

R^8 ist bevorzugt $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-(CH_2)_2CH_3$, $-(CH_2)_3CH_3$, $-(CH_2)_5CH_3$,

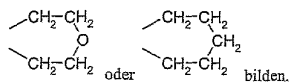


worin R^{17} einen geradkettigen, cyclischen oder verzweigten C_1 - C_{18} -Kohlenwas-

20 serstoffrest, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann ist.

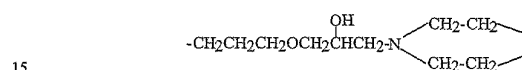
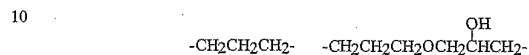
R^8 und R^9 können wie vorstehend erwähnt auch gemeinsam eine cyclische Struktur der Formeln

25



Zu den bevorzugten Bedeutungen von R^1 in der sogenannten zweiten Ausführungsform der Erfindung kann zu den vorstehenden Ausführungen verwiesen werden.

- 5 In der sogenannten zweiten Ausführungsform der Erfindung ist K bevorzugt ein zweiwertiger oder dreiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C_3 - C_{16} -Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, $-NR^1$ -, $\begin{array}{c} \text{---N---} \\ | \end{array}$, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, worin R^1 wie vorstehend definiert ist. Bevorzugt für K sind zum Beispiel Reste der folgenden Strukturen:



R^8 ist bevorzugt ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C_1 - C_{16} -Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann.

- 20 R^{16} ist bevorzugt ein geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C_1 - C_{16} -Kohlenwasserstoffrest, der durch -O- oder -C(O)- unterbrochen und mit -OH substituiert und acetylenisch oder olefinisch sein kann.

- 25 Weiterhin ist R^{16} bevorzugt C_5 - C_{17} -Alkyl, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$, $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$.

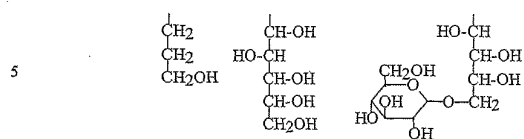
- R^{17} stellt bevorzugt unsubstituierte C_5 - C_{17} -Kohlenwasserstoffreste, die sich von den entsprechenden Fettsäuren ableiten oder aber hydroxylierte C_3 - C_{17} -Reste, die auf hydroxylierte Carbonsäuren, bevorzugt auf Saccharidcarbonsäuren zurückgeführt werden können, dar.

R^{17} wird besonders bevorzugt aus der Gruppe aus

WO 02/10257

29

PCT/EP01/08699



10 ausgewählt.

In der sogenannten zweiten Ausführungsform der Erfindung ist n bevorzugt 0 bis 200, bevorzugter 0 bis 80, besonders bevorzugt 10 bis 80.

15 In der sogenannten zweiten Ausführungsform der Erfindung ist q bevorzugt 1 bis 50, bevorzugter 2 bis 20 und besonders bevorzugt 2 bis 10.

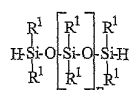
In der sogenannten zweiten Ausführungsform der Erfindung ist r bevorzugt 0 bis 100 und bevorzugter 0 bis 50.

20

In der sogenannten zweiten Ausführungsform der Erfindung ist r bevorzugt 0 bis 20 und bevorzugter 0 bis 10.

25 Die erfindungsgemäßen Polysiloxan-Verbindungen der sogenannten zweiten Ausführungsform der Erfindung können zweckmäßig hergestellt werden, in dem die in α,ω -Stellung tertiäre Aminogruppen aufweisenden Siloxanderivate durch Hydrosilylierung von tertiäre Aminogruppen tragenden ungesättigten Strukturen, mit α,ω Si-H funktionalisierten Siloxanen der allgemeinen Struktur

30



WO 02/10257

30

PCT/EP01/08699

worin R^1 und n die oben angegebenen Bedeutungen haben, hergestellt werden.
 Ausgangspunkt für das Verfahren sind α,ω Si-H funktionalisierte Siloxane der allgemeinen Struktur



worin R^1 und n die oben angegebenen Bedeutungen haben. Sofern nicht kommerziell
 10 erhältlich, können diese Siloxane nach bekannten Verfahren, z.B. durch Äquilibration
 hergestellt werden (Silicone, Chemie und Technologie, Vulkan-Verlag, Essen 1989,
 S. 82-84). Die anschließende Einführung tertiärer Aminofunktionen kann auf zwei
 Wegen erfolgen. Einerseits ist es möglich, tertiäre Aminofunktionen tragende
 ungesättigte Strukturen, beispielsweise N,N-Dimethylallylamin, durch
 15 Hydrosilylierung direkt an das Siloxan zu binden. Dieser Prozeß ist allgemein bekannt
 (B. Marciniec, Comprehensive Handbook on Hydrosilylation, Pergamon Press, Oxford
 1992, S. 122-124).

Weiterhin können die in α,ω -Stellung tertiäre Aminogruppen aufweisenden
 Siloxanderivate und die Halogencarbonsäureesterderivate der Alkylenoxide in einem
 20 molaren Verhältnis von Siloxan zu Halogencarbonsäureester von 1 : 2 zur Reaktion
 gebracht werden.

Bevorzugt werden die in α,ω -Stellung tertiäre Aminogruppen aufweisenden
 Siloxanderivate in einem Zweistufenprozeß durch Hydrosilylierung von halogenierten
 25 Alkenen, ungesättigten Halogencarbonsäureestern und epoxyfunktionellen Alkenen,
 mit α,ω Si-H funktionalisierten Siloxanen der allgemeinen Struktur



worin R^1 und n die oben genannten Bedeutungen haben, und nachfolgender
 Alkylierung von sekundäre Aminofunktionen tragenden Verbindungen, aus der

WO 02/10257

31

PCT/EP01/08699

Gruppe bestehend aus N,N-Dialkylaminen, cyclischen sekundären Aminen, sekundäre Aminofunktionen tragenden Aminoamiden, und sekundär-tertiären Diaminen, umgesetzt.

- 5 Bevorzugt werden als halogenierte Alkene bevorzugt Allylchlorid und Allylbromid verwendet.

- Als ungesättigte Halogencarbonsäureester werden bevorzugt solche aus der Gruppe bestehend aus Chloressigsäureallylester, Chloressigsäurepropargylester, 10 3-Chlorpropionsäureallylester und 3-Chlorpropionsäurepropargylester verwendet.

Als epoxifyfunktionelle Alkene werden bevorzugt Vinylcyclohexenoxid und Allylglycidether verwendet.

- Als N,N-Dialkylamine werden bevorzugt Dimethylamin, Diethylamin, Dibutylamin, 15 Diethanolamin und N-Methylglucamin verwendet.

Als cyclische sekundäre Amine werden bevorzugt Morpholin und Piperidin verwendet.

- Als sekundäre Aminofunktionen tragende Aminoamide werden Umsetzungsprodukte, 20 von Diethylentriamin oder Dipropylentriamin mit Lactonen, bevorzugt γ -Butyrolacton, Gluconsäure- δ -lacton und Glucopyranosylarabonsäurelacton verwendet.

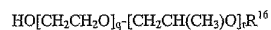
- D.h., es ist es bevorzugt, durch die Hydrosilylierung zunächst reaktive Zwischenprodukte zu erzeugen, welche in einem nachfolgenden Schritt in tertiäre 25 Aminostrukturen umgewandelt werden können. Geeignete Ausgangsstoffe zur Erzeugung reaktiver Zwischenstufen sind beispielsweise halogenierte Alkene, bevorzugt Allylchlorid und Allylbromid, ungesättigte Halogencarbonsäureester, bevorzugt Chloressigsäureallylester, Chloressigsäurepropargylester, 3-Chlorpropionsäureallylester und 3-Chlorpropionsäurepropargylester und 30 epoxifyfunktionelle Alkene, beispielsweise Vinylcyclohexenoxid und Allylglycidether. Die allgemeine Durchführung von Hydrosilylierungen mit Vertretern der genannten Stoffgruppen ist ebenfalls bekannt (B.Marciniec, Comprehensive Handbook on Hydrosilylation, Pergamon Press, Oxford 1992, S. 116-121, 127-130, 134-137, 151-155).

In einem nachfolgenden Schritt können die reaktiven Zwischenstufen dann mit sekundären Aminofunktionen tragenden Verbindungen zur Reaktion gebracht werden. Geeignete Vertreter sind N,N-Dialkylamine, beispielsweise Dimethylamin, Diethylamin, Dibutylamin, Diethanolamin und N-Methylglucamin, cyclische
 5 sekundäre Amine, beispielsweise Morpholin und Piperidin, sekundäre Aminofunktionen tragende Aminoamide, beispielsweise die Umsetzungsprodukte von Diethylentriamin oder Dipropylentriamin mit Lactonen, wie γ -Butyrolacton, Gluconsäure- δ -lacton und Glucopyranosylarabonsäurelacton (DE-OS 4318536, Beispiele 11a, 12a, 13a) und sekundär-tertiäre Diamine, wie beispielsweise N-
 10 Methylpiperazin.

Bei Verwendung sekundär-tertiärer Diamine sollten bevorzugt Epoxidderivate als Partner zur Reaktion gebracht werden, da auf diese Weise Alkylierungen der tertiären Aminofunktion ohne zusätzlichen Aufwand ausgeschlossen werden können.

15

Bevorzugt werden Halogencarbonsäureester basierend auf niedermolekularen, oligomeren und polymeren Alkylenoxiden der allgemeinen Zusammensetzung



20

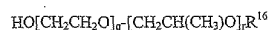
worin q, r und R¹⁶ die oben genannten Bedeutungen aufweisen, und bevorzugt monosubstituierten Derivate aus der Gruppe, bestehend aus Diethylenglycol, Triethylenglycol, Tetraethylenglycol, oder Oligoethylenglycole mit Molgewichten von 300 bis 1000 g/mol, und Dipropylenglycol verwendet werden.

25

Als Halogencarbonsäureester werden bevorzugt solche aus der Gruppe der Oligoethylenglycole mit Molgewichten von etwa 400, 600 und 800 g/mol (etwa 400 bis und 800 g/mol) verwendet.

30

D.h., die Einführung der Alkylenoxidblöcke gelingt bevorzugt über die entsprechenden Halogencarbonsäureester der Alkylenoxide. Bevorzugte Ausgangsmaterialien sind niedermolekulare, oligomere und polymere Alkylenoxide der allgemeinen Zusammensetzung



wobei q, r und R¹⁶ die oben angegebenen Bedeutungen aufweisen. Bevorzugte Vertreter sind die entsprechend monosubstituierten Derivate von Diethylenglycol, Triethylenglycol, Tetraethylenglycol, der Oligoethylenglycole mit Molgewichten von 300 bis 1000 g/mol, bevorzugt sind solche aus der Gruppe mit Molgewichten von 400, 600 und 800 g/mol, sowie Dipropylenglycol. Die Herstellung dieser Ether und Ester erfolgt in bekannter Weise durch sauer oder alkalisch katalysierte Addition von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an die entsprechenden Alkohole (Organikum, Organisch-chemisches Grundpraktikum, 17. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1988, S. 259; US 5625024) oder Carbonsäuren (E.Sung, W. Umbach, H. Baumann, Fette Seifen Anstrichmittel 73, 88 [1971]).

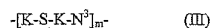
Die nachfolgende Synthese der Halogencarbonsäureester erfolgt in an sich bekannter Weise (Organikum, Organisch-chemisches Grundpraktikum, 17. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1988, S. 402-408) durch Reaktion mit den C₂-C₄-Halogencarbonsäuren, deren Anhydriden oder Säurechloriden. Die selektive Synthese hydroxyfunktioneller Halogencarbonsäureester, in denen R⁴ Wasserstoff entspricht, gelingt durch Addition von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an die entsprechenden Halogencarbonsäuren unter sauren Bedingungen.

Die in α,ω-Stellung tertiäre Aminogruppen aufweisenden Siloxanderivate und die Halogencarbonsäureesterderivate der Alkylenoxide werden bevorzugt in einem molaren Verhältnis von Siloxan zu dem Halogencarbonsäureester von 1 : 2 zur Reaktion gebracht. Bei dieser Arbeitsweise werden dem Wesen nach Produkte synthetisiert, in denen die Siloxan- und Alkylenoxidblöcke über quarternäre Ammoniumfunktionen miteinander verbunden sind.

Mit der gezielten Einführung z.B. adäquat substituierter Piperazininge gelingt es, regioselektiv Produkte mit einem tertiären und einem quartären Stickstoffatom in der Polymerstruktur zu synthetisieren. Ein Überschuß an Halogencarbonsäureester führt in diesem Fall zu einer beginnenden Quartärnierung der verbliebenen tertiären Aminofunktionen.

- In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können, mehrere Siloxankomponenten und/oder Alkylenoxidderrivate unterschiedlicher jeweiliger Kettenlänge unter Beibehaltung der gewünschten Gesamtstöchiometrie zur Reaktion gebracht werden. Es folgt hieraus z.B. die Möglichkeit, eine gewünschte
- 5 Siloxankettenlänge durch Einsatz einer einzigen Siloxankomponente oder aber durch gezielte Mischung mehrerer Siloxankomponenten einzustellen. Analog dazu ist es möglich, eine vorteilhafte durchschnittliche Alkylenoxidblocklänge in Form einer monomodalen, bimodalen oder polymodalen Verteilung darzustellen.
- 10 Als Anionen kommen die während der Quartärnierung gebildeten Halogenidionen, bevorzugt Chloridionen, in Betracht. Jedoch können durch Ionenaustausch auch andere Anionen eingeführt werden. Zu nennen sind beispielsweise Anionen, wie Carboxylate, Sulfonate, Sulfate, Polyethercarboxylate und Polyethersulfate.
- 15 Die Quartärnierungsreaktionen werden bevorzugt in polaren organischen Lösungsmitteln ausgeführt. Geeignet sind z.B. Alkohole, speziell Methanol, Ethanol, i-Propanol und n-Butanol, Glycole, wie Ethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, die Methyl-, Ethyl- und Butylether der genannten Glycole, 1,2-Propylenglycol und 1,3-Propylenglycol, Ketone, wie Aceton und Methyläthylketon,
- 20 Ester, wie Ethylacetat, Butylacetat und 2-Ethyl-hexylacetat, Ether, wie Tetrahydrofuran und Nitroverbindungen, wie Nitromethan. Die Wahl des Lösungsmittels richtet sich im wesentlichen nach der Löslichkeit der Reaktionspartner und der angestrebten Reaktionstemperatur.
- 25 Die Reaktionen werden im Bereich von 20 °C bis 130 °C, vorzugsweise 40 °C bis 100 °C ausgeführt.

- Eine besondere Ausführungsform der Erfindung (die im folgenden als sogenannte dritte Ausführungsform der Erfindung bezeichnet wird) wird durch die Polysiloxan-
- 30 Verbindungen der allgemeinen Formel (III) dargestellt:



in der S, K und m wie oben definiert sind,

WO 02/10257

35

PCT/EP01/08699

N³ ein organischer Rest, der mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe enthält, der allgemeinen Formel



5

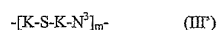
ist, worin R¹⁰ ein einwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₁-C₃₀-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann oder eine Einfachbindung zu K darstellt,

R¹¹ = -A-E-R², worin -A-E-R² die oben genannte Bedeutung aufweist.

10

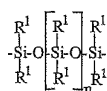
Bevorzugt handelt es sich bei den Polysiloxanverbindungen der dritten Ausführungsform der Erfindung um Alkylenoxidmodifizierte polyquaternäre Polysiloxane der allgemeinen Formel (III'),

15



in der m 2 bis 500 ist,

S =



20

R¹ = C₁-C₂₂-Alkyl, C₁-C₂₂-Fluoralkyl oder Aryl,

n = 0 bis 1000,

N³ = eine quartäre Ammoniumstruktur

25



30

worin R¹⁰ ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₁-C₃₀-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann oder eine Einfachbindung zu K darstellt,

R³ -A-E- ist, mit

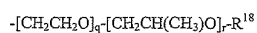
A = -CH₂C(O)O-, -CH₂CH₂C(O)O- oder -CH₂CH₂CH₂C(O)O- und

E = eine Polyalkylenoxideinheit der Struktur

WO 02/10257

36

PCT/EP01/08699



q = 1 bis 200,

5 r = 0 bis 200,

R^{18} = H, geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, oder -C(O)- unterbrochen und mit -OH substituiert und acetylenisch, olefinisch oder aromatisch sein kann, sowie

K = ein zweiwertiger oder dreiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter

10 C_2 - C_{40} -Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, $-\text{NR}^1$ -, $-\text{N}^{\oplus}-$, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann oder eine quartäre Ammoniumstruktur $\text{N}^{\oplus}$ enthält, mit

$\text{N}^{\oplus}$ =

15



R^{19} ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann oder eine Einfachbindung zu R^{10} darstellt, und

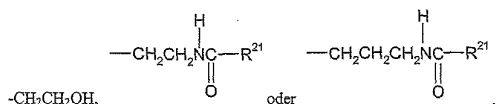
20

R^{20} -A-E- ist, das wie oben definiert ist.

Bevorzugtere Ausführungsformen der sogenannten dritten Ausführungsform der Erfindung sowie Verfahren zur Herstellung der genannten Polysiloxanverbindungen der Formel (III) bzw. (III') werden nachfolgend beschrieben.

25

R^{10} und R^{19} sind unabhängig voneinander bevorzugt - CH_3 -, - CH_2CH_3 -, $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ -, $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ -, $-(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ -,



30

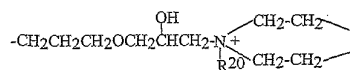
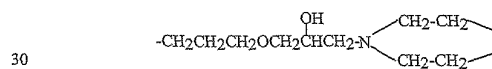
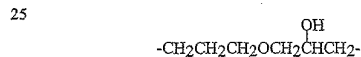
worin R²¹ einen geradkettigen, cyclischen oder verzweigten C₁-C₁₈-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann ist.

- 5 In einer Ausführungsform der sogenannten dritten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei einer zweiwertige Substruktur für R¹⁰ um eine ein cyclisches System bildende Struktur, wobei R¹⁰ dann eine Einfachbindung zu K besitzt, bevorzugt zu einer tertiären Aminostruktur oder aber zur quartären Struktur N⁵ über R¹⁹.
- 10 Zu den bevorzugten Bedeutungen von R¹ in der sogenannten dritten Ausführungsform der Erfindung kann zu den obigen Ausführungen verwiesen werden.

Bevorzugt ist R¹⁰ ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₁-C₂₅-Kohlenwasserstoffrest ist, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann

Bevorzugt ist R¹⁹ ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₁-C₂₅-Kohlenwasserstoffrest ist, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann.

- 20 In der sogenannten dritten Ausführungsform der Erfindung ist K weiterhin bevorzugt ein zweiwertiger oder dreiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₃-C₃₀-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -NR¹-, $\text{---}\overset{\text{---}}{\text{N}}\text{---}$, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, noch bevorzugter ist K



WO 02/10257

38

PCT/EP01/08699

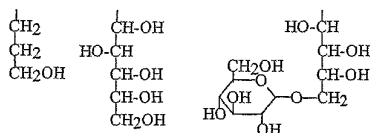
worin R^{20} wie oben definiert ist.

In der sogenannten dritten Ausführungsform der Erfindung ist R^2 bzw. R^{18} bevorzugt ein geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C_1 - C_{18} -Kohlenwasserstoffrest, der durch
 5 -O- oder -C(O)- unterbrochen und -OH substituiert und acetylenisch oder olefinisch sein kann. Bevorzugter ist R^2 bzw. R^{18} C_1 - C_6 -Alkyl, $-CH_2CH=CH_2$, $-CH_2CH(OH)CH_2OCH_2CH=CH_2$, $-CH_2C\equiv CH$, $-C(O)CH_3$ oder $-C(O)CH_2CH_3$.

Bevorzugt ist R^{21} ein unsubstituierter C_5 - C_{17} -Kohlenwasserstoffrest, der sich von den
 10 entsprechenden Fettsäuren ableitet oder aber hydroxylierte C_3 - C_{17} -Reste aufweist, und aus der Gruppe von hydroxylierten Carbonsäuren, bevorzugt Saccharidcarbonsäuren stammt.

So ist R^{21} beispielsweise:

15

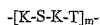


20

In der sogenannten dritten Ausführungsform der Erfindung ist m bevorzugt 2 bis 100, und besonders bevorzugt 2 bis 50, n ist 0 bis 100, bevorzugt 0 bis 80, und besonders
 bevorzugt 10 bis 80, q ist 1 bis 50, bevorzugt 2 bis 50 besonders bevorzugt 2 bis 20,
 und noch bevorzugter ist q 2 bis 10, r ist 0 bis 100, bevorzugt 0 bis 50, besonders
 25 bevorzugt 0 bis 20, und noch bevorzugter ist r 0 bis 10.

Die erfindungsgemäßen Polysiloxan-Verbindungen der sogenannten dritten
 Ausführungsform der Erfindung können zweckmäßig hergestellt werden, in dem
 tertiäre Aminofunktionen tragende Polymere der allgemeinen Struktur

30



WO 02/10257

39

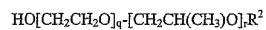
PCT/EP01/08699

mit T =



worin K, S, R¹⁰ und m die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit

- 5 Halogencarbonsäureestern zu quartären Ammoniumverbindungen umgesetzt werden, die sich von Alkylenoxiderivaten der allgemeinen Struktur

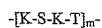


- 10 worin q, r und R² die oben angegebenen Bedeutungen aufweisen, ableiten, und die molare Menge an Halogencarbonsäureester 5% der molaren Menge an tertiären Aminofunktionen ist.

- Bevorzugt ist dabei die molare Menge an Halogencarbonsäureester 25%, besonders
15 bevorzugt 50%, ganz besonders bevorzugt 70%, zur molaren Menge an tertiären Aminofunktionen.

Bevorzugt werden äquimolare Mengen an Halogencarbonsäureester verwendet.

- 20 Die Herstellung der tertiäre Aminofunktionen tragenden Polymere der allgemeinen Struktur



mit T =

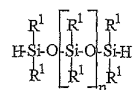


- 25 worin K, S, R¹⁰ und m die oben angegebenen Bedeutungen haben, erfolgt bevorzugt durch Alkylierung von durch Hydrosilylierung sekundäre Aminofunktionen tragender ungesättigter Strukturen aus der Gruppe bestehend aus N-Methylallylamin oder CH₂=CHCH₂OCH₂CH(OH)CH₂NHCH₃, mit α,ω Si-H funktionalisierten Siloxanen
30 der allgemeinen Struktur

WO 02/10257

40

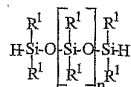
PCT/EP01/08699



5

worin R^1 und n die oben angegebenen Bedeutungen haben, gewonnener α,ω sekundär aminomodifizierter Siloxane mit reaktiven, alkylierenden Siloxanzwischenprodukten, die durch Hydrosilylierung von halogenierten Alkenen, ungesättigten Halogencarbonsäureestern, und epoxyfunktionellen Alkenen, mit den α,ω Si-H

10 funktionalisierten Siloxanen der allgemeinen Struktur



15

umgesetzt werden, wobei die Stöchiometrie von der sekundären Aminogruppen zu den alkylierenden Gruppen 1 : 1 beträgt.

Weiterhin bevorzugt erfolgt die Herstellung der die tertiäre Aminofunktionen tragenden Polymeren der allgemeinen Formel (III) bzw. (III'), worin K , S , R^{10} und m die oben angegebenen Bedeutungen haben, durch Alkylierung von primären Aminen, beispielsweise Methylamin, mit den reaktiven, alkylierenden Siloxanzwischenprodukten, die durch Hydrosilylierung von halogenierten Alkenen, ungesättigten Halogencarbonsäureestern und epoxyfunktionellen Alkenen mit den α,ω Si-H funktionalisierten Siloxanen der allgemeinen Struktur

25



30

hergestellt werden, wobei die Stöchiometrie von dem primären Amin zu der alkylierenden Gruppen 1 : 2 beträgt.

WO 02/10257

41

PCT/EP01/08699

Bevorzugt werden als halogenierte Alkene bevorzugt Allylchlorid und Allylbromid verwendet.

Bevorzugt werden als ungesättigte Halogencarbonsäureester solche aus der Gruppe bestehend aus Chloressigsäureallylester, Chloressigsäurepropargylester, 3-Chlorpropionsäureallylester und 3-Chlorpropionsäurepropargylester verwendet.

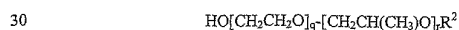
Bevorzugt werden als epoxyfunktionelle Alkene bevorzugt Vinylcyclohexenoxid und Allylglycidether verwendet.

Weiterhin bevorzugt werden die tertiären Aminofunktionen tragenden Polymeren der allgemeinen Formel (III) bzw. (III') worin K, S, R¹⁰ und m die oben angegebenen Bedeutungen haben, durch Alkylierung von difunktionellen sekundären Aminen oder entsprechende sekundär aminofunktionellen Aminoamiden mit den α,ω Si-H funktionalisierten Siloxanen der allgemeinen Struktur



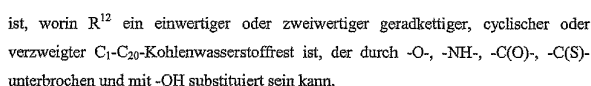
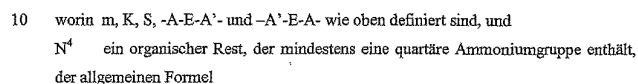
hergestellt, wobei die Stöchiometrie von der sekundären Aminogruppen zu der alkylierenden Gruppen 1 : 1 beträgt.

Bei den vorstehend beschriebenen Ausführungsformen zur Herstellung der Polysiloxanverbindungen der sogenannten dritten Ausführungsform der Erfindung beruhen die Halogencarbonsäureester auf niedermolekularen, oligomeren und polymeren Alkylenoxiden der allgemeinen Zusammensetzung



worin q, r und R² die oben angegebenen Bedeutungen aufweisen, und es werden die entsprechend monosubstituierten Derivate von Diethylen glycol, Triethylen glycol, Tetraethylen glycol, der Oligoethylen glycole mit Molgewichten von 300 bis 1000

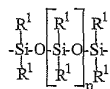
5 Eine besondere Ausführungsform der Erfindung (die im folgenden als sogenannte vierte Ausführungsform der Erfindung bezeichnet wird) wird durch die Polysiloxan-Verbindungen der allgemeinen Formel (IV) dargestellt:



Bevorzugt handelt es sich bei den Polysiloxanverbindungen der vierten Ausführungsform der Erfindung um Alkylloxidmodifizierte polyquaternäre

$$-[\text{N}^4\text{-K-S-K-N}^4\text{-A-E-A}]_m- \quad (\text{IV}') \quad (10)$$

30 S =



$R^1 =$ C₁-C₂₂-Alkyl, C₁-C₂₂-Fluoralkyl oder Aryl.

WO 02/10257

43

PCT/EP01/08699

n = 0 bis 1000,

K einen zweiwertigen oder dreiwertigen geradkettigen, cyclischen oder verzweigten C₂-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch -O-, -NH-, -NR¹- ,

5 $\text{---}\text{N}^{\text{---}}$, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann,

N eine quartäre Ammoniumstruktur

10



ist, worin R¹² ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)-

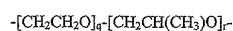
15 unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann,

R¹³ = R¹² oder eine Einfachbindung zu K oder R¹² darstellt,

A = -CH₂C(O)O-, -CH₂CH₂C(O)O- oder -CH₂CH₂CH₂C(O)O-

E = eine Polyalkylenoxideinheit der Struktur

20



mit q = 1 bis 200 und

r = 0 bis 200.

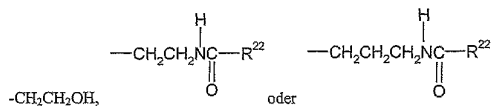
Bevorzugtere Ausführungsformen dieser sogenannten vierten Ausführungsform der Erfindung sowie Verfahren zur Herstellung der genannten Polysiloxanverbindungen der Formel (IV) bzw. (IV') werden nachfolgend beschrieben.

25 Die Möglichkeit einer dreiwertigen Substruktur für K bedeutet, daß K verzweigt sein kann und dann mit zwei Bindungen an der Quartärmierung von N⁴ beteiligt sein kann.

30

Die Möglichkeit einer zweiwertigen Substruktur für R¹² bedeutet, daß es sich in diesen Fällen um eine cyclische Systeme bildende Struktur handelt, wobei R¹³ dann eine Einfachbindung zu R¹² ist.

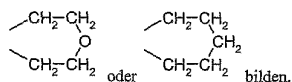
R¹² ist bevorzugt -CH₃, -CH₂CH₃, -(CH₂)₂CH₃, -(CH₂)₃CH₃, -(CH₂)₅CH₃,



- 5 worin R²² einen geradkettigen, cyclischen oder verzweigten C₁-C₁₈-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, ist.

R¹² und R¹³ können wie vorstehend erwähnt auch gemeinsam eine cyclische Struktur der Formeln

10

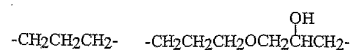


Zu den bevorzugten Bedeutungen von R¹ in der sogenannten vierten Ausführungsform der Erfindung kann zu den vorstehenden Ausführungen verwiesen werden.

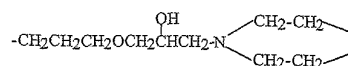
- 15 Bevorzugt ist R¹² ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₁-C₁₆-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann.

In der sogenannten vierten Ausführungsform ist K bevorzugt ein zweiwertiger oder dreiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₃-C₁₆-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -NR¹-, ---N--- , -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, besonders bevorzugt ist K

20



25



WO 02/10257

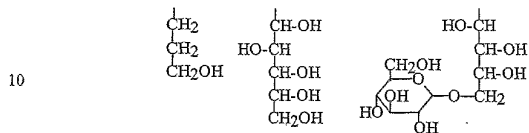
45

PCT/EP01/08699

Bevorzugt ist R²² ein unsubstituierter C₃-C₁₇-Kohlenwasserstoffrest, der sich von den entsprechenden Fettsäuren ableitet oder aber hydroxylierte C₃-C₁₇-Reste aufweist, die auf hydroxylierte Carbonsäuren, bevorzugt Saccharidcarbonsäuren zurückgeführt werden können.

5

Bevorzugter ist R²²:



m ist bevorzugt 2 bis 100, und besonders bevorzugt 2 bis 50. n ist 0 bis 100, bevorzugt 0 bis 80, und besonders bevorzugt 10 bis 80. q ist 1 bis 50, bevorzugt 2 bis 50, und besonders bevorzugt 2 bis 20, noch bevorzugter ist q 2 bis 10. r ist 0 bis 100, bevorzugt 0 bis 50, und besonders bevorzugt 0 bis 20, noch bevorzugter ist r 0 bis 10.

Der Begriff "C₁-C₂₂-Alkyl oder C₁-C₃₀-Kohlenwasserstoffrest", wie er vorstehend verwendet wird, bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung aliphatische Kohlenstoffwasserstoffverbindungen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen bzw. 1 bis 30 Kohlenstoffatomen die geradkettig oder verzweigt sein können. Beispielhaft seien Methyl, Ethyl, Propyl, n-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, iso-Propyl, Neopentyl, und 1,2,3 Trimethylhexyl aufgeführt.

25

Der Begriff "C₁-C₂₂-Fluoralkyl" bedeutet, wie er vorstehend verwendet wird, im Rahmen der vorliegenden Erfindung aliphatische Kohlenstoffwasserstoffverbindungen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen die geradkettig oder verzweigt sein können und mit mindestens einem Fluoratom substituiert sind. Beispielhaft seien Monofluormethyl, Monofluorethyl, 1,1,1-Trifluorethyl, Perfluorethyl, 1,1,1-Trifluorpropyl, 1,2,2-Trifluorbutyl aufgeführt.

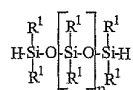
30

Der Begriff "Aryl", wie er vorstehend verwendet wird, bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung unsubstituierte oder ein oder mehrfach mit OH, F, Cl, CF₃, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₇-Cycloalkyl, C₂-C₆-Alkenyl oder Phenyl substituiertes Phenyl. Der Ausdruck kann gegebenenfalls auch Naphthyl bedeuten.

Die erfindungsgemäßen Polysiloxan-Verbindungen der sogenannten vierten Ausführungsform der Erfindung können zweckmäßig hergestellt werden, in dem in α,ω -Stellung tertiäre Aminogruppen aufweisenden Siloxanderivate und die in α,ω -Halogenearbonsäureesterfunktionen tragenden Alkylendiole in einem äquimolaren Verhältnis Siloxan zu Halogenearbonsäureester zur Reaktion gebracht werden.

Bevorzugt können die in α,ω -Stellung tertiäre Aminogruppen aufweisenden Siloxanderivate durch Hydrosilylierung von tertiäre Aminogruppen tragenden ungesättigten Strukturen, mit α,ω Si-H funktionalisierten Siloxanen der allgemeinen

15 Struktur



20 worin R^1 und n die oben angegebenen Bedeutungen haben, hergestellt werden.

Weiterhin können die in α,ω -Stellung tertiäre Aminogruppen aufweisenden Siloxanderivate in einem Zweistufenprozeß durch Hydrosilylierung von halogenierten Alkenen, ungesättigten Halogencarbonsäureestern und epoxfunktionellen Alkenen, mit α,ω Si-H funktionalisierten Siloxanen der allgemeinen Struktur



worin R^1 und n die oben angegebenen Bedeutungen haben, und nachfolgender Alkylierung von sekundäre Aminofunktionen tragenden Verbindungen, aus der Gruppe bestehend aus N,N -Dialkylaminen, cyclischen sekundären Aminen, sekundäre Aminofunktionen tragenden Aminoamiden, und sekundär-tertiären Diaminen, umgesetzt werden.

Als halogenierte Alkene werden dabei bevorzugt Allylchlorid und Allylbromid verwendet.

Als ungesättigte Halogencarbonsäureester werden solche aus der Gruppe bestehend aus Chloressigsäureallylester, Chloressigsäurepropargylester, 3-Chlorpropionsäureallylester und 3-Chlorpropionsäurepropargylester verwendet.

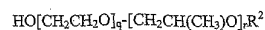
Als epoxyfunktionelle Alkene werden bevorzugt Vinylcyclohexenoxid und Allylglycidether verwendet.

Als N,N -Dialkylaminen werden bevorzugt Dimethylamin, Diethylamin, Dibutylamin, Diethanolamin und N -Methylglucamin verwendet.

Als cyclische sekundäre Amine werden bevorzugt Morpholin und Piperidin verwendet werden.

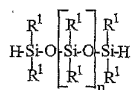
Als sekundäre Aminofunktionen tragenden Aminoamide werden bevorzugt Umsetzungsprodukte von Diethylentriamin oder Dipropylentriamin mit Lactonen, bevorzugt γ -Butyrolacton, Gluconsäure- δ -lacton und Glucopyranosylarabonsäurelacton verwendet.

Bevorzugt werden als α,ω -Halogencarbonsäureester solche, die auf niedermolekularen, oligomeren und polymeren Alkylenoxiden der allgemeinen Zusammensetzung



basieren, worin q, r und R² die Bedeutungen gemäß Anspruch 1 aufweisen, und bevorzugt monosubstituierten Derivate aus der Gruppe bestehend aus Diethylenglycol, Triethylenglycol, Tetraethylenglycol, oder Oligoethylenglycole mit Molgewichten von 300 bis 1000 g/mol, und Dipropylenglycol verwendet, bevorzugter werden solche aus
 5 der Gruppe der Oligoethylenglycole mit Molgewichten von etwa 400, 600 und 800 g/mol (400 – 800 g/mol) verwendet.

So werden für die Synthesen der erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß der vierten Ausführungsform der Erfindung α,ω Si-H funktionalisierte Siloxane der allgemeinen
 10 Struktur



15 verwendet, worin R¹ und n die oben angegebenen Bedeutungen haben. Sofern nicht kommerziell erhältlich, können diese Siloxane nach bekannten Verfahren, z.B. durch Äquilibrierung hergestellt werden (Silicone, Chemie und Technologie, Vulkan-Verlag, Essen 1989, S. 82-84).

20 Die anschließende Einführung tertiärer Aminofunktionen kann beispielsweise auf zwei Wegen erfolgen. Einerseits ist es möglich, tertiäre Aminofunktionen tragende ungesättigte Strukturen, beispielsweise N,N-Dimethylallylamin, durch Hydrosilylierung direkt an das Siloxan zu binden. Dieser Prozeß ist allgemein bekannt und in B.Marciniec, Comprehensive Handbook on Hydrosilylation, Pergamon Press,
 25 Oxford 1992, S. 122-124 beschrieben.

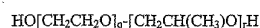
Andererseits ist es bevorzugt, durch Hydrosilylierung zunächst reaktive Zwischenprodukte zu erzeugen, welche in einem nachfolgenden Schritt in tertiäre
 30 Aminostrukturen umgewandelt werden können. Geeignete Ausgangsstoffe zur Erzeugung reaktiver Zwischenstufen sind beispielsweise halogenierte Alkene, bevorzugt solche aus der Gruppe von Allylchlorid und Allylbromid, ungesättigte Halogencarbonsäureester, bevorzugt solche aus der Gruppe bestehend aus Chloressigsäureallylester, Chloressigsäurepropargylester, 3-Chlorpropionsäureallyl-

lester und 3-Chlorpropionsäurepropargylester; und epoxyfunktionelle Alkene, beispielsweise Vinylcyclohexenoxid und Allylglycidether. Die allgemeine Durchführung von Hydrosilylierungen mit Vertretern der genannten Stoffgruppen ist ebenfalls bekannt (B.Marciniec, Comprehensive Handbook on Hydrosilylation, 5 Pergamon Press, Oxford 1992, S. 116-121, 127-130, 134-137, 151-155).

In einem nachfolgenden Schritt können die reaktiven Zwischenstufen dann mit sekundäre Aminofunktionen tragenden Verbindungen zur Reaktion gebracht werden. Geeignete Vertreter sind N,N-Dialkylamine bevorzugt solche aus der Gruppe 10 bestehend aus Dimethylamin, Diethylamin, Dibutylamin, Diethanolamin und N-Methylglucamin, oder cyclische sekundäre Amine, beispielsweise Morpholin und Piperidin, sekundäre Aminofunktionen tragende Aminoamide, beispielsweise Umsetzungsprodukte von Diethylenetriamin oder Dipropylentriamin mit Lactonen, wie γ -Butyrolacton, Gluconsäure- δ -lacton und Glucopyranosylarabonsäurelacton (wie sie 15 in der DE-OS 4318536, in den Beispielen 11a, 12a, 13a beschrieben sind) und sekundär-tertiäre Diamine, wie beispielsweise N-Methylpiperazin.

Bei Verwendung sekundär-tertiärer Diamine sollten bevorzugt Epoxidderivate als Partner zur Reaktion gebracht werden, da auf diese Weise Alkylierungen der tertiären 20 Aminofunktion ohne zusätzlichen Aufwand ausgeschlossen werden können.

Die Einführung der Alkylenoxidblöcke gelingt über die entsprechenden α,ω -Halogen-carbonsäureester der Alkylenoxide. Bevorzugte Ausgangsmaterialien sind niedermolekulare, oligomere und polymere Alkylenoxide der allgemeinen 25 Zusammensetzung



worin q und r die oben angegebenen Bedeutungen aufweisen. Bevorzugte Vertreter 30 sind Diethylenglycol, Triethylenglycol, Tetraethylenglycol, die Oligoethylenglycole mit Molgewichten von 300 bis 1000 g/mol, bevorzugt mit einem Molgewicht von etwa 400, 600 und 800 g/mol (400 bis 800 g/mol), sowie Dipropylenglycol.

Die Veresterung erfolgt in an sich bekannter Weise (Organikum, Organisch-chemisches Grundpraktikum, 17. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1988, S. 402-408) durch Reaktion mit den C₂ bis C₄ Halogencarbonsäuren, deren Anhydriden oder Säurechloriden.

5

Die in α,ω -Stellung tertiäre Aminogruppen aufweisenden Siloxanderivate und die α,ω -Halogencarbonsäureesterderivate der Alkylendioxe werden bevorzugt äquimolar zur Reaktion gebracht. Bei dieser Arbeitsweise werden dem Wesen nach Produkte synthetisiert, in denen die Siloxan- und Alkylendioxyblöcke über quarternäre Ammoniumfunktionen miteinander verbunden sind.

10

Mit der gezielten Einführung z.B. adäquat substituierter Piperazinringe gelingt es, regioselektiv Produkte mit einem tertiären und einem quarternären Stickstoffatom in der Polymerstruktur zu synthetisieren.

15

Ein Überschuß an α,ω -Halogencarbonsäureester führt durch beginnende Quartärnierung der verbliebenen tertiären Aminofunktion zu einer Vernetzung mit entsprechender Viskositätszunahme. Ein geringer Überschuß an α,ω -Aminosiloxan führt zu einer Abnahme des Polymerisationsgrades und damit einhergehend der Viskosität.

20

Es liegt im Rahmen der Erfindung, mehrere Siloxankomponenten und/oder Alkylendioxyderivate unterschiedlicher jeweiliger Kettenlänge unter Beibehaltung der gewünschten Gesamtstöchiometrie zur Reaktion zu bringen. Es folgt hieraus z.B. die Möglichkeit, eine gewünschte Siloxankettenlänge durch Einsatz einer einzigen Siloxankomponente oder aber durch gezielte Mischung mehrerer Siloxankomponenten einzustellen. Analog dazu ist es möglich, eine vorteilhafte durchschnittliche Alkylendioxyblocklänge in Form einer monomodalen, bimodalen oder polymodalen Verteilung darzustellen.

25

30

Als Anionen kommen bevorzugt die während der Quartärnierung gebildeten Halogenidionen, speziell Chloridionen, in Betracht. Jedoch können durch Ionenaustausch auch andere Anionen eingeführt werden. Beispielhaft können Anionen

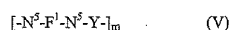
aus der Gruppe bestehend aus Carboxylaten, Sulfonaten, Sulfaten, Polyethercarboxylaten und Polyethersulfaten aufgezählt werden.

Die Quartärierungsreaktionen werden bevorzugt in polaren organischen Lösungsmitteln ausgeführt. Geeignet sind solche aus der Gruppe bestehend aus Alkoholen, Glycolen, Ketonen, Ester, Ether und Nitroverbindungen. Die Wahl des Lösungsmittels richtet sich wesentlich nach der Löslichkeit der Reaktionspartner und der angestrebten Reaktionstemperatur.

Für die Gruppe der Alkohole seien beispielhaft Methanol, Ethanol, i-Propanol und n-Butanol aufgeführt. Für die Gruppe der Glycole seien beispielhaft Ethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, die Methyl-, Ethyl- und Butylether der genannten Glycole, 1,2-Propylenglycol und 1,3-Propylenglycol, aufgeführt. Zur Gruppe der Ketone zählen z.B. Aceton oder Methylglykoxon. Für die Gruppe der Ester seien beispielhaft Ethylacetat, Butylacetat und 2-Ethyl-hexylacetat aufgeführt. Zur Gruppe der Ether zählen solche wie Tetrahydrofuran und ähnliche. Zur Gruppe der Nitromethan sind solche aus der Gruppe von Nitromethan oder Nitroethan zu nennen.

Die Reaktionen werden im Bereich von 20 °C bis 130 °C, vorzugsweise 40 °C bis 100 °C ausgeführt.

Eine besondere Ausführungsform der Erfindung (die im folgenden als sogenannte fünfte Ausführungsform der Erfindung bezeichnet wird) wird durch die Polysiloxan-Verbindungen der allgemeinen Formel (V) dargestellt:



worin

Y eine Gruppe der Formel



und

-A-E-A'- bzw. -A'-E-A- ist,

5 worin m, K, S, -A-E-A'- und -A'-E-A- wie oben definiert sind, die Gruppen K, S, -A-E-A'- und -A'-E-A- innerhalb der Polysiloxanverbindungen der allgemeinen Formel (V) gleich oder verschieden voneinander sein können, und das molare Verhältnis der Gruppe -K-S-K- und der Gruppe -A-E-A'- bzw. -A'-E-A- in der Polysiloxanverbindung der allgemeinen Formel (V) von 100 : 1 bis 1 : 100 ist,

10 N⁵ eine Ammoniumgruppe der allgemeinen Formel



15 ist, worin

R²³ Wasserstoff, ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann,

20 R²⁴ Wasserstoff, ein einwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, oder eine Einfachbindung zu einem zweiwertigen Rest R²³ darstellt, und die Reste R²³ und R²⁴ innerhalb der Gruppe -N⁵-F¹-N⁵- sowie in der Polysiloxanverbindung gleich oder verschieden voneinander sein können,

30 F¹ = ein zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch -O-, -NH-, ---N--- , -C(O)-, -C(S)- oder durch eine Gruppe -E- unterbrochen sein kann, worin E wie oben definiert ist,

und worin eine Mehrzahl von N^5 und F^1 jeweils gleich oder verschieden voneinander sein können.

Das molare Verhältnis der Gruppe -K-S-K- und der Gruppe -A-E-A'- bzw. -A'-E-A- in der Polysiloxanverbindung der allgemeinen Formel (V) liegt zwischen 100 : 1 und 1 : 100. Dieses molare Verhältnis kann wie unten gezeigt durch Wahl des molaren Verhältnisses der Ausgangsverbindungen, insbesondere des Verhältnisses der erfindungsgemäß bevorzugt verwendeten α,ω -Halogen-carbonsäurepolyalkylenoxidester-Verbindungen und der Polysiloxan-Bisepoxid-Verbindungen gesteuert werden. Die Eigenschaften der Produkte hängen wesentlich vom verwendeten Verhältnis der Ausgangsmaterialien, sowie der Länge der darin enthaltenen Polyalkylenoxid- bzw. Polysiloxanblöcke ab.

In einer bevorzugten Ausführungsform der sogenannten fünften Ausführungsform der Erfindung ist K ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen ist, der eine Hydroxylgruppe aufweist und der durch ein Sauerstoffatom unterbrochen sein kann.

In einer bevorzugten Ausführungsform der sogenannten fünften Ausführungsform der Erfindung ist F^1 ein zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C_2 - C_{30} Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch -O-, -NH-, $\text{---}\text{N}\text{---}$, -C(O)-, -C(S)- oder durch eine Gruppe -E- unterbrochen sein kann, worin E wie oben definiert ist, und worin die Kohlenstoffatome, die aus dem Rest E resultieren, nicht zu den 2 bis 30 Kohlenstoffatomen des C_2 - C_{30} Kohlenwasserstoffrest gezählt werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der sogenannten fünften Ausführungsform der Erfindung ist

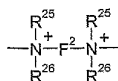


eine Gruppe der Formel:

WO 02/10257

54

PCT/EP01/08699



worin

5 R^{25} ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, besonders bevorzugt Methyl ist,

10 R^{26} ein einwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, besonders bevorzugt Methyl ist, oder eine Einfachbindung zu einem zweiwertigen Rest R^{25} darstellt, und die Reste R^{25} und R^{26} innerhalb der Gruppe $-\text{N}^5\text{-F}^2\text{-N}^5\text{-}$ sowie in der Polysiloxanverbindung gleich oder verschieden voneinander sein können, und

15 $\text{F}^2 =$ ein zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest ist, der durch -O-, -NH-, $\text{---N}^+ \text{---}$, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen sein kann.

20 In einer noch bevorzugteren Ausführungsform ist F^2 eine verzweigte, bevorzugt geradkettige $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkandiy-Gruppe, worunter eine 1,6-Hexandiy- (bzw. Hexamethylen-) Gruppe bevorzugt ist.

25 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der sogenannten fünften Ausführungsform der Erfindung ist

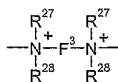


30 eine Gruppe der Formel:

WO 02/10257

55

PCT/EP01/08699



worin

R^{27} und R^{28} jeweils Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl oder Hydroxy(C_1 - C_6)alkyl, bevorzugt

5 Wasserstoff, Methyl oder $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ sind, und

F^3 ein zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest ist, der durch eine Gruppe -E- unterbrochen ist, worin E wie oben definiert ist.

10 F^3 ist besonders bevorzugt eine Gruppe der Formel

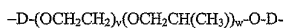


worin E wie oben definiert ist und D jeweils eine Einfachbindung oder eine

15 geradkettige oder verzweigte C_1 - C_6 -Alkandiylgruppe ist, mit der Maßgabe, das D keine Einfachbindung ist, wenn es an ein endständiges Sauerstoffatom der Gruppe E bindet.

Bevorzugt wird die Gruppe $-\text{D-E-D-}$ durch eine Gruppe der Formel

20



dargestellt, worin D eine geradkettige oder verzweigte C_1 - C_6 -Alkandiylgruppe ist und

25 r und q wie oben definiert sind. In der Gruppe $-\text{D-(OCH}_2\text{CH}_2)_r(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_q\text{-O-D-}$ können die Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten beliebig angeordnet sein, z.B. als statistische Copolymereinheit oder als Blockcopolymereinheit.

v ist bevorzugt 1 bis 100, bevorzugter 1 bis 70, noch bevorzugter 1 bis 40.

30 w ist bevorzugt 0 bis 100, bevorzugter 0 bis 70, noch bevorzugter 0 bis 40.

WO 02/10257

56

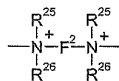
PCT/EP01/08699

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der sogenannten fünften Ausführungsform der Erfindung wird die Gruppe

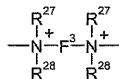


5

durch eine Gruppe der Formel:



und eine Gruppe der Formel:

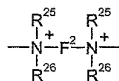


10

dargestellt, worin die Substituenten jeweils die vorstehenden Bedeutungen aufweisen.

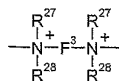
15 Dies bedeutet, dass die Polysiloxanverbindungen der allgemeinen Formel (V) aus zwei verschiedenen Typen der Gruppe $-N^5-F^1-N^5-$ aufgebaut sind.

In dieser Ausführungsform beträgt das molare Verhältnis der Gruppe



20

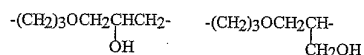
zur Gruppe



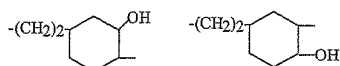
25 zweckmäßig 70 : 30 bis 95 : 5, bevorzugt 80 : 20 bis 90 : 10.

Die Polysiloxanverbindungen der allgemeinen Formel (V) können cyclisch oder linear sein. Im Falle der linearen Verbindungen resultieren die endständigen Gruppen entweder aus den für die Herstellung verwendeten unten beschriebenen bifunktionellen Monomeren oder deren funktionalisierten Derivaten oder aus Monoaminen, die während der Polymerisation als Kettenabbruchmittel zugesetzt werden. Die aus der Verwendung der Monoamin-Kettenabbruchmittel resultierenden terminalen Gruppen, liegen bevorzugt als Ammoniumgruppen, entweder durch Quartärierung oder Protonierung vor.

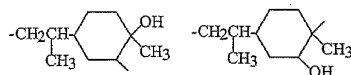
10 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der sogenannten fünften Ausführungsform der Erfindung wird K durch Gruppen der Formel



15



20



In der sogenannten fünften Ausführungsform der Erfindung liegt q bevorzugt im Bereich von 1 bis 50, insbesondere 2 bis 50, speziell 2 bis 20 und ganz speziell 2 bis 10, und r liegt im Bereich von 0 bis 100, insbesondere 0 bis 50, speziell 0 bis 20 und ganz speziell 0 bis 10,

In der sogenannten fünften Ausführungsform der Erfindung wird der organische oder anorganische Säurerest zur Neutralisation der aus der(n) Ammoniumgruppe(n) resultierenden Ladungen zweckmäßig ausgewählt aus anorganischen Resten, wie Chlorid, Bromid, Hydrogensulfat, Sulfat, bzw. organischen Resten, wie Acetat, Propionat, Octanoat, Decanoat, Dodecanoat, Tetradecanoat, Hexadecanoat, Octadecanoat und Oleat, wobei wie eingangs erwähnt Chlorid und Bromid bevorzugt aus der Umsetzung der Alkylhalogenidgruppen mit Amingruppen resultieren.

WO 02/10257

58

PCT/EP01/08699

Weiterhin liegen die Polysiloxan-Verbindungen der fünften Ausführungsform der Erfindung in protonierter Form als Aminsalze oder als Amine vor.

Die Polysiloxan-Verbindungen der fünften Ausführungsform der Erfindung werden
 5 zweckmäßig hergestellt durch ein Verfahren, worin zunächst α,ω Si-H
 funktionalisierte Siloxane der allgemeinen Struktur



mit, bezogen auf SiH-Gruppen 1,0 bis 1,5 mol eines Alkenyl-Epoxides, welches eine
 endständige olefinische Bindung aufweist, wobei das Alkenyl-Epoxid mindestens 4
 Kohlenstoffatome besitzt und zusätzlich eine nichtcyclische Ethergruppe enthalten
 15 kann, in Gegenwart eines Hydrosilylierungskatalysators bei Temperaturen von 50 bis
 150°C umgesetzt, der Überschuß an olefinischem Epoxid ggf. entfernt, und das
 Reaktionsprodukt mit einer Mischung aus einem Diamin, beispielsweise das
 Bevorzugte der Formel



und einem α,ω -Halogen-carbonsäureester, bevorzugt der Formel

Z-A-E-A'-Z bzw. Z-A-E-A'-Z

25
 worin A-E-A' bzw. A'-E-A wie oben definiert sind und Z eine übliche nukleophile
 Abgangsgruppe, vorzugsweise Chlorid oder Bromid ist, mit der Maßgabe, dass Z an
 eine endständige -CH₂-Gruppe bindet,

30 in Gegenwart von Säure bei 40 bis 120°C umgesetzt wird, wobei das molare Verhältnis
 von Σ (Epoxygruppen + Halogen-carbonsäureestergruppen) : tertiäre Aminogruppen

WO 02/10257

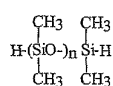
59

PCT/EP01/08699

zweckmäßig ungefähr 1 : 1 und das molare Verhältnis von Epoxygruppen : Säure zweckmäßig ungefähr 1 : 1 ist.

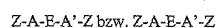
Geeignete Säuren, die bei dieser und den nachfolgend beschriebenen Verfahren zur Herstellung der Polysiloxanverbindungen verwendet werden können, schließen beispielsweise organische oder anorganische Säuren, zweckmäßig in wässriger Lösung, ein, wie Halogenwasserstoffsäuren, wie Fluorwasserstoffsäure, Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Carbonsäuren, wie Ameisensäure, Essigsäure, Propansäure etc., Sulfonsäuren, Polyethercarbonsäure, etc. Bevorzugt werden C₁-C₃₀-Carbonsäuren, besonders bevorzugt C₁₀-C₁₈-Carbonsäuren. Über die Wahl der verwendeten Säuren können die Eigenschaften der Polysiloxanverbindungen weiter modifiziert werden.

Bezüglich der Herstellung der α,ω Si-H funktionalisierte Siloxane der allgemeinen Struktur



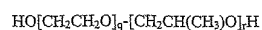
kann zu den oben beschriebenen Ausführungsformen verwiesen werden.

Ausgangsmaterialien zur Herstellung der bevorzugten α,ω -Halogen-carbonsäureester, bevorzugt der Formel



Worin Z bevorzugt Chlor, Brom ist,

sind zweckmäßig niedermolekulare, oligomere und polymere Alkylnoxide der allgemeinen Zusammensetzung



WO 02/10257

60

PCT/EP01/08699

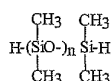
wobei q und r die oben angegebenen Bedeutungen aufweisen. Bevorzugte Vertreter sind Diethylenglycol, Triethylenglycol, Tetraethylenglycol, die Oligoethylenglycole mit Molgewichten von 300 bis 1000g/mol, speziell etwa 400, etwa 600 und etwa 800, sowie Dipropylenglycol.

5

Die Veresterung erfolgt in an sich bekannter Weise, wobei zu den Schilderungen der obigen Ausführungsformen verwiesen werden kann.

Die Polysiloxan-Verbindungen der fünften Ausführungsform der Erfindung werden zweckmäßig weiterhin hergestellt durch ein Verfahren, worin zunächst α,ω Si-H funktionalisierte Siloxane der allgemeinen Struktur

15



mit, bezogen auf SiH-Gruppen 1,0 bis 1,5 mol eines Alkenyl-Epoxides, welches eine endständige olefinische Bindung aufweist, wobei das Alkenyl-Epoxid mindestens 4 Kohlenstoffatome besitzt und zusätzlich eine nichtcyclische Ethergruppe enthalten kann, in Gegenwart eines Hydrosilylierungskatalysators bei Temperaturen von 50 bis 150°C umgesetzt, der Überschuss an olefinischem Epoxid ggf. entfernt, und das Reaktionsprodukt mit einer Mischung aus Diaminen, beispielsweise die Bevorzugten der Formeln

20



25

und



und einem α,ω -Halogencarbonsäureester, bevorzugt der Formel

Z-A-E-A'-Z bzw. Z-A-E-A'-Z

5 worin A-E-A' bzw. A'-E-A wie oben definiert sind und Z eine übliche nukleophile Abgangsgruppe, vorzugsweise Chlorid oder Bromid ist, mit der Maßgabe, dass Z an eine endständige -CH₂-Gruppe bindet,

10 in Gegenwart von Säure bei 40 bis 120°C umgesetzt wird, wobei das molare Verhältnis von $\Sigma(\text{Epoxygruppen} + \text{Halogen-carbonsäureestergruppen}) : \Sigma(\text{primäre} + \text{sekundäre} + \text{tertiäre}) \text{ Aminogruppen}$ zweckmäßig ungefähr 1 : 1 und das molare Verhältnis von Epoxygruppen : Säure zweckmäßig ungefähr 1 : 1 beträgt.

15 In den Verfahren zur Herstellung der Polysiloxan-Verbindungen der fünften Ausführungsform der Erfindung werden bevorzugt die verschiedenen Aminogruppen tragenden Spezies, die α,ω -Halogen-carbonsäureester und eine zu den Aminogruppen äquimolare Menge an Säure gemeinsam dem Ansatz hinzugefügt werden.

20 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens zur Herstellung der Polysiloxan-Verbindungen der fünften Ausführungsform der Erfindung werden zunächst die Epoxyderivate, die Halogen-carbonsäureesterderivate und di-tertiäre Amine, bevorzugt der Formel



25 in Gegenwart einer zu den Epoxygruppen äquivalenten Menge an Säure zur Reaktion gebracht werden und nachfolgend die vorzugsweise primäre bzw. sekundäre Aminogruppen aufweisenden Alkylenoxidderrivate, bevorzugt der Formel



ggf. unter Zusatz von Säure bis zur Äquivalenz, der Reaktionsmischung hinzugefügt werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens zur Herstellung der Polysiloxan-Verbindungen der fünften Ausführungsform der Erfindung werden

- 5 zunächst die Halogen-carbonsäureesterderivate und di-tertiäre Amine, bevorzugt der Formel



- 10 zur Reaktion gebracht werden und nachfolgend die Epoxyderivate, ggf. unter Zusatz von primären bzw. sekundären Aminogruppen aufweisenden Alkylenoxiderivaten, bevorzugt der Formel



- 15 in Gegenwart einer zu den Epoxygruppen äquivalenten Menge an Säure der Reaktionsmischung zugesetzt werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens zur Herstellung der

- 20 Polysiloxan-Verbindungen der fünften Ausführungsform der Erfindung können die alkylenoxidmodifizierten Diamine unter Beibehaltung der Gesamtstöchiometrie partiell durch trifunktionelle oder monofunktionelle alkylenoxidmodifizierte Amine ersetzt werden.

- 25 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens zur Herstellung der Polysiloxan-Verbindungen der fünften Ausführungsform der Erfindung können die di-tertiären Amine unter Beibehaltung der Gesamtstöchiometrie partiell durch monofunktionelle tertiäre Amine ersetzt werden.

WO 02/10257

63

PCT/EP01/08699

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens zur Herstellung der Polysiloxan-Verbindungen der fünften Ausführungsform der Erfindung können die α,ω -Halogencarbonsäureester unter Beibehaltung der Gesamtstöchiometrie partiell durch monofunktionelle Halogencarbonsäureester ersetzt werden können.

5

Die erfindungsgemäß in der fünften Ausführungsform der Erfindung verwendeten primären bzw. sekundären Aminogruppen aufweisenden Alkylloxidderivaten, bevorzugt der Formel



10

weisen beispielsweise die Formel



worin D, v, w und R^{29} die Bedeutungen von R^{27} bzw. R^{28} aufweisen kann, sind

15

kommerziell unter der Bezeichnung Jeffamine® (Huntsman Corp.) erhältlich. Obwohl die Verwendung entsprechender Diaminoderivate bevorzugt ist, kann auch partiell auf analoge, trifunktionelle oder monofunktionelle Strukturen zurückgegriffen werden, wenn eine anteilige Vernetzung oder aber Kettenterminierung beabsichtigt ist. Der Anteil an trifunktionellen, vernetzenden bzw. monofunktionellen, kettenabbrechenden Aminoderivaten beträgt molar maximal 10%, vorzugsweise 5%, speziell 1% des

20

Gehaltes an difunktionellem Derivat.

Es liegt ebenfalls im Rahmen der vorstehend beschriebenen Ausführungsform, das di-tertiäre Amin anteilig durch monofunktionelle tertiäre Amine zu ersetzen. Deren Anteil beträgt molar ebenfalls maximal 10%, vorzugsweise 5%, vorzugsweise 1% des Gehaltes an di-tertiärem Amin.

25

Es liegt ebenfalls im Rahmen der Erfindung, die α,ω -Halogencarbonsäureester durch monofunktionelle Halogencarbonsäureester zu ersetzen. Deren Anteil beträgt ebenfalls molar ebenfalls maximal 10%, vorzugsweise 5%, vorzugsweise 1% des Gehaltes an α,ω -Halogencarbonsäureester.

30

Hinsichtlich der Reaktionsführung liegt es im Rahmen der Erfindung, die Säure, die bei der Herstellung der Polysiloxanverbindungen verwendet wird, über das für die

Quartärnierung der tertiären Aminogruppen hinausgehende Maß bis zur molaren Äquivalenz mit allen verbleibenden Aminogruppen, nach Abzug der durch die Halogencarbonsäureesterderivate alkylierten Aminogruppen, den Ansätzen hinzuzufügen. Dies bedeutet, daß die erfindungsgemäßen Polysiloxan-Verbindungen

5 bezüglich der Struktur der Aminogruppen als freie Amine oder aber Aminsalze vorliegen können.

Wie vorstehend beschrieben, können die verschiedenen Aminogruppen tragenden Spezies in einer bevorzugten Ausführungsvariante, ggf. unter Hinzufügung äquimolarer Mengen an Säure gemeinsam mit dem Halogencarbonsäureesterderivaten

10 dem Ansatz hinzugefügt werden. Es liegt aber auch im Rahmen der Erfindung, zunächst die Epoxyderivate, die Halogencarbonsäureesterderivate und die di-tertiären Amine in Gegenwart einer zu den Epoxygruppen äquivalenten Menge an Säure zur Reaktion zu bringen und ggf. nachfolgend auch primäre bzw. sekundäre Aminogruppen aufweisende Alkylenoxiderivate, ggf. unter Zusatz von Säure bis zur

15 Äquivalenz mit den Aminogruppen, hinzuzufügen.

Es ist ebenfalls möglich, zunächst die Halogencarbonsäureesterderivate und die di-tertiären Amine unter Bildung hydrophiler Blöcke zur Reaktion zu bringen und nachfolgend die Epoxyderivate, ggf. unter Zusatz von primäre bzw. sekundäre Aminogruppen aufweisenden Alkylenoxiderivaten, in Gegenwart einer zu den

20 Epoxygruppen äquivalenten Menge an Säure der Reaktionsmischung zuzusetzen.

Über den Zugabezeitpunkt der einzelnen Komponenten kann die Sequenzverteilung im gebildeten Polymer beeinflusst werden.

Es ist weiterhin erfindungsgemäß, mehrere Siloxankomponenten und/oder Alkylenoxiderivate unterschiedlicher jeweiliger Kettenlänge unter Beibehaltung der

25 gewünschten Gesamtstöchiometrie zur Reaktion zu bringen. Es folgt hieraus z.B. die Möglichkeit, eine gewünschte Siloxankettenlänge durch Einsatz einer einzigen Siloxankomponente oder aber durch gezielte Mischung mehrerer Siloxankomponenten einzustellen. Analog dazu ist es möglich, eine vorteilhafte durchschnittliche Alkylenoxidblocklänge in Form einer monomodalen, bimodalen oder polymodalen

30 Verteilung darzustellen. Zusätzlich kann ein angestrebter Alkylenoxidanteil variabel auf die Halogencarbonsäureesterkomponente und die Aminokomponente verteilt werden.

Die Quartärnierungs- und Alkylierungsreaktionen werden bevorzugt in polaren organischen Lösungsmitteln ausgeführt. Geeignet sind z.B. Alkohole, speziell

Methanol, Ethanol, i-Propanol und n-Butanol, Glycole, wie Ethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, die Methyl-, Ethyl- und Butylether der genannten Glycole, 1,2-Propylenglycol und 1,3-Propylenglycol, Ketone, wie Aceton und Methylethylketon, Ester, wie Ethylacetat, Butylacetat und 2-Ethyl-hexylacetat, Ether, wie Tetrahydrofuran und Nitroverbindungen, wie Nitromethan. Die Wahl des Lösungsmittels richtet sich wesentlich nach der Löslichkeit der Reaktionspartner und der angestrebten Reaktionstemperatur.

Die Reaktionen werden vorzugsweise im Bereich von 20°C bis 150°C, speziell 40°C bis 100°C ausgeführt.

Die Erfindung betrifft des weiteren die Verwendung der vorstehend beschriebenen Polysiloxanverbindungen in kosmetischen Formulierungen für die Haut- und Haarpflege, in Polituren für die Behandlung und Ausrüstung harter Oberflächen, in Formulierungen zum Trocknen von Automobilen und anderen harten Oberflächen, zum Beispiel nach maschinellen Wäschen, zur Ausrüstung von Textilien und Textilfasern, als separate Weichmacher nach dem Waschen von Textilien mit nichtionogenen oder anionischen/nichtionogen Detergenzienformulierungen, als Weichmacher in auf nichtionischen oder anionischen/nichtionischen Tensiden beruhenden Formulierungen zur Textilwäsche, sowie als Mittel zur Verhinderung bzw. Rückgängigmachung von Textilverknitterungen.

Die Erfindung betrifft des weiteren die Verwendung der vorstehend beschriebenen Polysiloxanverbindungen als waschbeständige hydrophile Weichmacher für die textile Erstausrüstung.

Ferner betrifft die Erfindung Zusammensetzungen, die mindestens eine der Polysiloxanverbindungen zusammen mit mindestens einem weiteren für die Zusammensetzung üblichen Inhaltsstoff enthält.

Im folgenden sind einige typische Beispiele für derartige Zusammensetzungen gegeben, in denen die Polysiloxanverbindungen der Erfindung vorteilhaft verwendet werden können:

Typische Hilfsstoffe in derartigen Zusammensetzungen sind z.B. diejenigen Stoffe, die in A. Domsch: Die kosmetischen Präparate Bd. I u. II 4. Aufl. Verl. für chem. Industrie, H. Ziolkowsky KG, Augsburg sowie International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook 7th Ed. 1997 by J.A. Wenniger, G.N. McEwen Vol. 1-4 by

- 5 The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association Washington DC bzw. unter <http://www.cosmetic-world.com/inci/Inci1f.htm> beschrieben sind.

Anionisches Shampoo

Das Formulierungsbeispiel ist als Rahmenrezeptur gedacht. Anionisches Shampoo

- 10 enthalten üblicherweise die folgenden Komponenten, ohne auf diese beschränkt zu sein:

Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Natriumlaurylsulfat, Natriumlauryl-ethersulfat, Ammoniumlaurylsulfat, Ammoniumlauryl-ethersulfat, TEA-laurylsulfat, TEA-lauryl-ethersulfat, Alkylbenzolsulfonate, α -Olefinsulfonate, Paraffinsulfonate,

- 15 Sulfosuccinate, N-Acyltauride, Sulfat-glyceride, Sulfatierte Alkanolamide, Carboxylatsalze, N-acyl-Aminosäuresalze, Silicone, etc.

	Komponente	%
	Ammoniumlaurylsulfat	10.00 - 30.00
20	Ammoniumlauryl-ethersulfat	5.00 - 20.00
	Cocamidopropyl Betaine	0.00 - 15.00
	Lauramid DEA	0.00 - 5.00
	Cocamid Mea	0.00 - 5.00
	Dimethicone Copolyol (Dimethylsiloxanglykocopolymer)	0.00 - 5.00
25	Cyclopentasiloxane	0.00 - 5.00
	Erfindungsgemäße Polysiloxanverbindung	0.50 - 5.00
	Polyquaternium-10	0.00 - 2.00
	Konservierungsmittel	0.00 - 0.50
	Duftstoffe	0.00 - 5.00
30	Entionisiertes Wasser	q.s. 100%
	Natriumchlorid	q.s.

WO 02/10257

67

PCT/EP01/08699

Nichtionisches Shampoo

Das Formulierungsbeispiel ist als Rahmenrezeptur gedacht. Nichtionische Shampoos enthalten üblicherweise die folgenden Komponenten, ohne auf diese beschränkt zu sein:

5

Monoalkanolamide, Monoethanolamide, Monoisopropanolamide,
Polyhydroxyderivative, Sucrosemonolaurat, Polyglycerinether, Aminoxide,
Polyethoxylierte Derivative, Sorbitanderivative, Silicone, etc.

10	Komponente	%
	Lauramid DEA	10.00 - 30.00
	Lauramid-Oxid	5.00 - 20.00
	Cocamid Mea	0.00 - 5.00
	Dimethicone Copolyol	0.00 - 5.00
15	Erfindungsgemäße Polysiloxanverbindung	0.50 - 5.00
	Konservierungsmittel	0.00 - 0.50
	Duftstoffe	0.00 - 5.00
	Entionisiertes Wasser	q.s. 100%
	Natriumchlorid	q.s.

20

Amphoterer Shampoo

Das Formulierungsbeispiel ist als Rahmenrezeptur gedacht. Formulierungen dieser Kategorie enthalten üblicherweise die folgenden Komponenten, ohne auf diese beschränkt zu sein:

25

N-Alkyl-iminodipropionate, N-Alkyl-iminopropionate, Aminosäuren,
Aminosäurederivative, Amidobetaine, Imidazoliniumderivative, Sulfobetaine,
Sultaine, Betaine, Silicone etc.

30	Komponente	%
	PEG-80-sorbitanlaurat	10.00 - 30.00
	Lauroamphoglycinat	0.00 - 10.00
	Cocamidopropyl-Hydroxysultain	0.00 - 15.00
	PEG-150-distearat	0.00 - 5.00

WO 02/10257

68

PCT/EP01/08699

	Laurylether-13-carboxylat	0.00 - 5.00
	Erfindungsgemäße Polysiloxanverbindung	0.50 - 5.00
	Duftstoffe	0.00 - 5.00
	Entionisiertes Wasser	q.s. 100%
5	Natriumchlorid	q.s.

Kationisches Shampoo

Das Formulierungsbeispiel ist nur als Rahmenrezeptur gedacht. Formulierungen dieser Kategorie enthalten die folgenden Komponenten, ohne auf diese beschränkt zu sein:

- 10 Bis-Quartäre Ammoniumverbindungen, Bis-(trialkylammoniumacetyl)diamine, Amidoamine, Ammoniumalkylester, Silicone etc.

	Komponente	%
	Laurylether-13-carboxylat	10.00 - 30.00
15	Isopropylmyristat	5.00 - 20.00
	Cocamidopropyl-Betaine	0.00 - 15.00
	Lauramid DEA	0.00 - 5.00
	Cocamid MEA	0.00 - 5.00
	Erfindungsgemäße Polysiloxanverbindung	0.50 - 5.00
20	Konservierungsmittel	0.00 - 0.50
	Duftstoffe	0.00 - 5.00
	Entionisiertes Wasser	q.s. 100%
	Natriumchlorid	q.s.

25 Festiger

Das Formulierungsbeispiel ist nur als Rahmenrezeptur gedacht. Formulierungen dieser Kategorie enthalten üblicherweise die folgenden Komponenten, ohne auf diese beschränkt zu sein:

- 30 Fettsäuren, Fettsäureester, Ethoxylierte Fettsäuren, Ethoxylierte Fettsäureester, Fettalkohole, Ethoxylierte Fettalkohole, Glycole, Glycolester, Glycerin, Glycerinester, Lanolin, Lanolinderivative, Mineralöl, Petrolatum, Lecithin, Lecithinderivative, Wachse, Wachsenderivative, Kationische Polymere, Proteine, Proteinderivative, Aminosäuren, Aminosäurederivative, Feuchthaltemittel, Verdickungsmittel, Silicone etc.

WO 02/10257

69

PCT/EP01/08699

	Komponente	%
	Ceteareth-20	0.10 - 10.00
	Steareth-20	0.10 - 10.00
5	Stearyl-Alkohol	0.10 - 10.00
	Stearamidopropyl-Dimethylamin	0.00 - 10.00
	Dicetyldimonium-Chlorid	0.00 - 10.00
	Erfindungsgemäße Polysiloxanverbindung	0.50 - 5.00
	Cyclopentasiloxan	0.00 - 5.00
10	Dimethicone	0.00 - 5.00
	Konservierungsmittel	0.00 - 0.50
	Duftstoffe	0.00 - 5.00
	Entionisiertes Wasser	q.s. 100%
15	<u>"Clear Rinse -Off"-Festiger</u>	
	Das Formulierungsbeispiel ist als Rahmenrezeptur gedacht. Formulierungen dieser Kategorie enthalten üblicherweise die folgenden Komponenten, ohne auf diese beschränkt zu sein:	
	Fettsäuren, Fettsäureester, Ethoxylierte Fettsäuren, Ethoxylierte Fettsäureester,	
20	Fettalkohole, Ethoxylierte Fettalkohole, Glycole, Glycolester, Glycerin, Glycerinester, Lanolin, Lanolinderivative, Mineralöl, Petrolatum, Lecithin, Lecithinderivative, Wachse, Wachsenderivative, Kationische Polymere, Proteine, Proteinderivative, Aminosäuren, Aminosäurederivative, Feuchthaltemittel, Verdickungsmittel, Silicone etc.	
25	Komponente	%
	Glycerin	0.10 - 10.00
	Cetrimonium-Chlorid	0.00 - 10.00
	Erfindungsgemäße Polysiloxanverbindung	0.50 - 5.00
30	Hydroxyethylcellulose	0.00 - 5.00
	Konservierungsmittel	0.00 - 0.50
	Duftstoffe	0.00 - 5.00
	Entionisiertes Wasser	q.s. 100%

WO 02/10257

70

PCT/EP01/08699

Schaumfestiger für Haare

Das Formulierungsbeispiel ist als Rahmenrezeptur gedacht. Formulierungen dieser Kategorie enthalten die folgenden Komponenten, ohne auf diese beschränkt zu sein:

- Fettsäuren, Fettsäureester, Ethoxylierte Fettsäuren, Ethoxylierte Fettsäureester,
 5 Fettalkohole, Ethoxylierte Fettalkohole, Glycole, Glycolester, Glycerin, Glycerinester,
 Lanolin, Lanolinderivative, Mineralöl, Petrolatum, Lecithin, Lecithinderivative,
 Wachse, Wachsderivative, Kationische Polymere, Proteine, Proteinderivative,
 Aminosäuren, Aminosäurederivative, Feuchthaltemittel, Verdickungsmittel, Silicone
 Lösungsmittel, Ethanol, Isopropanol, Isoparaffinlösungsmittel, Butan, Propan,
 10 Isobutan, CFCs, Fluorierte Aereosoltreibmittel, Dimethylether, Komprimierte Gase,
 etc.

Komponente	%
Erfindungsgemäße Polysiloxanverbindung	0.50 - 5.00
15 Nonoxynol-15	0.00 - 2.00
Nonoxynol-20	0.00 - 2.00
Duftstoffe	0.00 - 5.00
Aereosoltreibmittel	0.00 - 20.00
Konservierungsmittel	0.00 - 0.50
20 Entionisiertes Wasser	q.s. 100%

Pumpspray (Festiger) für Haare

Das Formulierungsbeispiel ist nur als Rahmenrezeptur gedacht. Formulierungen dieser Kategorie enthalten üblicherweise die folgenden Komponenten, ohne auf diese

- 25 beschränkt zu sein:
 Fettsäuren, Fettsäureester, Ethoxylierte Fettsäuren, Ethoxylierte Fettsäureester,
 Fettalkohole, Ethoxylierte Fettalkohole, Glycole, Glycolester, Glycerin, Glycerinester,
 Lanolin, Lanolinderivative, Mineralöl, Petrolatum, Lecithin, Lecithinderivative,
 Wachse, Wachsderivative, Kationische Polymere, Proteine, Proteinderivative,
 30 Aminosäuren, Aminosäurederivative, Feuchthaltemittel, Verdickungsmittel, Silicone
 Lösungsmittel, Ethanol, Isopropanol, Isoparaffinlösungsmittel, etc.

Komponente	%
------------	---

WO 02/10257

71

PCT/EP01/08699

- | | | |
|---|--|--------------|
| | Erfindungsgemäße Polysiloxanverbindung | 0.50 - 5.00 |
| | Cyclomethicone | 0.00 - 80.00 |
| | Ethanol | 0.00 - 80.00 |
| | Konservierungsmittel | 0.00 - 0.50 |
| 5 | Duftstoffe | 0.00 - 5.00 |
| | Entionisiertes Wasser | q.s. 100% |
- Festigerspray für Haare
- Das Formulierungsbeispiel ist als Rahmenrezeptur gedacht. Formulierungen dieser
- 10 Kategorie enthalten üblicherweise die folgenden Komponenten, ohne auf diese beschränkt zu sein:
- Fettsäuren, Fettsäureester, Ethoxylierte Fettsäuren, Ethoxylierte Fettsäureester, Fettalkohole, Ethoxylierte Fettalkohole, Glycole, Glycolester, Glycerin, Glycerinester, Lanolin, Lanolinderivative, Mineralöl, Petrolatum, Lecithin, Lecithinderivative,
- 15 Wachse, Wachsderivative, Kationische Polymere, Proteine, Proteinderivative, Aminosäuren, Aminosäurederivative, Feuchthaltemittel, Verdickungsmittel, Silicone Lösungsmittel, Ethanol, Isopropanol, Isoparaffinlösungsmittel, Butan, Propan, Isobutan, CFCs, Fluorierte Aereosoltreibmittel, Dimethylether, Komprimierte Gase, etc.
- 20
- | | | |
|----|--|--------------|
| | Komponente | % |
| | Erfindungsgemäße Polysiloxanverbindung | 0.50 - 5.00 |
| | Cyclomethicone | 0.00 - 80.00 |
| | Ethanol | 0.00 - 50.00 |
| 25 | Aereosoltreibmittel | 0.00 - 50.00 |
| | Konservierungsmittel | 0.00 - 0.50 |
| | Duftstoffe | 0.00 - 5.00 |
| | Entionisiertes Wasser | q.s. 100% |
- 30 Gelfestiger für Haare
- Das Formulierungsbeispiel ist als Rahmenrezeptur gedacht. Formulierungen dieser Kategorie enthalten üblicherweise die folgenden Komponenten, ohne auf diese beschränkt zu sein:

WO 02/10257

72

PCT/EP01/08699

- Verdickungsmittel, Cellulosederivative, Acrylsäurederivative, Fixativ-Polymere, Konditionierungchemikalien, Glykole, Glykolester, Glycerin, Glycerinester, Lanolin, Lanolinderivative, Mineralöl, Petrolatum, Lecithin, Lecithinderivative, Wachse, Wachsderivative, Kationische Polymere, Proteine, Proteinderivative, Aminosäuren,
- 5 Aminosäurederivative, Feuchthaltemittel, Silicone, Lösungsmittel, Ethanol, Isopropanol, Isoparaffin-Lösungsmittel etc.

	Komponente	%
	Erfindungsgemäße Polysiloxanverbindung	0.50 - 5.00
10	Hydroxyethylcellulose	0.00 - 2.00
	Duftstoffe	0.00 - 5.00
	Konservierungsmittel	0.00 - 0.50
	Zitronensäure	0.00 - 2.00
	Entionisiertes Wasser	q.s. 100%

15

Styling Gel für Haare

Das Formulierungsbeispiel ist als Rahmenrezeptur gedacht. Formulierungen dieser Kategorie enthalten üblicherweise die folgenden Komponenten, ohne auf diese beschränkt zu sein:

- 20 Fixativ-Polymere, Lacke, Acrylsäurederivative, Cellulosederivative, Vinyl derivative, Konditionierungchemikalien, Glykole, Glykolester, Glycerin, Glycerinester, Lanolin, Lanolinderivative, Mineralöl, Petrolatum, Lecithin, Lecithinderivative, Wachse, Wachsderivative, Kationische Polymere, Proteine, Proteinderivative, Aminosäuren, Aminosäurederivative, Feuchthaltemittel, Verdickungsmittel, Silicone, Lösungsmittel,
- 25 Ethanol, Isopropanol, Isoparaffin-Lösungsmittel etc.

	Komponente	%
	Erfindungsgemäße Polysiloxanverbindung	0.50 - 5.00
	Fixative	0.10-10.00
30	Hydroxyethylcellulose	0.00 - 2.00
	Duftstoffe	0.00 - 5.00
	Zitronensäure	0.00 - 2.00
	Entionisiertes Wasser	q.s. 100%

WO 02/10257

73

PCT/EP01/08699

Styling Spray für Haare

Das Formulierungsbeispiel ist als Rahmenrezeptur gedacht. Formulierungen dieser Kategorie enthalten üblicherweise die folgenden Komponenten, ohne auf diese beschränkt zu sein:

- 5 Fixativ-Polymere, Lacke, Vinyl derivative, Fettsäuren, Fettsäureester, Ethoxylierte Fettsäuren, Ethoxylierte Fettsäureester, Fettalkohole, Ethoxylierte Fettalkohole, Glykole, Glykolester, Glycerin, Glycerin-Ester, Lanolin, Lanolinderivative, Mineralöl, Petrolatum, Lecithin, Lecithinderivative, Wachse, Wachsderivative, Kationische Polymere, Proteine, Proteinderivative, Aminosäuren, Aminosäurederivative,
- 10 Feuchthaltemittel, Verdickungsmittel, Silicone, Lösungsmittel, Ethanol, Isopropanol, Isoparaffinlösungsmittel, Butan, Propan, Isobutan, CFCs, Fluorierte Aerosoltreibmittel, Dimethylether, Komprimierte Gase, etc.

Komponente	%
15 Erfindungsgemäße Polysiloxanverbindung	0.50 - 5.00
Cyclomethicone	0.00 - 80.00
Fixative	0.10 - 10.00
Ethanol	0.00 - 50.00
Aerosoltreibmittel	0.00 - 50.00
20 Konservierungsmittel	0.00 - 0.50
Duftstoffe	0.00 - 5.00
Entionisiertes Wasser	q.s. 100%

Pumpspray (Styling) für Haare

- 25 Das Formulierungsbeispiel ist als Rahmenrezeptur gedacht. Formulierungen dieser Kategorie enthalten üblicherweise die folgenden Komponenten, ohne auf diese beschränkt zu sein:

- Vinyl derivative, Fixativ-Polymere, Lacke, Fettsäuren, Fettsäureester, Ethoxylierte Fettsäuren, Ethoxylierte Fettsäureester, Fettalkohole, Ethoxylierte Fettalkohol,
- 30 Glykole, Glykolester, Glycerin, Glycerinester, Lanolin, Lanolinderivative, Mineralöl, Petrolatum, Lecithin, Lecithinderivative, Wachse, Wachsderivative, Kationische Polymere, Proteine, Proteinderivative, Aminosäuren, Aminosäurederivative, Feuchthaltemittel, Verdickungsmittel, Silicone, Lösungsmittel, Ethanol, Isopropanol,

WO 02/10257

74

PCT/EP01/08699

Isoparaffinlösungsmittel, Butan, Propan, Isobutan, CFCs, Fluorierte
Aerosoltreibmittel, Dimethylether, Komprimierte Gase, etc.

	Komponente	%
5	Erfindungsgemäße Polysiloxanverbindung	0.50 - 5.00
	Fixative	0.10-10.00
	Cyclomethicone	0.00 - 80.00
	Ethanol	0.00 - 50.00
	Konservierungsmittel	0.00 - 0.50
10	Duftstoffe	0.00 - 5.00
	Entionisiertes Wasser	q.s. 100%

- Die Verwendung der erfindungsgemäßen Polysiloxanderivate führt bei Anwendung im
Haarkosmetikbereich zu günstigen Effekten hinsichtlich Festigung, Glanz, Fixierung
15 (Halt), Körper, Volumen, Feuchtigkeitsregulierung, Farbretenion, Schutz vor
Umwelteinflüssen (UV, Salzwasser u.s.w.), Wiederformbarkeit, antistatischen
Eigenschaften, Färbbarkeit etc.

Polysiloxanverbindungs-Beispiele:

Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch einzuschränken.

5

Beispiel 1 (Erste Ausführungsform der Erfindung)

1a) 205,3 g (0,5 mol) eines molmassenverteilten Polyethers der durchschnittlichen Struktur $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_9\text{OH}$ wurden unter Stickstoff bei Raumtemperatur vorgelegt. Innerhalb von 30 Minuten wurde unter intensiven Rühren 63,4 g (0,55 mol) Chloressigsäurechlorid zutropft. Während des Zutropfens stieg die Temperatur auf 67 °C an und eine intensive HCl-Entwicklung setzte ein. Nach Beendigung des Zutropfens wurde der Ansatz 40 Minuten auf 120 °C erhitzt. Abschließend wurden alle bis 120 °C und bei 20 hPa siedenden Bestandteile abdestilliert. 243,6 g einer gelben, viskosen Flüssigkeit der Zusammensetzung



wurde erhalten. Gaschromatographisch wurde festgestellt, daß im Reaktionsprodukt weder Chloressigsäurechlorid, Chloressigsäure noch die OH-terminierten Oligoethylenglycole vorhanden sind.

1b) 58,4 g ($6 \cdot 10^{-2}$ mol) des Chloressigsäureesters gemäß 1a) und 0,43 g einer 2,63 % Platin enthaltenden Lösung von Hexachloroplatinsäure in 2-Propanol wurden unter Stickstoff auf 130 °C erhitzt. Innerhalb von 1,5 Stunden wurden 155,3 g ($1,2 \cdot 10^{-1}$ mol) eines α,ω -SiH funktionalisierten Siloxans der durchschnittlichen Zusammensetzung



30

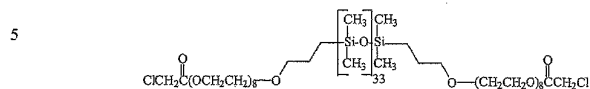
zutropft. Nach weiteren 8 Stunden bei 130 °C wurde die Reaktion abgebrochen und durch SiH-Bestimmung ein Reaktionsumsatz von 97 % festgestellt. Im Verlauf der

WO 02/10257

76

PCT/EP01/08699

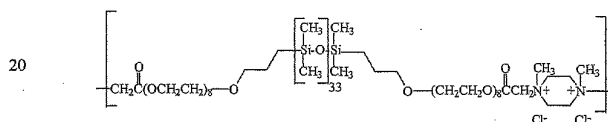
Hydrosilylierungsreaktion wurde aus dem anfänglich trüben, zweiphasigen System eine klare Lösung 186 g eines gelben Öls der Struktur



erhalten.

10

1c) 57 g ($1,6 \cdot 10^{-2}$ mol) des Chloressigsäureesterderivates gemäß 1b wurden bei Raumtemperatur in 100 ml 2-Propanol gelöst. Anschließend wurden 1,86 g ($1,6 \cdot 10^{-2}$ mol) Dimethylpiperazin zugegeben. Der Ansatz wurde 6 Stunden unter Rückflußtemperatur erhitzt. Es wurden abschließend alle bis 90 °C bei 1,2 hPa siedenden Bestandteile abdestilliert. Die Reaktion ergab 54 g eines grauen Produktes der Struktur



welches zunächst als sirupöse Masse vorlag und in Verlauf von 24 Stunden kristallisierte. Gaschromatographisch konnte unmittelbar nach Beendigung der Reaktion und vor der Entfernung der verdampfbaren Bestandteile kein Dimethylpiperazin mehr nachgewiesen werden.

^{13}C -NMR:

Substruktur	shift (ppm)
$-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-$	167,3
$-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-$	63,2/63,4
$-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-$	60,3

WO 02/10257

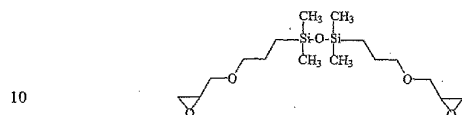
77

PCT/EP01/08699

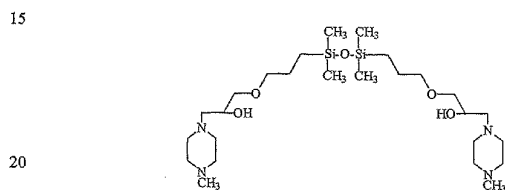
$-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-$	60,3
$-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-$	63,2/63,4
$-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-$	167,3
$\text{CH}_3-\text{N}^+=$	54,1

Beispiel 2 (Erste Ausführungsform der Erfindung)

5 2a) Es wurden 181,3 g (0,5 mol) eines Epoxysiloxans der Formel



mit 101,2 g (1 mol) N-Methylpiperazin in 100 ml 2-Propanol gelöst und 4 Stunden bei
90 °C zur Reaktion gebracht. Nach Entfernung aller bis 130 °C und bei 20 hPa
siedenden Bestandteile wurden 276 g eines hellbraunen, klaren Amins der Formel



erhalten.

Gaschromatographisch wurde ein Reaktionsumsatz der beiden Komponenten von
größer 99 % festgestellt.

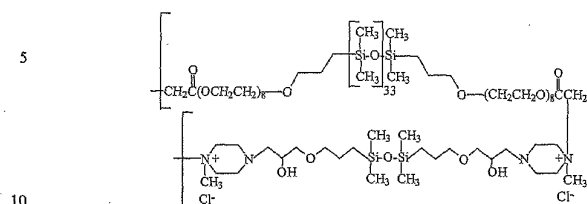
25 2b) 57 g ($1,6 \cdot 10^{-2}$ mol) des Chloressigsäureesterderivates gemäß 1b und 9,01 g
($1,6 \cdot 10^{-2}$ mol) des Aminosiloxans gemäß 2a wurden bei Raumtemperatur in 100 ml 2-
Propanol gelöst. Anschließend wurde die Reaktionsmischung 6 Stunden auf
Rückflußtemperatur erhitzt. Es wurden hiernach alle bis 100 °C und bei 10 hPa

WO 02/10257

78

PCT/EP01/08699

siedenden Bestandteile abdestilliert. Die Reaktion ergab 61,8 g eines braunen Produktes der Struktur



welches zunächst als sirupöse Masse vorlag und beim Erkalten ohne zu kristallisieren erstarrte.

15

¹³C-NMR:

Substruktur	shift (ppm)
-CH(OH)-CH ₂ -N-CH ₂ -CH ₂ -N ⁺ -CH ₂ -C(O)-	64,9
-CH(OH)-CH ₂ -N-CH ₂ -CH ₂ -N ⁺ -CH ₂ -C(O)-	53,4
-CH(OH)-CH ₂ -N-CH ₂ -CH ₂ -N ⁺ -CH ₂ -C(O)-	46,1
-CH(OH)-CH ₂ -N-CH ₂ -CH ₂ -N ⁺ -CH ₂ -C(O)-	60,2
-CH(OH)-CH ₂ -N-CH ₂ -CH ₂ -N ⁺ -CH ₂ -C(O)-	61,8
-CH(OH)-CH ₂ -N-CH ₂ -CH ₂ -N ⁺ -CH ₂ -C(O)-	166,7
-CH ₃ -N ⁺ ≡	50,7

Gemäß ¹³C-NMR Spektrum erfolgt die Quaternierung selektiv an den methylsubstituierten Stickstoffatomen.

20

Beispiel 3 (Erste Ausführungsform der Erfindung)

Zum Nachweis der weichmachenden Eigenschaften als interner Weichmacher während des Waschprozesses wurden gebleichte und an der Oberfläche nicht weiter ausgerüstete Baumwollstreifen einem Waschprozeß in Gegenwart von Ariel Futur[®],

25

WO 02/10257

79

PCT/EP01/08699

bentonithaltigem Dash 2 in 1[®] sowie des in Beispiel 1 beschriebenen ethylenoxidmodifizierten Esterquats unterworfen. Es wurden folgende Randbedingungen eingehalten.

	Streifen 1	Streifen 2	Streifen 3
Streifengewicht (g)	11,81	10,81	10,9
Wassermenge (ml)	590	540	550
Detergenz	0,59g Ariel Futur [®]	0,54g Ariel Futur [®]	0,55g Dash 2 in 1 [®]
Quat Bsp. 1	0,17 g	-	-
Note Ø	1,7	2,4	1,9

5

Das Wasser wurde auf 60 °C erhitzt, die Detergenzien und im Falle des Baumwollstreifens 1 zusätzlich die Verbindung gemäß Beispiel 1 gelöst. Anschließend wurden die Baumwollstreifen in diesen Lösungen für 30 Minuten gewaschen. Nachfolgend wurden die Streifen fünfmal mit jeweils 600 ml Wasser gespült und abschließend 30 Minuten bei 120 °C getrocknet.

10

15 Testpersonen bewerteten die Baumwollstreifen auf die Weichheit des Griffs hin, wobei die Note 1 dem weichesten Streifen und die Note 3 dem als am härtesten empfundenen Streifen zugeteilt wurde.

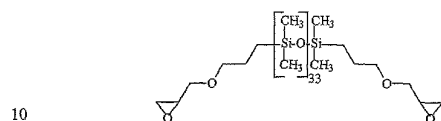
15

Im Ergebnis der Bewertung erhielt der Baumwollstreifen 1 die Durchschnittsnote 1,7. Der Baumwollstreifen 2 wurde durchschnittlich mit 2,4 und der bentonitbehandelte Streifen 3 mit 1,9 bewertet.

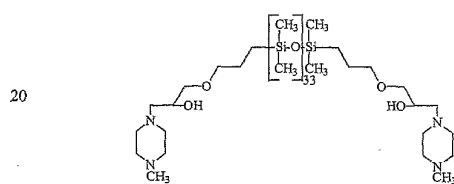
20

Beispiel 4 (Zweite Ausführungsform der Erfindung)

4a) 211,1 g (0,15 mol Epoxygruppen) eines Epoxysiloxans der durchschnittlichen
 5 Zusammensetzung



und 15,2 g (0,15 mol) N-Methylpiperazin wurden in 225 ml i-Propanol gelöst und 4
 Stunden auf 90 °C erhitzt. Nach dem Reaktionsende wurde das Lösungsmittel durch
 Destillation im Wasserstrahlvakuum und abschließend im Ölpumpenvakuum entfernt.
 15 Es wurden 217 g eines klaren, gelblichen Produktes der Struktur



erhalten.

25 ¹³C-NMR:

Substruktur	shift (ppm)
-CH(OH)-	66,07
-CH(OH)-CH ₂ -N-	60,74
-CH(OH)-CH ₂ -N-CH ₂ -	53,20
-CH(OH)-CH ₂ -N-CH ₂ -CH ₂ -	55,10
-CH ₃ -N=	45,87

WO 02/10257

81

PCT/EP01/08699

- 4b) 200 g (1,21 mol) Triethylenglycolmonomethylether wurden unter Stickstoff bei Raumtemperatur vorgelegt. Unter intensiven Rühren wurde innerhalb 30 Minuten 151 g (1,34 mol) Chloressigsäurechlorid zugetropft. Während des Zutropfens stieg die Temperatur auf 90 °C an und eine intensive HCl-Entwicklung setzte ein. Nach
- 5 Beendigung des Zutropfens wurde der Ansatz 30 Minuten auf 130 °C erhitzt. Abschließend wurden alle bis 130 °C und bei 20 hPa siedenden Bestandteile abdestilliert. Es wurden 301 g einer hellgelben, viskosen Flüssigkeit der Zusammensetzung



erhalten.

Die gaschromatographisch bestimmte Reinheit des Esters beträgt 99%.

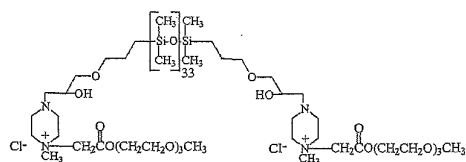
15

¹³C-NMR:

Substruktur	shift (ppm)
ClCH ₂ -	40,8
ClCH ₂ -C(O)-	167,3
ClCH ₂ -CH ₂ -C(O)-OCH ₂ -	65,2
ClCH ₂ -CH ₂ -C(O)-OCH ₂ CH ₂ -	68,7
-CH ₂ -OCH ₃	58,8

- 4c) 19,61 g (6,5*10⁻³ mol) des α,ω-Aminosiloxans gemäß Beispiel 4a) und 3,12 g (1,3*10⁻² mol) des Chloressigsäureesters gemäß Beispiel 4b) wurden unter Stickstoff
- 20 in 50 ml i-Propanol gelöst und 12 Stunden auf Rückflußtemperatur erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurden alle bis 70 °C und bei 20 hPa siedenden Bestandteile entfernt. Es wurden 19,7 g eines gelblich-hellbraunen viskosen Öles der Formel

25



erhalten. Gaschromatographisch wurde ein quantitativer Umsatz des Esters festgestellt.

^{13}C -NMR:

Substruktur	shift (ppm)
$-\text{CH}(\text{OH})-$	65,9/66,1
$-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{N}-$	52,6
$-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-$	45,4
$-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	60,5/60,6
$-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+-\text{CH}_2-$	61,4
$-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-$	169,6/169,9
$\text{CH}_3-\text{N}^+=$	52,9
$-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$	58,6

- 5 Gemäß ^{13}C -NMR Spektrum erfolgt die Quartärnierung selektiv an den methylysubstituierten Stickstoffatomen.

Beispiel 5 (Zweite Ausführungsform der Erfindung)

- 10 Zum Nachweis der weichmachenden Eigenschaften wurden gebleichte und an der Oberfläche nicht weiter ausgerüstete Baumwollstreifen einem Waschprozeß in Gegenwart von Ariel Futur®, bentonithaltigem Dash 2 in 1®, sowie des in Beispiel 4 beschriebenen ethylenoxidmodifizierten Esterquats unterworfen. Es wurden folgende Randbedingungen eingehalten.

15

	Streifen 1	Streifen 2	Streifen 3
Streifengewicht (g)	13,06	12,92	13,35
Wassermenge (ml)	653	646	667
Detergenz	0,65g Ariel Futur®	0,64g Dash 2 in 1®	0,67g Ariel Futur®
Esterquat Bsp. 4	0,2 g	-	-
Note Ø	1,2	2,0	2,8

WO 02/10257

83

PCT/EP01/08699

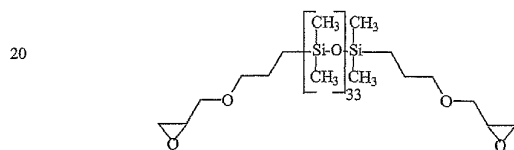
Das Wasser wurde auf 60 °C erhitzt, die Detergenzien und im Falle des Baumwollstreifens 1 zusätzlich das Esterquat gemäß Beispiel 4 gelöst. Anschließend wurden die Baumwollstreifen in diesen Lösungen für 30 Minuten gewaschen. Nachfolgend wurden die Streifen fünfmal mit jeweils 600 ml Wasser gespült und abschließend 30 Minuten bei 120 °C getrocknet.

14 Testpersonen bewerteten die drei Baumwollstreifen auf die Weichheit des Griffs hin, wobei die Note 1 dem weichsten Streifen und die Note 3 dem als am härtesten empfundenen Streifen zugeteilt wurde.

10 Im Ergebnis der Bewertung erhielt der Baumwollstreifen 1 die Durchschnittsnote 1,2. Der bentonitbehandelte Baumwollstreifen 2 wurde durchschnittlich mit 2,0 und der Streifen 3 mit 2,8 bewertet.

15 Beispiel 6 (Dritte Ausführungsform der Erfindung)

6a) 281,6 g (0,1 mol) eines Epoxysiloxans der durchschnittlichen Zusammensetzung



25 und 8,6 g (0,1 mol) Piperazin wurden in 300 ml i-Propanol gelöst und für 5 Stunden auf Rückflußtemperatur erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Lösungsmittel durch Destillation im Wasserstrahl- und anschließend im Ölpumpenvakuum entfernt. Es wurden 283 g eines klaren, honigartigen Produktes der

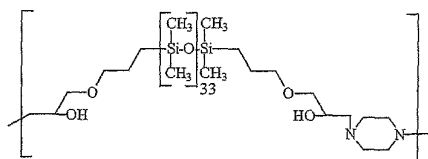
30 Struktur

WO 02/10257

84

PCT/EP01/08699

5



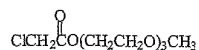
erhalten.

10 ^{13}C -NMR:

Substruktur	shift (ppm)
$-\text{CH}(\text{OH})-$	66,1
$-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{N}-$	60,7
$-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-$	53,4
$-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-$	53,4

6b) In einer Glasapparatur wurden 200 g (1,21 mol) Triethylenglycolmonomethylether unter Stickstoff bei Raumtemperatur vorgelegt. Innerhalb von 30 Minuten wurden unter intensiven Rühren 151 g (1,34 mol) Chloressigsäurechlorid zugetropft. Während des Zutropfens stieg die Temperatur auf 90 °C an, und intensive HCl-Entwicklung setzte ein. Nach Beendigung des Zutropfens wurde der Ansatz 30 Minuten auf 130 °C erhitzt. Abschließend wurden alle bis 130 °C und 20 hPa siedenden Bestandteile abdestilliert. Es wurden 301 g einer hellgelben, viskosen Flüssigkeit der Zusammensetzung

20



erhalten. Die gaschromatographisch bestimmte Reinheit des Esters beträgt 99%.

25 ^{13}C -NMR:

Substruktur	shift (ppm)
$\text{Cl}-\text{CH}_2-$	40,8
$\text{ClCH}_2-\text{C}(\text{O})-$	167,3

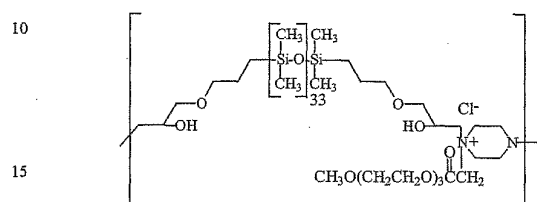
WO 02/10257

85

PCT/EP01/08699

$\text{ClCH}_2\text{-C(O)-OCH}_2\text{-}$	65,2
$\text{ClCH}_2\text{-C(O)-OCH}_2\text{CH}_2\text{-}$	68,7
$\text{-CH}_2\text{-OCH}_3$	58,8

- 6c) 8,71 g ($6 \cdot 10^{-3}$ mol tertiäre Aminogruppen) des polymeren Aminosiloxans gemäß Beispiel 6a) und 0,72 g ($3 \cdot 10^{-3}$ mol) des Chloressigsäureesters gemäß Beispiel 6b) wurden unter Stickstoff in 20 ml i-Propanol gelöst und 11 Stunden auf
- 5 Rückflußtemperatur erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurden im Wasserstrahlpumpenvakuum und anschließend im Ölpumpenvakuum alle bis 70 °C und bei 2 hPa siedenden Bestandteile entfernt. Es werden 9 g einer gelben, hochgradig viskosen Masse der Formel



gewonnen:

20 ^{13}C -NMR:

Substruktur	shift (ppm)
-CH(OH)-	65,7
$\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-N-}$	51,7
$\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-N-CH}_2\text{-}$	43,3
$\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$	64,1
$\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+\text{-CH}_2\text{-}$	60,7
$\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+\text{-CH}_2\text{-CH(OH)-}$	68,8
$\text{-N}^+\text{-CH}_2\text{-C(O)-}$	61,7
$\text{-N}^+\text{-CH}_2\text{-C(O)-}$	167,6

Beispiel 7 (Dritte Ausführungsform der Erfindung)

Zum Nachweis der weichmachenden Eigenschaften als interner Weichmacher während des Waschprozesses wurden gebleichte und an der Oberfläche nicht weiter
 5 ausgerüstete Baumwollstreifen einem Waschprozeß in Gegenwart von Ariel Futur®, bentonithaltigem Dash 2 in 1® sowie des in Beispiel 6 beschriebenen ethylenoxidmodifizierten polyquaternären Polysiloxanester unterworfen. Es wurden folgende Randbedingungen eingehalten.

	Streifen 1	Streifen 2	Streifen 3
Streifengewicht (g)	13,36	13,61	13,44
Wassermenge (ml)	668	681	670
Detergenz	0,66 g Ariel Futur®	0,68 g Ariel Futur®	0,65g Dash 2 in 1®
Quat Bsp. 6	0,2 g	-	-
Note Ø	1,4	2,7	1,9

10

Das Wasser wurde auf 60°C erhitzt, die Detergenzien und im Falle des Baumwollstreifens 1 zusätzlich das ethylenoxidmodifizierte polyquaternäre Polysiloxanester gemäß Beispiel 6 gelöst. Anschließend wurden die Baumwollstreifen in diesen Lösungen für 30 Minuten gewaschen. Nachfolgend wurden die Streifen
 15 jeweils fünfmal mit 600 ml Wasser gespült und abschließend 30 Minuten bei 120°C getrocknet.

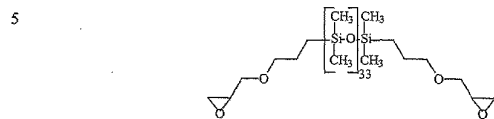
14 Testpersonen bewerteten die drei Baumwollstreifen auf die Weichheit des Griffs hin, wobei die Note 1 dem weichsten Streifen und die Note 3 dem als am härtesten empfundenen Streifen zugeteilt wurde.
 20

Im Ergebnis der Bewertung erhielt der Baumwollstreifen 1 die Durchschnittsnote 1,4. Der Baumwollstreifen 2 wurde durchschnittlich mit 2,7 und der mit Bentonit behandelte Streifen 3 mit 1,9 bewertet.

25

Beispiel 8 (Vierte Ausführungsform der Erfindung)

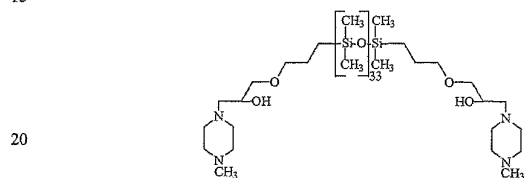
8a) 211,1 g (0,15 mol Epoxygruppen) eines Epoxysiloxans der durchschnittlichen Zusammensetzung



10

und 15,2 g (0,15 mol) N-Methylpiperazin wurden in 225 ml i-Propanol gelöst und 4 Stunden auf 90 °C erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel durch Destillation im Wasserstrahl- und abschließend Ölpumpenvakuum entfernt. Es werden 217 g eines klaren, gelblichen Produktes der Struktur

15



erhalten.

25

¹³C-NMR:

Substruktur	shift (ppm)
-CH(OH)-	66,07
-CH(OH)-CH ₂ -N-	60,74
-CH(OH)-CH ₂ -N-CH ₂ -	53,20
-CH(OH)-CH ₂ -N-CH ₂ -CH ₂ -	55,10
CH ₃ -N=	45,87

- 8b) 150 g (1 mol OH-Gruppen) eines Polyethylenglycols mit einem Molekulargewicht von 300 g/mol (6,4 Ethylenoxid-Einheiten) wurden unter Stickstoff bei Raumtemperatur vorgelegt. Unter intensiven Rühren wurden innerhalb 30 Minuten 152,4 g (1,2 mol) 3-Chlorpropionsäurechlorid zugetropft. Während des Zutropfens stieg die Temperatur auf 70 °C an und eine intensive HCl-Entwicklung setzte ein. Nach Beendigung des Zutropfens wurde der Ansatz 30 Minuten auf 120 °C erhitzt. Abschließend wurden alle bis 120 °C und bei 20 hPa siedenden Bestandteile abdestilliert. Es wurden 244 g einer hellgelben, viskosen Flüssigkeit der Zusammensetzung

10



erhalten.

- 15 Gaschromatographisch konnte festgestellt werden, daß im Reaktionsprodukt die OH-terminierten Oligoethylenglycole nicht mehr vorhanden sind.

¹³C-NMR:

Substruktur	shift (ppm)
ClCH ₂ -	39,19
ClCH ₂ -CH ₂ -	37,49
ClCH ₂ -CH ₂ -C(O)-	170,17
ClCH ₂ -CH ₂ -C(O)-OCH ₂ -	64,01
ClCH ₂ -CH ₂ -C(O)-OCH ₂ CH ₂ -	68,97

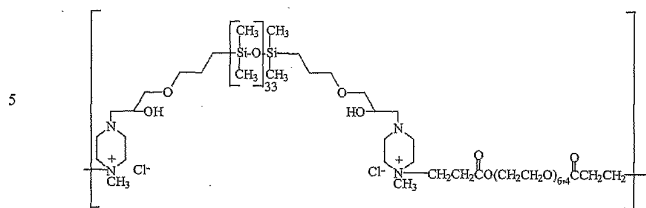
- 20 8c) 19,61 g (6,5*10⁻³ mol) des α,ω-Aminosiloxans gemäß Beispiel 8a) und 3,12 g (6,5*10⁻³ mol) des α,ω-3-Chlorpropionsäureesters gemäß Beispiel 8b) wurden unter Stickstoff in 50 ml i-Propanol gelöst und 12 Stunden auf Rückflußtemperatur erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurden alle bis 70 °C und bei 20 hPa siedenden Bestandteile entfernt. Es wurden 21,6 g eines gelblichen Waxes der Formel

25

WO 02/10257

89

PCT/EP01/08699



10 erhalten.

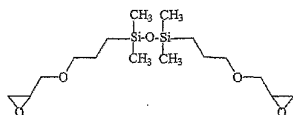
¹³C-NMR:

Substruktur	shift (ppm)
-CH(OH)-	68,9
-CH(OH)-CH ₂ -N-	52,8
-CH(OH)-CH ₂ -N-CH ₂ -	43,6
-CH(OH)-CH ₂ -N-CH ₂ -CH ₂ -	63,3
-CH(OH)-CH ₂ -N-CH ₂ -CH ₂ -N ⁺ -CH ₂ -	60,2
-CH(OH)-CH ₂ -N-CH ₂ -CH ₂ -N ⁺ -CH ₂ -CH ₂ -	25,5
-CH(OH)-CH ₂ -N-CH ₂ -CH ₂ -N ⁺ -CH ₂ -CH ₂ -C(O)-	165,7
CH ₃ -N ⁺ =	50,6

15 Gemäß ¹³C-NMR Spektrum erfolgt die Quartärnierung selektiv an den methylnsubstituierten Stickstoffatomen.

Beispiel 9 (Vierte Ausführungsform der Erfindung)

20 9a) In Analogie zu Beispiel 8a) wurden 181,3 g (0,5 mol) eines Epoxysiloxans der Formel



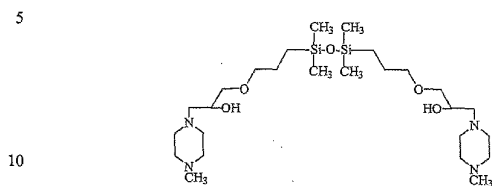
25

WO 02/10257

90

PCT/EP01/08699

mit 101,2 g (1 mol) N-Methylpiperazin in 100 ml i-Propanol zur Reaktion gebracht. Nach Entfernung aller bis 130 °C und bei 20 hPa siedenden Bestandteile wurden 276 g eines mittelbraunen, klaren Amins der Formel



erhalten.

Gaschromatographisch wurde ein Reaktionsumsatz der beiden Komponenten von größer 99% festgestellt.

15

9b) 6,2 g ($1,1 \cdot 10^{-2}$ mol) des Aminosiloxans gemäß Beispiel 9a), 33,21 g ($1,1 \cdot 10^{-2}$ mol) des α,ω -Aminosiloxans gemäß Beispiel 8a) und 10,59 g ($2,2 \cdot 10^{-2}$ mol) des 3-Chlorpropionsäureesters gemäß Beispiel 8b) wurden in 50 ml i-Propanol aufgenommen und unter Stickstoff 10 Stunden auf Rückflußtemperatur erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurden alle bis 40° C und bei 20 hPa siedenden Bestandteile entfernt. Es wurden 48,7 g einer braunen, wachsartigen Verbindung der mittleren Zusammensetzung

20

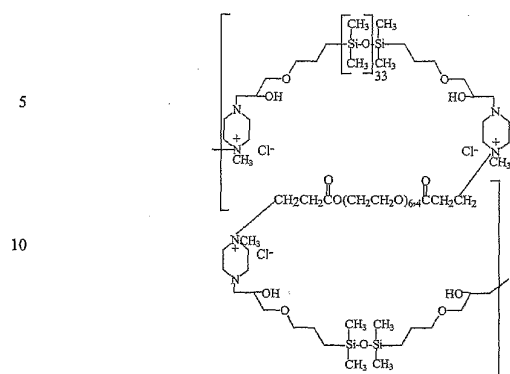
25

30

WO 02/10257

91

PCT/EP01/08699



erhalten, in welcher die beiden unterschiedlichen Siloxanblöcke im Verhältnis 1: 1 vorliegen

¹³C-NMR:

Substruktur	shift (ppm)
-CH(OH)-	69,1
-CH(OH)-CH ₂ -N-	52,7/52,9
-CH(OH)-CH ₂ -N-CH ₂ -	43,8
-CH(OH)-CH ₂ -N-CH ₂ -CH ₂ -	63,6
-CH(OH)-CH ₂ -N-CH ₂ -CH ₂ -N ⁺ -CH ₂ -	60,5
-CH(OH)-CH ₂ -N-CH ₂ -CH ₂ -N ⁺ -CH ₂ -CH ₂ -	25,5
-CH(OH)-CH ₂ -N-CH ₂ -CH ₂ -N ⁺ -CH ₂ -CH ₂ -C(O)-	166,0
CH ₃ -N ⁺ ≡	50,6

20

Signale für CH₃-Gruppen in tertiären Aminostrukturen (siehe NMR-Datensatz zu Beispiel 8a) werden nicht mehr gefunden.

25

Beispiel 10 (Vierte Ausführungsform der Erfindung)

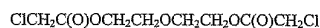
- Zum Nachweis der weichmachenden Eigenschaften wurden gebleichte und an der Oberfläche nicht weiter ausgetüschete Baumwollstreifen einem Waschprozeß in Gegenwart von Ariel Futur®, bentonithaltigem Dash 2 in 1® und des in Beispiel 8 beschriebenen ethylenoxidmodifizierten Esterquats unterworfen. Es wurden folgende Randbedingungen eingehalten.

	Streifen 1	Streifen 2	Streifen 3
Streifengewicht (g)	13,43	12,94	13,17
Wassermenge (ml)	671	647	658
Detergenz	0,67 g Ariel Futur®	0,64 g Dash 2 in 1®	0,65 g Ariel Futur®
Esterquat Bsp. 8	0,2 g		
Note Ø	1,6	1,9	2,5

- Das Wasser wurde auf 60 °C erhitzt, die Detergenzien und im Falle des Baumwollstreifens 1 zusätzlich die Verbindung gemäß Beispiel 1 gelöst. Anschließend wurden die Baumwollstreifen in diesen Lösungen 30 Minuten gewaschen. Nachfolgend wurden die Streifen fünfmal mit jeweils 600 ml Wasser gespült und abschließend 30 Minuten bei 120 °C getrocknet.
- 17 Testpersonen bewerteten die drei Baumwollstreifen auf die Weichheit des Griffs hin, wobei die Note 1 dem weichesten Streifen und die Note 3 dem als am härtesten empfundenen Streifen zugeteilt wurde.
- Im Ergebnis der Bewertung erhielt der Baumwollstreifen 1 die Durchschnittsnote 1,6. Der bentonitbehandelte Baumwollstreifen 2 wurde mit 1,9 und Streifen 3 durchschnittlich mit 2,5 bewertet.

Beispiel 11 (Fünfte Ausführungsform der Erfindung)

11a) 238g (2,24 mol) Diethylenglycol werden unter Stickstoff bei Raumtemperatur vorgelegt. Unter intensiver Rührung werden innerhalb einer Stunde 558g (4,93 mol) Chloressigsäurechlorid zugetropft. Während des Zutropfens steigt die Temperatur auf 82°C an und eine intensive HCl-Entwicklung setzt ein. Nach Beendigung des Zutropfens wird der Ansatz für 30 Minuten auf 130°C erhitzt. Abschließend werden alle bis 130°C/20hPa siedenden Bestandteile abdestilliert. Es werden 566g eines hellgelben Öls der Zusammensetzung



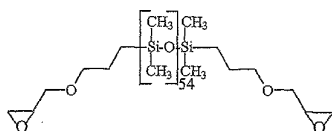
erhalten.

Die gaschromatographisch bestimmte Reinheit des Esters beträgt 99,2 %.

¹³C-NMR:

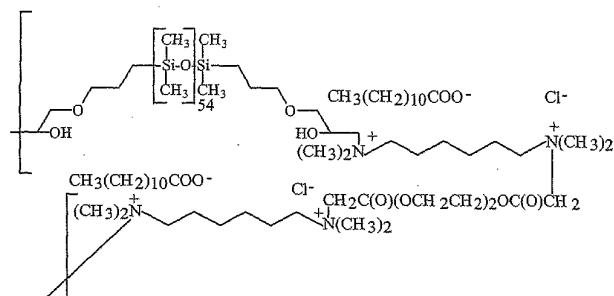
Substruktur	shift (ppm)
$\text{Cl}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$	40,7
$\text{ClCH}_2-\underline{\text{C}}(\text{O})-$	167,1
$\text{ClCH}_2-\text{C}(\text{O})-\underline{\text{O}}\text{CH}_2-$	65,2
$\text{ClCH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{OCH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$	68,6

11b) In einem 1 Liter Dreihalskolben werden 18g Wasser und 8,62g (0,1 mol tertiäre Aminogruppen) N,N,N',N'-Tetramethyl-1,6-hexandiamin bei Raumtemperatur vorgelegt. Innerhalb von 5 Minuten werden 36,0g (0,09 mol) Dodecansäure in Form einer 50%igen Lösung in 2-Propanol zugesetzt. Nach Erwärmung des Ansatzes auf 50°C werden innerhalb von 30 Minuten 194,7g (0,09 mol Epoxygruppen) eines Epoxysiloxans der durchschnittlichen Zusammensetzung



und 1,3g (0,01 mol Alkylhalogenidgruppen) des Esterderivates gemäß 11a) in 22,5ml 2-Propanol zugetropft. Die gelbe, trübe Mischung wird für 6 Stunden auf Rückflußtemperatur erhitzt. Nach Entfernung aller bis 100°C/2mmHg in Vakuum flüchtigen Bestandteile werden 210g eines gelben, trüben Materials gewonnen.

5 welches das folgende Strukturelement umfaßt:

¹³C-NMR:

Substruktur	Shift (ppm)
$\text{—CH(OH)—CH}_2\text{—N}^+[(\text{CH}_3)_2]\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$	65,3
$\text{—CH(OH)—CH}_2\text{—N}^+[(\text{CH}_3)_2]\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$	64,6
$\text{—CH(OH)—CH}_2\text{—N}^+[(\text{CH}_3)_2]\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$	53,1/53,3
$\text{—CH(OH)—CH}_2\text{—N}^+[(\text{CH}_3)_2]\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$	64,8
$\text{—CH(OH)—CH}_2\text{—N}^+[(\text{CH}_3)_2]\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$	23,4
$\text{—O—C(O)—CH}_2\text{—N}^+[(\text{CH}_3)_2]\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$	174,2
$\text{—O—C(O)—CH}_2\text{—N}^+[(\text{CH}_3)_2]\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$	62,0
$\text{—O—C(O)—CH}_2\text{—N}^+[(\text{CH}_3)_2]\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$	53,7

10

Beispiel 12 (Fünfte Ausführungsform der Erfindung) und Vergleichsbeispiel

Zum Nachweis der Eignung als waschbeständiger, hydrophiler Weichmacher wurde weißer Baumwolljersey der nachfolgend beschriebenen Behandlung mit einer auf dem

quartären Ammoniumsalz gemäß Beispiel 11 beruhenden Formulierung unterworfen. Zum Vergleich wurde ein kommerziell erhältlicher hydrophiler Weichmacher benutzt. Es wurden zunächst folgende klare Stammformulierungen hergestellt:

Erfindungsgemäß Bsp.11	kommerziell erhältlicher hydrophiler Weichmacher Magnasoft® HSSD (OSi Specialities)
17,7g Quat Beispiel 11	20,0g Siloxanweichmacher
0,4g Essigsäure	0,2g Essigsäure
0,3g Na-Acetat	79,8g dest. Wasser
10,5g Renex 36® (Henkel)	
1,8g Renex 30® (Henkel)	
67,3g dest. Wasser	

5

20g dieser Stammformulierungen wurden in 980g destilliertem Wasser gelöst. Anschließend erfolgt mit diesen effektiv 0,35% bzw. 0,4% Siloxanwirkstoff enthaltenden Formulierungen eine Ausrüstung von 60 cm x 90 cm großen und 37g schweren Baumwolljerseystücken im Foulardverfahren. Hierzu wird das

10

Baumwollmaterial 5 Sekunden vollständig in die jeweilige Formulierung eingetaucht und nach Zwangsapplikation bei 120°C für 3 Minuten getrocknet.

Nachfolgend werden die Lappen geteilt und jeweils eine Hälfte fünf maschinellen Waschzyklen in Gegenwart eines Feinwaschmittels (1,7g Waschmittel/ Liter

15

Waschflotte) unterzogen. Jeder Waschzyklus dauert 25 Minuten, die Waschtemperatur beträgt 40°C.

An den ungewaschenen und gewaschenen Textilstücken wurde die Hydrophilie (Einziehzeit eines Wassertropfens in Sekunden) bestimmt und zusätzlich von 5

20

Testpersonen der Griff bewertet.

	Hydrophilie (s)	Griff
Erfindungsgemäß Bsp. 11 ausgerüstet; Ungewaschen	1	Glatt, flach, weich
Erfindungsgemäß Bsp.11 ausgerüstet; 5 x gewaschen	<1	Glatt, flach, mittelweich
kommerziell erhältlicher hydrophiler Weichmacher Ungewaschen	1	Glatt, flach
kommerziell erhältlicher hydrophiler Weichmacher 5 x gewaschen	1	Hart

Die Ergebnisse zeigen, daß das erfindungsgemäß ausgerüstete Textilmaterial auch nach 5 Waschzyklen noch über die gewünschte Eigenschaftskombination aus Hydrophilie, ausgedrückt durch eine sehr kurze Tropfeneinziehzeit, und dem
5 silicontypischem Griff verfügt.

Beispiel 13 (Fünfte Ausführungsform der Erfindung)

Zum Nachweis der weichmachenden Eigenschaften als interner Weichmacher während
10 des Waschprozesses wurden gebleichte und an der Oberfläche nicht weiter ausgerüstete Baumwollstreifen einem Waschprozeß in Gegenwart von Ariel Futur®, bentonithaltigem Dash 2 in 1® sowie des in Beispiel 11 beschriebenen Siliconquats unterworfen. Es wurden folgende Randbedingungen eingehalten.

	Streifen 1	Streifen 2	Streifen 3
Streifengewicht (g)	12,82	13,06	13,30
Wassermenge (ml)	639	654	671
Detergenz	0,63g Ariel Futur®	0,66g Ariel Futur®	0,67g Dash 2 in 1®
Quat Bsp. 11	0,2 g	-	-
Note Ø	1,4	2,8	1,8

Das Wasser wird auf 60°C erhitzt, die Detergenzien und im Falle des Baumwollstreifens 1 zusätzlich das Siliconquat gemäß Beispiel 1 gelöst. Anschließend werden die Baumwollstreifen in diesen Lösungen für 30 Minuten gewaschen. Nachfolgend werden die Streifen in 5x600ml Wasser gespült und abschließend 30 Minuten bei 120°C getrocknet.

16 Testpersonen haben die drei Baumwollstreifen auf die Weichheit des Griffs hin bewertet, wobei die Note 1 dem weichsten Streifen und die Note 3 dem als am härtesten empfundenen Streifen zugeteilt wurde.

10 Im Ergebnis der Bewertung erhielt der Baumwollstreifen 1 die Durchschnittsnote 1,4. Der Baumwollstreifen 2 wurde durchschnittlich mit 2,8 und der bentonitbehandelte Streifen 3 mit 1,8 bewertet.

15 Die erfindungsgemäßen Polysiloxanverbindungen zeigen eine ausgezeichnete Waschbeständigkeit und Substantivität.

Zwar wird beispielsweise in der EP-A-282720 die Verwendung von polyquartären Polysiloxanen in kosmetischen Formulierungen, speziell zur Behandlung von Haaren beschrieben, und als Vorteile werden generell eine verbesserte Kämmbarkeit, ein guter Glanz, eine hohe antistatische Effektivität und eine verbesserte Auswaschbeständigkeit genannt.

Die letztgenannte Eigenschaft ist jedoch nicht mit Waschbeständigkeit gleichzusetzen. Während sich die Auswaschbeständigkeit aus Haaren auf den kurzzeitigen Angriff von vornehmlich Wasser und sehr milden, die Haut nicht irritierenden Tensiden bezieht, haben waschbeständige, hydrophile Weichmacher für Textilien dem Angriff konzentrierter Tensidlösungen mit hohem Fett- und Schmutzlösevermögen zu widerstehen. Diesen Tensidsystemen sind in modernen Waschmitteln stark alkalische Komplexbildner, oxidativ wirkende Bleichmittel und komplexe Enzymsysteme hinzugefügt. Die Einwirkung erfolgt häufig über Stunden bei erhöhten Temperaturen. Aus diesen Gründen heraus ist eine Übertragung von Erfahrungen aus dem Kosmetikbereich auf das Gebiet der waschbeständigen Textilweichmacher nicht möglich. Die im Stand der Technik zitierte DE-OS 3236466 zeigt auf, daß zur

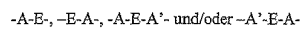
Erzielung einer waschbeständigen Textilausrüstung auf vernetzungsfähige Systeme zu orientieren gewesen wäre.

- Analog dazu war nicht zu erwarten, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen als
- 5 Weichmacher in auf nichtionischen oder anionischen/nichtionischen Tensiden beruhenden Formulierungen zur Wäsche von Fasern und Textilien wirksam sein könnten. Auch in diesen Fällen erfolgt über lange Zeiträume bei erhöhten Temperaturen die Einwirkung der aggressiven Detergenzienformulierung. Erschwerend kommt hinzu, daß die vorgelagerte Modifizierung der Faseroberfläche
- 10 mit weichmachenden Substanzen entfällt.

PATENTANSPRÜCHE:

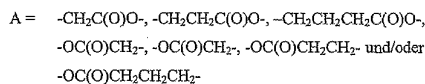
1. Polysiloxan-Verbindung enthaltend:

5 a) mindestens eine Polyalkylenoxid-Struktureinheit der allgemeinen Formeln:

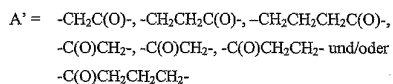


worin

10

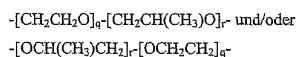


15



E = eine Polyalkylenoxidgruppe der allgemeinen Formeln:

20



mit

q = 1 bis 200,

25

r = 0 bis 200,

wobei das endständige Sauerstoffatom der Gruppe A an die endständige

-CH₂-Gruppe der Gruppe E, und das endständige Carbonyl-

Kohlenstoffatom der Gruppe A' an das endständige Sauerstoffatom der

30

Gruppe E jeweils unter Ausbildung von Estergruppen binden,

und/oder mindestens eine endständige Polyalkylenoxid-Struktureinheit der

Formel



worin A und E die oben genannte Bedeutung aufweisen, und

$R^2 =$ H, geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C_1 - C_{20} -
Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, oder -C(O)-
unterbrochen und mit -OH substituiert und acetylenisch,
olefinisch oder aromatisch sein kann,

b) mindestens ein zweiwertiger oder dreiwertiger organischer Rest, der
mindestens eine Ammoniumgruppe enthält,

c) mindestens eine Polysiloxan-Struktureinheit der allgemeinen Formel:

-K-S-K-,

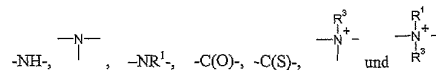
mit

S =



worin $R^1 =$ C_1 - C_{22} -Alkyl, C_1 - C_{22} -Fluoralkyl oder Aryl,
 $n =$ 0 bis 1000, und wenn mehrere Gruppen S in der
Polysiloxanverbindung vorliegen, diese gleich oder
verschieden sein können,

K = ein zweiwertiger oder dreiwertiger geradkettiger, cyclischer
oder verzweigter C_2 - C_{40} -Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-,



unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, worin

R^1 wie oben definiert ist, oder gegebenenfalls eine
Bindung zu einem zweiwertigen Rest R^3 darstellt,

WO 02/10257

101

PCT/EP01/08699

5 R^3 einen einwertigen oder zweiwertigen
geradkettigen, cyclischen oder verzweigten C_1 -
 C_{20} -Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-,
-C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH
substituiert sein kann, oder -A-E- R^2 darstellt,
worin A, E und R^2 wie oben definiert ist,

10 wobei die Reste K gleich oder verschieden voneinander sein
können, und im Falle, dass K einen dreiwertigen Rest darstellt,
die Absättigung der dritten Valenz über eine Bindung an den
vorstehend genannten organischen Rest, der mindestens eine
Ammoniumgruppe enthält, erfolgt,

15 d) mindestens einen organischen oder anorganischen Säurerest zur Neutralisation
der aus der(n) Ammoniumgruppe(n) resultierenden Ladungen.

2. Polysiloxanverbindungen nach Anspruch 1, worin

20 $K =$ ein zweiwertiger oder dreiwertiger geradkettiger, cyclischer
oder verzweigter C_2 - C_{40} -Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-,
-NH-, $\begin{array}{c} \text{---N---} \\ | \end{array}$, -NR¹-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit
-OH substituiert sein kann, worin R^1 wie oben definiert ist, und
wobei die Reste K gleich oder verschieden voneinander sein
können.

25 3. Polysiloxanverbindungen nach Anspruch 1 oder 2, worin der zuvor genannte
organische Rest, der mindestens eine Ammoniumgruppe enthält, als Komponente b)
ein Rest der allgemeinen Formel:

30 $-N^1-F-N^1-$
worin

N¹ eine quartäre Ammoniumgruppe der allgemeinen Formel



5 ist, worin

R⁴ ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder
 verzweigter C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch
 -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH
 10 substituiert sein kann,

R⁵ ein einwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₁-
 C₂₀-Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch -O-, -NH-,
 -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann,
 15 oder eine Einfachbindung zu einem zweiwertigen Rest R⁴ oder
 einem vierwertigen Rest F darstellt, und die Reste R⁴ und R⁵
 innerhalb der Gruppe -N¹-F-N¹- sowie in der
 Polysiloxanverbindung gleich oder verschieden voneinander sein
 können,

20 F = ein zweiwertiger oder vierwertiger geradkettiger, cyclischer
 oder verzweigter C₂-C₃₀-Kohlenwasserstoffrest darstellt, der
 durch -O-, -NH-, $-\text{N}^+$, -C(O)-, -C(S)-, eine Siloxankette S,
 wobei für S die oben genannten Bezüge gelten, unterbrochen
 25 und mit -OH substituiert sein kann,

ein Rest der allgemeinen Formel:



worin R⁶ = ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder

WO 02/10257

103

PCT/EP01/08699

verzweigter C₁-C₃₀-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, oder eine Einfachbindung zu einem dreiwertigen Rest K darstellen kann,

- 5 R⁷ ein einwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, oder -A-E-R², worin -A-E-R² die oben genannte Bedeutung aufweist, oder eine Einfachbindung zu einem zweiwertigen Rest R⁶ oder zu einem
- 10 dreiwertigen Rest K darstellt,

und die Reste R⁶ und R⁷ gleich oder verschieden voneinander sein können,

oder ein Rest der Formel

15



ist, worin

- 20 N⁵ eine Ammoniumgruppe der allgemeinen Formel



ist, worin

25

- R²³ Wasserstoff, ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann,

30

- R²⁴ Wasserstoff, ein einwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, oder eine Einfachbindung zu einem zweiwertigen Rest R²³ darstellt, und die Reste

WO 02/10257

104

PCT/EP01/08699

R^{23} und R^{24} innerhalb der Gruppe $-N^5-F^1-N^5$ sowie in der Polysiloxanverbindung gleich oder verschieden voneinander sein können,

5 F^1 = ein zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch $-O-$, $-NH-$, $\begin{array}{c} \text{---}N\text{---} \\ | \end{array}$, $-C(O)-$, $-C(S)-$ oder durch eine Gruppe $-E-$ unterbrochen sein kann,

10 und worin eine Mehrzahl der Gruppen N^5 und F^1 jeweils gleich oder verschieden voneinander sein können.

4. Polysiloxane nach irgend einem der Ansprüche 1 bis 3 der allgemeinen Formel (I),

15
$$-[B-N^1-F-N^1]_m- \quad (I)$$

worin

$m = 2$ bis 500,

20 $B = -A-E-K-S-K-E-A-$ und zusätzlich gegebenenfalls $-A-E-A'-$ bzw. $-A'-E-A-$ ist,

worin S , K , $-A-E-$, $-E-A-$, $-A-E-A'-$ bzw. $-A'-E-A-$ und $-N^1-F-N^1-$ wie oben definiert sind, und

25 der Anteil der Gruppe $-A-E-A'-$ bzw. $-A'-E-A-$ in der Gruppe B so gewählt sein kann, dass die Masse von $-A-E-A'-$ bzw. $-A'-E-A-$ 0 bis 90 % der Masse des Polysiloxananteils S im Polymer beträgt.

30 5. Polysiloxan-Verbindung nach Anspruch 1 oder 2 der allgemeinen Formel (II),

$$R^2-E-A-N^2-K-S-K-N^2-A-E-R^2 \quad (II)$$

worin

WO 02/10257

105

PCT/EP01/08699

S, K, -A-E-, -E-A- und R² die oben genannten Bedeutungen aufweisen,
und

N² ein organischer Rest, der mindestens eine quartäre
Ammoniumgruppe enthält, der allgemeinen Formel

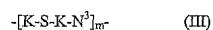


ist, worin

R⁸ = ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder
verzweigter C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-
-C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann,

R⁹ ein einwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₁-
C₂₀-Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH- -C(O)-, -C(S)-
unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, oder eine
Einfachbindung zu einem zweiwertigen Rest R⁸ oder zu einem
dreiwertigen Rest K darstellt, und die Reste R⁸ und R⁹ innerhalb
der Polysiloxanverbindung der allgemeinen Formel (II) gleich
oder verschieden voneinander sein können.

6. Polysiloxan-Verbindung nach Anspruch 1 oder 2 der allgemeinen Formel (III),



in der

S, K und m wie oben definiert sind,

N³ ein organischer Rest, der mindestens eine quartäre
Ammoniumgruppe enthält, der allgemeinen Formel

WO 02/10257

106

PCT/EP01/08699

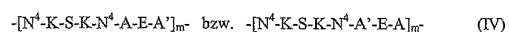


5 ist, worin

R^{10} ein einwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C_1 - C_{30} -Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann oder eine
10 Einfachbindung zu K darstellt,

$R^{11} = -A-E-R^2$, worin -A-E- R^2 die oben genannte Bedeutung aufweist.

15 7. Polysiloxan-Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2 der allgemeinen Formel (IV),



20 worin

m, K, S, -A-E-A'- und -A'-E-A- wie oben definiert sind, und

N^4 ein organischer Rest, der mindestens eine quartäre
25 Ammoniumgruppe enthält, der allgemeinen Formel



30 ist, worin

$R^{12} =$ ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann,

WO 02/10257

107

PCT/EP01/08699

R^{13} die Bedeutungen von R^{12} aufweisen kann, oder eine Einfachbindung zu K oder R^{12} darstellt,

5 und die Reste R^{12} und R^{13} gleich oder verschieden voneinander sein können.

8. Polysiloxanverbindung nach Anspruch 1 oder 2 der allgemeinen Formel (V)

10 $-[N^5-F^1-N^5-Y]_m$ (V)

worin

Y eine Gruppe der Formel

15

-K-S-K-

und

20

-A-E-A'- bzw. -A'-E-A- ist,

25 worin m, K, S, -A-E-A'- und -A'-E-A- wie oben definiert sind, die Gruppen K, S, -A-E-A'- und -A'-E-A- innerhalb der Polysiloxanverbindungen der allgemeinen Formel (V) gleich oder verschieden voneinander sein können, und das molare Verhältnis der Gruppe -K-S-K- und der Gruppe -A-E-A'- bzw. -A'-E-A- in der Polysiloxanverbindung der allgemeinen Formel (V) von 100 : 1 bis 1 : 100 ist,

30 N^5 eine Ammoniumgruppe der allgemeinen Formel



ist, worin

WO 02/10257

108

PCT/EP01/08699

- 5 R^{23} Wasserstoff, ein einwertiger oder zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann,
- 10 R^{24} Wasserstoff, ein einwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch -O-, -NH-, -C(O)-, -C(S)- unterbrochen und mit -OH substituiert sein kann, oder eine Einfachbindung zu einem zweiwertigen Rest R^{23} darstellt, und die Reste R^{23} und R^{24} innerhalb der Gruppe $-N^5-F^1-N^5$ sowie in der Polysiloxanverbindung gleich oder verschieden voneinander sein können,
- 15 $F^1 =$ ein zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest darstellt, der durch -O-, -NH-, $\text{---}\text{N}\text{---}$, -C(O)-, -C(S)- oder durch eine Gruppe -E- unterbrochen sein kann, worin E wie oben definiert ist,
- 20 und worin eine Mehrzahl von N^5 und F^1 jeweils gleich oder verschieden voneinander sein können.
9. Verwendung der Polysiloxanverbindungen nach irgend einem der Ansprüche 1 bis 8 in kosmetischen Formulierungen für die Haut- und Haarpflege, in Polituren für
- 25 die Behandlung und Ausrüstung harter Oberflächen, in Formulierungen zum Trocknen von Automobilen und anderen harten Oberflächen, zum Beispiel nach maschinellen Waschen, zur (Erst-)Ausrüstung von Textilien und Textilfasern, als separate Weichmacher nach dem Waschen von Textilien mit nichtionogenen oder anionischen/nichtionogen Detergenzienformulierungen, als Weichmacher in auf
- 30 nichtionischen oder anionischen/nichtionischen Tensiden beruhenden Formulierungen zur Textilwäsche, sowie als Mittel zur Verhinderung bzw. Rückgängigmachung von Textilverknitterungen.

10. Zusammensetzungen, enthaltend mindestens eine der Polysiloxanverbindungen nach irgend einem der Ansprüche 1 bis 8, zusammen mit mindestens einem weiteren für die Zusammensetzung üblichen Inhaltsstoff.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Inventor's Application No. PCT/EP 01/08699
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08G77/46 A61K7/48 D06M15/647 C08G77/54		
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) IPC 7 C08G A61K D06M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 50338 A (OREAL ; RICHARD HERVE (FR); LAGRANGE ALAIN (FR)) 7 October 1999 (1999-10-07) claims 1-37 page 9, line 11 - line 34	1,9,10
A	FR 2 535 730 A (OREAL) 11 May 1984 (1984-05-11) claims 1-11 page 2, paragraph 1 - page 2, paragraph 1	1
P, A	WO 00 50491 A (CK WITCO CORP) 31 August 2000 (2000-08-31) claims 1,3 page 5, paragraph 2 - page 8, paragraph 1 -/--	1
☒ Further documents are listed in the continuation of box C. ☒ Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *S* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 3 December 2001		Date of mailing of the international search report 13/12/2001
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 apo nl, Fax: (+31-70) 340-2016		Authorized officer Depijper, R

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Int. Application No. PCT/EP 01/08699
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 01 41720 A (OREAL ; MAUBRU MIREILLE (FR); BEAUQUEY BERNARD (FR)) 14 June 2001 (2001-06-14) claims 1-28	1
A	EP 0 282 720 A (GOLDSCHMIDT AG TH) 21 September 1988 (1988-09-21) claims 1-9	1
A	DE 198 17 776 A (WACKER CHEMIE GMBH) 28 October 1999 (1999-10-28) claims 1-7	1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1982)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
 information on patent family members

 Int. Application No
 PCT/EP 01/08699

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9950338	A	07-10-1999	FR 2777010 A1
			AU 2938699 A
			EP 0994910 A1
			WO 9950338 A1
			JP 2000513409 T
			US 6240929 B1
FR 2535730	A	11-05-1984	LU 84463 A1
			BE 898202 A1
			CA 1217296 A1
			CH 658664 A5
			DE 3340708 A1
			FR 2535730 A1
			GB 2131821 A ,B
			IT 1171037 B
			JP 2002795 C
			JP 5117128 A
			JP 7037367 B
			JP 1796318 C
			JP 5004975 B
			JP 59100137 A
			US 4533714 A
			US 4587321 A
WO 0050491	A	31-08-2000	US 6197876 B1
			AU 2882200 A
			WO 0050491 A1
WO 0141720	A	14-06-2001	FR 2802086 A1
			AU 1711101 A
			EP 1152736 A1
			WO 0141720 A1
EP 0282720	A	21-09-1988	DE 3705121 A1
			DE 3884427 D1
			EP 0282720 A2
			ES 2059409 T3
			US 4833225 A
DE 19817776	A	28-10-1999	DE 19817776 A1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT		Int. Aktenzeichen PCT/EP 01/08699
A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08G77/46 A61K7/48 D06M15/647 C08G77/54		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08G A61K D06M		
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, WPI Data, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 99 50338 A (OREAL ; RICHARD HERVE (FR); LAGRANGE ALAIN (FR)) 7. Oktober 1999 (1999-10-07) Ansprüche 1-37 Seite 9, Zeile 11 - Zeile 34	1,9,10
A	FR 2 535 730 A (OREAL) 11. Mai 1984 (1984-05-11) Ansprüche 1-11 Seite 2, Absatz 1 - Seite 2, Absatz 1	1
P,A	WO 00 50491 A (CK WITCO CORP) 31. August 2000 (2000-08-31) Ansprüche 1,3 Seite 5, Absatz 2 - Seite 8, Absatz 1 -/-	1
☒ 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* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die posterior ist, einem 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) *D* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausübung 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 ** Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindungsfähiger Tätigkeit beruhend betrachtet werden ** Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindungsfähiger Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *S* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts
3. Dezember 2001		13/12/2001
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 apo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Depijper, R

Formblatt PCT/ISA210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT		Int. Aktenzeichen PCT/EP 01/08699
C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, A	WO 01 41720 A (OREAL ; MAUBRU MIREILLE (FR); BEAUQUEY BERNARD (FR)) 14. Juni 2001 (2001-06-14) Ansprüche 1-28	1
A	EP 0 282 720 A (GOLDSCHMIDT AG TH) 21. September 1988 (1988-09-21) Ansprüche 1-9	1
A	DE 198 17 776 A (WACKER CHEMIE GMBH) 28. Oktober 1999 (1999-10-28) Ansprüche 1-7	1

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter
nationale Altkennzeichen
PCT/EP 01/08699

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9950338 A	07-10-1999	FR 2777010 A1 AU 2938699 A EP 0994910 A1 WO 9950338 A1 JP 2000513409 T US 6240929 B1	08-10-1999 18-10-1999 26-04-2000 07-10-1999 10-10-2000 05-06-2001
FR 2535730 A	11-05-1984	LU 84463 A1 BE 898202 A1 CA 1217296 A1 CH 658664 A5 DE 3340708 A1 FR 2535730 A1 GB 2131821 A , B IT 1171037 B JP 2002795 C JP 5117128 A JP 7037367 B JP 1796318 C JP 5004975 B JP 59100137 A US 4533714 A US 4587321 A	13-06-1984 09-05-1984 27-01-1987 28-11-1986 10-05-1984 11-05-1984 27-06-1984 10-06-1987 20-12-1995 14-05-1993 26-04-1995 28-10-1993 21-01-1993 09-06-1984 06-08-1985 06-05-1986
WO 0050491 A	31-08-2000	US 6197876 B1 AU 2882200 A WO 0050491 A1	06-03-2001 14-09-2000 31-08-2000
WO 0141720 A	14-06-2001	FR 2802086 A1 AU 1711101 A EP 1152736 A1 WO 0141720 A1	15-06-2001 18-06-2001 14-11-2001 14-06-2001
EP 0282720 A	21-09-1988	DE 3705121 A1 DE 3884427 D1 EP 0282720 A2 ES 2059409 T3 US 4833225 A	01-09-1988 04-11-1993 21-09-1988 16-11-1994 23-05-1989
DE 19817776 A	28-10-1999	DE 19817776 A1	28-10-1999

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1992)

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷ F I テーマコード (参考)
D O 6 M 15/643 D O 6 M 15/643

(31)優先権主張番号 100 36 542.6

(32)優先日 平成12年7月27日(2000.7.27)

(33)優先権主張国 ドイツ(DE)

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(72)発明者 ビトセク, アニタ
ドイツ 4 0 7 6 4 ランゲンフェルト・イムオーレンブツシュ 3

(72)発明者 シュタフラ, カールーハイント
ドイツ 5 1 3 7 9 レーフエルクーゼン・ロイシエンベルガーシュトラッセ 4 5

(72)発明者 トイバー, ジークフリート
ドイツ 4 7 7 9 9 クレーフェルト・ルイゼンシュトラッセ 3 6

(72)発明者 クロプフガンス, マルティン
ドイツ 5 1 5 1 9 オーデンタール・アウフデムブロイヒ 2 2

(72)発明者 ゴケル, カールーハイント
ドイツ 5 1 3 7 3 レーフエルクーゼン・エリゼンシュトラッセ 1 3

(72)発明者 ミュラー, アネット
ドイツ 5 1 3 8 1 レーフエルクーゼン・アムバイデンブツシュ 6 3

Fターム(参考) 4C083 AB332 AC102 AC302 AC352 AC402 AC442 AC642 AC662 AC692 AC712
AC782 AD152 AD161 AD162 AD172 AD282 CC32 CC38 CC39 DD27
DD41 EE01 EE03
4J035 BA02 CA02U CA07M CA071 CA082 CA101 CA11U CA162 CA17M CA17U
CA18M CA181 CA19U CA192 CA262 FB02 FB06 GA08 GB01 LB08
LB11
4L033 AC01 AC02 BA86 BA87 BA96 CA64