

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4726234号  
(P4726234)

(45) 発行日 平成23年7月20日 (2011.7.20)

(24) 登録日 平成23年4月22日 (2011.4.22)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 G 77/48 (2006.01)

C O 8 G 77/48

C O 7 F 7/10 (2006.01)

C O 7 F 7/10 C S P W

C 1 1 D 3/28 (2006.01)

C O 7 F 7/10 X

C 1 1 D 3/37 (2006.01)

C 1 1 D 3/28

C O 8 G 77/452 (2006.01)

C 1 1 D 3/37

請求項の数 25 (全 70 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2006-505530 (P2006-505530)  
 (86) (22) 出願日 平成16年4月7日 (2004.4.7)  
 (65) 公表番号 特表2006-525397 (P2006-525397A)  
 (43) 公表日 平成18年11月9日 (2006.11.9)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2004/050472  
 (87) 国際公開番号 W02004/090007  
 (87) 国際公開日 平成16年10月21日 (2004.10.21)  
 審査請求日 平成19年3月29日 (2007.3.29)  
 (31) 優先権主張番号 10316662.9  
 (32) 優先日 平成15年4月11日 (2003.4.11)  
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 599092697  
 モーメントイブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ゲゼルシャフト・ミット・ベシユレンクテル・ハフツング  
 Momentive Performance Materials GmbH  
 ドイツ51368レーフェルクーゼン・ビルディングブイ7  
 (74) 代理人 110000741  
 特許業務法人小田島特許事務所  
 (72) 発明者 ランゲ, ホルスト  
 ドイツ44879ボフム・テーフパウベーク34

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反応性アミノー及び／又はアンモニウムーポリシロキサン化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも2単位の式 (I V) :

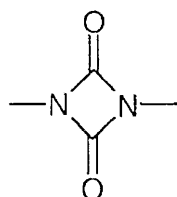
- [ Q - V ] - ( I V )

を含み、

少なくとも2単位の V はポリオルガノシロキサン基を含み、

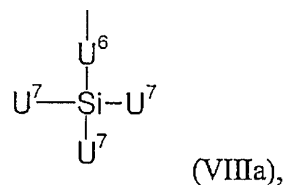
式 (I) 及び (VIII a) :

【化 1】



(I)

## 【化 2】



[ 式中、

U<sup>6</sup>は100個までの炭素原子を有し、そして - O - 、 - C ( O ) - 、 - N H - 及び - N U<sup>8</sup> - ( ここで U<sup>8</sup>は水素、あるいは100個までの炭素原子を有し、そして1個又は複数の - O - 基を含有してもよく、そしてOHにより置換されていてもよい1価の、直鎖、環状又は分枝鎖の、飽和、不飽和又は芳香族の炭化水素基である ) から選択される1個又は複数の基を含有してもよい、あるいは、1個又は複数のヒドロキシル基により置換されていてもよい、2価の、直鎖、環状又は分枝鎖の、飽和、不飽和又は芳香族炭化水素基であり、但し - N H - 及び - N U<sup>8</sup> - はカルボニル及び / 又はチオカルボニルの炭素原子に結合されることを条件とし、そして

10

U<sup>7</sup>は20個までの炭化水素を有し、そして1個又は複数の - O - 基を含有してもよく、そしてOHにより置換されていてもよい、1価の、直鎖、環状又は分枝鎖の、飽和、不飽和又は芳香族の炭化水素基であり、

但し、U<sup>7</sup>基は同一でも異なってもよく、そしてケイ素原子1個当たり少なくとも1個のU<sup>7</sup>基が - O - を介してケイ素原子に結合されることを条件とし、

20

ここで式 ( V I I I a ) の基は以下に定義される通りの単位 Q の残基 R<sup>1</sup>として含有され、そして、該化合物は以下に定義される通りの単位 Q 及び V から選択される少なくとも3個の単位を含有することを特徴とし、

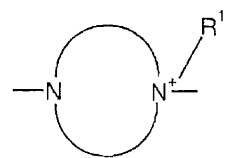
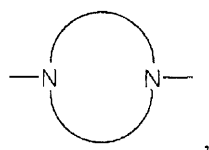
ここで Q はカルボニルの炭素原子を介して V に結合されていない 2 - 、 3 - 及び / 又は 4 価のアミノ及び / 又はアンモニウム基であり、そして Q は

- N R<sup>1</sup> - 、
- N<sup>+</sup> R<sup>1</sup><sub>2</sub> -

更なる置換基により置換されていてもよく、そして式：

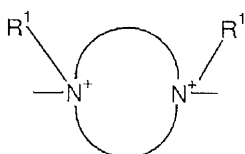
## 【化 3】

30



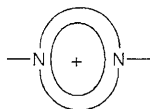
及び

40



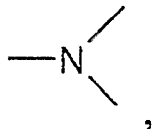
を有する、飽和又は不飽和のジアミノ - 官能性複素環、並びに更に、  
式：

## 【化 4】



の芳香族の、置換されていてもよいジアミノ - 官能性複素環、  
式：

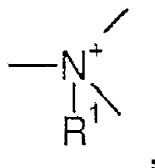
## 【化 5】



10

の 3 価の基、  
式：

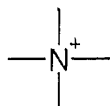
## 【化 6】



20

の 3 価の基、あるいは  
式：

## 【化 7】



の 4 価の基

30

[ 式中、 $R^1$  はそれぞれの場合に、水素又は 1 価の有機基である ]、

からなる群から選択され、ここで Q はカルボニルの炭素原子に結合されておらず、

ここで V は、1000 個までの炭素原子（ここで、存在するポリオルガノシロキサン基の炭素原子は計算されていない）を有し、

- - O - 、

- - C ( O ) - 、

- - C ( S ) - 、

- - NR<sup>2</sup> - [ ここで R<sup>2</sup> は水素、300 個までの炭素原子を有し、- O - 、- NH - 、

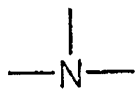
- C ( O ) - 及び - C ( S ) - から選択される 1 個又は複数の基を含有してもよく、そしてヒドロキシル基、置換されていてもよい複素環式基、ポリエーテル基、ポリエーテルエ  
ステル基、ポリオルガノシロキサニル基及び - Si ( OR )<sub>3-a</sub> ( R' )<sub>a</sub> ( ここで a は 1  
~ 2 の整数であり、R 及び R' は互いに同じか異なる有機残基である ) からなる群から選  
択される 1 個又は複数の置換基により置換されていてもよい、1 価の直鎖、環状又は分枝  
鎖の、飽和、不飽和又は芳香族炭化水素基であり、ここで、複数の - NR<sup>2</sup> - 基が存在す  
る時は、それらは同一でも異なってもよく

40

、そして - NR<sup>2</sup> - 基はカルボニル及び / 又はチオカルボニルの炭素原子に結合すること  
を条件とする ]、

から選択される 1 個又は複数の基を含有してもよく、

## 【化 8】



及び

- ポリオルガノシロキサン基を包含してもよく、そして、  
1 個又は複数のヒドロキシル基及び / 又は式 (II)



(式中、a、R 及び R' はそれぞれ前記に定義の通りである) の基により置換されていて  
 もよく、そして

少なくとも 1 個の V 基が少なくとも 1 個のポリオルガノシロキサン基を含有することを  
 条件とし、そしてここで相互に結合された多価の Q 基及び V 基は 1 価の有機基により末端  
 で飽和されている]

の群から選択される少なくとも 1 個の官能基を有することを特徴とする、アミノ - 及び /  
 又はアンモニウムポリシロキサン化合物及びそれらの塩。

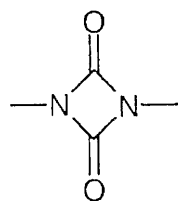
## 【請求項 2】

R<sup>2</sup> が、300 個までの炭素原子を有し、-O-、-NH-、-C(O)- 及び -C(S)- から選択される 1 個又は複数の基を含有してもよく、そしてヒドロキシル基、置換  
 されていてもよい 1 個又は複数の窒素原子を含有する複素環式基、からなる群から選択さ  
 れる 1 個又は複数の置換基により置換されていてもよい、1 価の直鎖、環状又は分枝鎖の  
 、飽和、不飽和又は芳香族炭化水素基である請求項 1 に記載の化合物。

## 【請求項 3】

式 (I) :

## 【化 9】



(I)

の少なくとも 1 個の官能基を有することを特徴とする、請求項 1 記載の化合物。

## 【請求項 4】

少なくとも 1 個の第四級アンモニウム基を有することを特徴とする、請求項 1 記載の化  
 合物。

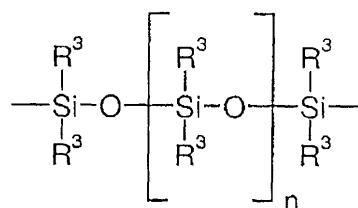
## 【請求項 5】

少なくとも 2 個の第四級アンモニウム基を有することを特徴とする、請求項 1 記載の化  
 合物。

## 【請求項 6】

ポリオルガノシロキサン基が式 (III)

## 【化 10】



(III)

[ 式中、R<sup>3</sup> は同一でも異なってもよく、そして、C<sub>1</sub> ~ C<sub>22</sub> - アルキル、フルオロ (C<sub>3</sub>

10

20

30

40

50

- C<sub>10</sub>) アルキル、C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>- アリール及び - W - Si (OR)<sub>3-a</sub> (R')<sub>a</sub> (ここで R、R' 及び a はそれぞれ前記に定義の通りであり、そして W は - O - あるいは、100 個までの炭素原子を有し、そして 1 個又は複数の - C (O) - 、 - O - 、 - NH - 、 - S - 基を含有してもよく、そしてヒドロキシルにより置換されてもよい 2 価の直鎖、環状又は分枝鎖の、飽和、不飽和又は芳香族の炭化水素基である) からなる群から選択され、そして n = 0 ~ 1000 である]

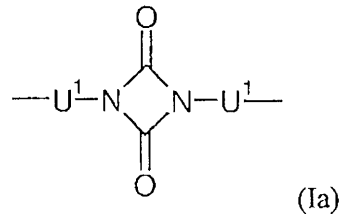
の 2 価の基であることを特徴とする、請求項 1 記載の化合物。

【請求項 7】

式 (Ia)

【化 11】

10

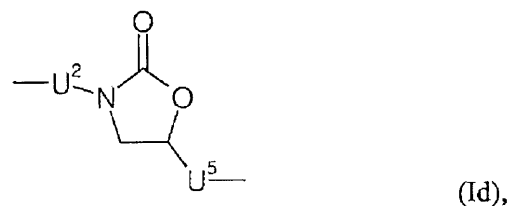
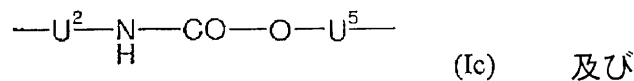
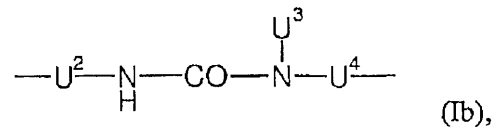


[ 式中、

U<sup>1</sup> は式：

【化 12】

20



30

(ここで、

U<sup>2</sup> は式 (I) の官能基の窒素原子に結合されており、そして

U<sup>2</sup> は 100 個までの炭素原子を有し、そして 1 個又は複数の - O - 基を含有してもよい、2 価の直鎖、環状又は分枝鎖の、飽和、不飽和又は芳香族の炭化水素基であり、

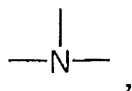
40

U<sup>3</sup> は水素あるいは、100 個までの炭素原子を有し、そして 1 個又は複数の - O - 基を含有してもよく、そして OH により置換されてもよく、- W - Si (OR)<sub>3-a</sub> (R')<sub>a</sub> [ここで、R、R' はそれぞれ前記に定義の通りであり、そして a = 0 ~ 2 であり、そして W は 100 個までの炭素原子を有し、そして 1 個又は複数の - C (O) - 、 - O - 、 - NH - 、 - S - 基を含んでもよく、そしてヒドロキシルにより置換されていてもよい、2 価の直鎖、環状又は分枝鎖の、飽和、不飽和又は芳香族の炭化水素基である] からなってもよい 1 価の直鎖、環状又は分枝鎖の、飽和、不飽和又は芳香族の炭化水素基であり、

U<sup>4</sup> 及び U<sup>5</sup> はそれぞれ、1000 個までの炭素原子を有し、そして、- O - 、 - C (O) - 、

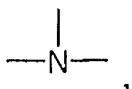
50

## 【化 1 3】



、 $\text{---NR}^2\text{---}$ （ここで、 $\text{R}^2$ は前記に定義の通りである）から選択される1個又は複数の基を含有してもよく、そして1個又は複数のヒドロキシル基により置換されていてもよい2価の直鎖、環状又は分枝鎖の、飽和、不飽和又は芳香族の炭化水素基であり、但し

## 【化 1 4】



10

及び $\text{---NR}^2\text{---}$ 基はカルボニルの炭素原子に結合されていることを条件とする）  
の2価の基からなる群から選択される]

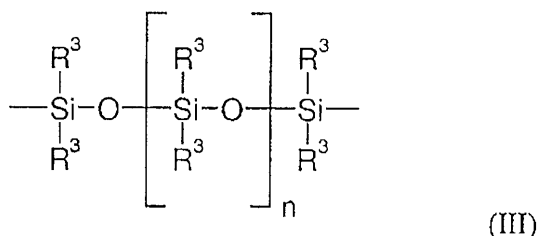
の少なくとも1個の官能基（I）を含有することを特徴とする、請求項1～5のいずれか1項に記載の化合物。

## 【請求項 8】

式 (III)

## 【化 1 5】

20



の基を含有する少なくとも1個の単位Vを有することを特徴とする、請求項1～7のいずれか1項に記載の化合物。

30

## 【請求項 9】

その過程中、単官能性のモノアミン又は連鎖成長の不可能なモノアミン及び/又は、アミノ官能基との反応の可能な単官能性化合物を連鎖停止剤として添加することができ、そしてその過程で次に、生成される生成物中に存在するあらゆるアミノ官能基をプロトン化又は四級化することができる、

a) ジアミン化合物及び/又は第一級もしくは第二級モノアミン化合物から選択される少なくとも1種のアミン化合物が、アミン化合物のアミノ官能基と反応することができる多官能性有機化合物と反応される（ここで前記の多官能性有機化合物の官能基に対する、前記のアミン化合物のアミノ官能基のモル比は0.5～2である）、あるいは

b) 少なくとも2モルの、ジアミン化合物(1)及び/又は第一級もしくは第二級モノアミン化合物(1)から選択されるアミン化合物(1)を、アミン化合物のアミノ官能基と反応することができる1モルの多官能性有機化合物(1)と反応させて、ジアミン化合物(2)（モノマー）を形成し、そして次にジアミン化合物(2)（モノマー）を、更なるアミン化合物(2)の存在下で、ジアミン化合物(2)のアミノ官能基と反応することができる少なくとも1種の更なる多官能性有機化合物(2)と反応させてもよい（ここで、反応の最終段階における、アミノ官能基と、アミノ官能基と反応することができる官能基の化学量論的比率は1:1であり、そして有機化合物(1)及び(2)は同一でも相互に異なってもよい）、あるいは

40

c) ジアミン化合物(1)及び/又は第一級もしくは第二級モノアミン化合物から選択されるアミン化合物を、アミン化合物のアミノ官能基と反応することができる多官能性有機

50

化合物(1)と反応させて、ジアミン化合物(2)(アミノ-末端オリゴマー)を形成し(ここで、前記の多官能性有機化合物(1)の官能基に対する前記のアミン化合物のアミノ官能基のモル比は1~2である)、

次に、生成されたジアミン化合物(2)(アミノ-末端オリゴマー)をジアミン化合物のアミノ官能基と反応することができる少なくとも1種の多官能性有機化合物(2)と反応させる(ここで、反応の最終段階における、アミノ官能基と、アミノ官能基と反応することができる官能基の化学量論的比率は1:1であり、そして有機化合物(1)及び(2)は同一でも異なってもよい)、あるいは

d)ジアミン化合物及び/又は第一級もしくは第二級モノアミン化合物から選択されるアミン化合物(1)を、アミン化合物のアミノ官能基と反応することができる多官能性有機化合物(1)と反応させて、アミノ官能基と反応することができる多官能性有機化合物(2)(多官能性オリゴマー)を形成し(ここで、前記の多官能性有機化合物(1)の官能基に対する、前記のアミン化合物のアミノ官能基のモル比は0.5~1である)、

次に、有機化合物(2)(二官能性オリゴマー)を、存在してもよいアミノ官能基と反応することができる1種又は複数の多官能性有機化合物(3)の存在下で、ジアミン化合物及び/又は第一級もしくは第二級モノアミン化合物から選択される少なくとも1種のアミン化合物(2)と反応させる(ここで、反応の最終段階における、アミノ官能基と、アミノ官能基と反応することができる官能基の化学量論的比率は1:1である)、

請求項1~7のいずれか1項に記載の、アミノ-及び/又はアンモニウムポリシロキサン化合物の調製法。

【請求項10】

多官能性有機化合物として二官能性有機化合物が使用され、第三級モノアミンが連鎖停止剤として使用される請求項9に記載の方法。

【請求項11】

式(I)の官能基の導入が、

a)少なくとも1モルのジアミン(1)と、式(I)の官能基を含んでなるジイソシアネートの反応により、式(I)の官能基を含んでなるモノマー、オリゴマー又はポリマージアミン(2)を形成すること、あるいは

b)式(I)の官能基を含有する1モルのジイソシアネートと、イソシアネート基及びアミノ基と反応することができる、少なくとも1モルの多官能性有機化合物(1)との反応により、アミノ基と反応することができ、そして式(I)の基を含有する多官能性モノマー、オリゴマー又はポリマー有機化合物(2)を形成すること、あるいは

c)式(I)の官能基を含有する1モルのジイソシアネートと、イソシアネート基と反応することができる少なくとも1モルの、多官能性有機化合物(1)との反応により、式(I)の官能基及び、イソシアネート基と反応することができる末端基を含有する多官能性有機モノマー、オリゴマー又はポリマー化合物(2)を形成すること、アミノ基と反応することができる多官能性モノマー、オリゴマー又はポリマー有機化合物(3)への前記の有機化合物(2)の転化、

並びに請求項9の方法a)~d)における、式(I)の基を含有する、生成された化合物の使用、

を含んでなる、請求項9記載の方法。

【請求項12】

多官能性有機化合物として二官能性有機化合物が使用される請求項11に記載の方法。

【請求項13】

式(II)の官能基の導入が、ジアミン化合物及び/又は式(II)の単位を含有する第一級、第二級もしくは第三級モノアミン化合物から選択されるアミン化合物の反応並びに/あるいは式(II)の単位を含有する多官能性有機化合物の反応を含んでなる、請求項9又は11に記載の方法。

【請求項14】

式(II)の官能基の導入が、ジアミン化合物及び/又は式(II)の単位を含有する第一

10

20

30

40

50

級、第二級もしくは第三級モノアミン化合物から選択されるアミン化合物の反応並びに / あるいは式(II)の単位を含有する二官能性有機化合物の反応を含んでなる、請求項10又は12に記載の方法。

【請求項15】

アミノ官能基と反応することができる多官能性化合物の官能基がエポキシ基及びハロアルキル基からなる群から選択される、請求項9、11、13のいずれか1項に記載の方法。

【請求項16】

アミノ官能基と反応することができる二官能性化合物の官能基がエポキシ基及びハロアルキル基からなる群から選択される、請求項10、12、14のいずれか1項に記載の方法。

10

【請求項17】

少なくとも1種の、請求項1～8のいずれか1項に記載の化合物を含んでなる調合物。

【請求項18】

水及び有機溶媒から選択される少なくとも1種の溶媒を含んでなる、請求項17記載の調合物。

【請求項19】

水性エマルジョンの形態の請求項17又は18に記載の調合物。

【請求項20】

水性マイクロエマルジョンの形態の請求項19に記載の調合物。

20

【請求項21】

請求項1～8のいずれか1項に記載の少なくとも1種の化合物を含んでなる洗濯洗剤調合物。

【請求項22】

非イオノゲン(nonionogenic)及び/又はアニオン界面活性剤を含んでなる、請求項21に記載の洗濯洗剤調合物。

【請求項23】

請求項1～8のいずれか1項に記載の少なくとも1種の化合物を含んでなる化粧品調合物。

【請求項24】

30

天然又は合成繊維又は繊維様基材の湿式処理及び、請求項1～8のいずれか1項に記載の少なくとも1種の化合物及び請求項17～20に記載の調合物による活性化を含んでなる、天然又は合成繊維又は繊維様基材の処理及び/又は仕上げ法。

【請求項25】

請求項1～8のいずれか1項に記載の少なくとも1種の化合物で処理された天然又は合成繊維又は繊維様基材及びそれらから製造された製品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は反応性の官能化アミノ-及び/又はアンモニオポリシロキサン化合物及びそれらの塩、とりわけポリ第四級ポリシロキサン・コポリマー及びそれらの塩、それらの調製法、とりわけ洗浄抵抗性(wash resistant)親水性柔軟剤としての天然又は合成繊維又は繊維様基材のような基材の表面処理のためのそれらの使用方法、並びに更に化粧品調合物におけるそれらの使用並びに反応性アミノ-及び/又はアンモニオポリシロキサン化合物及びそれらの塩を含んでなる調合物に関する。

40

【背景技術】

【0002】

アミノ-含有ポリシロキサンは織物柔軟剤として知られている(特許文献1参照)。

【0003】

側鎖としてのエチレンオキシド/プロピレンオキシド単位により変性されたアミノ構造

50



物の導入は親水性化効果の改善をもたらす（特許文献 2、3 参照）。この場合は、アルキレンオキシド単位が親水性 - 疎水性平衡の制御された調整を許す。

【0004】

更に、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  - アミノ - 官能化アルキレンオキシドと  $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$  - エポキシ - 変性シロキサンを反応させること、及び親水性柔軟剤としてこれらの生成物を使用することが提唱されてきた（特許文献 4、5 参照）。

【0005】

このアイディアの更なる展開において、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  - エポキシ - 変性シロキサン及び  $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$  - エポキシ - 官能化アルキレンオキシドの、第一級アミンとの反応により形成されるブロックコポリマーが記載された（特許文献 6 参照）。第一級アミンは 2 種のエポキシ群間の結合基として働く。

10

【0006】

直接性 (s u b s t a n t i v i t y) を改善するために、アルキレンオキシド変性シロキサン中に第四級アンモニウム基を導入する試みが企図された。

【0007】

酸の存在下での第三級アミンとの  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  - ジエポキシドの反応は、毛髪手入れの目的に使用することができるアルキレンオキシドを含まない  $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$  - ジ第四級シロキサンを与える（特許文献 7 参照）。

【0008】

特許文献 8 は、それぞれ別々な第四級アンモニウム及びアルキレンオキシド単位を有する、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  - 二官能性シロキサン誘導体につき記載している（特許文献 8 参照）。

20

【0009】

厳密に櫛様のアルキレンオキシド変性ポリシロキサנקオッツ (q u a t s) も同様に記載された（特許文献 9、10、11 参照）。櫛様ポリエーテルシロキサンのヒドロキシル基、すなわちポリシロキサン側鎖中で置換されたものは、エピクロロヒドリン又はクロロ酢酸により対応するハロゲン誘導体に転化される。その後、第三級アミンにより四級化が実施される。

【0010】

酸の存在下におけるジ - 第三級アミンとの  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  - ジエポキシシロキサンの反応はアルキレンオキシドを含まない長鎖のポリ第四級ポリシロキサンを与える（特許文献 12 参照）。 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$  - クロロプロピル - 置換シロキサンに基づく類似化合物は特許文献 13 中に記載されている（特許文献 13 参照）。好ましくはイミダゾールに基づく芳香族誘導体は特許文献 14 中で考察されている（特許文献 14 参照）。これらのポリ四級化芳香族構造の利用は穏やかなシャンプーの作用下での毛髪からの洗浄抵抗性を改善することが意図される。

30

【0011】

アルキレンオキシド及び 4 次構造 (q u a t s t r u c t u r e s) を含む線状シロキサンコポリマーは特許文献 15 中に請求されている（特許文献 15 参照）。

【0012】

しかし、前記の提案はいずれも、シリコーンのお蔭で可能な、柔らかい手の感触及び、恐らくは高温で、反復洗浄法の工程における攻撃的な洗剤調合物の攻撃に暴露される時ですら織物材料の初期仕上げ後の顕著な親水性を得る課題に対して満足な解決を与えない。

40

【0013】

ポリ四級化ポリシロキサンは洗濯洗剤のための柔軟剤として特許文献 16 中に、そして初期織物仕上げのための柔軟剤として更に特許文献 17 中に請求されている（特許文献 16、17 参照）。

【0014】

本出願者の特許文献 18、19、20 は洗濯洗剤中へのそして初期織物仕上げのための柔軟剤としてのアルキレンオキシド変性ポリ四級化ポリシロキサンにつき考察している（特許文献 18、19、20 参照）。これらの特許に従うと、親水性はアルキレンオキシド

50

単位を含む単位の制御された取り込みにより高められ、同時に優れた柔軟性及び直接性を達成することができる。

【 0 0 1 5 】

本出願の優先日には未開示であった本出願人の特許文献 2 1 及び 2 2 は、直接性及び親水性に対して有効な効果を有するシリコーンブロック間の 4 次構造をオリゴマー化することにより、より高い電荷密度の確立を提唱している。

【 0 0 1 6 】

架橋及び / 又は分枝構造物も同様に提唱された。特許文献 2 3 に従うと、M i c h a e l 付加反応と同様な反応において多官能性アクリル酸誘導体とアミノシロキサンとの組み合わせにより架橋が達成される（特許文献 2 3 参照）。第四級アンモニウム基はアクリレート誘導体として導入することができる。

10

【 0 0 1 7 】

分枝鎖アルキレンオキシド変性ポリシロキサンポリクオットは、 $-OH$ -末端ポリシロキサン及びトリアルコキシシランからの縮合により合成されてきた。第四級アンモニウム構造はトリアルコキシシランにより導入され、第四級窒素原子はアルキレンオキシド単位により置き換えられる（特許文献 2 4 参照）。

【 0 0 1 8 】

本出願（特許文献 2 5）の優先日にはまだ開示されていなかった本出願者の文献において、特許文献 1 8、1 9、2 0 に従う構造物中への三官能性及びそれを超える官能性のアミン又はアルキレンオキシド変性アミンの制御された取り込み、あるいは例えばエポキシド又はハロカルボン酸エステルに基づいた三官能性及びそれを超える官能性のアルキル化剤の取り込みが直接性、柔軟性及び親水性に関する特性のレベルを更に高める分枝鎖 / 架橋を達成する（特許文献 1 8、1 9、2 0 参照）。

20

【 0 0 1 9 】

架橋シロキサン系も同様に知られている。特許文献 2 6 に従うと、アミノシロキサンは少なくとも 1 個の無水カルボン酸基を有するシラン又はシロキサンによりエマルジョン中で架橋することができる（特許文献 2 6 参照）。調合物の安定性及び特に仕上げ物の親水性は十分ではない。あるいはまた、架橋は同様に、エピクロロヒドリン又はジエポキシドとの反応により達成することができる（特許文献 2 7 参照）。ポリオルガノシロキサン骨格の一部である末端トリアルコキシシリル構造物をもつアミノシロキサンに基づく自己架橋性エマルジョンが特許文献 2 8 及び 2 9 に記載されている（特許文献 2 8 及び 2 9 参照）。しかし、これらの構造物は唯一のポリオルガノシロキサン主鎖を含むので、溶解度、柔軟性、親水性及び直接性の任意の必要に合わせた構成及び調整を許さない。分子量は、存在する任意のポリエーテル側鎖のポリシロキサン主鎖のサイズと独立して増加することはできない。

30

【 0 0 2 0 】

架橋可能なシリコーンクオットは特許文献 3 0 中に記載されている（特許文献 3 0 参照）。 $-OH$ -末端をもつシロキサンの、第四級アンモニウム構造物を含むアルコキシシランとの反応は、繊維表面上で櫛状の方法で置換され、そして単独で又はトリアルコキシシランのような適当な架橋剤とともに架橋して洗浄抵抗性層を与えるとされる反応性中間体を与える。

40

【 0 0 2 1 】

提唱された解決案のどれも、とりわけ特許文献 1 8、1 9、2 0 中に織物のための恒久的親水性柔軟剤として記載されたポリ第四級ポリシロキサン化合物の効率、特に実質性を、いかにして、更に有意に高めるかの課題に対して解答を提供しない（特許文献 1 8、1 9、2 0 参照）。

【特許文献 1】欧州特許第 4 4 1 5 3 0 号明細書

【特許文献 2】米国特許第 5 5 9 1 8 8 0 号明細書

【特許文献 3】米国特許第 5 6 5 0 5 2 9 号明細書

【特許文献 4】米国特許第 5 8 0 7 9 5 6 号明細書

50

【特許文献 5】米国特許第 5 9 8 1 6 8 1 号明細書  
 【特許文献 6】米国特許第 6 4 7 5 5 6 8 号明細書  
 【特許文献 7】ドイツ特許第 3 7 1 9 0 8 6 号明細書  
 【特許文献 8】米国特許第 6 2 4 2 5 5 4 号明細書  
 【特許文献 9】米国特許第 5 0 9 8 9 7 9 号明細書  
 【特許文献 10】米国特許第 5 1 5 3 2 9 4 号明細書  
 【特許文献 11】米国特許第 5 1 6 6 2 9 7 号明細書  
 【特許文献 12】欧州特許第 2 8 2 7 2 0 号明細書  
 【特許文献 13】ドイツ特許第 3 3 4 0 7 0 8 号明細書  
 【特許文献 14】米国特許第 6 2 4 0 9 2 9 号明細書  
 【特許文献 15】ドイツ特許第 1 9 8 1 7 7 7 6 号明細書  
 【特許文献 16】ドイツ特許第 1 0 0 5 1 2 5 8 号明細書  
 【特許文献 17】ドイツ特許第 1 0 0 3 6 5 3 3 号明細書  
 【特許文献 18】国際公開第 0 2 / 1 0 2 5 6 号パンフレット  
 【特許文献 19】国際公開第 0 2 / 1 0 2 5 7 号パンフレット  
 【特許文献 20】国際公開第 0 2 / 1 0 2 5 9 号パンフレット  
 【特許文献 21】ドイツ特許第 1 0 2 5 1 5 2 5 . 5 号明細書  
 【特許文献 22】ドイツ特許第 1 0 2 5 1 5 2 6 . 3 号明細書  
 【特許文献 23】米国特許第 6 1 7 7 5 1 1 号明細書  
 【特許文献 24】米国特許第 5 6 0 2 2 2 4 号明細書  
 【特許文献 25】ドイツ特許第 1 0 2 1 2 4 7 0 . 1 号明細書  
 【特許文献 26】ドイツ特許第 4 2 1 1 2 5 6 号明細書  
 【特許文献 27】国際公開第 0 1 / 2 7 2 3 2 号パンフレット  
 【特許文献 28】米国特許第 4 6 6 1 5 7 7 号明細書  
 【特許文献 29】米国特許第 2 0 0 2 0 0 2 8 9 0 0 号明細書  
 【特許文献 30】ドイツ特許第 3 2 3 6 4 6 6 号明細書

10

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0022】

従って、著しく効率のよい、親水性アミノ - 及び / 又はアンモニオポリシロキサン化合物、とりわけポリ第四級ポリシロキサン・コポリマー化合物（シリコンクオット）、初期織物仕上げのための洗浄抵抗性親水性柔軟剤としてのそれらの調製及び使用、適当な適用後に、シリコンに典型的な軟い手の感触及び顕著な親水性を織物に与えるシリコンクオット並びに恐らく高温における反復洗浄工程中の洗剤調合物の作用後ですら喪失されないこの特性プロファイルを記述することが本発明の目的である。後の別個の柔軟剤として又は繊維及び織物の洗浄のための非イオノゲンもしくはアニオン / 非イオノゲン界面活性剤に基づく調合物中の柔軟剤として、アイロン補助剤として、織物の皺を予防する又は伸ばすための薬剤及び更に紙仕上げ剤としてのこれらのシリコンクオットの使用につき記述することが本発明の更なる目的である。

30

【0023】

この目的はまた、皮膚の手入れ及び毛髪手入れのための化粧品調合物中に使用され、そしてその実質性をこの方法で改善することができるポリシロキサンコポリマーに適用される。

40

【0024】

前記の構造物の表面活性ポリマーの、硬い表面に対する固定も同様に、これまで満足には達成されてこず、そしてこの方法で達成される目的である。

【課題を解決するための手段】

【0025】

驚くべきことには、20 の水性エマルジョン中で安定な反応性基の、例えば国際公開第 0 2 / 1 0 2 5 6 号、第 0 2 / 1 0 2 5 7 号、第 0 2 / 1 0 2 5 9 号パンフレット、ド

50

イツ特許第10036533号、第10036522号明細書、欧州特許第282720号明細書、米国特許第6240929号明細書、ドイツ特許第3340708号明細書並びに本出願書の優先日には開示されていなかったドイツ特許出願書第10212470.1号、第10251525.5号及び第10251526.3号明細書中に記載されたようなアミノ-及び/又はアンモニオポリシロキサン化合物、例えば、ポリ第四級ポリシロキサン・コポリマー中への導入は、極めて驚くべきことには、天然又は合成繊維又は繊維様基材（例えば、紙）の処理において、繊維の不変の柔らかい手の感触を伴う親水性の顕著に高められた性能をもたらすことが見いだされた。

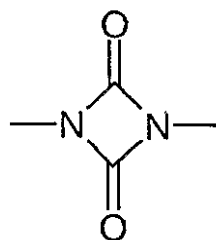
【0026】

従って、本発明は、それらが反応性基として、式(I)及び(II)：

10

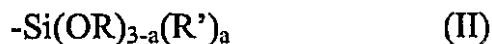
【0027】

【化1】



(I),

20



【0028】

[式中、aは0～2の整数であり、R及びR'は相互に同一でも又は異なっても良く、そしてそれぞれ有機基を表わす]

の群から選択される少なくとも1個の官能基を有することを特徴とする、アミノ-及び/又はアンモニオポリシロキサン化合物及びそれらの塩を提供する。

【0029】

本発明の範疇内のアミノ-及び/又はアンモニオポリシロキサン化合物及びそれらの塩は、1分子当り、少なくとも1個、好ましくは少なくとも2個、より好ましくは4個を超えるアミノ及び/又はアンモニウム基及び好ましくは少なくとも1個、より好ましくは少なくとも2個、更により好ましくは少なくとも4個のポリオルガノシロキサンプロックを有する化合物である。前記の化合物は好ましくは、1分子当り、少なくとも1個、好ましくは少なくとも2個、そしてより好ましくは少なくとも4個の第四級アンモニウム基を含む。化合物は好ましくは、前記のアミノ及び/又はアンモニウム基及び前記のポリオルガノシロキサンプロックを含む反復単位からなる。

30

【0030】

前記の式(I)及び(II)の官能基は活性化時に、すなわち少なくとも約40、好ましくは60、より好ましくは80、更により好ましくは約100の温度の作用下で、例えば、縮合、再配列、付加反応及び/又は、基材、好ましくは繊維表面との反応により、あるいは架橋又はそれら自体との反応により反応する、反応性基である。

40

【0031】

式(II)の基をもつ化合物の場合には、反応性基の活性化は好ましい態様においては、以下に説明されるように酸又は塩基の添加によりもたらしすることができる。

【0032】

従って反応性基は、本明細書においては、場合によっては活性化により、分子量を増加する更なる分子間又は分子内結合を形成する、例えば、架橋することができる又は基材に対して結合する本発明の分子中の式(I)又は(II)の基を意味する。

【0033】

50

驚くべきことには、本発明のアミノ - 及び / 又はアンモニオポリシロキサン化合物及びそれらの塩中の前記の官能基は 20 の水性エマルジョン中で安定であるので、それらは水性エマルジョン中のアミノ - 及び / 又はアンモニオポリシロキサン化合物の使用に著しく適することが見いだされる。従って、本発明に従って使用される反応性基は 20 の水中で、少なくとも約 20 日、好ましくは少なくとも約 30 日、より好ましくは少なくとも約 40 日の半減期を示す。水性エマルジョン中の反応性基の存在及び濃度は、それ自体知られた方法で、例えば IR 及び NMR 分光測定法により測定することができる。官能基又は反応性基の反応性は触媒の存在により増加させることができる。触媒は酸又は塩基である。触媒は使用のほぼ直前に、例えば繊維基材を含んでなる本発明の化合物の水性混合物に対する触媒の添加により、好ましくは式 (II) の反応性基の存在下で、活性化のために使用される。適した酸には、例えば無機酸（例えば塩酸、硫酸、リン酸、等）又は有機 C<sub>1</sub> - C<sub>22</sub> - カルボン酸が含まれる。適した塩基には、例えば無機塩基（例えばアルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、アンモニア）及び有機塩基（例えば C<sub>1</sub> - C<sub>22</sub> - アルキルアミン）が含まれる。

【0034】

式 (II)



の官能基中で、a は 0 ~ 2 の整数であり、そして R 及び R' は相互と同一であるか又は異なり、そしてそれぞれ有機基である。「a」は 0、1 又は 2 であり、0 が好ましい。R' は好ましくは C<sub>1</sub> - C<sub>22</sub> - アルキル、フルオロ (C<sub>3</sub> - C<sub>10</sub>) アルキル及び C<sub>6</sub> - C<sub>10</sub> - アリールからなる群から選択される。R' はより好ましくはメチルである。R は好ましくは C<sub>1</sub> ~ C<sub>22</sub> - アルキル、C<sub>5</sub> ~ C<sub>10</sub> - シクロアルキル、C<sub>7</sub> ~ C<sub>18</sub> - アルキルアリール、C<sub>7</sub> ~ C<sub>18</sub> - アリールアルキル及び C<sub>6</sub> ~ C<sub>10</sub> - アリールからなる群から選択される。R は好ましくは第二級及び第三級アルキル基又は立体的に要求される (demanding) 基（例えば、ビス (tert - ブチル) フェニル、シクロヘキシル）から選択される。R はより好ましくは、イソプロピル、sec - ブチル、tert - ブチル及び sec - アミルである。

【0035】

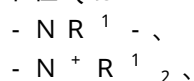
式 (I) の基は時々、以下でウレットジオン (uretdione) 基と呼ばれる。式 (II) の基は時々、以下でアルコキシシリル基と呼ばれる。本発明の化合物は好ましくは式 (I) の反応性基のみ又は式 (II) の反応性基のみを含む。しかし、式 (I) の反応性基及び式 (II) の反応性基の双方を含む化合物もまた、本発明により包含されることができる。好ましい基は、用途に応じて選択される。本発明の化合物は好ましくは式 (I) の反応性基を含む。

【0036】

本発明の化合物は好ましくは、単位 Q 及び V から選択される少なくとも 3 単位、好ましくは少なくとも 4、より好ましくは少なくとも 6 単位を有する化合物であり、そこで Q はカルボニル炭素原子を介して V に結合されていない少なくとも 1 個の 2 価、3 価及び / 又は 4 価のアミノ及び / 又はアンモニウム基であり、そして V は炭素を介して Q 単位に結合されている少なくとも 1 個の有機単位であり、ただし、少なくとも 1 個の単位 V はポリオルガノシロキサン基を含むことを条件とする。本発明の化合物は好ましくは、ポリオルガノシロキサン基を含む少なくとも 2、より好ましくは少なくとも 4、更により好ましくは少なくとも 6 単位の V を含む。更に好ましい態様において、本発明の化合物は少なくとも 2、好ましくは少なくとも 4、より好ましくは少なくとも 6 単位の Q を含んでなる。

【0037】

単位 Q は



場合により更なる置換基により置換され、式

【0038】

10

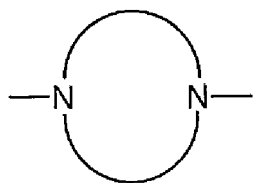
20

30

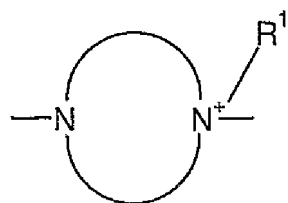
40

50

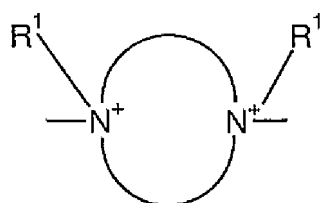
【化 2】



,



及び



10

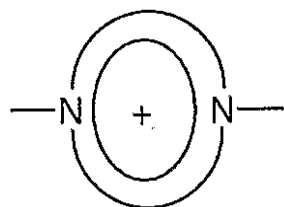
20

【 0 0 3 9 】

をもつ飽和又は不飽和のジアミノ - 官能性複素環、並びに更に式：

【 0 0 4 0 】

【化 3】



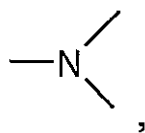
30

【 0 0 4 1 】

の芳香族の、場合により置換されたジアミノ - 官能性複素環状：式

【 0 0 4 2 】

【化 4】



,

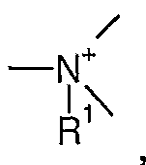
40

【 0 0 4 3 】

の 3 価の基、式：

【 0 0 4 4 】

【化 5】



,

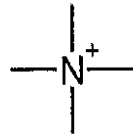
50

【 0 0 4 5 】

の 3 価の基、又は式

【 0 0 4 6 】

【 化 6 】



【 0 0 4 7 】

の 4 価の基、

からなる群から選択され、式中  $R^1$  はそれぞれの場合、水素又は、これもケイ素の存在を許し、そしてそこで複数の  $R^1$  基が存在する時には、それらは相互に同一でも又は異なってもよい 1 価の有機基である。 $R^1$  は好ましくは  $R^2$  基から選択される。

【 0 0 4 8 】

単位 Q は V 単位のカルボニルの炭素原子に結合されない。本発明の化合物は好ましくは、Q 単位として第四級アンモニウム基を含む。第四級アンモニウム基は 4 個の炭素原子に結合されている陽性に帯電した窒素原子である。以下に更に詳細に説明される第四級アンモニウム基はエポキシド、ハロアルキル化合物等の補助を伴うアルキル化により適宜に形成される。本発明の化合物中に第四級アンモニウム基を形成するためのアルキル化は、  
 20 概括的に、多官能性アルキル化剤を使用して、オリゴマー又はポリマーの本発明の化合物の形成の過程中的連鎖延長により実施される。しかし、それは更に単官能性アルキル化剤の使用により本発明の化合物のオリゴマー又はポリマー骨格の形成の完了後にも、実施することができる。本発明の化合物は好ましくは少なくとも 2 個、より好ましくは少なくとも 4 個、更により好ましくは少なくとも 6 個の第四級アンモニウム基を有する。

【 0 0 4 9 】

本発明の好ましい態様において、単位 V は、1 0 0 0 個までの炭素原子（ここでは場合により存在するポリオルガノシロキサン基の炭素原子は計算されない）を有し、場合により、

- - O - 、

- - C ( O ) - 、

- - C ( S ) - 、

- -  $NR^2$  - [ ここで  $R^2$  は水素、3 0 0 個までの炭素原子をもち、- O - 、- NH - 、- C ( O ) - 及び - C ( S ) - から選択される 1 又は複数の基を含んでもよく、そして場合によりヒドロキシル基、好ましくは 1 又は複数の窒素原子、ポリエーテル基、ポリエーテルエステル基、ポリオルガノシロキサン基及び - Si ( OR ) <sub>3</sub> - <sub>a</sub> ( R' ) <sub>a</sub> ( ここで a、R 及び R' はそれぞれ前記に定義のとおりである ) を含む、場合により置換された複素環基、からなる群から選択される 1 又は複数の置換基により場合により置換されてもよい 1 価の直鎖、環状又は分枝鎖の飽和、不飽和又は芳香族炭化水素基である ]、

から選択される 1 又は複数の基を含んでもよい、少なくとも 1 個の多価の、直鎖、環状又は分枝鎖の飽和、不飽和又は芳香族炭化水素基から選択され、

ここで複数の -  $NR^2$  - が存在する場合はそれらは同一でも又は異なってもよく、ただし -  $NR^2$  - 基はカルボニル及び / 又はチオカルボニルの炭素原子に結合していることを条件とし、

【 0 0 5 0 】

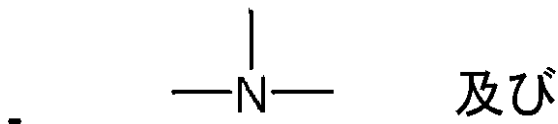
10

20

30

40

## 【化 7】



## 【0051】

- ポリオルガノシロキサン基を含んでもよく、  
そして、場合により、1又は複数のヒドロキシル基及び/又は式(II)



(式中、R及びR'はそれぞれ前記に定義されたとおりである)の基により置換されてもよく、ただし少なくとも1個のV基が少なくとも1個のポリオルガノシロキサン基を含むことを条件とし、そしてそこで相互に結合された多価Q及びV基は1価の有機基により末端で飽和されている。V基はとりわけ下記に定義の単位Uを含む。

## 【0052】

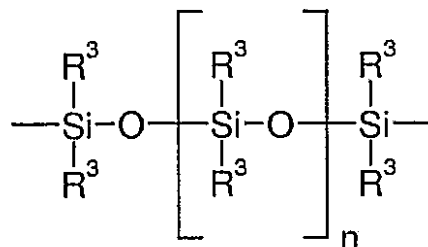
R<sup>2</sup>基及びV基双方の置換基としての式(II)の基の呼称は、前記の基が末端R<sup>2</sup>基のアミドの窒素部分を介して主鎖に結合するか、又は脂肪族基を介する炭素原子を介して主鎖に対してV又はQ基中で結合してもよいことを意味する。

## 【0053】

前記の単位V中では、前記のポリオルガノシロキサン基は適切には式(III)：

## 【0054】

## 【化 8】



(III)

## 【0055】

[式中、R<sup>3</sup>は同一でも又は異なってもよく、そしてC<sub>1</sub>~C<sub>22</sub>-アルキル、フルオロ(C<sub>3</sub>~C<sub>10</sub>)アルキル、C<sub>6</sub>~C<sub>10</sub>-アリール及び-W-Si(OR)<sub>3</sub>~<sub>a</sub>(R')<sub>a</sub>(ここでR、R'及びaはそれぞれ前記に定義のとおりであり、Wは-O-又は、100個までの炭素原子を有し、1又は複数の、-C(O)-、-O-、-NH-、-S-基を含んでもよくそして場合によりヒドロキシル基により置換されてもよい、2価の直鎖、環状又は分枝鎖の飽和、不飽和又は芳香族炭化水素基である)からなる群から選択され、そしてn=0~1000である]

の2価基である。本発明のアミノ-及び/又はアンモニオポリシロキサン化合物及びそれらの塩は適当には、式(III)のポリオルガノシロキサン基を含む、平均、少なくとも1個、好ましくは少なくとも2個、より好ましくは3個を超える前記の単位Vを含む。

## 【0056】

より好ましくは、式(II)の官能基を有するが、式(I)の官能基を含まない本発明の化合物は式(III)のポリオルガノシロキサン基を有する少なくとも3単位のVを含む。従ってこれらの化合物は単位V間に横たわる少なくとも2個のQ基を有する。

## 【0057】

本発明の化合物が式(I)の1官能基を有する時は、それらは式(III)のポリオルガノシロキサン基を有する少なくとも1個、好ましくは2個、より好ましくは少なくとも3個の単位Vを含む。

10

20

30

40

50

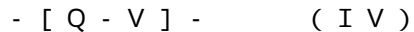


## 【 0 0 5 8 】

式 (III) のポリオルガノシロキサン基中の「 $n$ 」は好ましくは、20～200である。単位V中のポリオルガノシロキサン基は相互に同一でも又は異なってもよい。

## 【 0 0 5 9 】

本発明の化合物は好ましくは少なくとも1単位、より好ましくは少なくとも2単位の式 (IV) :



[ 式中、Q及びVはそれぞれ前記に定義のとおりであり、そしてQ及びV基は1価有機基により末端で飽和されている ]

を含む。

10

## 【 0 0 6 0 】

本発明のアミノ - 及び / 又はアンモニオポリシロキサン化合物及びそれらの塩は例えば、ポリアミノ - 及び / 又はポリアンモニオポリシロキサン化合物であってもよい。ポリアミノ - 及び / 又はポリアンモニオポリシロキサン化合物は適切には、主ポリマー鎖中にアミノ及び / 又はアンモニウム反復単位及びポリシロキサン反復単位を有するコポリマー化合物である。アミノ単位は適切には、第二級及び / 又は第三級窒素原子 ( 非帯電窒素原子上の2又は3個の有機基 ) を含む。アンモニウム単位は第二級、第三級及び / 又は第四級の陽性に帯電した窒素原子 ( 窒素上の2、3又は4個の有機基 ) を含む。使用されるアミノ及び / 又はアンモニウム反復単位はまた、2個の窒素原子を介してポリマー鎖中に結合される複素環式基であってもよい。

20

## 【 0 0 6 1 】

本発明のアミノ - 及び / 又はアンモニオポリシロキサン化合物及びそれらの塩はまた、ポリオルガノシロキサン基の側基中に、好ましくは更なるポリオルガノシロキサン基に結合するアミノ及び / 又はアンモニウム基を含むアミノ - 及び / 又はアンモニオポリシロキサン化合物であってもよい。言い換えると、アミノ及び / 又はアンモニウム基はポリオルガノシロキサン反復単位からなる主鎖中には表わされない ( not disclosed ) 。

## 【 0 0 6 2 】

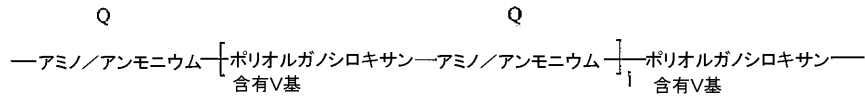
相異は以下のように説明することができる :

, - 結合シロキサン - 含有V基をもつポリアミノ - 及び / 又はポリアンモニオポリシロキサン化合物 :

30

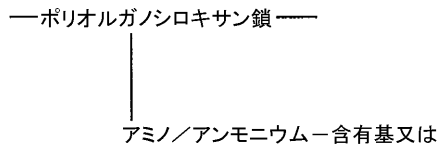
## 【 0 0 6 3 】

## 【化 9】



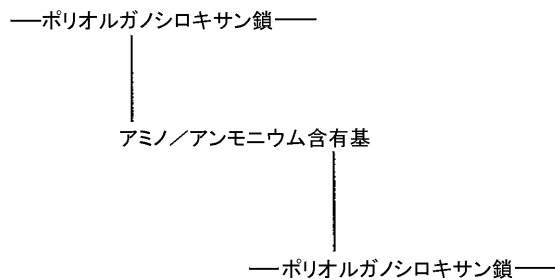
アミノー及び／又はアンモニオポリシロキサン化合物:

## (P1)タイプ



10

## (P2)タイプ

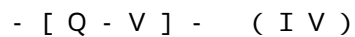


20

## (P3)タイプ

## 【0064】

好ましくは式 (IV) :



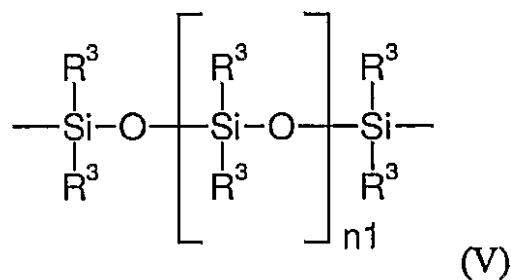
[ ここで Q 及び V はそれぞれ前記に定義のとおりであり、そして V 及び Q 基は 1 価の有機基により末端で飽和されている ]

30

の少なくとも 2 単位を含む本発明のポリアミノ - 及び／又はポリアンモニオポリシロキサン化合物中で、単位 V は例えば、 $V^1$ 、 $V^2$  及び  $V^3$  からなる群から選択される。 $V^2$  は前記に定義のような 2 価の V 基であり、そして  $V^2$  は式 (V)

## 【0065】

## 【化 10】



40

## 【0066】

[ ここで  $R^3$  は前記に定義のとおりであり、 $n_1 = 20 \sim 1000$  である ]  
の少なくとも 1 個の長鎖のポリシロキサン基 -  $Z^2$  - を含む。

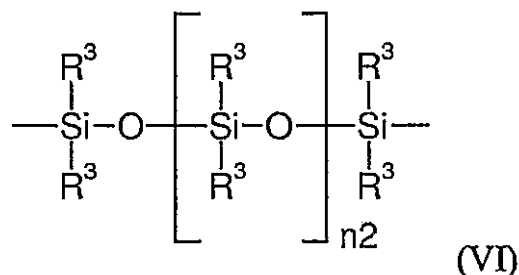
## 【0067】

$V^1$  は前記に定義のとおりである 2 価の V 基であり、式 (V) の長鎖のポリシロキサン基 -  $Z^2$  - を含まず、そして場合により式 (VI)

50

【 0 0 6 8 】

【 化 1 1 】



10

【 0 0 6 9 】

[ ここで  $\text{R}^3$  は前記に定義のとおりであり、そして  $n_2 = 0 \sim 19$  である ]  
 の短鎖のポリシロキサン基 -  $\text{Z}^1$  - を含んでもよい。

【 0 0 7 0 】

$\text{V}^3$  は前記に定義のとりの 3 価又はそれを超える原子価の V 基であり、そして  $\text{V}^3$  は少なくとも 1 個の 3 価又はそれを超える原子価のオルガノポリシロキサン単位を含む。

【 0 0 7 1 】

少なくとも 1 単位、より好ましくは少なくとも 2 単位の式 (IV) :



を含む、本発明のポリアミノ - 及び / 又はポリアンモニオポリシロキサン化合物は適切には、末端基として単官能性 -  $\text{Q} - \text{R}^4$  及び / 又は -  $\text{V} - \text{R}^4$  - 基 (ここで  $\text{R}^4$  は 1 価の有機基、好ましくはメチル、水素又はヒドロキシルである) により末端停止されている。

20

【 0 0 7 2 】

好ましい態様において -  $\text{V} - \text{R}^4$  - 基はまた、 $\text{V}^{2*}$  又は残りの V (P1) タイプに  $\text{R}^3_2 \text{SiO}$  基を介しては結合されず、むしろ唯一の  $\text{R}^3 \text{SiO}$  単位、すなわち側基 (P2) 及び (P3) タイプ) を介して  $\text{V}^{2*}$  又は V に結合されているシロキサン基であってもよい。

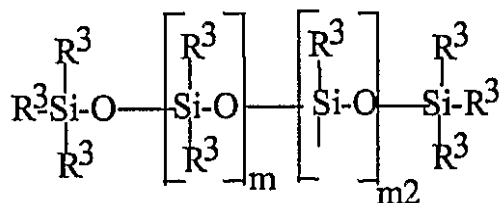
【 0 0 7 3 】

従ってこのコポリマーは好ましくは、V 及び Q が前記の組成を有する、反復単位 V 及び Q の境界を形成する、2 単位の式 (IIIb)

30

【 0 0 7 4 】

【 化 1 2 】



【 0 0 7 5 】

[ 式中、 $\text{R}^3$ 、m 及び  $m_2$  はそれぞれ前記に定義のとおりである ]  
 を末端基として有する。

40

【 0 0 7 6 】

少なくとも 1 単位の式 (IV) を含む本発明のポリアミノ - 及び / 又はポリアンモニオポリシロキサンもまた、唯一の単位 -  $[\text{Q} - \text{V}]$  - が存在する場合を含むことが意図され、従って式  $\text{R}^4 - \text{V} - [\text{Q} - \text{V}] - \text{R}^4$  及び  $\text{R}^4 - \text{V} - [\text{Q} - \text{V}] - \text{Q} - \text{R}^4$  の化合物もまた含まれることができる。その場合、2 個の Q 単位間の 2 価の単位 V が少なくとも 1 個のウレツジオン - 含有単位を含む、ポリジアルキルシロキサン - 末端停止コポリマーが好ましい。

【 0 0 7 7 】

50

しかしウレットジオン含有構造単位を含まないこのようなポリマーの例は国際公開第 02 / 1 0 2 5 6 号パンフレット中に認めることができる。

【 0 0 7 8 】

独立の  $V^2$  基に結合する 2 単位の式 (IIIb) をもつこれらのアミノ - 及び / 又はアンモニオポリシロキサン化合物は P 1 及び P 2 タイプの構造物である。

【 0 0 7 9 】

少なくとも式 (IV) の単位を含む本発明のポリアミノ - 及び / 又はポリアンモニオポリシロキサンは例えば、一般式 (IV') :



[ここで Q は前記に定義のとおりであり、V は少なくとも 1 個の  $V^1$  基及び / 又は少なくとも 1 個の  $V^2$  基であり、ここで  $V^1$  及び  $V^2$  はそれぞれ前記に定義のとおりである] の線状ポリシロキサン・コポリマーである。

【 0 0 8 0 】

一般式 (IV) 及び (IV') 中で、ポリシロキサン化合物中の基  $V^1$  及び  $V^2$  のモル比  $V^2 / V^1$  は原則的に任意の値を採ることができる。従って本発明はまた、式 (IV) 又は (IV') のポリシロキサン化合物が  $V^2$  単位のみを含む場合、すなわちポリシロキサン化合物が式  $- [Q - V^2] -$  を有する場合を含む。本発明は更に、ポリシロキサン化合物が  $V^1$  単位のみを含む場合を含む。しかしこの場合は、 $V^1$  単位は  $Z^1$  シロキサン単位を含まなければならない。

【 0 0 8 1 】

しかし、本発明の好ましい態様において、式 (IV) 又は (IV') のポリシロキサン化合物は  $V^2$  及び  $V^1$  単位双方を含む。

【 0 0 8 2 】

一般式 (IV) 及び (IV') のポリシロキサン化合物中の  $V^1$  及び  $V^2$  基のモル比は、本発明の化合物の柔軟性、親水性及び直接性のような所望の目的に応じて調整することができる。本発明の好ましい態様において、 $V^1$  基対  $V^2$  基の比率は約 1 : 1 であり、特に好ましい態様においては  $V^1$  はどんなポリシロキサン  $Z^1$  をも含まず、そして同時に実施例 3 に示されるように、2 個の異なる  $V^1$  基、例えばヘキサメチレン及びビス - アルキル - 末端停止ポリエーテルが存在する。このような線状のポリアミノ - 又はポリテトラオルガノアンモニウム化合物の構造は例えば、国際公開第 02 / 1 0 2 5 7 号、第 02 / 1 0 2 5 9 号パンフレット、欧州特許第 2 8 2 7 2 0 号明細書又は米国特許第 5 , 9 8 1 , 6 8 1 号明細書に記載されている。国際公開第 02 / 1 0 2 5 9 号及び第 02 / 1 0 2 5 7 号パンフレットのポリアミノ - 又はポリアンモニオポリシロキサン骨格が特に好ましく、請求項 1 に定義されたそのポリシロキサポリマーは引用により本明細書に明白に取り込まれており、本出願の開示内容に含まれている。式 (IV) 又は (IV') の線状ポリアミノ - 又はポリアンモニオポリシロキサン化合物の更なる態様において、 $V^2 / V^1$  は 1 と等しくなく、 $V^2 / V^1$  は好ましくは  $< 1$  であり、より好ましくは  $< 0.9$  であり、更により好ましくは  $V^2 / V^1$  は次の関係

$$0.0005 < V^2 / V^1 < 0.5$$

を満たす。

【 0 0 8 3 】

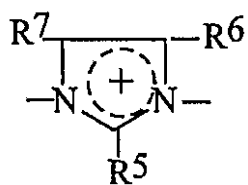
$R^4$  基は好ましくは、 $R^2$  基から選択される。

【 0 0 8 4 】

本発明の好ましい態様において、式 (IV) 又は (IV') 中の 2 価の Q 基は、  
構造

【 0 0 8 5 】

【化 1 3】



,

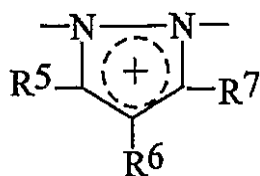
【 0 0 8 6 】

の四級化イミダゾール単位、  
構造

10

【 0 0 8 7 】

【化 1 4】



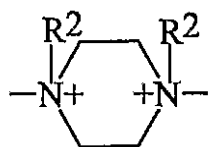
【 0 0 8 8 】

の四級化ピラゾール単位、  
構造

20

【 0 0 8 9 】

【化 1 5】



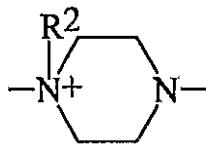
【 0 0 9 0 】

のジ四級化ピペラジン単位、  
構造

30

【 0 0 9 1 】

【化 1 6】



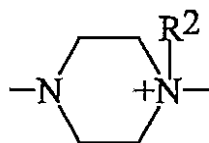
【 0 0 9 2 】

のモノ四級化ピペラジン単位、  
構造

40

【 0 0 9 3 】

【化 1 7】



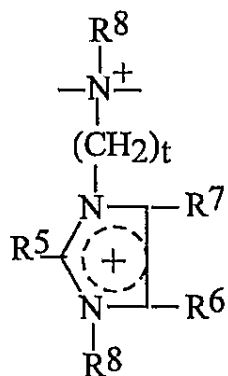
【 0 0 9 4 】

50

のモノ四級化ピペラジン単位、  
構造

【 0 0 9 5 】

【 化 1 8 】



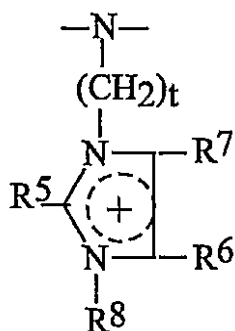
10

【 0 0 9 6 】

のジ四級化単位、  
構造

【 0 0 9 7 】

【 化 1 9 】



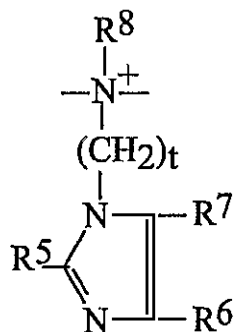
20

【 0 0 9 8 】

のモノ四級化単位、  
構造

【 0 0 9 9 】

【 化 2 0 】



30

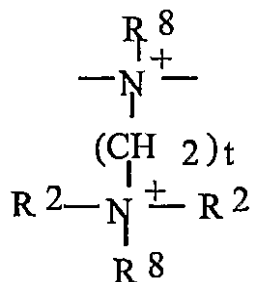
40

【 0 1 0 0 】

のモノ四級化単位、  
構造

【 0 1 0 1 】

【化 2 1】



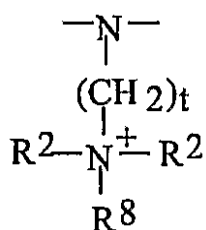
【0102】

10

のジ四級化単位、  
構造

【0103】

【化 2 2】



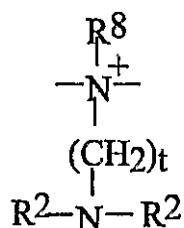
20

【0104】

のモノ四級化単位、及び  
構造

【0105】

【化 2 3】



30

【0106】

のモノ四級化単位、からなる群から選択され、  
前記式中、

t は 2 ~ 10 であり、

R<sup>2</sup> は前記に定義のとおりであり、そして複数の R<sup>2</sup> 基が存在する時は、それらは同一でも又は異なってもよく、そして 2 個の R<sup>2</sup> 基は窒素原子と一緒にあって、更に場合により 1 又は複数の窒素、酸素及び / 又は硫黄原子をもってもよい、5 ~ 7 員の複素環を形成し、

40

R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup> は同一でも又は異なってもよく、水素、ハロゲン、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、チオール基、カルボキシ基、アルキル基、モノヒドロキシアルキル基、ポリヒドロキシアルキル基、チオアルキル基、シアノアルキル基、アルコキシ基、アシル基、アセチルオキシ基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基及び -NHR<sup>w</sup> タイプの基（ここで R<sup>w</sup> は H、アルキル基、モノヒドロキシアルキル基、ポリヒドロキシアルキル基、アセチル基、ウレイド基である）からなる群から選択され、そしてそれぞれの場合に、隣接する R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup> 及び R<sup>7</sup> 基のうちの 2 個は複素環にそれらを結合する炭素原子とともに芳香族の 5 ~ 7 員環を形成してもよく、そして

R<sup>8</sup> は R<sup>2</sup> に対して定義されたとおりであり、ここで R<sup>8</sup> 及び R<sup>2</sup> は同一でも又は異な

50

ってもよい。

【0107】

成分b1)としての式(IV)又は(IV')のポリシロキサン化合物の好ましい態様において、 $V^2$ は式



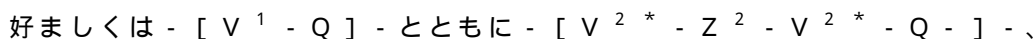
の基であり、

式中、 $Z^2$ は前記に定義のとおりであり、 $V^2*$ は40個までの炭素原子を有し、場合により-O-、-CONH-、-CONR<sup>2</sup>-（ここでR<sup>2</sup>は前記に定義のとおりである）、-C(O)-及び-C(S)-から選択される1又は複数の基を含んでもよく、そして $V^2*$ 基は場合により、1又は複数のヒドロキシル基により置換されてもよい、2価の直鎖、環状又は分枝鎖の飽和、不飽和又は芳香族の炭化水素基である。

10

【0108】

前記の態様において、本発明の線状のポリシロキサンコポリマーは以下の反復単位：



をもってもよい。

【0109】

反復単位  $-[V^2*-Z^2-V^2*-Q]-$  対  $-[V^1-Q]-$  のモル比、すなわち  $V^2/V^1$  比は前記のように、適切に調整することができ、例えば1であることができるが、好ましい態様においては好ましくは1に等しくなく、より好ましくは $<0.5$ である。後者の場合は、前記の線状のポリアミノ-又はポリアンモニオポリシロキサンコポリマー- $[Q-V]-$ は必然的に、相互に結合された1個を超える $-[V^1-Q]-$ 単位を含むブロックを含む。

20

【0110】

前記の線状ポリシロキサンコポリマーの調製法と関連して下記に詳細に説明されるように、調製法に応じて、相互に結合された1個を超える $-[V^1-Q]-$ 単位を有するブロック様配列物は $V^2-O$ 単位に規則的に又は $V^2-O$ 単位に不規則に結合されてもよい。

【0111】

これは以下を意味する：

例えば、 $-Q-[V^1-Q]_x-$ 基に対応するブレポリマーが1:1のモル比で $V^2$ に対応するモノマー単位と反応する規則的結合の場合には、線状ポリシロキサンコポリマーは以下のように表わすことができる：

30

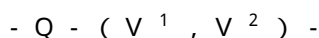


[ここでxは2~2000であることができ、分配の平均値である]。式 $-\{V^2-Q-[V^1-Q]_x-\}$ により表わされる線状ポリシロキサンコポリマーは、それらが実質的に、相互に結合された $-V^2-Q-$ 単位をもたない、言い換えると、2個の $-V^2-Q-$ 単位は常に少なくとも1個の $-V^1-Q-$ 単位により中断されていることを特徴とする。

【0112】

例えば、 $V^2/V^1 < 1$ 、好ましくは $<0.5$ の、例えばQ単位に対応するモノマーが1:1の $Q/(V^1+V^2)$ の比率で、 $V^1$ に対応するモノマー単位及び $V^2$ に対応するモノマー単位と反応される、不規則な結合の場合には、線状ポリシロキサンコポリマーは以下のように表わすことができる：

40



[ここで $V^2/V^1$ 比率は $<1$ 又は $<0.5$ である]。この場合、 $V^1$ 及び $V^2$ 基はコポリマー鎖上にランダムに分配されている。規則的結合により調製された線状ポリシロキサンコポリマーに比較して、このコポリマーはまた、隣接 $-Q-V^2-$ 単位をもってもよい。

【0113】

本発明に従って使用される式(IV)又は(IV')のポリシロキサン化合物の好ましい態様において、 $V^1$ 基は、400個までの炭素原子を有し、場合により、-O-、-C

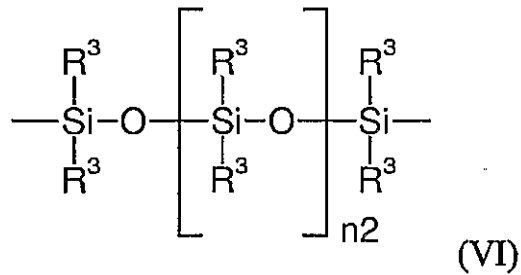
50



ONH -、-CONR<sup>2</sup>-（ここでR<sup>2</sup>は前記に定義のとおりである）、-C(O)-、  
-C(S)-及び-Z<sup>1</sup>-（ここで-Z<sup>1</sup>-は式

【0114】

【化24】



10

【0115】

の基であり、ここでR<sup>3</sup>は好ましくは、場合により1又は複数のフッ素原子又はフェニルにより置換されてもよいC<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-アルキルであり、そしてn<sub>2</sub>は前記に定義のとおりである）から選択される1又は複数の基を含んでもよい、2価の直鎖、環状又は分枝鎖の飽和、不飽和又は芳香族の炭化水素基から選択される。

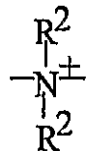
【0116】

式(IV)又は(IV')のポリシロキサン化合物の更なる好ましい態様において、Q基は：

20

【0117】

【化25】



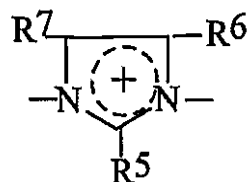
【0118】

構造

【0119】

30

【化26】



【0120】

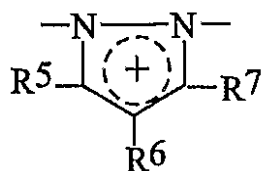
の四級化イミダゾール単位、

構造

40

【0121】

【化27】



【0122】

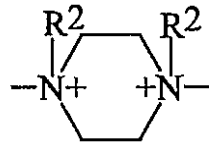
の四級化ピラゾール単位、

50

構造

【 0 1 2 3 】

【 化 2 8 】



【 0 1 2 4 】

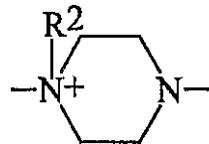
のジ四級化ピペラジン単位、

10

構造

【 0 1 2 5 】

【 化 2 9 】



【 0 1 2 6 】

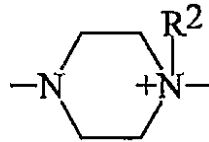
のモノ四級化ピペラジン単位、

20

構造

【 0 1 2 7 】

【 化 3 0 】



【 0 1 2 8 】

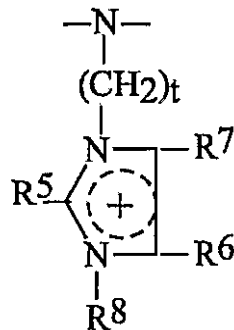
のモノ四級化ピペラジン単位、

30

構造

【 0 1 2 9 】

【 化 3 1 】



40

【 0 1 3 0 】

のモノ四級化単位、

から選択され、式中、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  及び  $R^8$  はそれぞれ前記に定義のとおりである。

【 0 1 3 1 】

本発明としての式 (I V ' ) の線状ポリシロキサン化合物の更なる好ましい態様において、モル  $V^2 / V^1$  比は関係

50

$0.0005 < V^2 / V^1 < 0.5$  ( $= 2 < V^1 / V^2 < 2000$ )、  
より好ましくは、関係

$0.005 < V^2 / V^1 < 0.4$  ( $= 2.5 < V^1 / V^2 < 200$ )、  
更により好ましくは、関係

$0.01 < V^2 / V^1 < 0.3$  ( $= 3.3 < V^1 / V^2 < 100$ )

を充たす。

【0132】

式(IV)及び(IV')中で好ましくは、

$R^3 = C_1 \sim C_{18}$  アルキル、とりわけメチル、エチル、トリフルオロプロピル及びフェニルであり、 $n_1 = 20 \sim 400$ 、より好ましくは  $20 \sim 300$ 、特に  $20 \sim 200$  である。更なる好ましい態様において、 $n_1$  は  $20 \sim 50$  の間、又は  $80 \sim 200$  の間である。数  $n_1$  は  $Z^2$  基中のジオルガノシロキシ単位の数  $n$  からの平均重合度である。

10

【0133】

$n_2 = 0 \sim 15$ 、より好ましくは  $0 \sim 10$ 、特に  $0 \sim 5$ 、更に特に  $0$  である。数値  $n_2$  は  $Z^1$  基のジオルガノシロキシ単位の数  $n$  からの平均重合度である。

【0134】

$V^{2*}$  = 場合により  $-O-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CONR^2-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(S)-$  から選択される 1 又は複数の基を含んでも良く、そして 1 又は複数の OH 基により置換されてもよく、ここで  $R^2$  は前記に定義のとおりである、2 価の直鎖、環状又は分枝鎖の飽和、不飽和の  $C_3 \sim C_{16}$  炭化水素基又は芳香族  $C_8 \sim C_{20}$  炭化水素基である。

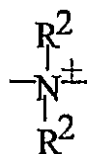
20

【0135】

Q =

【0136】

【化32】

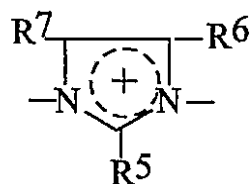


【0137】

構造

【0138】

【化33】



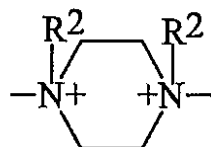
【0139】

の四級化イミダゾール単位、

構造

【0140】

【化34】



【0141】

30

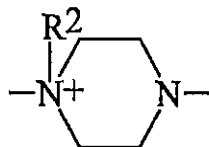
40

50

のジ四級化ピペラジン単位、  
構造

【 0 1 4 2 】

【 化 3 5 】



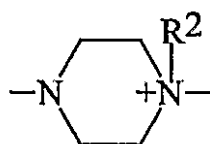
【 0 1 4 3 】

10

のモノ四級化ピペラジン単位、  
構造

【 0 1 4 4 】

【 化 3 6 】



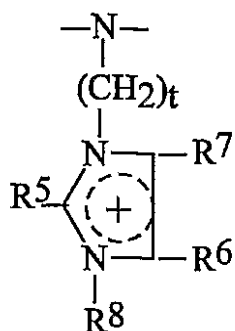
【 0 1 4 5 】

20

のモノ四級化ピペラジン単位、  
構造

【 0 1 4 6 】

【 化 3 7 】



30

【 0 1 4 7 】

のモノ四級化単位、であり、式中  $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  及び  $R^8$  はそれぞれ前記に定義のとおりである。

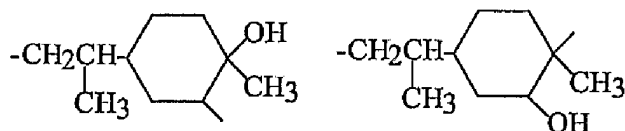
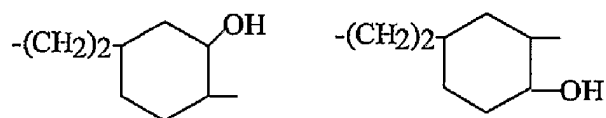
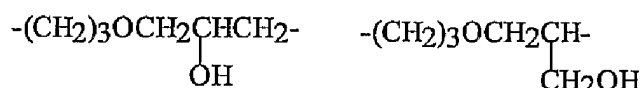
【 0 1 4 8 】

より好ましくは、 $V^{2*}$  は、16個までの炭素原子を有し、 $-O-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CONR^2-$  ( $R^2$  は前記に定義のとおりである)、 $-C(O)-$ 、 $-C(S)-$  から選択される1又は複数の基を含んでも良く、そして1又は複数のヒドロキシル基により置換されてもよい、2価の直鎖、環状又は分枝鎖の飽和、不飽和又は芳香族炭化水素基である。更により好ましくは、 $-V^{2*}-$  は式：

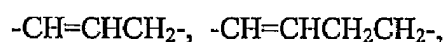
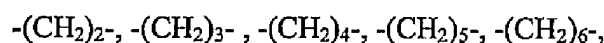
40

【 0 1 4 9 】

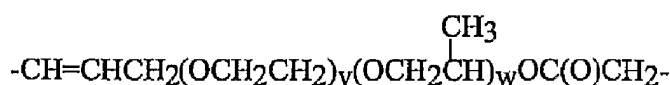
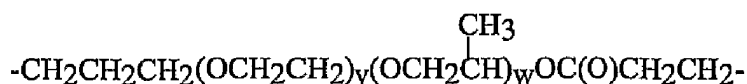
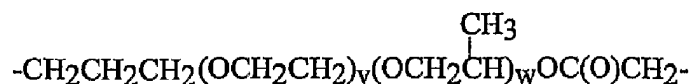
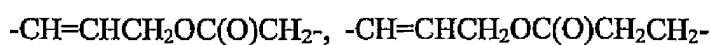
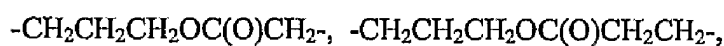
【化 3 8】



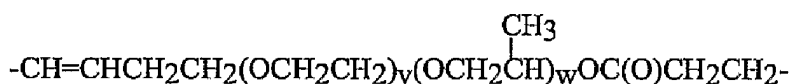
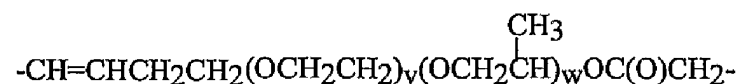
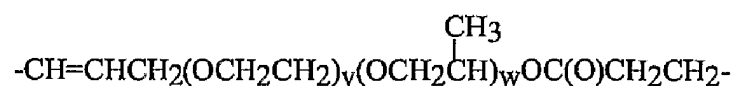
10



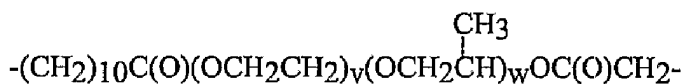
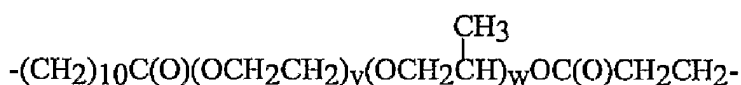
20



30



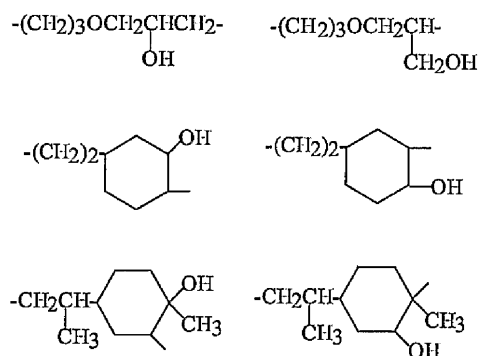
40

[ここで  $v+w \geq 0$ ]

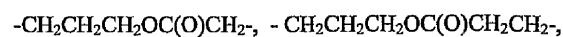
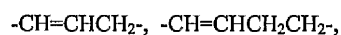
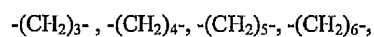
【 0 1 5 0 】

50

## 【化 3 9】



10



## 【 0 1 5 1】

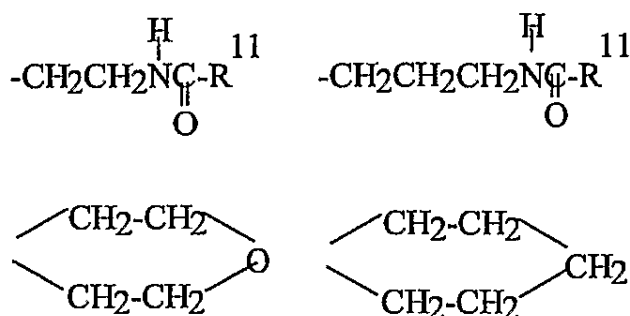
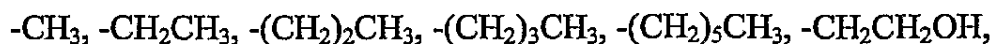
の基から選択される。

## 【 0 1 5 2】

R<sup>2</sup> は好ましくは、: H、

## 【 0 1 5 3】

## 【化 4 0】



30

## 【 0 1 5 4】

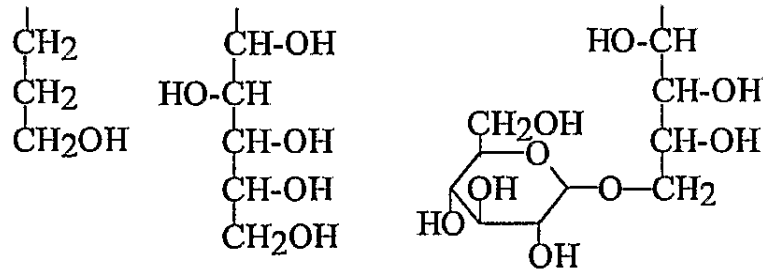
であり、

式中、R<sup>1 1</sup> = - O -、- NH -、- C ( O ) - 及び - C ( S ) - から選択される 1 又は複数の基を含んでも良く、そして 1 又は複数の OH 基により置換されてもよい、直鎖、環状又は分枝鎖の C<sub>1</sub> ~ C<sub>18</sub> 炭化水素基、特に、対応する脂肪酸に由来する未置換 C<sub>5</sub> ~ C<sub>17</sub> 炭化水素基、あるいはまたヒドロキシ化カルボン酸に由来することができるヒドロキシ化 C<sub>3</sub> ~ C<sub>17</sub> 基、特に糖類カルボン酸、及び極めて特に

40

## 【 0 1 5 5】

【化 4 1】



【 0 1 5 6 】

10

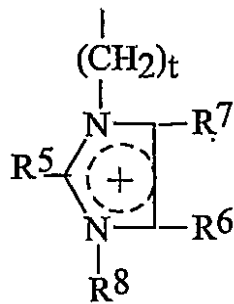
である。

【 0 1 5 7 】

更に、 $R^2$  は好ましくは、

【 0 1 5 8 】

【化 4 2】



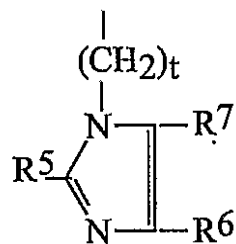
20

【 0 1 5 9 】

[ 式中、 $t$ 、 $R^5 \sim R^8$  はそれぞれ前記に定義のとおりである ]、

【 0 1 6 0 】

【化 4 3】



30

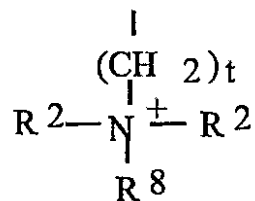
【 0 1 6 1 】

[ 式中、 $t$ 、 $R^5 \sim R^7$  は前記に定義のとおりである ]、

【 0 1 6 2 】

【化 4 4】

40



【 0 1 6 3 】

[ 式中、 $t$ 、 $R^2 \sim R^8$  はそれぞれ前記に定義のとおりである ]  
である。

【 0 1 6 4 】

50

V<sup>1</sup> は好ましくは、  
 【 0 1 6 5 】  
 【 化 4 5 】

- $-R^9-$  (ここで $R^9$ は2～25個の炭素原子を有する2価の飽和又は単不飽和もしくは多不飽和の、直鎖又は分枝鎖炭化水素基である)、
- $-(CH_2)_u C(O)O-[(CH_2CH_2O)_q-(CH_2CH(CH_3)O)_r]-C(O)(CH_2)_u-$
- $-(CH_2)_u C(O)O-R^9-O-C(O)(CH_2)_u-$  (ここで $R^9$ は前記に定義のとおりである)、
- $-(CH_2)_u-R^{10}-(CH_2)_u-$  (ここで $R^{10}$ は芳香族基である)、
- $-(CH_2CH_2O)_q-[CH_2CH(CH_3)O]_r-CH_2CH_2-$ ,
- $-CH(CH_3)CH_2O[(CH_2CH_2O)_q-[CH_2CH(CH_3)O]_r]-CH_2CH(CH_3)-$
- $-CH_2CH(OH)CH_2-$ ,
- $-CH_2CH(OH)(CH_2)_2CH(OH)CH_2-$ ,
- $-CH_2CH(OH)CH_2OCH_2CH(OH)CH_2OCH_2CH(OH)CH_2-$  及び
- $-CH_2CH(OH)CH_2O-[(CH_2CH_2O)_q-[CH_2CH(CH_3)O]_r]-CH_2CH(OH)CH_2-$

10

【 0 1 6 6 】

であり、上記式中、

u は 1 ～ 3 であり、

q 及び r はそれぞれ 0 ～ 200、好ましくは 0 ～ 100、より好ましくは 0 ～ 70、そして

20

特に好ましくは 0 ～ 40 であり、そして

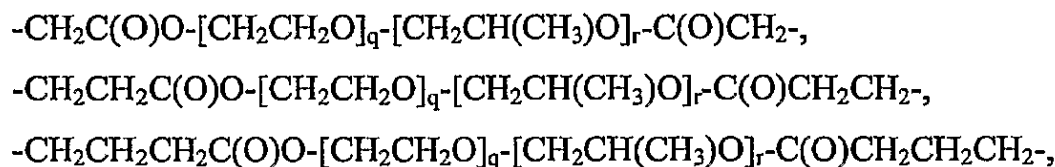
q + r > 0 である。

【 0 1 6 7 】

V<sup>1</sup> の好ましい変形は以下の式の構造物である：

【 0 1 6 8 】

【 化 4 6 】



30

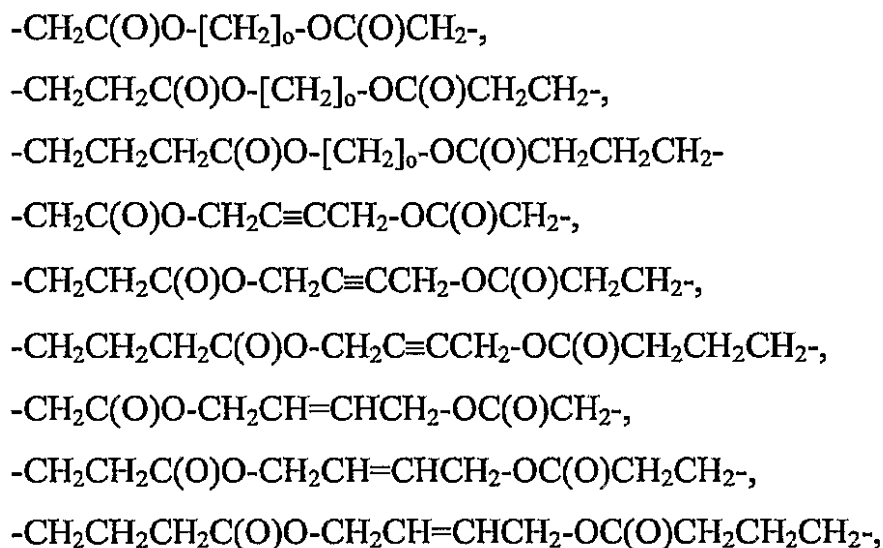
【 0 1 6 9 】

エステル化アルキレン、アルケニレン、アルキニレン単位、特に構造物

【 0 1 7 0 】



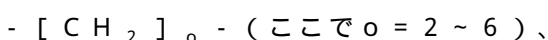
## 【化 4 7】



10

## 【 0 1 7 1】

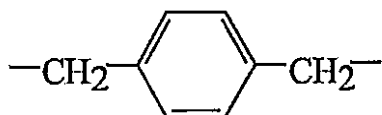
アルキレン、アルケニレン、アルキニレン及びアリール単位、特に構造物：



## 【 0 1 7 2】

20

## 【化 4 8】



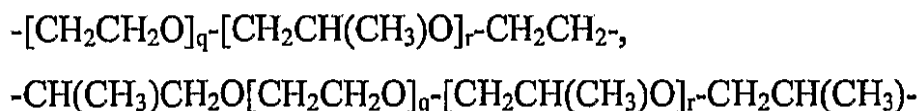
## 【 0 1 7 3】

ポリアルキレンオキシド単位、特に構造物

## 【 0 1 7 4】

30

## 【化 4 9】



## 【 0 1 7 5】

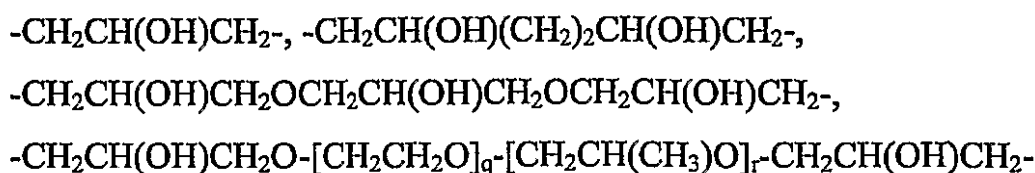
ここで、

モノ -、ジ - 又はポリヒドロキシ - 官能単位、特に構造物

## 【 0 1 7 6】

## 【化 5 0】

40



## 【 0 1 7 7】

(ここで、 $q = 0 \sim 200$ 、 $r = 0 \sim 200$ )。

## 【 0 1 7 8】

好ましくは、 $q = 1 \sim 50$ 、とりわけ  $2 \sim 50$ 、特には  $1 \sim 20$ 、極めて特には  $1 \sim 1$ 

50

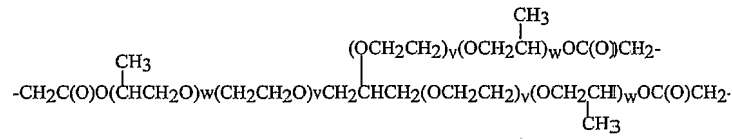
0 そして更に 1 又は 2 であり、 $r = 0 \sim 100$ 、とりわけ  $0 \sim 50$ 、特に  $0 \sim 20$ 、極めて特に  $0 \sim 10$  そして更に 0 又は 1 又は 2 である。

【0179】

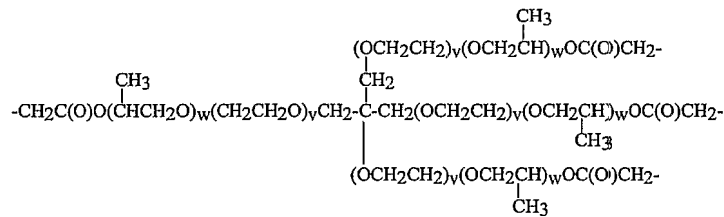
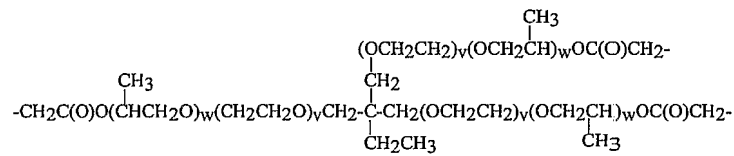
分枝鎖単位  $V^3$  はシリコンを含まないことができる。それらの例には以下が含まれる：

【0180】

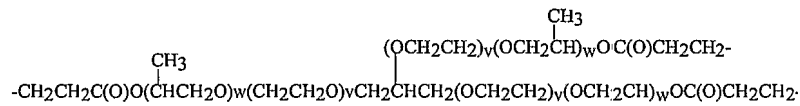
【化51】



10



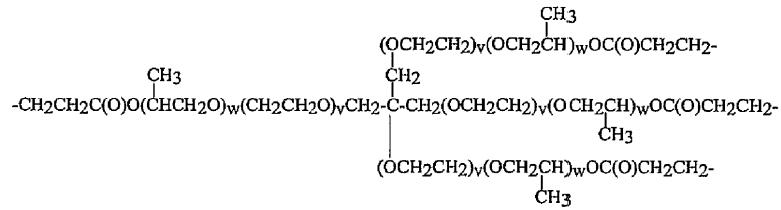
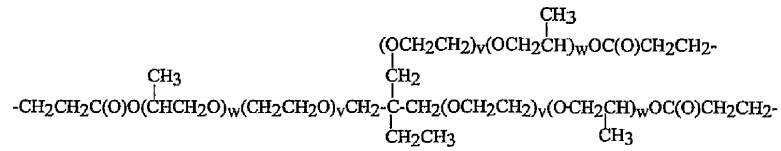
20



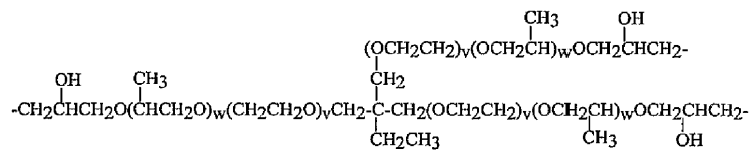
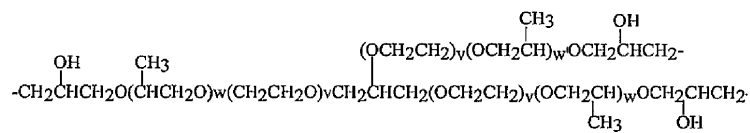
【0181】

30

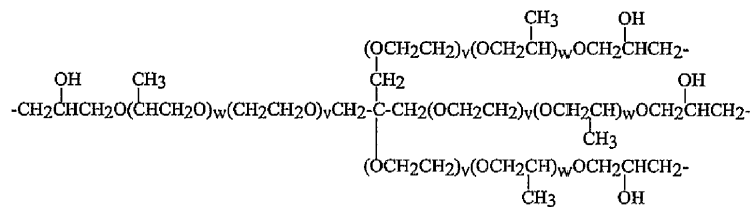
## 【化 5 2】



10



20



30

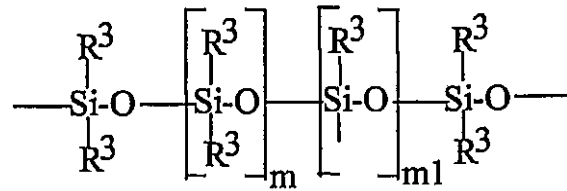
(ここで $v+w \geq 0$ )。

## 【 0 1 8 2 】

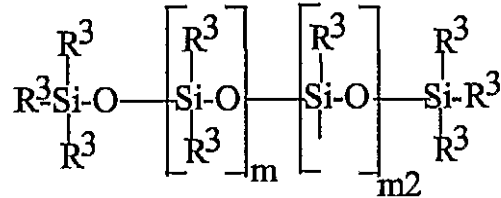
分枝鎖単位 $V^3$ は3価又はそれを超える原子価のオルガノポリシロキサン単位、例えば

## 【 0 1 8 3 】

【化 5 3】



(VIIa)



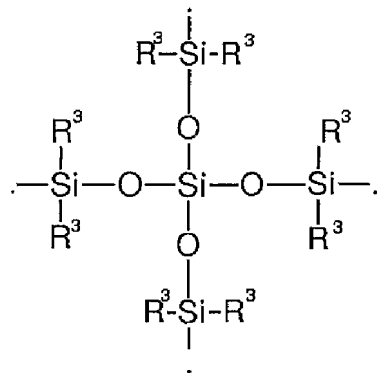
(VII b)

【 0 1 8 4 】

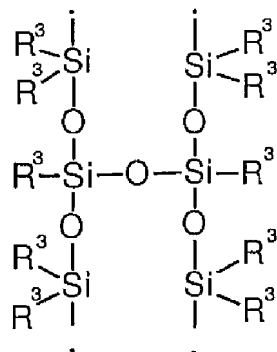
( 式中、 $\text{R}^3$  は前記に定義のとおりであり、 $m = 0 \sim 1000$ 、そして  $m^1 = 1$  そして  $m^2 = 3$  )、

【 0 1 8 5 】

【化 5 4】



(VIIc) 及び



(VIId)

【 0 1 8 6 】

( 式中、 $\text{R}^3$  はそれぞれ前記に定義のとおりである )。

【 0 1 8 7 】

$\text{Z}^3$  - 含有分枝単位  $\text{V}^3$  の 1 例は例えば：

【 0 1 8 8 】

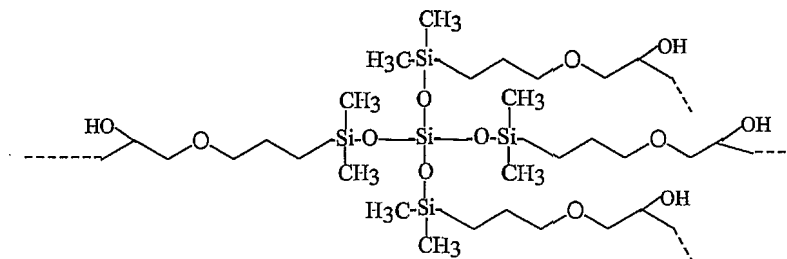
10

20

30

40

【化 5 5】



(VIIe)

10

【0189】

である。

【0190】

本発明のアミノ - 及び / 又はアンモニオポリシロキサン化合物は、

そこで、その過程中、適当な場合に、単官能性の、好ましくは、第三級モノアミン又は連鎖成長の不可能な適当なモノアミン及び / 又はアミノ官能基と反応の可能な単官能性化合物を連鎖停止剤として添加することができ、そしてその過程中、生成される生成物中に存在するあらゆるアミノ官能性化合物がその後プロトン化又は四級化され得る、

a) ジアミン化合物及び / 又は第一級もしくは第二級モノアミン化合物から選択される少なくとも1種のアミン化合物が、アミン化合物のアミノ官能基と反応することができる多官能性、好ましくは二官能性有機化合物と反応される（ここで前記の多官能性、好ましくは二官能性有機化合物の官能基に対する、前記のアミン化合物のアミノ官能基のモル比は約0.5 ~ 2である）、あるいは

20

b) 少なくとも2モルの、ジアミン化合物(1)及び / 又は第一級もしくは第二級モノアミン化合物(1)から選択されるアミン化合物(1)を、アミン化合物のアミノ官能基と反応することができる1モルの、多官能性、好ましくは二官能性有機化合物(1)と反応させて、ジアミン化合物(2)（モノマー）を形成し、そして次にジアミン化合物(2)（モノマー）を、場合により更なるアミン化合物(2)の存在下で、ジアミン化合物(2)のアミノ官能基と反応することができる少なくとも1種の更なる多官能性、好ましくは二官能性有機化合物(2)と反応させる（ここで、反応の最終段階における、アミノ官能基と、アミノ官能基と反応することができる官能基の化学量論的量は約1 : 1であり、そして有機化合物(1)及び(2)は相互に同一であるか又は異なる）、あるいは

30

c) ジアミン化合物(1)及び / 又は第一級もしくは第二級モノアミン化合物から選択されるアミン化合物を、アミン化合物のアミノ官能基と反応することができる多官能性、好ましくは二官能性有機化合物(1)と反応させて、ジアミン化合物(2)（アミノ - 末端オリゴマー）を形成し（ここで前記の多官能性、好ましくは二官能性有機化合物(1)の官能基に対する前記のアミン化合物のアミノ官能基のモル比は約1 ~ 2である）、次に生成されたジアミン化合物(2)（アミノ - 末端オリゴマー）をジアミン化合物のアミノ官能基と反応することができる少なくとも1種の多官能性、好ましくは二官能性有機化合物(2)と反応させる（ここで反応の最終段階における、アミノ官能基と、アミノ官能基と反応することができる官能基の化学量論的量は約1 : 1であり、そして有機化合物(1)及び(2)は同一であるか又は異なる）、あるいは

40

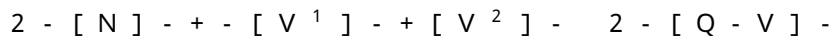
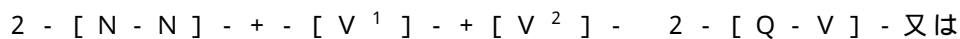
d) ジアミン化合物及び / 又は第一級もしくは第二級モノアミン化合物から選択されるアミン化合物(1)を、アミン化合物のアミノ官能基と反応することができる多官能性、好ましくは二官能性有機化合物(1)と反応させて、アミノ官能基と反応することができる多官能性、好ましくは二官能性有機化合物(2)（二官能性オリゴマー）を形成し（ここで前記の多官能性、好ましくは二官能性有機化合物(1)の官能基に対する前記のアミン化合物のアミノ官能基のモル比は約0.5 ~ 1である）、次に有機化合物(2)（二官能性オリゴマー）を、場合によりアミノ官能基と反応することができる1又は複数の多官能

50

性、好ましくは二官能性有機化合物(3)の存在下で、ジアミン化合物及び/又は第一級もしくは第二級モノアミン化合物から選択される少なくとも1種のアミン化合物(2)と反応させる(ここで、反応の最終段階におけるアミノ官能基と、アミノ官能基と反応することができる官能基の化学量論的量は約1:1である)、方法により適切に調製することができる。

#### 【0191】

単位Q及びVを含む式(IV)の化合物に基づくと、前記の方法の変形は例えば、以下のように示すことができる:



(ここで  $- [N - N] -$  は、更に  $V^1$  - 含有ジアミン  $- [N - V^1 - N] -$  又は  $V^2$  - 含有ジアミン  $- [N - V^2 * - Z^2 - V^2 * - N] -$  をも含んでもよいジアミンであり、そして  $- [V^1] -$  及び  $- [V^2] -$  は反復単位  $V^1$  及び  $V^2$  に対応するモノマーを表わすことが意図され、そして

$- [N] -$  は連鎖延長に適した第一級又は第二級モノアミンを表わす)。

#### 【0192】

$- [N - N] -$  及び/又は  $- [N] -$  単位は、少なくとも1個の第四級アンモニウム単位Qを形成し、そこで、四級化は、 $- [N - N] -$  又は  $- [N] -$  単位と  $- [V] -$  単位間の結合のタイプに応じて、場合により更に、別の段階における重合後に実施される。

#### 【0193】

$- [N - N] -$  の好ましい例は下記に詳細に説明されるように、ピペラジン、イミダゾールであり、好ましいジアミン単位  $- [N - V^1 - N] -$  には、例えばポリメチレンジアミン(例えばヘキサメチレンジアミン)、 $-$  ジアミノ-末端ポリエーテル(例えば、Jeffamine)、等が含まれる。

#### 【0194】

好ましいジアミン単位  $- [N - V^2 * - Z^2 - V^2 * - N] -$  には例えば、アリルアミンと  $-$  ジヒドロポリジアルキルシロキサンとの反応生成物が含まれる。

#### 【0195】

$- [N] -$  の好ましい例は下記に詳細に説明されるように例えば、ジメチルアミンである。

#### 【0196】

ジアミン  $- [N - N] -$  の使用自体は好ましい。

#### 【0197】

好ましい  $- [V^1] -$  モノマーには、例えば、エピクロロヒドリン、ビスエポキシド、ビスカルボニルクロリド、ジイソシアネート又はビスアクリレートが含まれる。更に、好ましくは、前記の  $- [V^1] -$  モノマーの混合物、例えば、エピクロロヒドリン、ビスクロロアルキルエステル又はビスエポキシドの混合物を反応させることもできる。

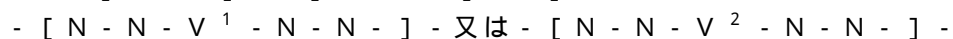
#### 【0198】

好ましい  $- [V^2] -$  モノマーは、式中  $Z^2$  が前記に定義のとおりであり、そして  $- [V^2 *] -$  が反復単位  $V^2 *$  に対応する官能化基を表わす、式  $- [V^2 * - Z^2 - V^2 *] -$  のモノマーである。 $V^2$  反復単位を形成するために好ましい  $- [V^2] -$  モノマーはとりわけ、 $-$  ジエポキシ-末端ポリジアルキルシロキサンである。

#### 【0199】

ジアミン  $- [N - N] -$  及び適したモノアミン  $- [N] -$  双方を使用して実施することができる更なる変形は以下のように定義される:

段階1):  $2 - [N - N] - + - [V^2] -$  又は  $- [V^1] -$



段階2.1):  $- [N - N - V^2 - N - N -] - + - [V^1] - + - [N - N] -$



、

10

20

30

40

50

段階 2 . 2 ) : - [ N - N - V<sup>1</sup> - N - N - ] - + - [ V<sup>2</sup> ] - + - [ N - N ] -  
 Q V<sup>1</sup> Q V<sup>2</sup> Q 又は Q V Q V<sup>1</sup> Q V Q V<sup>2</sup> Q V Q

。

【 0 2 0 0 】

好ましく使用されるモノマー単位 - [ N - N ] - 、 - [ V<sup>1</sup> ] - 及び - [ V<sup>2</sup> ] - に関しては前記が適用される。

【 0 2 0 1 】

更なる変形は以下である：

段階 1 ) : 2 - [ N ] - + - [ V<sup>2</sup> ] - 又は - [ V<sup>1</sup> ] -  
 - [ N - V<sup>1</sup> - N ] - 又は - [ N - V<sup>2</sup> - N ] - 10

、

段階 2 . 1 ) : - [ N - V<sup>2</sup> - N ] - + - [ V<sup>1</sup> ] - + - [ N ] - Q V<sup>2</sup> Q V<sup>1</sup> 、  
 段階 2 . 2 ) : - [ N - V<sup>1</sup> - N ] - + - [ V<sup>2</sup> ] - + - [ N ] - Q V<sup>1</sup> Q V<sup>2</sup> Q 、  
 ここで、前記のようにこの変形は第一級又は第二級モノアミンでのみ実施することができ、  
 そして好ましく使用されるモノマー単位 - [ N ] - 、 - [ V<sup>1</sup> ] - 及び - [ V<sup>2</sup> ] - に関しては前記が適用される。

【 0 2 0 2 】

更なる変形は例えば、以下のように図式で示すことができる：

段階 1 ) : - [ N - N ] - + - [ V<sup>1</sup> ] - - [ N - N - ( V<sup>1</sup> - N - N )<sub>x</sub> ] - 、  
 段階 2 ) : - [ N - N - ( V<sup>1</sup> - N - N )<sub>x</sub> ] - + - [ V<sup>2</sup> ] - 20  
 ここで、好ましく使用されるモノマー単位 - [ N - N ] - 、 - [ V<sup>1</sup> ] - 及び - [ V<sup>2</sup> ] -  
 - に関しては前記が適用される。

【 0 2 0 3 】

更なる変形は例えば、以下のように図式で示すことができる：

段階 1 ) : - [ N ] - + - [ V<sup>1</sup> ] - - [ N - ( V<sup>1</sup> - N )<sub>x</sub> ] - 、  
 段階 2 ) : - [ N - ( V<sup>1</sup> - N )<sub>x</sub> ] - + - [ V<sup>2</sup> ] -  
 ここで、好ましく使用されるモノマー単位 - [ N ] - 、 - [ V<sup>1</sup> ] - 及び - [ V<sup>2</sup> ] - に関しては前記が適用される。

【 0 2 0 4 】

更なる変形は例えば、以下のように図式で示すことができる：

段階 1 ) : x + 1 - [ V<sup>1</sup> ] - + x - [ N - N ] - - [ V<sup>1</sup> - ( N - N - V<sup>1</sup> )<sub>x</sub> ] - 30  
 、  
 段階 2 ) : - [ V<sup>1</sup> - ( N - N - V<sup>1</sup> )<sub>x</sub> ] - + - [ V<sup>2</sup> ] -  
 ここで、好ましく使用されるモノマー単位 - [ N - N ] - 、 - [ V<sup>1</sup> ] - 及び - [ V<sup>2</sup> ] -  
 - に関しては前記が適用される。

【 0 2 0 5 】

更なる変形は例えば、以下のように図式で示すことができる：

段階 1 ) : x + 1 - [ V<sup>1</sup> ] - + x - [ N ] - - [ V<sup>1</sup> - ( N - V<sup>1</sup> )<sub>x</sub> ] - 、  
 段階 2 ) : - [ V<sup>1</sup> - ( N - V<sup>1</sup> )<sub>x</sub> ] - + - [ V<sup>2</sup> ] - 40  
 ここで、好ましく使用されるモノマー単位 - [ N ] - 、 - [ V<sup>1</sup> ] - 及び - [ V<sup>2</sup> ] - に関しては前記が適用される。

【 0 2 0 6 】

前記に図式で示されたすべての変形に対して、モノアミン - [ N ] - 及びジアミン - [ N - N ] - の混合物を使用することもできる。

【 0 2 0 7 】

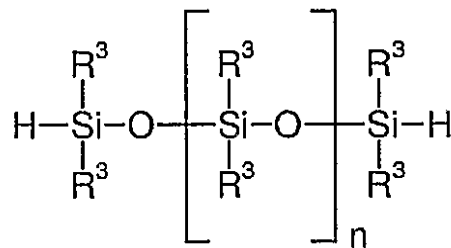
アミノ官能基と反応することができる二官能性化合物の官能基はより好ましくは、エポキシ基及びハロアルキル基からなる群から選択される。

【 0 2 0 8 】

本発明の線状ポリシロキサンコポリマーの合成に好ましい出発点は、一般構造式

【 0 2 0 9 】

## 【化 5 6】



## 【0210】

〔ここで  $\text{R}^3$  は前記に定義のとおりであり、そして  $n$  は、所望の反復単位  $\text{V}^1$  又は  $\text{V}^2$  に応じて  $n_2$  又は  $n_1$  であり、それぞれが前記に定義のとおりである〕

の、 $\text{Si}-\text{H}$  官能化シロキサンである。それらが市販されていない場合は、これらのシロキサンは例えば、平衡化 (equilibration) (Silicone, Chemie und Technologie [Silicones, Chemistry and Technology], Vulkan-Verlag, Essen 1989, p. 82 - 84) により既知の方法で調製することができる。

## 【0211】

構造的要素  $\text{V}^2$  \* 及び  $\text{Q}$  の導入的挿入は例えば、2 種の方法で実施することができる。

## 【0212】

第 1 に、 $\text{Si}-\text{H}$  官能化シロキサンの配列のシロキサンに直接的ヒドロシリル化 (hydrosilylation) により第三級アミノ官能基を担持する不飽和構造物、例えば  $\text{N}, \text{N}$ -ジメチルアリルアミンに最初に結合させることができる。この方法は一般に知られている (B. Marciniak, Comprehensive Handbook on Hydrosilylation, Pergamon Press, Oxford 1992, p. 122 - 124)。

## 【0213】

第 2 に、最初にヒドロシリル化により反応性  $\text{Si}-\text{H}$  官能化中間体を得て、次に、 $\text{Si}-\text{H}$  官能化中間体に第三級アミノ構造物に転化させるか、又は本発明の第四級アンモニウム構造物に直接転化させることができる。反応性中間体を得るための適切な出発物質は例えば、ハロゲン化アルケン又はアルキン、特にアリルクロリド、アリルブロミド、クロロプロピン及びクロロブチン、不飽和ハロカルボン酸エステル、特にアリルクロロアセテート、プロパルギルクロロアセテート、アリル 3-クロロプロピオネート及びプロパルギル 3-クロロプロピオネート及びエポキシ-官能性アルケン、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ジルエーテルである。

## 【0214】

前記の物質の群の代表によるヒドロシリル化の概括的な実行 (performance) も同様に知られている (B. Marciniak, Comprehensive Handbook on Hydrosilylation, Pergamon Press, Oxford 1992, p. 116 - 121, 127 - 130, 134 - 137, 151 - 155)。

## 【0215】

次の段階において、反応性中間体を、第二級アミノ官能基を担持する化合物と反応させることができる。適した代表例は  $\text{N}, \text{N}$ -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  $\text{N}$ -メチルグルカミン)、環状第二級アミン (例えば、モルホリン及びピペリジン)、第二級アミノ官能基を担持するアミノアミド (例えば、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -グルコノラクトン及びグルコピラノシルアラボノラクトンのようなラクトンとのジエチレントリアミン又はジプロピレントリアミンの反応生成物) (ドイツ特許第 4318536 号明細書、実施例 11a、12a、13a) あるいは第二級-第三級ジアミン (例えば、 $\text{N}$ -メチルピペラジン) である。第三

10

20

30

40

50



級アミノ官能基を導入するためには、適当なイミダゾール又はピラゾール誘導体、特にイミダゾール及びピラゾールを使用することは特に好ましい。

#### 【0216】

1 態様において好ましく使用されるエポキシド誘導体に適した相手は、特に前記の第二級 - 第三級ジアミン及び更にイミダゾール及びピラゾールである。このようにして、水素原子を担持する窒素原子に対するアルキル化を、レジオ選択的に、そして更なる複雑さを伴わずに誘導することができる。

#### 【0217】

反応性部分の第三級アミノ構造物への定量的転化を確実にするために、アミンを 1 第二級アミノ基、反応性基 10、好ましくは 1 ~ 3、特に 1 ~ 2、非常に特に 1 の比率で使用する。アミンの過剰物は適当な場合に除去しなければならない。

#### 【0218】

$V^1$  に対応するモノマー単位 -  $[V^1]$  - 又はプレポリマー単位 -  $[V^1 - (Q - V^1)_x]$  - に対する前記の、 - ジ第三級アミノシロキサンの結合は、第四級アンモニウム単位の形成をもたらす、それは順次 2 種の有利な方法で実施することができる。

#### 【0219】

第 1 に、適当な時機に、 - ジ第三級アミノシロキサンと組み合わせられ、そして反応してポリ第四級シロキサン・コポリマーを与え、強度に親水性のポリ第四級、二官能性前縮合物 -  $[V^1 - (Q - V^1)_x]$  - を別々に得ることが好ましい。

#### 【0220】

異なる鎖長の高度に帯電された二官能性プレポリマー -  $[V^1 - (Q - V^1)_x]$  - の調製は国際公開第 99 / 14300 号パンフレット中の実施例（実施例 1 ~ 7、表 11）により説明されている。 $V^1$  及び Q の親アミンのモル比に応じて、自然に従うアミノ基で末端停止されたプレポリマー、又は他の反応性基で末端停止されたプレポリマーのいずれかを得ることができる。

#### 【0221】

、 - ジ第三級アミノシロキサン構造物のアミン官能基に対する、アミノ基 -  $[N - (V^1 - N)_x]$  - で末端停止されたプレポリマーの結合の場合には、例えばビスエポキシド、エピクロロヒドリン、ビスハロアルキル化合物から選択される反復単位  $V^1$  に対応する、四級化、二官能性モノマー -  $[V^1]$  - を使用することが可能である。異なる  $V^1$  基がプレポリマー及び、プレポリマーと、 - ジ第三級アミノシロキサン構造物間の結合基をもたらすことができることは言うまでもない。

#### 【0222】

-  $[V^1 - (Q - V^1)_x]$  - のようなアミノ基に向かって反応性基で末端停止されたプレポリマーの場合に、過剰な  $V^1$  生成成分がプレポリマー合成時にすでに使用されたので、更なるリンカー、すなわち過渡的又は中間体単位の結合なしで、 - ジ第三級アミノシロキサン構造物のアミン官能基に対する直接結合が存在することができる。

#### 【0223】

プレポリマー -  $[V^1 - (Q - V^1)_x]$  - の別々な調製の代わりに、コポリマー中への取り込みと平行して高い帯電ブロックを形成することもできる。これは、 - ジ第三級アミノシロキサンを最初に -  $[V^1 - (Q - V^1)_x]$  - の形成のための出発成分、すなわち例えば、 -  $[V^1]$  - 及び前記の定義の -  $[N]$  - 及び / 又は -  $[N - N]$  - のモノ - 又はジアミンと一緒に供給し、そして反応させることを意味する。

#### 【0224】

最後に、長鎖のシロキサン単位  $Z^2$  又は短鎖のシロキサン単位  $Z^1$  をもつ、 - ジ第三級アミノシロキサンあるいは、 - 二官能性シロキサン  $[V^2 * - Z^2 - V^2 *]$  - 又は -  $[V^1]$  - を、 -  $[V^1 - (Q - V^1)_x]$  - の形成のための最初の帯電成分に段階的に一定の時間にわたり計量注入する (meter) かあるいは反対に、これらの成分を、 - ジ第三級アミノシロキサン又は、 - 二官能性シロキサンに段階的に添加することができる。

## 【 0 2 2 5 】

アミノ基、例えば、 $-[N-(V^1-N)_x]-$  で末端停止されたプレポリマーの前での提供は、適当な反応性中間体、例えばエポキシ誘導体により直接コポリマー形成を果す可能性を開く。

## 【 0 2 2 6 】

$-[V^1-(Q-V^1)_x]-$  の形成のために反応性中間体及び出発成分と一緒に最初に供給し、そして次にそれらを反応させることも同様に好ましい。

## 【 0 2 2 7 】

最後に、 $-[V^1-(Q-V^1)_x]-$  の形成のために、最初に供給された成分中に一定時間をかけて段階的に反応性中間体を計量注入するか、あるいは反対に、これらの成分を段階的に反応性中間体に添加することができる。

10

## 【 0 2 2 8 】

前記の反応経路の1つの選択及び、アミノ単位が最初にシロキサンを末端停止するか又はプレポリマーを末端停止するかの密接に関連した疑問に拘わらず、全体的化学量論的量は、アミノ官能基及びそれらと反応する基の合計が約1:1であるように選択される。

## 【 0 2 2 9 】

本発明の範疇において、この好ましい全体的化学量論から外れることはできる。しかし、その場合は、反応物に応じて、もはや高度に帯電された親水性 $-[V^1-(Q-V^1)_x]-$  ブロックの可能な最大長をもたず、むしろ更に、過剰な未反応出発成分を残す生成物が得られる。

20

## 【 0 2 3 0 】

反応物の前記の全体的化学量論に加えて、反復単位 $V^1$ を形成する1又は複数の成分の選択は生成物の特性に著しく重要である。

## 【 0 2 3 1 】

アルキレン、アルケニレン、アルキニレン及びアリール単位は好ましくは、対応するハロゲン化物、特に塩化物及び臭化物から出発して導入される。例となる代表は1,6-ジクロロヘキサン、1,4-ジクロロブ(-2-)エン、1,4-ジクロロブ(-2-)チン及び1,4-ビス(クロロメチル)ベンゼンである。

## 【 0 2 3 2 】

ポリアルキレンオキシド単位も同様に、 $-$ ジハロゲン化合物を介して導入することができる。これらは一般組成

30



[式中、q及びrはそれぞれ前記に定義のとおりである]

のオリゴマー及びポリマーのアルキレンオキシドから、例えば、 $SOCl_2$  によるヒドロシル基の塩素化により得ることができる(Organikum, Organisch-chemisches Grundpraktikum, 17th Edition, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1988, p. 189-190)。

## 【 0 2 3 3 】

$V^1$  基としてモノ-、ジ-又はポリヒドロキシ-官能単位をエポキシド誘導体から出発して導入することができる。

40

## 【 0 2 3 4 】

市販の例は、1-クロロ-2,3-エポキシプロパン、グリセロール1,3-ビスグリシジルエーテル及びジエチレングリコールジグリシジルエーテル及びネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルである。

## 【 0 2 3 5 】

それらが市販されていない場合は、所望のジエポキシドを、例えば、アルカリ性条件下での1-クロロ-2,3-エポキシプロパンと対応するジオールの反応により合成することができる。

## 【 0 2 3 6 】

50

本発明の範囲には  $V^1$  の構造物中へのシロキサン鎖  $Z^1$  の導入が含まれる。これは分子全体の形成のための異なる長さのシロキサン鎖を使用する方法を含む可能性を誘発する。鎖長範囲  $n_2 = 0 \sim 19$ 、好ましくは  $0 \sim 15$ 、より好ましくは  $0 \sim 10$ 、特に  $0 \sim 5$ 、更に特に  $0$  のシロキサン鎖  $Z^1$  を  $V^1$  中に取り込むことは好ましい変形である。取り込みに適した出発物質は例えば、対応する  $\text{—Si—}$  - ジエポキシドである。

#### 【0237】

第一級又は第二級アミンとのエポキシドの反応において、第三級アミノ基のアルキル化のためにエポキシド / 第三級アミン 1 モル当り 1 モルの  $H^+$  を添加しなければならないことに注意しなければならない。

#### 【0238】

反復単位 -  $[V^1 - (Q - V^1)_x]$  - 中の  $Q$  の形成のための出発成分として適したアミンの選択も同様に、高度に分子の構造を決定する。ジ第三級アミン、例えば、 $N, N, N', N'$  - テトラメチルエチレンジアミン、 $N, N, N', N'$  - テトラメチルテトラメチレンジアミン、 $N, N, N', N'$  - テトラメチルヘキサメチレンジアミン、 $N, N, N', N'$  - ジメチルピペラジンの使用は、反復単位の各窒素原子が四級化された生成物をもたらす。

#### 【0239】

第二級 - 第三級ジアミン、例えば、 $N$  - メチルピペラジンの使用は、第三級及び第四級アミンとアンモニウム構造物が 1 : 1 の比率で存在する反復単位 -  $[V^1 - (Q - V^1)_x]$  - への経路を開く。残りの第三級アミノ構造物の、その後の部分的又は全体的な四級化は第四級アンモニウム基の所望の高密度の確立のための好ましい変形を構成する。対応する芳香族アミンのイミダゾール又はピラゾールは非局在化帯電を伴う生成物をもたらす。

#### 【0240】

第一級 - 第三級ジアミン、例えば、 $N, N$  - ジメチルプロピレンジアミン及び  $1 - (3 - \text{アミノプロピル})$  イミダゾールが特にジエポキシドと組み合わせて使用される時は、その後のアルキル化期間の四級化の度合いを選択することができる、櫛状構造物を形成することができる。原則として、反復単位 -  $[V^1 - (Q - V^1)_x]$  - 1 個当り、第四級アンモニウム基平均 1 個未満の四級化度を確立することができる。しかし、反復単位当り、少なくとも 1 個の窒素原子を四級化することが好ましい。

#### 【0241】

ジ第二級アミン、例えば、ピペラジン、 $N, N'$  - ビス(2 - ヒドロキシエチル)ヘキサメチレンジアミン、 $N, N'$  - ビス(2 - ヒドロキシプロピル)ヘキサメチレンジアミンから出発して、原則として、第四級アンモニウム基 1 個未満の平均数をもつ反復単位 -  $[V^1 - (Q - V^1)_x]$  - を合成することもできる。この場合は、ジ第二級アミンは最初にポリ第三級のアミノ変性シロキサンコポリマーあるいは、最終反応において部分的又は完全に -  $[V^1 - (Q - V^1)_x]$  - に四級化されることができるプレポリマーを与える。しかし、この変形においても反復単位当り少なくとも 1 個の窒素原子を四級化することが好ましい。

#### 【0242】

適切な四級化剤には、 $H^+$  の存在下の、アルキルハロゲン化物、ハロカルボン酸エステル、エポキシド誘導体、及びジアルキルスルフェート、特にジメチルスルフェートのような一般に知られた物質の群が含まれる。

#### 【0243】

購入できないジ第二級アミンは、好ましい態様において、第一級及び第二級アミンの異なる反応速度を利用して、エポキシド、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、イソプロピルグリシジルエーテルによるアルキル化により、対応するジ第一級アミン、例えば、ヘキサメチレンジアミンから出発して調製される。

#### 【0244】

$V^1$  の構造中へのシロキサン鎖  $Z^1$  の導入の可能性が本発明の範囲内に存在することは

10

20

30

40

50

すでに説明された。例えば、例示により前記の適した出発物質は反応性中間体のジエポキシドであった。

【 0 2 4 5 】

アンモニウム基から生成される正の電荷を中和する好ましいアニオン  $A^-$  は、ハロゲン化物イオン（特に塩化物及び臭化物）、アルキルスルフェート（特にメトスルフェート）、カルボキシレート（特にアセテート、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、オレエート）、スルホネート（特にトルエンスルホネート）のような四級化中に形成されるイオンである。

【 0 2 4 6 】

しかし、イオン交換により他のアニオンを導入することもできる。例には、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のような有機アニオンが含まれる。

【 0 2 4 7 】

以下に詳細に説明される式 (I) の官能基の導入は例えば、以下を含んでなる：

a) 少なくとも 1 モルのジアミン (1) との式 (I) の官能基を含んでなるジイソシアネートの反応により、式 (I) の官能基を含んでなるモノマー、オリゴマー又はポリマージアミン (2) を形成すること、あるいは

b) 式 (I) の官能基を含む 1 モルのジイソシアネートの、イソシアネート基及びアミノ基と反応することができる少なくとも 1 モルの多官能性、好ましくは二官能性有機化合物 (1) との反応により、アミノ基と反応することができ、式 (I) の基を含む多官能性、好ましくは二官能性モノマー、オリゴマー又はポリマー有機化合物 (2) を形成すること、あるいは

c) 式 (I) の官能基を含む 1 モルのジイソシアネートの、イソシアネート基と反応することができる少なくとも 1 モルの、多官能性、好ましくは二官能性有機化合物 (1) との反応により、式 (I) の官能基及びイソシアネート基と反応することができる末端基を含む多官能性、好ましくは二官能性有機モノマー、オリゴマー又はポリマー化合物 (2) を形成すること、アミノ基と反応することができる多官能性、好ましくは二官能性モノマー、オリゴマー又はポリマーの有機化合物 (3) への前記の有機化合物 (2) の転化、並びに前記の方法の a) ~ d) の方法中への式 (I) の基を含む生成される化合物の使用。

以下に詳細に説明される式 (II) の官能基の導入は例えば、式 (II) の単位を含むジアミン化合物及び / 又は第一級、第二級又は第三級モノアミン化合物から選択されるアミン化合物の反応及び / 又は、式 (II) の単位を含む多官能性、好ましくは二官能性有機化合物の反応を含んでなる。

【 0 2 4 8 】

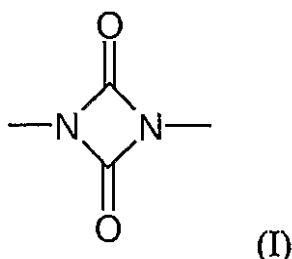
本発明の化合物の調製法において、アミノ官能基と反応することができる多官能性、好ましくは二官能性化合物の官能基は好ましくは、エポキシ基及びハロアルキル基からなる群から選択される。

【 0 2 4 9 】

式 (I)

【 0 2 5 0 】

【 化 5 7 】



【 0 2 5 1 】

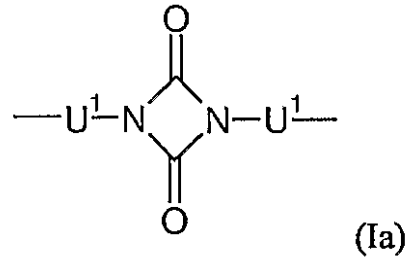
の官能基を含む本発明の化合物はV基において適切に前述された式( I )の基を有する。

【 0 2 5 2 】

式( I )の官能基を有する本発明の化合物は好ましくは、式( I a )

【 0 2 5 3 】

【 化 5 8 】



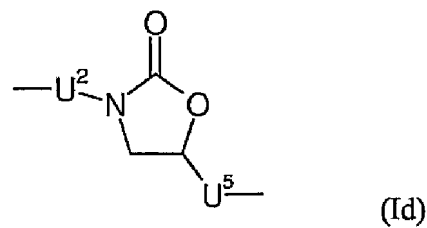
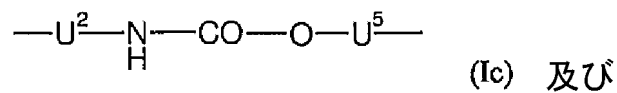
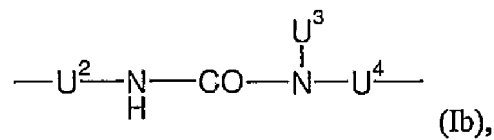
【 0 2 5 4 】

の単位を含み、ここで

U<sup>1</sup> は式

【 0 2 5 5 】

【 化 5 9 】



【 0 2 5 6 】

の2価の基からなる群から選択され、ここで

U<sup>2</sup> は式( I )の官能基の窒素原子に結合され、そして

U<sup>2</sup> は100まで、好ましくは30までの炭素原子をもち、そして1又は複数の - O - 基を含んでもよい2価の直鎖、環状又は分枝鎖の飽和、不飽和又は芳香族炭化水素基であり、

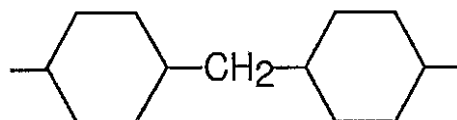
40

U<sup>2</sup> は好ましくは、15までの炭素原子を有する2価の直鎖炭化水素基、例えばヘキサメチレン、

例えば、ビスシクロヘキシルメタン構造物

【 0 2 5 7 】

【化 6 0】



【 0 2 5 8】

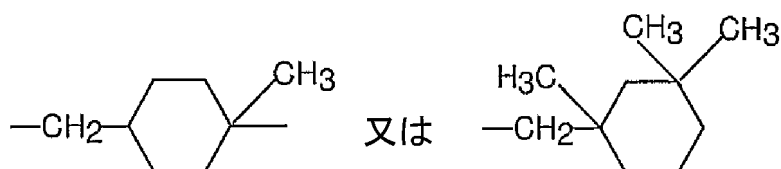
に基づく 15 個までの炭素原子を有する 2 価の環状炭化水素基、

例えば、メチルシクロヘキシル又はイソホロン構造物

【 0 2 5 9】

10

【化 6 1】



【 0 2 6 0】

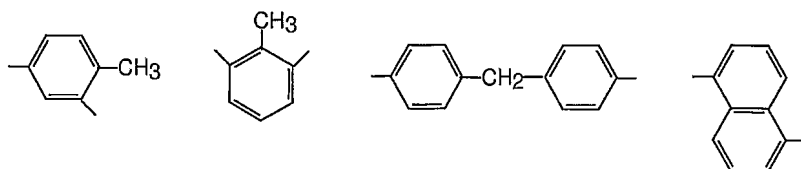
に基づく、15 個までの炭素原子を有する 2 価の分枝鎖炭化水素基、

例えば、2,4-トリル、2,6-トリル、ビスフェニルメタン及びナフチレン構造物

20

【 0 2 6 1】

【化 6 2】



【 0 2 6 2】

に基づく、15 個までの炭素原子を有する 2 価の芳香族炭化水素基である。

30

【 0 2 6 3】

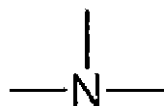
U<sup>3</sup> は水素又は、100 個まで、好ましくは、30 個までの炭素原子を有し、1 又は複数の -O- 基を含み、OH により置換されてもよい、1 価の直鎖、環状又は分枝鎖の飽和、不飽和又は芳香族炭化水素基であってもよい。

【 0 2 6 4】

U<sup>4</sup> 及び U<sup>5</sup> はそれぞれ、1000 個まで、好ましくは 200 個まで、より好ましくは 100 個までの炭素原子を有し、場合により -O-、-C(O)-、

【 0 2 6 5】

【化 6 3】



40

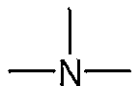
【 0 2 6 6】

-NR<sup>2</sup>- (ここで R<sup>2</sup> は前記に定義のとおりである) から選択される 1 又は複数の基を含んでもよく、そして場合により 1 又は複数のヒドロシル基により置換されてもよい 2 価の直鎖、環状又は分枝鎖の飽和、不飽和又は芳香族炭化水素基であり、ただし、

【 0 2 6 7】

50

## 【化 6 4】



## 【 0 2 6 8 】

及び - NR<sup>2</sup> - 基はカルボニル炭素原子に結合していることを条件とする。

## 【 0 2 6 9 】

U<sup>3</sup> は更に - W - Si (OR)<sub>3</sub> - <sub>a</sub> (R')<sub>a</sub> 基からなることができ、式中 R、R' 及び a はそれぞれ前記に定義のとおりであり、そして W は、100 個までの炭素原子を有し、1 又は複数の - C (O) - 、 - O - 、 - NH - 、 - S - 基を含んでもよく、そして場合によりヒドロシル基により置換されてもよい 2 価の直鎖、環状又は分枝鎖の飽和、不飽和又は芳香族炭化水素基である。

10

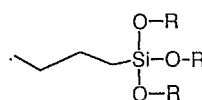
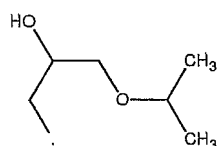
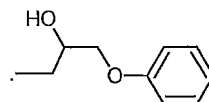
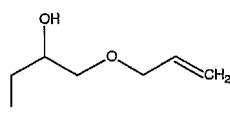
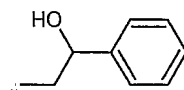
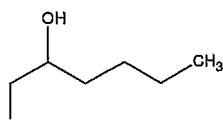
## 【 0 2 7 0 】

U<sup>3</sup> は好ましくは、15 個までの炭素原子を有し、そして 1 又は複数の - O - 部分及びケイ素原子を含んでもよく、そして OH により置換されてもよい 1 価の直鎖、環状又は分枝鎖の飽和、不飽和炭化水素基、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、及び更に以下の式

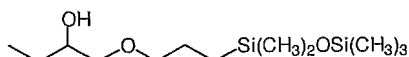
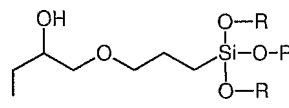
## 【 0 2 7 1 】

## 【化 6 5】

20



30



40

## 【 0 2 7 2 】

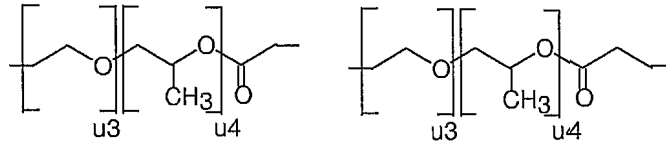
の基であり、ここでトリアルコキシシリル基を含む U<sup>3</sup> 基は式 (I) の官能基及び式 (II) の官能基の双方をもつ化合物をもたらす。

## 【 0 2 7 3 】

U<sup>4</sup> 及び U<sup>5</sup> 基はアルキレン単位 (例えばジメチレン、トリメチレン、ヘキサメチレン)、又は、特にエステル化アルカンジオール、アルケンジオール、アルキンジオール及びポリアルキレンオキシドから誘導されるアルキレンエステル単位、例えば、

## 【 0 2 7 4 】

## 【化 6 6】



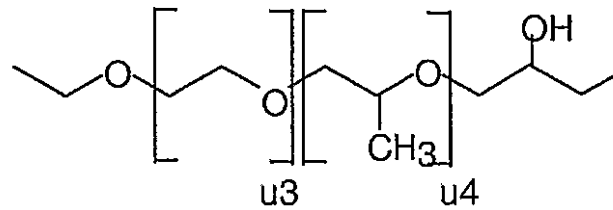
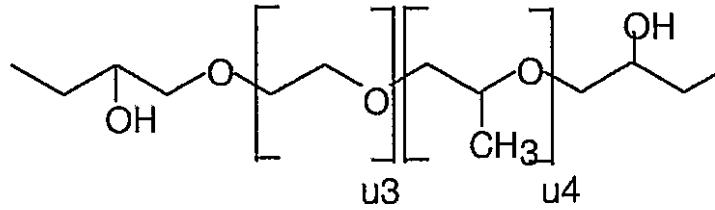
## 【 0 2 7 5】

又はオリゴアルキレンオキシド単位、例えば、

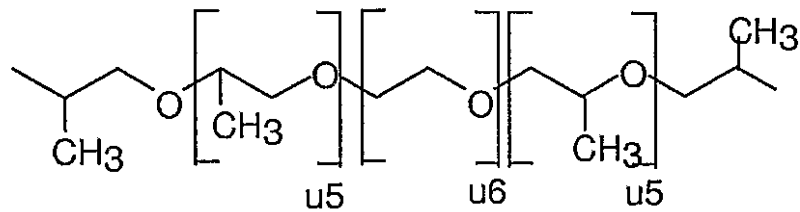
## 【 0 2 7 6】

## 【化 6 7】

10



20



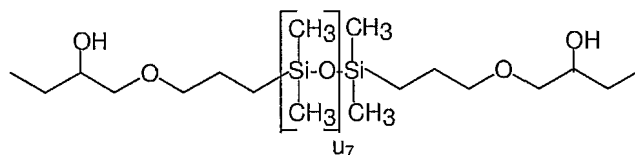
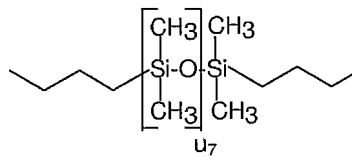
30

## 【 0 2 7 7】

又はポリシロキサン - 含有単位、例えば、

## 【 0 2 7 8】

## 【化 6 8】



40

## 【 0 2 7 9】

のような基であり、ここで

$u_3$  は 0 ~ 100 であり、

$u_4$  は 0 ~ 100 であり、

$u_3 + u_4 = 1$ 、

$u_5$  は 1 ~ 100 であり、

50



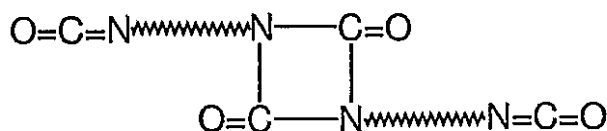
u<sub>6</sub> は 1 ~ 1 0 0 であり、  
u<sub>7</sub> は 1 ~ 3 0 0 である。

【 0 2 8 0 】

本発明のポリ第四級ポリシロキサンコポリマー中に式 I の単位を導入するためには、好ましくは、

【 0 2 8 1 】

【 化 6 9 】



10

【 0 2 8 2 】

タイプのウレットジオン副構造物を有するモノマーを最初に適切に前以て官能化させる。

【 0 2 8 3 】

波形の線は、スパーサー、すなわちウレットジオン構造物とイソシアネート基の間の少なくとも 2 個の結合 U<sup>2</sup> 基、を原則的に自由に選択できることを示す。これには更なる反応性イソシアネート基が出発分子中に存在する場合が含まれる。

【 0 2 8 4 】

これらの出発分子は適当なイソシアネート、好ましくはジイソシアネートの二量化により得られ (H. J. Laas, R. Halpaap, J. Pedain, Journal f. Prakt. Chemie 336 [1994], 185 - 200; H. J. Laas, R. Halpaap, J. Pedain, Farbe + Lack 100 [1994], 330 - 336)、そして DESMODUR<sup>(R)</sup> の名称で Bayer AG Leverkusen から購入できる。特に好ましいジイソシアネートはヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ビス (4 - イソシアナト - シクロヘキシル) メタン、トリレン 2, 4 - ジイソシアネート、トリレン 2, 6 - ジイソシアネート、ビス (4 - イソシアナトフェニル) メタン、ナフチレン 1, 5 - ジイソシアネート、1 - イソシアナト - 1 - メチル - 4 (3) - イソシアナトメチルシクロヘキサン、5 - メチル - 1, 9 - ジイソシアナトノナン、2, 4 - ジメチル - 1, 8 - ジイソシアナトオクタン、2 - メチル - 1, 5 - ジイソシアナトペンタン及び 2 - エチル - 1, 4 - ジイソシアナトブタンである。

20

30

【 0 2 8 5 】

式 I (b) ~ I (d) に従うと、ウレットジオン構造物は U<sup>4</sup> 又は U<sup>5</sup> 基に結合するか又はそれらの中に合流する尿素、ウレタン及びオキサゾリジノン基を介して分子の残基に結合される。

【 0 2 8 6 】

U<sup>4</sup> 又は U<sup>5</sup> はアミノアルキル、ヒドロシアルキル及びエポキシアルキルタイプの二官能性化合物のような U<sup>4</sup> 又は U<sup>5</sup> の前駆体と、イソシアネートとの反応により形成される。定義によりイソシアネート基と反応している前駆体の分子の一部のみが U<sup>4</sup> 又は U<sup>5</sup> 又は V 単位により再生成され、残りの部分はそれが例えば、イソシアネートと反応されなかったアミノ基である、すなわちウレイド基に転化する単位ではなかった時には、Q の定義下に入る可能性がある。

40

【 0 2 8 7 】

好ましいウレットジオン含有ジイソシアネートと反応する二官能性アミノ化合物は例えば、ジ第一級ジアミノアルキル化合物、例えばエチレンジアミン、1, 2 - プロピレンジアミン、1, 3 - プロピレンジアミン及び 1, 6 - ヘキサレンジアミン、  
- シロキサン含有ジ第一級ジアミノアルキル化合物、例えば、  
- アミノプロピル - 置換直鎖シロキサン、

- エチレンオキシド及び / 又はプロピレンオキシド・タイプのジ第一級ジアミノポリマー

50

テル、例えばEDシリーズのJeffamine<sup>(R)</sup> (Huntsman Corp.)

- 第一級 - 第二級ジアミノアルキル化合物、例えば2 - ヒドロキシエチルエチレンジアミン、N - (2 - アミノエチル) ピペラジン、
  - ケイ素含有第一級 - 第二級ジアミノアルキル化合物、例えばDynasilan<sup>(R)</sup> シリーズ (Degussa) のアミノエチルアミノプロピル - 置換アルコキシシラン、
  - ジ第二級ジアミノアルキル化合物、例えばピペラジン、
  - シロキサン含有ジ第二級ジアミノアルキル化合物、例えば単官能性第一級アミンと、
  - ジグリシジル置換直鎖シロキサンとの反応生成物、
  - シリル - 含有ジ第二級ジアミノアルキル化合物、例えばアミノプロピル - 置換又はアミノエチルアミノプロピル - 置換アルコキシシラン (Dynasilan<sup>(R)</sup> シリーズ Degussa) と、
  - グリシジル - 置換ポリエーテル (DER<sup>(R)</sup> タイプ Dow Chemicals) との反応生成物、あるいはエポキシ - 官能化アルコキシシラン (GLYMO Silan<sup>(R)</sup> Degussa) とジ第一級アミンとの反応生成物、
  - エチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシドタイプのジ第二級ジアミノポリエーテル、例えば単官能性第一級アミンと、
  - グリシジル - 置換ポリエーテル (DER<sup>(R)</sup> タイプ Dow Chemicals) との反応生成物、あるいは単官能性エポキシドとエチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシド・タイプのジ第一級ジアミノポリエーテル、例えば、EDシリーズのJeffamine<sup>(R)</sup> (Huntsman Corp.)、との反応生成物、
  - 第一級 - 第三級ジアミノアルキル化合物、例えば、N, N - ジメチルプロピレンジアミン及びN - (3 - アミノプロピル) イミダゾール、
  - 第二級 - 第三級ジアミノアルキル化合物、例えば、N - メチルピペラジン、
- である。

#### 【0288】

好ましいウレットジオン - 含有ジイソシアネートと反応する二官能性ヒドロキシ化合物は例えば、第二級アミノ官能基を有する対応する分子のモノ - ノオリゴアルコキシル化により得られる、ヒドロキシ - 官能化第三級アミン、例えば、2 - ヒドロキシエチルジメチルアミン、N - (2 - ヒドロキシエチル) - N' - メチルピペラジン及び

- ハロカルボン酸のヒドロキシ - 官能化エステル、特にジオールとのモノハロカルボン酸の、極めて特にはクロロ酢酸及び3 - クロロプロピオン酸のモノエステル、例えば、 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{Cl}$ 、
  - ヒドロキシ - 官能化エポキシド、例えば、グリシドール、
- である。

#### 【0289】

好ましいウレットジオン - 含有ジイソシアネートと反応する二官能性エポキシ化合物は例えば、

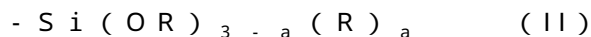
- 特にエチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシド・タイプのアルキレンオキシドに基づいたジエポキシド、例えば、DER<sup>(R)</sup> タイプ (Dow Chemicals) の、
  - グリシジル - 置換ポリエーテル、
  - , - グリシジル - 又は , - シクロヘキシルオキシ - 置換直鎖ポリジオルガノシロキサン、
- である。

#### 【0290】

U<sup>4</sup> 及び U<sup>5</sup> 基は、好ましくはエステル、ヒドロキシアルキル単位に基づく官能構造物を介してアミン又は第四級アンモニウム単位 Q と結合し、そして Q 及びまた更に V 単位を介して分子の残基に結合される。これは、U<sup>4</sup> 及び U<sup>5</sup> 基が最初に、エステル及びヒドロキシアルキル単位の場合におけるように、付着 (attachment) 反応中にアルキル化作用を有することができることを意味する。従って、U<sup>2</sup>、U<sup>3</sup>、U<sup>4</sup> 及び U<sup>5</sup> 基は V の定義下に入る、すなわちそれらは V の副構造物である。

## 【 0 2 9 1 】

1 態様において、式 ( I V ) の本発明の化合物は、V 及び / 又は Q 基のうちの少なくとも片方において、式 ( II )



[ ここで a、R 及び R' はそれぞれ、前記に定義のとおりである ]  
の基を有する。

## 【 0 2 9 2 】

本発明の化合物の更なる態様は、それが式 ( II ) の基を有する R<sup>1</sup> 基を含む少なくとも 1 つの単位 Q を有することを特徴とする。

## 【 0 2 9 3 】

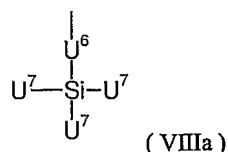
本発明の化合物の更なる態様は、それが式 ( II ) の基を含む少なくとも 1 つの単位 V を有することを特徴とする。

## 【 0 2 9 4 】

本発明の化合物の更なる態様において、それらは式 ( V I I I a )

## 【 0 2 9 5 】

## 【 化 7 0 】



## 【 0 2 9 6 】

の少なくとも 1 個の R<sup>1</sup> 基を有する単位 Q を含み、式中

U<sup>6</sup> は、100 個までの炭素原子を有し、場合により - O -、- C ( O ) -、- N H - 及び - N U<sup>8</sup> - から選択される 1 又は複数の基を含んでもよく、又は場合により 1 又は複数のヒドロシル基により置換されてもよい 2 価の直鎖、環状又は分枝鎖の飽和、不飽和又は芳香族炭化水素基であり、ここで U<sup>8</sup> は水素あるいは、100 個までの炭素原子を有し、そして 1 又は複数の - O - 基を含んでもよく、そして O H により置換されてもよい 1 価の直鎖、環状又は分枝鎖の飽和、不飽和又は芳香族炭化水素基であり、ただし - N H - 及び - N U<sup>8</sup> - はカルボニル及び / 又はチオカルボニル炭素原子に結合されることを条件とする、そして

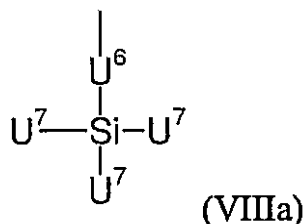
U<sup>7</sup> は 20 個までの炭素原子を有し、そして 1 又は複数の - O - 基を含んでもよく、そして O H により置換されてもよい 1 価の直鎖、環状又は分枝鎖の飽和、不飽和又は芳香族炭化水素基であり、ただし U<sup>7</sup> 基は同一でも又は異なってもよく、そしてケイ素原子 1 個当たり少なくとも 1 個の U<sup>7</sup> 基が - O - を介してケイ素原子に結合されることを条件とする。

## 【 0 2 9 7 】

式 ( V I I I ) の官能基は Q 単位中では R<sup>1</sup> 基として、U<sup>3</sup>、R<sup>2</sup>、又は C H、アミド、エステル、エーテルを介して結合された基として、あるいは V 単位中では R<sup>3</sup> 基として存在することができる。

## 【 0 2 9 8 】

## 【 化 7 1 】

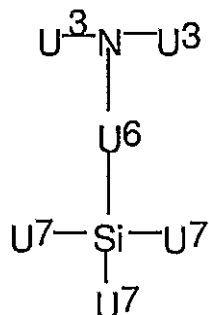


## 【 0 2 9 9 】

式(VIII)を有する基は式(IX)の第一級、第二級、第三級アミノ基を含むシラン、例えば、

【0300】

【化72】



(IXa)

10

【0301】

[ここで $\text{U}^3$ 、 $\text{U}^6$ 及び $\text{U}^7$ はそれぞれ前記に定義のとおりである]  
 を使用して導入することができる。それらはアルキル化の程度又は添加時間に応じて、共重合、又は三元共重合時に、特にそれらが第三級アミンである時にポリマー連鎖停止剤として働くことができる。

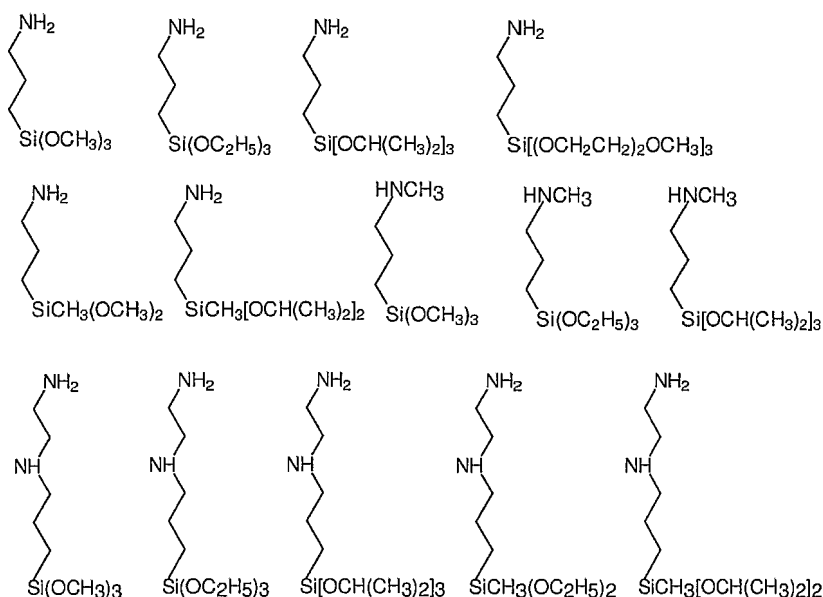
20

【0302】

第一級アミノ基及び/又は複数のアミノ基を含むシランが使用される時は、この目的のために全体反応の化学量論を考慮しなければならない。好ましい物質の例は

【0303】

【化73】



30

40

【0304】

である。

【0305】

アミノ基の構造はポリマー分子に対する結合のタイプを決定し、他方、ケイ素原子上の置換パターンは水性環境内での加水分解速度及び最終的網目密度を制御することができる。概括的に、かさ高なアルコキシ置換基は水性環境内での加水分解の遅延をもたらす。加水分解不可能なアルキル置換基の部分的導入は網目密度の官能性、及び従って架橋の度合

50

いを減少させる。

【0306】

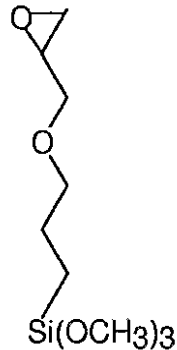
示されたタイプのアミノシランは購入されるか (Dynasilan<sup>(R)</sup> Degussa) 又は例えば、ケイ素原子上のアルコキシ基の塩基触媒交換により所望の物質に転化させることができる。

【0307】

更に、例えば、エポキシ - 官能化シラン、例えば、

【0308】

【化74】



10

【0309】

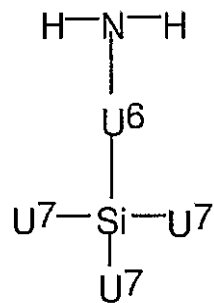
又は類似のシクロヘキシルオキシ誘導体によりアンモニア又は第一級アミンをアルキル化することにより特定の出発シランを得ることもできる。

【0310】

好ましい出発物質はまた、第一級アミノ基 (IXb) :

【0311】

【化75】



(IXb)

30

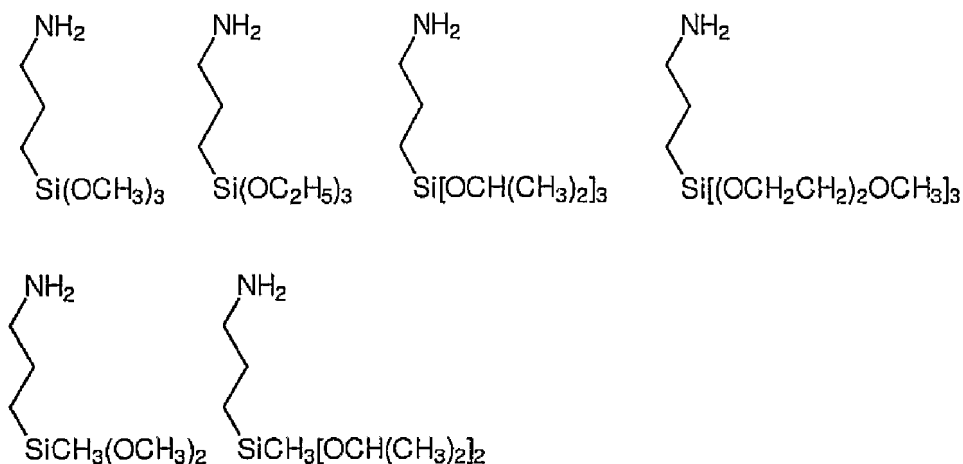
【0312】

を含む単官能性シランである。それらはポリマー形成反応が連鎖延長のための窒素原子の二重アルキル化として実施される時に、ポリマー連鎖延長剤として働く。アルキル化度又はポリマー形成反応の全体的化学量論の適切な調整がこれを可能にする。例は :

【0313】

40

## 【化 7 6】



10

## 【 0 3 1 4 】

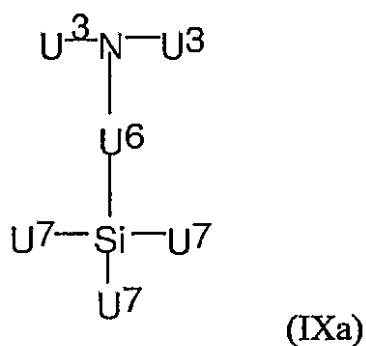
である。

## 【 0 3 1 5 】

好ましい出発物質はまた、第三級アミノ基を含むシラン (IXa) :

## 【 0 3 1 6 】

## 【化 7 7】



(IXa)

20

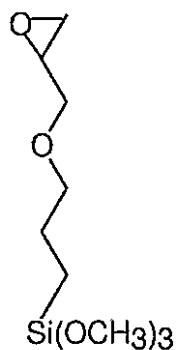
30

## 【 0 3 1 7 】

である。それらは、第三級アミノ基がポリマー形成反応の過程に四級化されることができるときにポリマー連鎖停止剤として働く。適当な開始シラン、特にメチル化誘導体は適当なH-シランとの例えば、N,N-ジメチルアリルアミンのヒドロシリル化により得ることができる。あるいはまた、反応生成物としての

## 【 0 3 1 8 】

## 【化 7 8】



40

## 【 0 3 1 9 】

のようなエポキシ-官能化シラン又は類似のシクロヘキシルオキシ誘導体を、ジメチルアミンのような第二級アミン又は、N-メチルピペラジンのような、より複雑なメチル化ア

50

ミンと反応させることができる。

【 0 3 2 0 】

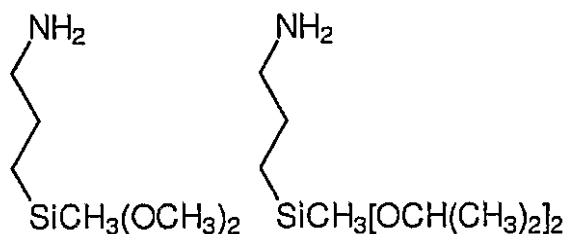
3 - イソシアナトプロピルトリエトキシシラン ( A B C R G m b H ) のようなイソシアナトシランと、第一級 - 第三級ジアミン ( 例えば、N , N - ジメチルプロピレンジアミン及びN - ( 3 - アミノプロピル ) イミダゾール )、第二級 - 第三級ジアミン ( 例えば、N - メチルピペラジン )、ヒドロキシ - 官能性アミン ( 例えば、2 - ヒドロキシエチルジメチルアミン ) 及びより複雑なアミン ( 例えば、N - ( 2 - ヒドロキシエチル ) - N' - メチルピペラジン ) との反応も同様に所望の出発シランをもたらす。

【 0 3 2 1 】

第一級又は第二級アミノ官能基を有するシラン、例えば、

【 0 3 2 2 】

【 化 7 9 】



【 0 3 2 3 】

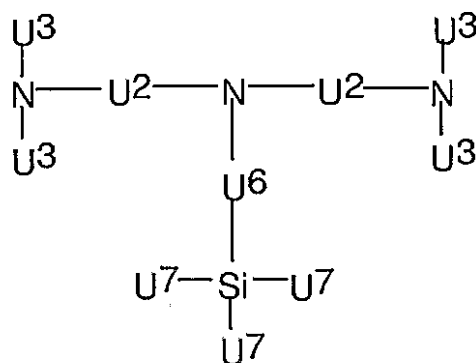
を、単官能性エポキシドを使用して、所望の第三級構造物に転化させることもできる。最後に式 ( I X ) のポリマー形成反応の終結時に、適当なアルキル化剤によるアルキル化により任意の四級化可能なアミノ基を四級化アンモニウム基に転化させることができる。

【 0 3 2 4 】

更なる出発物質はトリス - 第三級アミノ基を含むシランである :

【 0 3 2 5 】

【 化 8 0 】



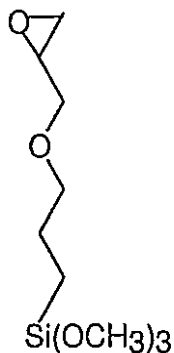
(IXb)

【 0 3 2 6 】

[ ここで  $U^2$ 、 $U^3$ 、 $U^6$  及び  $U^7$  はそれぞれ前記に定義のとおりである ]。すべての 2 価又はそれより高原子価のアミンのように、化合物 ( I X ) は、それらが 2 価又はそれより高原子価のアルキル化剤と反応する時、すなわち 2 個の第三級アミノ基がポリマー形成反応の過程に四級化され得る時にポリマー連鎖延長剤として働くことができる。適当な出発シラン、特に N - メチル化誘導体は好ましくは、2 個の第三級及び 1 個の第二級アミノ官能基を有するトリアミンの

【 0 3 2 7 】

## 【化 8 1】



10

## 【0328】

のようなエポキシ - 官能化シラン又は類似のシクロヘキシルオキシ誘導体によるアルキル化により得ることができる。好ましいトリアミンの1例はN, N, N', N' - テトラメチルジプロピレントリアミン (Jeffcat<sup>(R)</sup> ZR50B, Huntsman Corp.) である。N - メチル化アミノ成分、特にN, N - ジメチル構造物の使用は、ポリマー分子中へのこれらのモノマーのその後の取り込みが実質的にメチル化窒素原子上で部位選択的に進行することを確実にする。

## 【0329】

同様にN, N, N', N' - テトラメチルジプロピレントリアミンのようなトリアミンを単官能性イソシアナトシラン、例えば、3 - イソシアナトプロピルトリエトキシシラン (ABC R GmbH) と反応させることもできる。この場合には、その際形成される出発シランは2個の第三級アミノ基及び1個の尿素部分を有する。

20

## 【0330】

このようなイソシアナトシランも同様にアミンの土台 (basis) としての更なるヒドロキシル官能基をもつジ第三級アミンを使用する可能性を開く。例は、対応するエチレンオキシド及びプロピレンオキシド誘導体、例えば、N, N - ビス (3 - ジメチルアミノプロピル) - N - イソプロパノールアミン (Jeffcat<sup>(R)</sup> ZR50, Huntsman Corp.) 及びN, N, N' - トリメチル - N' - ヒドロキシエチルビスアミノエチルエーテル (Jeffcat<sup>(R)</sup> ZF10, Huntsman Corp.) である。このような予備能化の結果として、ウレタン構造物を介してシラン部分に結合するジ第三級アミンを得ることができる。

30

## 【0331】

主としてオリゴマー化されたシラン構造物の形成のためには、出発物質として、 $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2$  で末端停止されたオリゴ構造物が好ましい。

## 【0332】

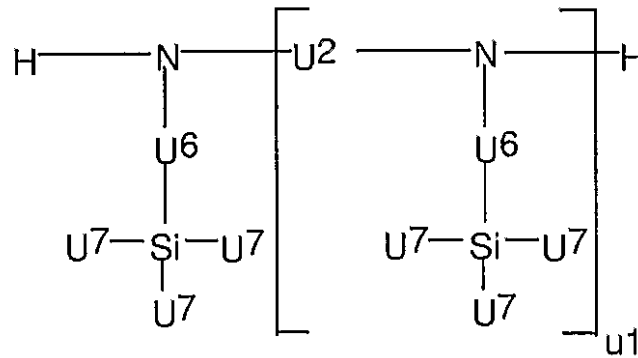
それらの合成のための好ましい出発物質は単官能性第一級アミノシラン、例えば、3 - アミノプロピルシラン及びジエポキシ誘導体、例えば、アルキレンオキシド、特にエチレンオキシド及びノ又はプロピレンオキシド・タイプに基づくジエポキシド、例えば、DER<sup>(R)</sup> タイプの、 $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2$  - グリシジル - 置換ポリエーテル (Dow Chemicals) 及び、 $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2$  - グリシジル - 又は、 $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2$  - シクロヘキシルオキシ - 置換直鎖シロキサンである。二官能性アミノシラン成分とジエポキシド間の化学量論の制御された調整は、 $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2$  - 末端停止されたプレポリマー (IXc)

40

## 【0333】



【化 8 2】



10

(IXc)

【0334】

[ 式中  $U^2$ 、 $U^6$ 、 $U^7$  は前記に定義のとおりであり、 $u_1$  は 0 ~ 10 である ]  
 をオリゴマー化反応中で得させ、次の重合化過程中に取り入れさせる。この、-NH  
 末端停止を達成するために過剰なアミノシラン成分が必要である。

【0335】

主としてオリゴマー化シラン構造物 (IXd) を形成するためには、オリゴ構造物を得るために前記に説明された考え方が、第二級 - 第三級ジアミノシランが規定量で、好ましくは、時間を補正してオリゴマー化工程中に供給されるという効果に変成される。

20

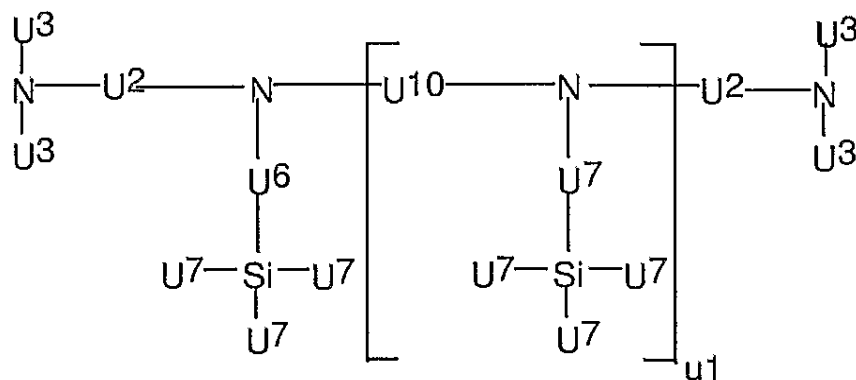
【0336】

これらは、好ましくは第一級 - 第三級ジアミン (例えば、N, N - ジメチルプロピレンジアミン及び N - (3 - アミノプロピル) イミダゾール) とエポキシシラン (例えば、グリシジル及びシクロヘキシルオキシタイプの) との反応により得られるシランである。これらの第二級 - 第三級ジアミノシランはモノ - (第一級アミノ) - 官能性シラン及びジエポキシ誘導体からなる二成分系に添加されて、それらが単官能性であるために反応性及び反応順序により決定されるので、配列中で第三級アミノ基、好ましくは、N, N - ジメチル基により末端停止され、そして以下の式：

【0337】

30

【化 8 3】



40

(IXd)

【0338】

[ 式中  $U^3$ 、 $U^6$  及び  $U^7$  及び  $u_1$  はそれぞれ、前記に定義のとおりであり、 $U^{10}$  は 2 価の有機基である ]

で示される、プレポリマーをもたらす。

50

## 【 0 3 3 9 】

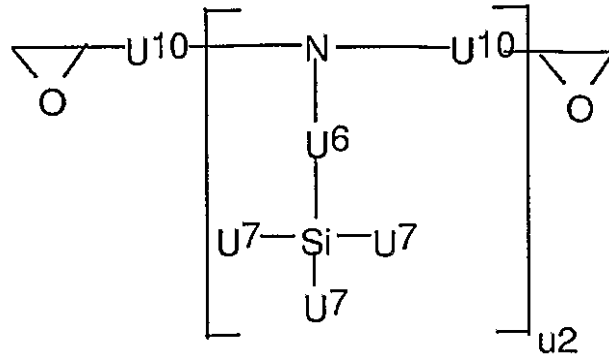
これらの末端第三級アミノ基は最終的には重合化過程中の連鎖延長のために使用することができる。

## 【 0 3 4 0 】

図示された主としてオリゴマー化されたシラン構造物 ( X a )

## 【 0 3 4 1 】

## 【 化 8 4 】



(Xa)

## 【 0 3 4 2 】

[ 式中、 $U^3$ 、 $U^6$ 、 $U^7$ 、 $U^{10}$  はそれぞれ前記に定義のとおりであり、 $u_2 = 1 \sim 10$  である ]

を延長するためには、出発物質として、 $\gamma$ -エポキシ-末端オリゴ構造物が好ましい。  
( X a ) を合成するためには、前記に概説された考え方が、オリゴマー化反応中の二官能性アミノシラン成分とジエポキシド間の化学量論の制御された調整が、 $\gamma$ -エポキシ-末端停止され、次の重合化過程に取り入れることができる縮合物を生成するような方法で変性される。この、 $\gamma$ -エポキシ-末端停止を達成するためには、過剰なジエポキシドが必要である。

## 【 0 3 4 3 】

好ましい出発物質は順次、3-アミノプロピルシラアンのような単官能性第一級アミノシラン及びジエポキシ誘導体、例えばアルキレンオキシド、特にエチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシドタイプに基づくジエポキシド(例えば、DER<sup>(R)</sup>タイプ(Dow Chemicals)の、 $\gamma$ -グリシジル-置換ポリエーテル及び、 $\gamma$ -グリシジル-又は、 $\gamma$ -シクロヘキシルオキシ-置換直鎖シロキサンである。

## 【 0 3 4 4 】

このようなシリルアルコキシ-含有プレポリマーの提供はこのセグメント中のアミン及びアンモニウム単位の著しい増加のみならずまた、高濃度の架橋可能なアルコキシシリル単位をもたらす。これは、これらのポリマーブロックにより、特定の程度までの直接性及び親水性を付与させる。

## 【 0 3 4 5 】

式( I )の本発明のウレットジオン副構造物及び式( II )のシラン副構造物を取り入れるために必要なモノマーは好ましくは、次のタイプ

- 第一級アミン、
- 第二級アミン、
- 第三級アミン

のアルキル化可能な基及び次のタイプ

- ハロカルボン酸エステル、
- エポキシド、

のアルキル化基を有する。

## 【0346】

ポリマー分子中にこれらのモノマーを有効に導入するためには、アルキル化可能基又はアルキル化基のそれらのモル含量をポリマー形成反応のモルの全体的算定中に含まなければならない。これらの算定の詳細は例えば、国際公開第02/10256号、第02/10257号、第02/10259号パンフレット及びドイツ特許第100 36 533号、第100 36 522号明細書、欧州特許第282720号明細書、米国特許第6240929号明細書、ドイツ特許第33 40 708号、第102 12 470.1号、第102 51 525.5号及び第102 51 526.3号明細書に開示されている。

## 【0347】

本発明の全体的反応に対して、好ましくは、本質的に、モル（第一級＋第二級＋第三級）アミン＝アルキル化基のモルである。意図されるポリマー形成反応のタイプに応じて、第一級アミノ基は1価、2価又は3価として計算に含むことができる。第二級アミンは1価又は2価形態で存在することができる。

## 【0348】

このモルの全体的算定からのずれは可能である。有利には、平衡したモルの全体的算定からの片寄りは特定の末端基をもつ物質を得るために使用することができる。例えば、アミノ末端基はアミノモノマーの制御されたモル過剰により得ることができる。式（I）の本発明のウレットジオン副構造物及び式（II）のシラン副構造物は0.01～50モル%、好ましくは0.01～30モル%、非常に好ましくは1～30モル%、特に1～10モル%そして10～30モル%の程度に全体的ポリマー構造物中に含まれる。

## 【0349】

式（I）及び/又は（II）の本発明の反応性副構造物の取り入れは、適用物中のポリマー分子の制御された活性化を可能にする。例えば、ウレットジオン構造物を熱によりそして/又は触媒により、そして基材表面上の官能基の存在において活性化することができる。更に、ポリマー分子中のウレットジオン構造物の密度及びそれらの化学的性質、すなわち例えば、脂肪族又は芳香族ジイソシアネートからのそれらの由来は活性化を制御するために使用することができるパラメーターである。本発明のアルコキシシリル又はアルコキシシラン構造物は例えば、水の添加、pH変化、温度上昇及び基材表面上の官能基により活性化することができる。例えば、選択的加水分解により、シリル部分の密度及び特にアルコキシ基の化学的構成により架橋度及び活性化速度を制御することができる。

## 【0350】

従って、ポリマー分子が期待される適用の前に、前以て調製され、適切に貯蔵されることができることは、式（I）及び（II）の官能性の反応性副構造物により変性されるポリマー分子の著しい利点である。分子量の増加、架橋、基材の固定又は封入、あるいは基材表面上の官能基との反応のおかげで、実際の適用における活性化後にのみ、本発明に従って変性されるポリマーの非常に高い直接性が完全に活性になる。

## 【0351】

ポリマー形成反応は好ましくは、水、極性有機溶媒又は前記2成分の混合物中で実施される。適した例はアルコール、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（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、前記のグリコールのメチル、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（例えば、アセトン及びメチルエチルケトン）、エステル（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（例えば、テトラヒドロフラン）及びニトロ化合物（例えば、ニトロメタン）である。溶媒の選択は実質的には、反応物の溶解度、所望の反応温度及び反応を破壊する存在するあらゆる反応物質に左右される。

## 【0352】

反応は20 ～ 130、好ましくは、40 ～ 100 の範囲内で実施される。

## 【0353】

分子量の限定は例えば、エポキシド間の反応及び反応系中に存在するあらゆる水又はアルコールの結果として起る末端停止によりもたらされるか、あるいはまた、トリアルキルアミンのような第三級アミンの更なる使用又はアミノ基に対して反応性の単官能性化合物の添加によりもたらされる。これは、その本質によりモノマーの出発物質の反応からもたらされる末端基に加えて、更にポリオルガノシロキサン・ポリマーがトリアルキルアミン、等のような単官能性連鎖停止剤からのもの及び、それらからもたらされる例えば、アンモニウム、アミノ、エーテルもしくはヒドロキシル末端基を有することを意味する。

#### 【0354】

本発明のアミノ - 及び / 又はアンモニオポリシロキサン化合物はまた、少なくとも1種のこれらの化合物を含んでなる調合物の調製を許す。更に、少なくとも1種の溶媒を含んでなる調合物を調製することもできる。これらの溶媒は水及び、 $C_1 - C_{22}$  脂肪族又は  $C_6 - C_8$  芳香族、好ましくは、 $C_1 - C_{22}$  - アルコール、エステル及び / 又はエーテルのような有機溶媒から選択される。

10

#### 【0355】

調合物はとりわけ水性エマルジョンの形態、好ましくは、水性マイクロエマルジョンの形態にある。マイクロエマルジョンは、その中の分散相が  $10 \sim 250 \text{ nm}$  の平均粒径をもつ粒子をもつエマルジョンである。これらのエマルジョン中では、本発明のポリマー自体が乳化剤として働くことができる。

#### 【0356】

洗濯洗剤調合物は少なくとも1種の本発明の化合物、特に非イオノゲン及び / 又はアニオン界面活性剤を含むもの及び化粧品調合物を含んでなる。

20

#### 【0357】

本発明の化合物又は調合物は順次、天然又は合成繊維又は、紙を含む繊維様基材、の処理又は適用そして化粧品用途において適する、天然又は合成繊維又は繊維様基材の仕上げ又は処理のためそして化粧品用途のための更なるその後の調合物の調製のためにそれら自体を使用することができる。

#### 【0358】

従って本発明はまた、天然又は合成繊維又は繊維様基材の湿式処理及び適当な場合には、少なくとも1種の本発明の化合物による活性化を使用する、天然又は合成繊維又は繊維様基材の処理及び / 又は仕上げのための方法を含む。紙の用語は、手の感触、親水性又は強度及び硬さのような使用特性を改善するために、後に払拭布地又はティッシュ及び清浄化布地中への使用を見いだすウェブ、パルプ、層又は被膜を含む。

30

#### 【0359】

これらの方法には、浸漬、濯ぎ、噴霧及び移動適用（印刷又は圧縮）のような接触、押し出し又はカレンダー仕上げが含まれる。

#### 【0360】

従って本発明は更にまた、少なくとも1種の本発明の化合物で処理された、天然又は合成繊維又は、紙を含む繊維様基材並びに、織物、紙、ウェブのようなそれらから製造される製品並びに更に金属、ワニス又はプラスチック表面で被覆された成形物を包含する。表面はより親水性で、より湿潤性又は抗静電気性になり、そしてこれにも拘わらず、ベルベット様の軟い、シリコン様感触を有する。

40

#### 【0361】

従って、本発明に従う副構造物（I）及び（II）により変性される四級化ポリシロキサンコポリマーはまた有利には、「濯ぎ落とし」製品（例えば、1製品中2役シャンプー、身体洗浄剤及び、洗浄又は染色後の毛髪の後処理のためのあるいはブリーチ、カール又は直毛処理の前の毛髪の前処理のための毛髪リンス剤）並びにいわゆる「残留用」製品（例えば、ヘアアトリートメント、手入れ用クリーム、整髪クリーム、毛髪用ゲル剤、整髪用製品、ヘアセット用組成物、ヘアスプレー、ポンプスプレー、毛髪乾燥機用ウェブ組成物及び毛髪乾燥機用整髪組成物）のような皮膚の手入れ及び毛髪の手入れのための化粧品調合物中に使用することができる。本発明の物質は湿った梳り力及び乾燥梳り力の改善、

50

毛髪容量及び艶の改善、並びに更に脱色又は染色された毛髪からの染料の落ちの減少をもたらす。化粧品の用途のためには、式(II)の構造単位をもつポリマーを使用することが好ましい。

【0362】

本発明に従う式(I)及び(II)の反応性副構造物により変性される四級化ポリシロキサンコポリマーはまた、有利には、硬い表面の処理及び仕上げのための仕上げ剤中に、機械洗浄後の自動車及び他の硬い表面を乾燥するための調合物中に、織物及び織物繊維の仕上げのために、アニオン/非イオンゲン洗剤調合物による織物の洗浄後の別の柔軟剤として、織物洗濯のためのアニオン/非イオンゲン界面活性剤に基づく調合物中の柔軟剤として、アイロン補助剤として、織物の皺を予防する又は伸ばすための手段並びに脱水前後の紙処理のための手段として使用することができる。本発明の第四級コポリマーは水及び汚れに対する湿潤化性動態、静電気特性及び清浄化性能に広範な限度内で影響を与えることを許す。繊維の場合には、それらは例えば、長期間基材に対して固定可能であることにより、輝き、豊かさ(fullness)及び梳り易さ又は柔らかさ、硬さ及び強度のような重要な化粧品の特性を増加する。

10

実施例

以下の実施例は本発明を詳細に説明することを意図されるが、それらを限定する意図はもたれない。

【実施例1】

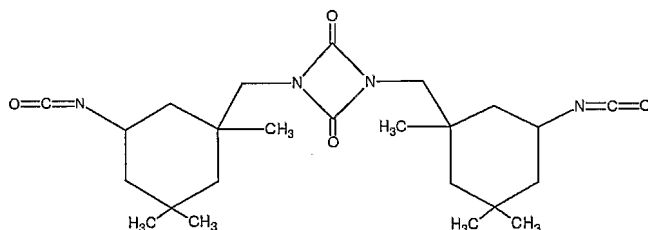
【0363】

1a) 500mlの三口フラスコ中で、N,N-ジメチル-1,3-プロパンジアミン0.705g(6.9ミリモル)をイソプロパノール50ml中に室温で溶解する。次に構造

20

【0364】

【化85】



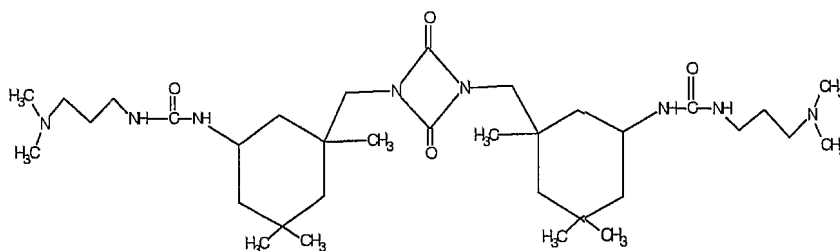
30

【0365】

のイソホロン・ジイソシアネート二量体1.81g(16%NCO含量；-NCOを6.9ミリモル)を、常に澄明な溶液が維持されるような速度で数分間以内に滴下して加えた。滴下添加終結後、溶液を60℃で1時間加熱する。構造

【0366】

【化86】



40

【0367】

のジ第三級アミンが形成される。

1b) 脱イオン水4g、酢酸1.04g(17.27ミリモル)、ドデカン酸3.45g(17.27ミリモル)、N,N,N',N'-テトラメチル-1,6-ヘキサンジア

50

ミン 1.78 g (第三級アミノ基を 20.72 ミリモル) 及び商品名 J e f f a m i n (R) E D 6 0 0 として入手でき、構造



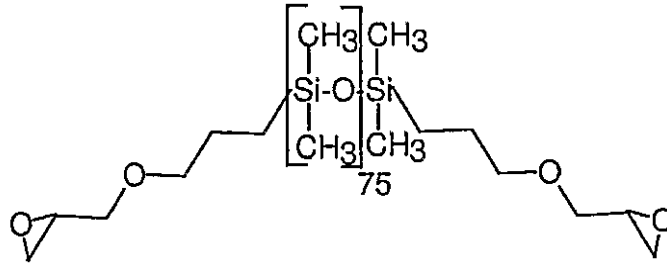
を有するアルキレンオキシド誘導体 2.19 g (第一級アミノ基を 6.9 ミリモル) をイソプロパノール 50 g 中に溶解する。

1 c) 構造

【0368】

【化87】

10

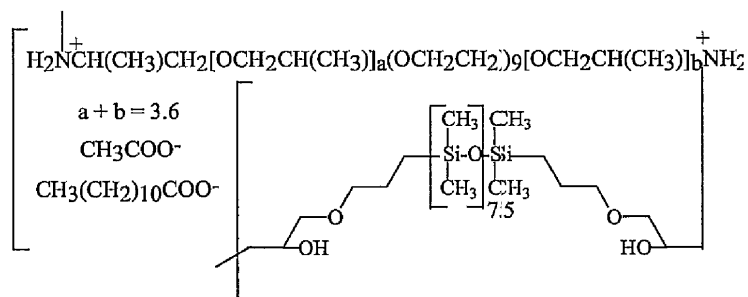


【0369】

のジエポキシド 100 g (エポキシド基 34.54 ミリモル) を最初に三口フラスコ中に充填する。次に、溶液 1 a) 及び 1 b) を攪拌しながら、それら全体中に滴下して加える。添加終結後、混合物全体を 80 ~ 82 に 10 時間加熱する。黄色がかった、不透明な溶液 204.6 g を得て (固体含量 52.5%)、それはなかでも、構造単位

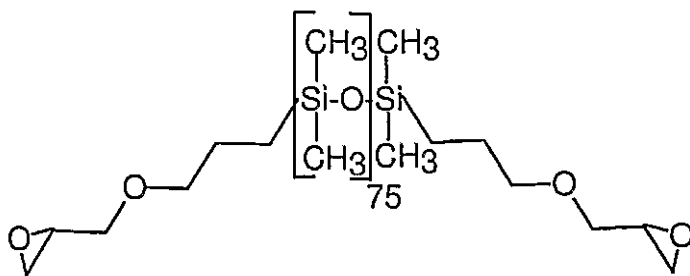
【0370】

20

[illegible]

40

【化 8 9】



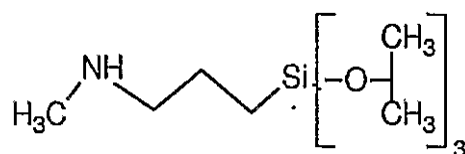
10

【 0 3 7 4】

のジエポキシド 100 g (エポキシド基 34.54 ミリモル) を、500 ml の三口フラスコ中のイソプロパノール 100 ml 中に溶解する。構造

【 0 3 7 5】

【化 9 0】



20

【 0 3 7 6】

のアミノシランのイソプロパノール溶液 1.61 g (活性含量 59.5%、NHCH<sub>3</sub> 基 3.45 ミリモル) を滴下して加え、次に混合物を 80 に 8 時間加熱する。次に溶液 2 a) をその全体中に滴下して加え、全混合物を 82 ~ 84 で 10 時間加熱する。透明な溶液 (固体含量 51.3%) 204.7 g を得て、それは構造単位

【 0 3 7 7】



[illegible]
$$\left[ \begin{array}{l} \text{H}_2\text{N}^+\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_a(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_9[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_b\text{NH}_2^+ \\ a + b = 3.6 \\ \text{CH}_3\text{COO}^- \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}^- \end{array} \right] \left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{---Si---O---Si---} \\ | \quad \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\ 75 \end{array} \right]$$
$$\left[ \text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \right]_n$$

【 0 3 8 0 】

[illegible]

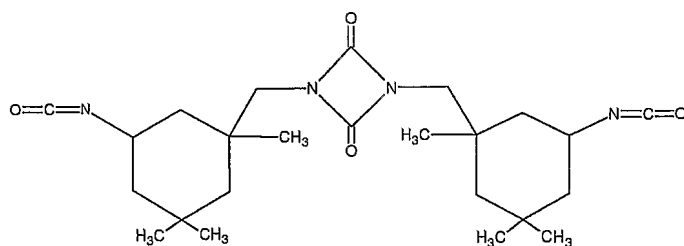
10

を含む構造要素を有する。

## 20

4 a) 500 ml の三口フラスコ中で N, N - ジメチル - 1, 3 - プロパンジアミン 1.76 g (17.26 ミリモル) を イソプロパノール 50 ml 中に室温で溶解する。  
次に構造

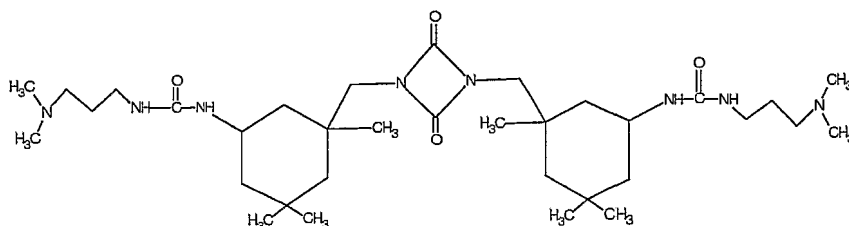
## 【化 9 3】



30

のイソホロン・ジイソシアネート二量体 4.53 g (16% NCO 含量; -NCO を 17.26 ミリモル) を、常に澄明な溶液が維持されるような速度で数分間以内に滴下して加える。滴下添加終結後、溶液を 60 で 1 時間加熱する。構造

## 【化 9 4】



40

のジ第三級アミンが形成される。

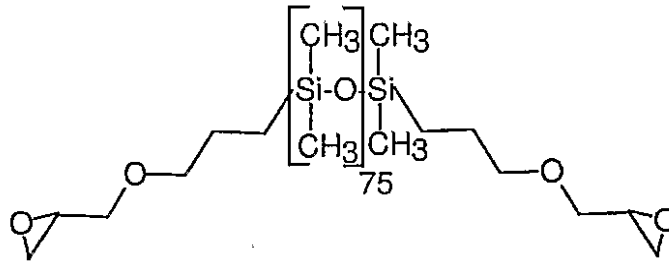
4 b) 脱イオン水 6 g 及びドデカン酸 3.45 g (17.26 ミリモル) を溶液 1 a) に添加し、混合物を 5 分間攪拌する。

50

4 c ) 構造

【 0 3 8 7 】

【 化 9 5 】



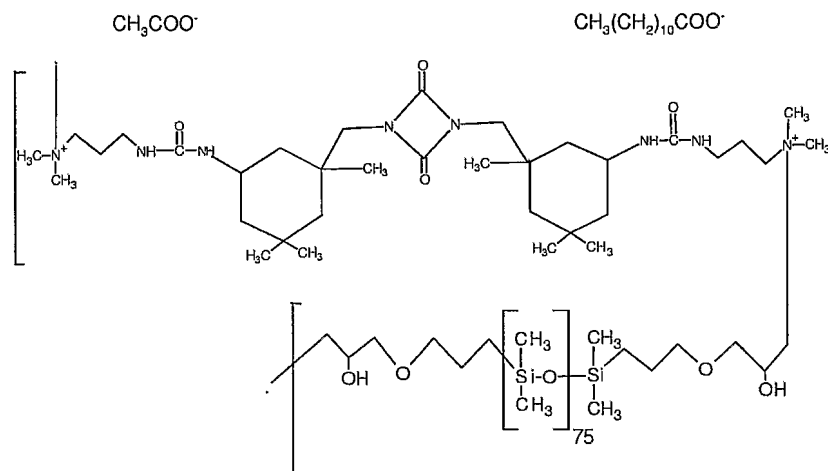
10

【 0 3 8 8 】

のジエポキシド 50 g (エポキシド基 17.26 ミリモル) を最初に三口フラスコに充填する。次に混合物 1 b) を攪拌しながら全体に滴下して加える。添加終結後、混合物全体を 80 ~ 82 で 11 時間加熱する。6 時間の反応時間後、最初は不透明な溶液が透明になる。淡黄色の透明な溶液 99 g を得て (固体含量 56.5%)、それは

【 0 3 8 9 】

【 化 9 6 】



20

30

【 0 3 9 0 】

を含む構造単位を有するポリマーを含む。

【 実施例 5 】

【 0 3 9 1 】

実施例 1 ~ 3 に従う第四級ポリシロキサンから出発して、以下の組成の 3 種のマイクロエマルジョン濃厚物を調製した：

【 0 3 9 2 】

【表 1】

調合物1(F1) ウレットジオン、本発明	調合物2(F2) シラン、本発明	調合物3(F3) 非本発明
61.9 g クオット、実施例1	54.4 g クオット、実施例2	52.0 g クオット、実施例3
11.6 g Renex® 36	10.0 g Renex® 36	15.48 g Renex® 36
3.3 g Renex® 30	2.9 g Renex® 30	4.45 g Renex® 30
5.4 g Crodet® S40	4.7 g Crodet® S40	7.25 g Crodet® S40
0.75g 酢酸	0.64 g 酢酸	1.0 g 酢酸
0.56 g 酢酸ナトリウム	0.48 g 酢酸ナトリウム	0.75 g 酢酸ナトリウム
20.6 g 蒸留水	17.7 g 蒸留水	19.07g 蒸留水

10

Renex®36:ICI 界面活性剤の商品名;トリデシルアルコール-EO<sub>12</sub>-OH

Renex®30:ICI 界面活性剤の商品名;トリデシルアルコール-EO<sub>6</sub>-OH

Crodet® S40:Croda GmbHの商品名;ステアリン酸-EO<sub>40</sub>-OH

## 【0393】

これらの3種の約40%のマイクロエマルジョン濃厚物をそれぞれ、均一な11%のシリコーンクオット含量に水で希釈した。これらの11%の透明なマイクロエマルジョンからそれぞれ、6g(シリコーンクオット0.66gの絶対量)を取り出し、水6000ml及び場合により添加剤とともに激しく混合し、以下の境界条件下でジェット法による織物仕

20

上げに使用した:  
ジェットタイプ:Mathis Laboratory Jumbo-Jet

ジェットポンプ:設定6(最大応力)

ジェット中の水量:6000ml

仕上げ:40で20分間

織物:光学的明色剤で処理した脱色木綿ジャージー300g。

## 【0394】

調合物F1、F2及びF3で仕上げた木綿ジャージー片を100で15分間強制空気乾燥キャビネット内で乾燥した。次に、木綿ジャージー片を分割して、個々の切片を下記の表に挙げた更なる熱処理にかけた。

30

## 【0395】

【表 2】

更なる熱処理 なし	45秒/ 120℃	120秒/ 120℃	45秒/ 150℃	120秒/ 150℃
F1-1	F1-2	F1-3	F1-4	F1-5
F2-1	F2-2	F2-3	F2-4	F2-5
F3-1	F3-2	F3-3	F3-4	F3-5

40

## 【0396】

次に個々の木綿ジャージー片をシリケートを含まない軽質洗濯洗剤(洗浄液1リッター当り洗濯洗剤1.7g)で40で20分間5×洗浄した。

## 【0397】

次に5個の試験物を独立に、柔軟性に関して木綿ジャージー片のランク順位を評価した。F1-1~F1-5、F2-1~F2-5及びF3-1~F3-5の3群内で、もっとも軟いジャージー片は最初にF1-5、F2-1及びF3-4であることが決定された。

これらの選択された3片を5個の試験物による直接的比較における評価にかけ、もっとも

50

軟い織物片が評価 1 を受け、もっとも硬い織物片が評価 3 を受けた。それと平行して、液滴吸収時間を親水性の指標として測定した。以下の表はその結果をまとめる。

【 0 3 9 8 】

【表 3】

織物片	φ柔軟性評価 (5試験物)	液滴吸収時間(秒)
F1-5	1.2	2
F2-1	1.8	2
F3-4	3.0	1

\* 液滴吸収時間

10

【 0 3 9 9 】

5 回の洗浄サイクル後の織物片 F 1 - 5 及び F 2 - 1 の柔軟性に関するデータは、本発明の構造要素の取り込みが織物仕上げの耐久性及び従って柔軟性を更に改善することを示す。更に仕上げ物の著しく親水性の特性を維持することができる。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
<b>C 0 8 L 83/10 (2006.01)</b>		C 0 8 G 77/452
<b>C 0 8 L 83/14 (2006.01)</b>		C 0 8 L 83/10
<b>D 0 6 M 15/643 (2006.01)</b>		C 0 8 L 83/14
<b>A 6 1 K 8/898 (2006.01)</b>		D 0 6 M 15/643
<b>A 6 1 Q 5/00 (2006.01)</b>		A 6 1 K 8/898
		A 6 1 Q 5/00

- (72)発明者 バグナー, ローラント  
ドイツ 5 3 7 5 7 ザンクトアウグスティン・メーアシュトラーク 2 4
- (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・ニーダーシュトラーク 1 4 デー
- (72)発明者 シュタフラ, カール・ハインツ  
ドイツ 5 1 3 7 9 レーフェルクーゼン・ロイシエンベルガーシュトラーク 4 5
- (72)発明者 ゴケル, カール・ハインツ  
ドイツ 5 1 3 7 3 レーフェルクーゼン・エリゼンシュトラーク 1 3
- (72)発明者 メラー, アネット  
ドイツ 5 1 3 8 1 レーフェルクーゼン・アムバイデンブツシュ 6 3

審査官 岡 崎 忠

- (56)参考文献 特開 2 0 0 1 - 2 3 4 0 7 1 ( J P , A )  
特開 2 0 0 0 - 0 3 8 4 5 2 ( J P , A )  
特表 2 0 0 4 - 5 1 9 5 2 8 ( J P , A )  
特表 2 0 0 4 - 5 0 5 1 4 5 ( J P , A )

## (58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

C08G 77/00-77/62  
C08L 83/00-83/16  
A61K 8/00-8/99  
A61Q 5/00-5/12  
C07F 7/00-7/30  
C11D 3/00-3/60  
D06M 15/00-15/72