

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4944947号
(P4944947)

(45) 発行日 平成24年6月6日 (2012. 6. 6)

(24) 登録日 平成24年3月9日 (2012. 3. 9)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 G 77/38 (2006. 01)

C O 8 G 77/38

C O 8 G 77/46 (2006. 01)

C O 8 G 77/46

請求項の数 4 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2009-508310 (P2009-508310)	(73) 特許権者	390008969
(86) (22) 出願日	平成19年4月23日 (2007. 4. 23)		ワッカー ケミー アクチエンゲゼルシャ フト
(65) 公表番号	特表2009-535472 (P2009-535472A)		Wacker Chemie AG
(43) 公表日	平成21年10月1日 (2009. 10. 1)		ドイツ連邦共和国 ミュンヘン ハンスー ザイデループラッツ 4
(86) 国際出願番号	PCT/EP2007/053958		Hanns-Seidel-Platz
(87) 国際公開番号	W02007/128680		4, D-81737 Muenchen
(87) 国際公開日	平成19年11月15日 (2007. 11. 15)		, Germany
審査請求日	平成21年1月5日 (2009. 1. 5)	(74) 代理人	100061815
(31) 優先権主張番号	102006020816.1		弁理士 矢野 敏雄
(32) 優先日	平成18年5月4日 (2006. 5. 4)	(74) 代理人	100099483
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		弁理士 久野 琢也
		(74) 代理人	100128679
			弁理士 星 公弘

最終頁に続く

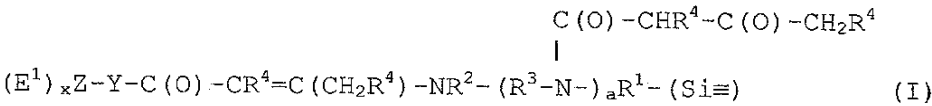
(54) 【発明の名称】 β -ケートアミド基及びエナミン結合を介して結合した有機ポリマーを含有する有機ケイ素化合物、及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式

【化 1】



の少なくとも 1 つの Si 結合基を有する有機ケイ素化合物 (1) において、

その際、- (Si $\equiv$) はケイ素原子に対する結合を意味し、

R¹は、1 ～ 6 個の炭素原子を有する二価の炭化水素基を表し、

R²は、水素原子であり、

R³は、2 ～ 6 個の炭素原子を有する二価の炭化水素基を表し、

R⁴は、水素原子であり、

Yは、酸素であり、

Zは、ポリエーテル基であり、

E¹は、1 ～ 18 個の C 原子を有する飽和若しくは不飽和の炭化水素基又は一般式

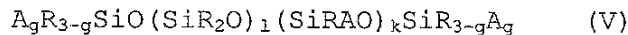
【請求項 3】

化合物 (2) 中のアミノ基 A はアミノエチルアミノプロピル基であることを特徴とする、請求項 2 記載の方法。

【請求項 4】

アミノケイ素化合物 (2) として、一般式

【化 8】



[式中、A はこれについて上記した意味を有し、

R は、1 ～ 18 個の C 原子を有する一価の炭素原子を表し、

g は、0 又は 1、

k は、0 又は 1 ～ 30 の整数、及び

l は、0 又は 1 ～ 1000 の整数であり、

但し、1 分子当たり少なくとも 1 つの基 A が含まれる] のオルガノポリシロキサンを使用することを特徴とする、請求項 2 又は 3 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、β-ケトアミド基及びエナミン結合を介して結合した有機ポリマーを含有する有機ケイ素化合物、及びその製造方法に関する。

【0002】

US 6121404 には、一分子中にポリエーテル鎖及びアセトアセタート基を含有するシロキサンが記載されている。前記ポリマーは、不飽和ポリエーテルをヒドロゲンシロキサンでヒドロシリル化し、引き続き前記中間体をジケテン又はその活性の誘導体と反応させることにより得られる。この方法によると、アリルポリエーテルからプロペニル異性体になる部分的な転位に基づき、相応して高い過剰量を使用しなければならず、これはもはや除去できない。この過剰量もジケテンと反応し、次いでアセトアセタート基も含有するが、シロキサンとは結合されない。ヒドロシリル化のために、高価な貴金属触媒が必要である。このアセトアセタート基は、主生成物中でもシロキサンとは直接結合されず、予め付加されたポリエーテルの末端基を形成する。

【0003】

ポリマーの化合物、例えばポリエーテル、ポリアセタート、ポリエーテルアセタール、ポリエステル、ポリエステルポリオールをジケテン又はアセトアセタートと反応させる方法は、GB 1154726 及び GB 1218509 に開示されている。この使用されたポリマーは、少なくとも 1 つのカルビノール基を有し、生成物はそれに応じて少なくとも 1 つのアセトアセチル基を有する。

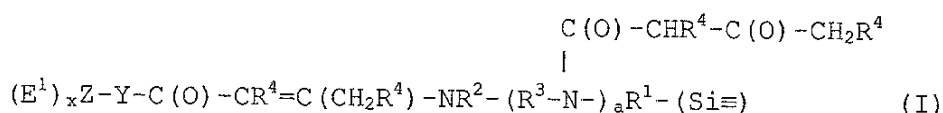
【0004】

親水性有機基も β-ケトアミド基も有し、かつ上記の欠点が回避される簡単な方法で製造することができる有機ケイ素化合物を提供するという課題が生じる。前記課題は、本発明により解決される。

【0005】

本発明の主題は、一般式

【化 1】



の少なくとも 1 つの Si 結合基を有する有機ケイ素化合物 (1) であり、

その際、 $-(Si\equiv)$ はケイ素原子に対する結合を意味し、

R^1 は、場合により互いに離れた窒素原子を有していてもよい 1 ～ 6 個の炭素原子を有する二価の有機基、有利に場合により 1 つ以上の互いに離れた窒素原子を有していてもよい 1 ～ 6 個の炭素原子を有する二価の炭化水素基を表し、

R^2 は、水素原子又は 1 ～ 30 個の C 原子を有する有機基を意味し、有利に水素原子又は 1 ～ 30 個の C 原子を有する炭化水素基を意味し、

R^3 は、1 ～ 6 個の炭素原子、有利に 2 ～ 6 個の炭素原子を有する二価の有機基、有利に 2 ～ 6 個の炭素原子を有する二価の炭化水素基を意味し、

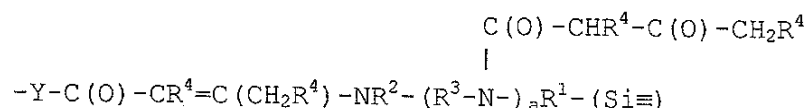
R^4 は、水素原子又は 1 ～ 18 個の C 原子を有する炭化水素基を表し、

Y は、酸素又は $-NR^2-$ 、有利に酸素を表し、

Z は、モノマー、オリゴマー又はポリマーの構造を有する二価～六価の有機基を表し、これは、C 原子を介して結合している、質量基準で少なくとも 10 % のヘテロ原子の含有率を有し、

E^1 は、単官能性末端基又は一般式

【化 2】



10

20

の $Si-C$ 結合基を表し、

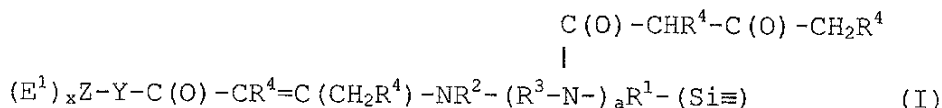
a は、1 ～ 5 の整数、有利に 1 又は 2 を表し及び

x は 0 又は 1 ～ 5 の整数、有利に 0 又は 1、特に 1 を表す。

【0006】

本発明の主題は、さらに、一般式

【化 3】

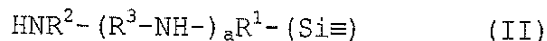


30

[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、Y、Z、 E^1 、a 及び x は、これについて上記した意味を表す] の少なくとも 1 つの Si 結合基を有する有機ケイ素化合物 (1) の製造方法であり、

その際、第 1 段階で、一般式

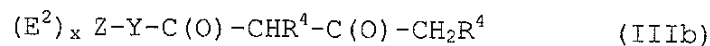
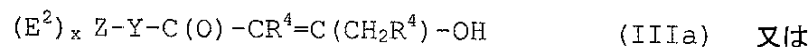
【化 4】



の、少なくとも 1 つの $Si-C$ 結合アミノ基 A を有するアミノケイ素化合物 (2) を、一般式

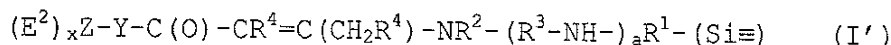
40

【化 5】



の、少なくとも 1 つの β -ケトカルボニル官能基を有する化合物 (3) と反応させ、その際、一般式

【化 6】



[R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 Y 、 Z 、 a 及び x は、これについて上記した意味を表し、及び E^2 は、単官能性末端基又は一般式 $-Y-C(O)-CR^4=C(CH_2R^4)-OH$ 又は $-Y-C(O)-CHR^4-C(O)-CH_2R^4$ を表す] の有機ケイ素化合物 (1') を得て

第 2 段階で、第 1 段階で得られた有機ケイ素化合物 (1') を、一般式

【化 7】



[R^4 は、これについて上記した意味を表す] のジケテン (4) と反応させる。

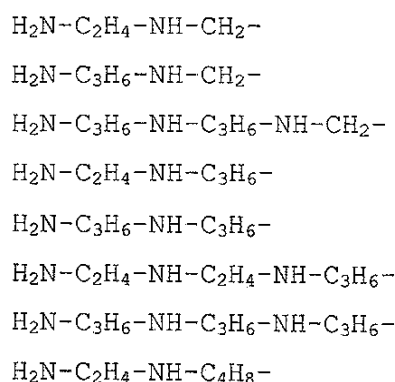
【0007】

本発明による方法の場合に、アミノケイ素化合物 (2) は第 1 段階で、互変異性体の形 (I I I a) 又は (I I I b) のアセトアセチル化合物 (3) と反応させ、引き続く第 2 段階でジケテン (4) と反応させる。この反応順序は、有利にワンポット法で実施することができる。特に有利な方法は、基礎となるベース化合物 (5) とジケテン (4) との反応による前記化合物からの化合物 (3) の前段階の製造であり、従って、反応完了時にアミノケイ素化合物 (2) を供給し、さらに前記反応の後にジケテン (4) をさらに供給することにより、本発明による有機ケイ素化合物 (1) が特に経済的方法で得られる。

【0008】

式 (I I) の $Si-C$ 結合アミノ基 A の有利な例は、

【化 8】



である。

【0009】

R^2 は、有利に水素原子である。

【0010】

R^3 は、特に有利に 2 ～ 6 個の炭素原子を有するアルキレン基である。

【0011】

R^4 は、有利に水素原子である。

【0012】

Z は、有利に、質量基準で少なくとも 20%、特に有利に少なくとも 25% のヘテロ原子含有率を有する。

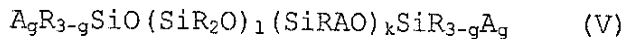
【0013】

アミノケイ素化合物 (2) は、有利に式 (I I) の少なくとも 1 つの $Si-C$ 結合基 A を有するオルガノポリシロキサンである。

【0014】

アミノケイ素化合物(2)として有利に、一般式

【化9】



[式中、Aはこれについて上記した意味を有し、

Rは、1～18個のC原子を有する一価の炭素原子を表し、

gは、0又は1、

kは、0又は1～30の整数、及び

lは、0又は1～1000の整数であり

但し、1分子当たり少なくとも1つの基Aが含まれてる]のオルガノポリシロキサンである。

10

【0015】

有利に、アミノケイ素化合物(2)は、0.01～約10mequiv./g、特に約0.05～5mequiv./gの範囲内のアミノ基濃度で含まれる。有利な粘度は、25℃で約100～50000mPa・sの範囲内であり、その際、前記範囲は25℃で500～10000mPa・sが特に有利である。

【0016】

有利に、前記アミノケイ素化合物(2)は、保護基試薬、例えばアルデヒド又はケトンを用いてアミノ基を予め変換することなしに使用される。

20

【0017】

有利に、アミノケイ素化合物(2)は、「ジアミノ」モノマー、例えばアミノエチルアミノプロピルシラン又はアミノエチルアミノイソブチルシランから製造され、その際、Si-C結合アミノ基Aは、同じSi原子に結合する第1級並びに第2級アミン基を含有する。有利に、基A中で、第1級アミン基は化合物(3)と反応し、その際、第2級アミン基は塩基中心として維持される。

【0018】

前記化合物(3)は、アミノケイ素化合物(2)のための反応相手として、式(II Ia)及び(II Ib)の2つの互変異性体の形で使用することができる。

【0019】

この化合物(3)は、有利に、自由原子価が水素で飽和されている式(E²)_xZ-Y(VI)[式中、E²、Z及びYはこれについて上記した意味を有する]の基礎となるベース化合物(5)を、ジケテン、アセチルケテン、アルキルジケテン、ジケテンーアセトン付加物又はアセトアセタートと、有利にジケテン又はそのアセトン付加物と、文献公知の方法により反応させることにより得られる。

30

【0020】

前記基「Z」は、有機基として定義され、前記有機基はその二官能性～六官能性に基づき2～6個の他の基E又はYと結合している：「E」+「Y」の合計は、その数値において、その二官能性～六官能性の数値に相応する。簡単な場合(これは有利でもある)には、「Z」は二官能性であり、つまり二価である。この場合、「Z」は2つのY基又は1つのY基と単官能性末端基と結合している。単官能性末端基は、1～18個のC原子を有する飽和又は不飽和の炭化水素基、又はアシル基、例えばアセタート基、ブチラート基、パルミタート基又はステアラート基、例えば、アクリラート基、メタクリラート基又はベンゾアート基であることができる。

40

【0021】

この基「Z」は、少なくとも10質量%のヘテロ原子含有率を有する。ヘテロ原子は、O原子、N原子、B原子、P原子及びS原子、有利にO原子及びN原子のグループから、特に有利にO原子から選択される。前記基「Z」は、より高い極性及びそれにより、より高い程度の親水性を本発明による有機ケイ素化合物(1)に導入するという課題を有し、そのためにヘテロ原子のより高い含有率が有利である。特に、前記基「Z」はポリエーテ

50

ル又はポリエステルが有利である。ポリエーテルの例は、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド又はポリブチレンオキシド（同様にポリ-T H F）並びに一般式 $(C_a H_{2a} O)_n C_a H_{2a}$ [式中、 $a = 2, 3$ 又は 4 、 n は $1 \sim 500$ の整数、有利に $1 \sim 100$ の整数、特に有利に $5 \sim 60$ の整数] の共重合体でもある。

【0022】

三官能性～六官能性基「Z」は、通常では同様に官能性アルコール並びにアミンから出発される。トリメチロールプロパン又はアンモニアはエチレンオキシドと共に、一般式 $C_2 H_5 C [C H_2 (O C_2 H_4)_{m/3}]_3$ 又は $N [C_2 H_4 (O C_2 H_4)_{(m-1)/3}]_3$ の「Z」を有するベース化合物（5）を提供し、その際、 m はエチレンオキシドのモル総数を表し、有利にこれは $5 \sim 100$ であり、その自由原子価は酸素原子（Y）と結合して、それ自体水素で飽和されている。より高い官能性を有するベース化合物（5）の製造のために、通常では相応してより高く官能化されたカルビノール化合物又はアミノ化合物が使用される：ペンタエリトリット又はエチレンジアミンから四官能性、ソルビット又はトリス（アミノエチル）アミンから六官能性。

10

【0023】

相応するポリエステルは、同じ又は類似の出発化合物から、一般に公知の方法により環状エステル（ラクトン）の開環重合により製造することができる。有利なベース化合物（5）は、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール及びこれらの共重合体、並びにそのモノアルキルエーテルである。後者は、「Y」が酸素であり、「E」がアルキル基（メチル、ブチル）である特別な場合である。化合物（3）への反応に関して、このベース化合物（5）は単官能性である。アミノケイ素化合物（2）に対して、これから製造される化合物（3）は、同様に単官能性であり、従って、極性ポリマーによるアミノ基の飽和のために用いられる。

20

【0024】

これとは反対に、ポリアルキレングリコールからは二官能性の反応相手（3）が得られ、これは同様に二官能性アミノケイ素化合物（2）（つまり1分子当たり2つのアミノ基を含有する）について鎖長延長する。このように、アミノケイ素化合物（2）が1分子当たり少なくとも3つのアミノ基Aを有する場合には、分枝した生成物（1）を得ることもできる。交互のシロキサン-ポリエーテル構造が生じる。

【0025】

アミノケイ素化合物（2）のアミノ基A中での第1級アミン基との化合物（3）の意外にも高い選択率は、 H_2N 基のエナミンへの実際に完全な反応を可能にする、そのため、本発明による方法の第1段階において、有利に化合物（2）のアミノ基A中の第1級 NH_2 基対化合物（3）中のアセトアセチル基の化学量論比は、 1.0 付近で使用される。特に有利にこの比は $0.8 \sim 1.0$ である。もちろんこの比は 1.0 を上回ることもできる。この場合、全ての第1級アミン基は反応せず、この基は次いで付加的にジケテン（4）との反応のために提供される。この方法は、確かに技術的には可能であるが、有利ではない。

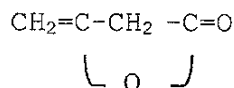
30

【0026】

本発明による方法の場合、ジケテン（4）として、そのアセトン付加物も使用することができる。有利に、ジケテン（4）として

40

【化10】



又はそのアセトン付加物が使用される。

【0027】

本発明による方法の場合に、引き続くジケテン（4）との反応の際に、化合物（2）のアミノ基A中の第2級 $-NH-$ 基対ジケテン（4）の化学量論比は $5:1 \sim 0.5:1$ 、

50

有利に 2 : 1 ~ 0.8 : 1 である。特に約 1 : 1 の比が有利である。

【0028】

本発明による方法は、有機溶剤の存在で行うことができるか又は本発明による生成物（1）を有機溶剤で希釈することができる。

【0029】

本発明による方法の第1段階における化合物（3）とアミノケイ素化合物（2）との反応は、自発的な、外部加熱なしでも進行するが、熱の供給は（1）の合成を促進する影響を及ぼす。

【0030】

本発明による方法は、有利に 10 ~ 100 °C、特に 40 ~ 80 °C の温度で実施される。さらに、本発明による方法は、有利に周囲雰囲気圧力で実施されるが、より高い圧力及びより低い圧力で実施することもできる。

【0031】

実施例 1 :

アセトアセチルポリエーテル（式 $C_4H_9O(C_2H_4O)_{18.0}(C_3H_6O)_{17.4}H$ の単官能性ポリエーテルとジケテンとから製造）411 g を、0.51 mequiv./g のアセトアセチル濃度で、アミノエチルアミノプロピルメチルシロキサン単位及びジメチルシロキサン単位からなる粘度 $830 \text{ mm}^2/\text{s}$ (25 °C) 及び 1.597 のアミン価のコポリマー 250 g と混合し、攪拌しながら 70 °C に加熱する。それにより H_2N /アセトアセチルの化学量論を 0.95 に調節する。著しく濁った混合物が約 20 分後に透明になる。同じ温度で 2 時間の後反応により著しい粘度上昇が生じ、この粘度上昇をイソプロパノール 70 g の添加によりかなり軽減する。ジケテン 16.8 g の供給により、即座にさらに粘度上昇を伴う明らかな発熱反応が生じる。さらにイソプロパノール 156 g を添加し、ゆっくりと攪拌する。エナミンを介してグラフトされたポリエーテル鎖を有しかつ同時に β -ケトアミド基を有するシリコンポリマーの 75 % の溶液が得られる。この溶液は 1 g 当たり前記基 0.22 mequiv. 含有する。このポリマー溶液は明らかに水と混合可能である。

【0032】

実施例 2 :

1106 g の平均分子量を有する PEG-1000-ビス（アセトアセター）116 g を 70 °C で溶融させる。同じ温度で、 α , ω -ビス（アミノエチルアミノプロピル）-ジメチルポリシロキサン 263 g を供給する。この混合物の粘度は明らかに上昇し、透明になる。さらに 70 °C で 3 時間後にジケテン 8.4 g を供給し、その後で発熱反応でさらに粘度上昇が起こる。冷却後に、0.26 mequiv./g のアセトアセトアミド含有量を有しかつ使用したポリエーテル過剰からのアセトアセター基の同じ濃度を有する高粘性の油が得られる。ブチルグリコール中のこのポリマーの 80 % の溶液は、著しく剪断せずに同量の水に分散することができる。

フロントページの続き

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(72)発明者 クリスティアン ヘルツィヒ

ドイツ連邦共和国 ヴァーギング アム ゼー ルートヴィヒ＝フェルバー＝シュトラッセ 16

(72)発明者 ジークフリート ドルマイアー

ドイツ連邦共和国 シュトゥーベンベルク ツィーゲルシュターデル 10

審査官 岡▲崎▼ 忠

(56)参考文献 特開2001-049122 (JP, A)

特開平08-217821 (JP, A)

特開平05-345808 (JP, A)

特開平07-062251 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 77/00-77/62