

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2013-518945

(P2013-518945A)

(43) 公表日 平成25年5月23日(2013.5.23)

(51) Int.Cl.

C08G 77/26 (2006.01)
C08G 77/388 (2006.01)
C08L 83/06 (2006.01)

F 1

C08G 77/26
C08G 77/388
C08L 83/06

テーマコード(参考)

4 J 002
4 J 246

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2012-551525 (P2012-551525)
(86) (22) 出願日 平成22年12月29日 (2010.12.29)
(85) 翻訳文提出日 平成24年8月24日 (2012.8.24)
(86) 國際出願番号 PCT/EP2010/070855
(87) 國際公開番号 WO2011/095261
(87) 國際公開日 平成23年8月11日 (2011.8.11)
(31) 優先権主張番号 102010001531.8
(32) 優先日 平成22年2月3日 (2010.2.3)
(33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(71) 出願人 507375465
エヴォニク ゴールドシュミット ゲーエ
ムペーハー
ドイツ国, エッセン 45127, ゴール
ドシュミットシュトラーゼ 100
(74) 代理人 100079108
弁理士 稲葉 良幸
(74) 代理人 100109346
弁理士 大貫 敏史
(72) 発明者 ヘニング, フラウク
ドイツ国, エッセン 45259, リンホ
フェルブルク 3
(72) 発明者 ノット, ウィルフリーント
ドイツ国, エッセン 45355, レヒト
シュトラーゼ 9-11

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】第一級アミノ官能基を有する新規の有機変性シロキサン、第四級アンモニウム官能基を有する新規の有機変性シロキサン、およびその製造方法

(57) 【要約】

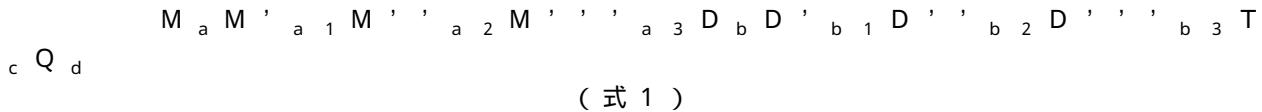
本発明は、シロキサンをアンモニアと反応させることによって、第一級アミノ基を選択的に有するシロキサンを製造するための方法、およびこのようにして製造される化合物に関する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 1 のアミノ官能性シロキサンまたはその第四級アンモニウム誘導体



(式中、

$$\begin{aligned} M &= (R^1_3 SiO_{1/2}) \\ M' &= (R^2 R^1_2 SiO_{1/2}) \\ M'' &= (R^3 R^1_2 SiO_{1/2}) \\ M''' &= (R^4 R^1_2 SiO_{1/2}) \\ D &= (R^1_2 SiO_{2/2}) \\ D' &= (R^2 R^1 SiO_{2/2}) \\ D'' &= (R^3 R^1 SiO_{2/2}) \\ D''' &= (R^4 R^1 SiO_{2/2}) \\ T &= (R^5 SiO_{3/2}) \\ Q &= (SiO_{4/2}) \\ a &= 0 \sim 32 \\ a_1 &= 0 \sim 10 \\ a_2 &= 0 \sim 32 \\ a_3 &= 0 \sim 10 \\ b &= 0 \sim 600 \\ b_1 &= 0 \sim 50 \\ b_2 &= 0 \sim 50 \\ b_3 &= 0 \sim 50 \\ c &= 0 \sim 20 \\ d &= 0 \sim 20 \end{aligned}$$

10

20

30

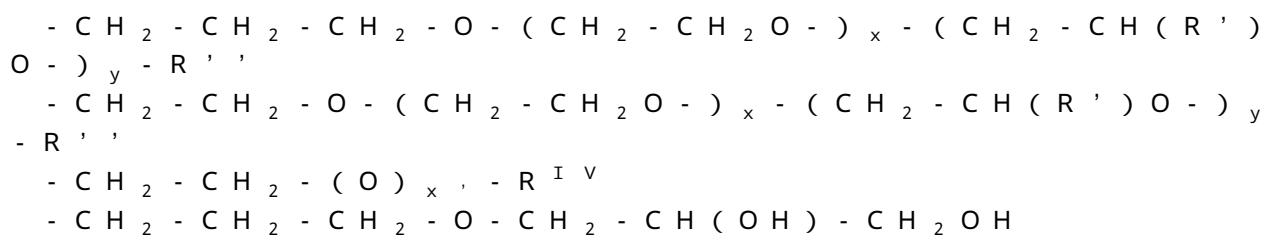
40

であり、ただし、

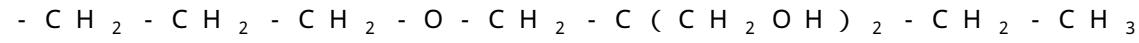
$a_1 = 2$ の場合、 $b_1 = 0$ および / または $b_2 = 0$ および / または $b_3 = 0$ および / または $a_2 = 0$ および / または $a_3 = 0$ であり、

R^1 は、他と独立して、炭素数 1 ~ 30 の同一もしくは異なる直鎖もしくは分枝状炭化水素基、または炭素数 6 ~ 30 の芳香族炭化水素基であり、

R^2 は、他と独立して、第一級アミノ官能基を有する同一または異なる有機基であり、
 R^3 は、



または



の群からの同一または異なる基であり、式中、

x は 0 ~ 100 であり、

x' は 0 ~ 1 であり、

y は 0 ~ 100 であり、

R' は、他と独立して、炭素数 1 ~ 12 の直鎖または置換アルキル基またはアリール基であり、 R^4 基および / または式 1 の分子内には、互いに異なる置換基 R' が存在してもよく、

R'' は、他と独立して、水素基または炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、 $R''' =$ アルキ

50

ル基である - C (O) - R ' , ' 基、 - C H₂ - O - R ' 基、アルキルアリール基、 - C (O) N H - R ' 基であり、

R¹ ~ V は、炭素数 1 ~ 50 の任意選択により置換された炭化水素基であり、

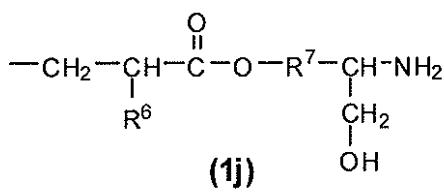
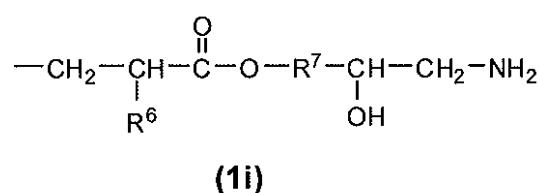
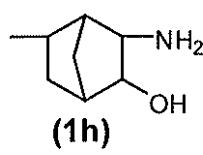
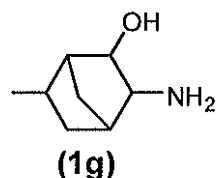
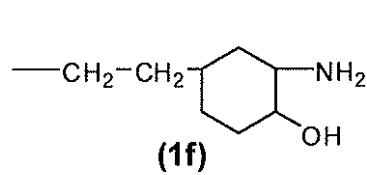
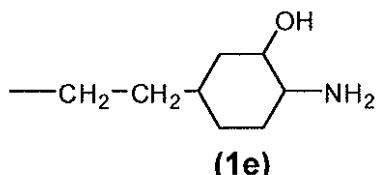
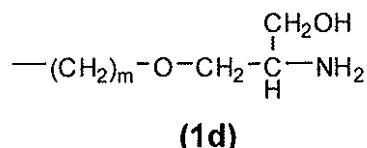
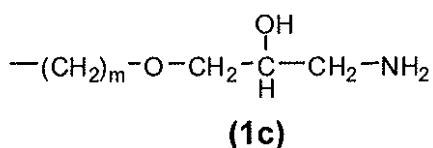
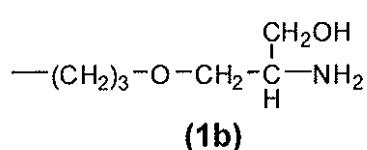
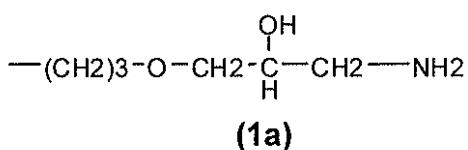
R⁴ は、他と独立して、ヘテロ原子 O、N、S、P またはハロゲン原子を含有する基で置換されていてもよく、好ましくは第一級および第二級アミン官能基を含有しない、同一または異なる直鎖、環状、または分枝状の、炭素数 1 ~ 30 の飽和もしくは不飽和または芳香族炭化水素基であり、

R⁵ は、他と独立して、同一または異なる R¹、R²、R³ または R⁴ 基である)。

【請求項 2】

R² は、アミノ官能基に加えて、下記の群から選択されるヒドロキシル基を有する基であり、

【化 1】



式中、

R⁶ は、水素または炭素数 1 ~ 6 のアルキルの群からの同一または異なる基であり、

R⁷ は、エーテル官能基を任意選択により含有し、かつ任意選択によりポリオキシアルキレン基である、同一または異なる二価の炭化水素基であり、

m は、2 ~ 18 の整数である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 3】

式 1 のアミノ官能性シロキサンをプロトン性反応物 H⁺ A⁻ と反応させて、- NH₃⁺ A⁻ の形態のイオン付加物を生じさせ、式中、A⁻ が無機または有機アニオンに対応することを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の化合物。

10

20

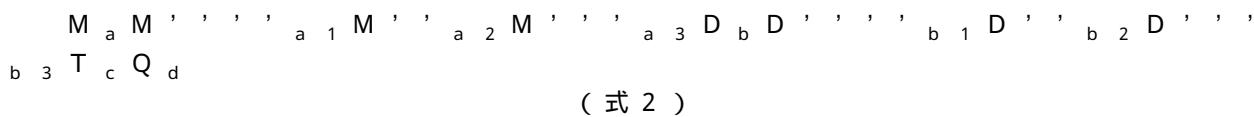
30

40

50

【請求項 4】

式1のアミノ官能性シロキサンは、アルキル化によって、式2の第四級アンモニウム化合物



(式中、

$$\begin{aligned} M &= (R^1_3 SiO_{1/2}) \\ M' &= (R^8 R^1_2 SiO_{1/2}) \\ M &= (R^3 R^1_2 SiO_{1/2}) \\ M' &= (R^4 R^1_2 SiO_{1/2}) \\ D &= (R^1_2 SiO_{2/2}) \\ D' &= (R^8 R^1 SiO_{2/2}) \\ D &= (R^3 R^1 SiO_{2/2}) \\ D' &= (R^4 R^1 SiO_{2/2}) \\ T &= (R^5 SiO_{3/2}) \\ Q &= (SiO_{4/2}) \end{aligned}$$

10

20

であり、

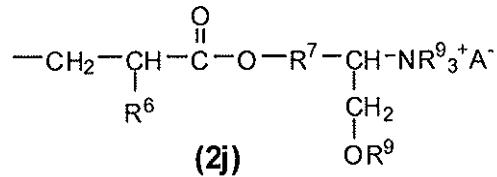
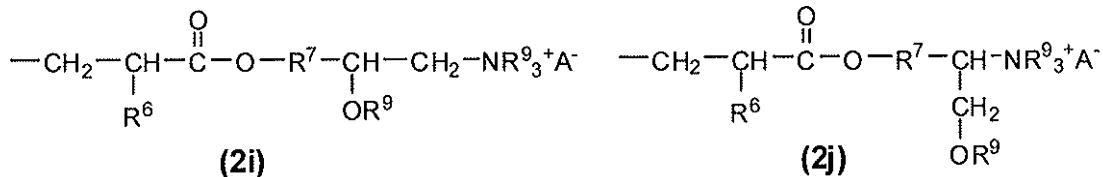
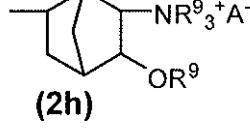
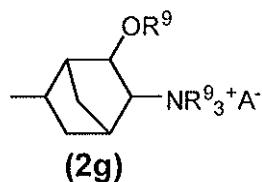
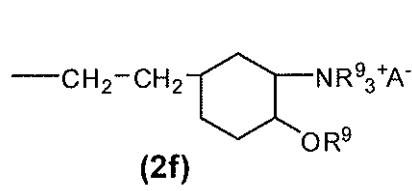
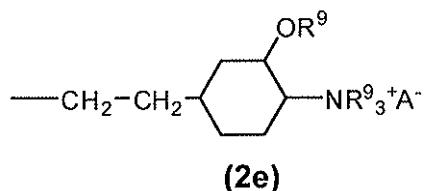
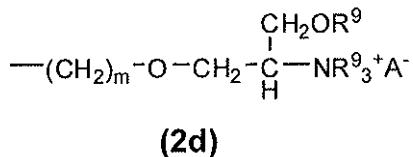
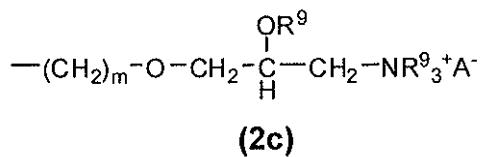
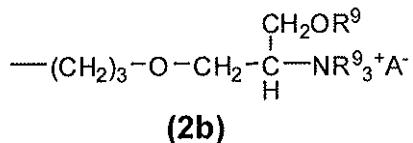
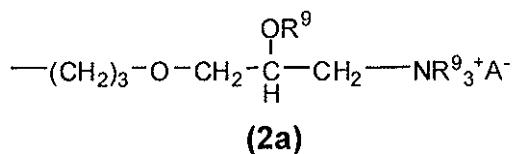
a、a1、a2、a3、b、b1、b2、b3、cおよびd、およびR¹、R²、R³、R⁴およびR⁵基は、請求項1に記載の意味を有し、

R⁸は、他と独立して、アンモニウム官能基を有する同一または異なる有機基である)に変換されることを特徴とする、請求項1または2に記載の化合物。

【請求項 5】

R⁸は、下記の群から選択される同一または異なる基であり、

【化2】



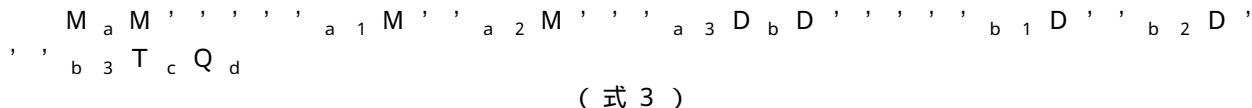
R^9 は、他と独立して、同一または異なる炭素数 1 ~ 30 の直鎖もしくは分枝状の炭化水素基、または炭素数 6 ~ 30 の芳香族炭化水素基であることを特徴とする、請求項 4 に記載の化合物。

【請求項 6】

側鎖エポキシ変性シロキサンを、気体状の、溶存の、またはその場で生成したアンモニアと反応させることを特徴とする、第一級アミノ基を有するシロキサンを選択的に製造するための方法。

【請求項 7】

(a) 式 3 のエポキシ官能性化合物



(式中、

$$\text{M} = (\text{R}^1_1\text{S}_1\text{i}_1\text{O}_1/\text{R}^2_2)$$

$$\text{M}' = (\text{R}^1_0\text{R}^1_1\text{S}_1\text{i}_1\text{O}_1/\text{R}^2_2)$$

$$\text{M}'' = (\text{R}^3_1\text{R}^1_2\text{S}_1\text{i}_1\text{O}_1/\text{R}^2_2)$$

$$\text{M}''' = (\text{R}^4_1\text{R}^1_2\text{S}_1\text{i}_1\text{O}_1/\text{R}^2_2)$$

$$\text{D} = (\text{R}^1_2\text{S}_1\text{i}_1\text{O}_2/\text{R}^2_2)$$

$$\text{D}' = (\text{R}^1_0\text{R}^1_1\text{S}_1\text{i}_1\text{O}_2/\text{R}^2_2)$$

$$\text{D}'' = (\text{R}^3_1\text{R}^1_2\text{S}_1\text{i}_1\text{O}_2/\text{R}^2_2)$$

$$\text{D}^{\text{+}} = (\text{R}^4_1\text{R}^1_2\text{S}_1\text{i}_1\text{O}_2/\text{R}^2_2)$$

30

40

50

$$\begin{aligned} T &= (R^5SiO_3/2) \\ Q &= (SiO_4/2) \end{aligned}$$

であり、

式中、a、a1、a2、a3、b、b1、b2、b3、cおよびd、ならびにR¹、R³、R⁴およびR⁵基は、請求項2および5に記載の意味を有し、

R¹は、他と独立して、同一または異なる有機エポキシ基である)を、

(b)任意選択により溶媒に溶解させたアンモニアと、または任意選択によりアンモニアの代わりに、アンモニアを遊離することができるアンモニア化合物と、

(c)任意選択により開環触媒の存在下で、

(d)任意選択により50～150の最低温度での加圧下で

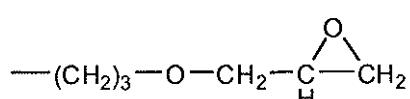
10

反応させることを特徴とする、式1および/または2のアミノ官能性シロキサンを製造するための請求項6に記載の方法。

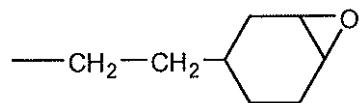
【請求項8】

使用する式3の化合物は、R¹が、互いに独立して、下記の群から選択される同一または異なる有機エポキシ基である化合物であることを特徴とする、請求項7に記載の方法。

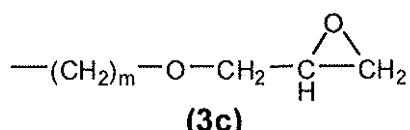
【化3】



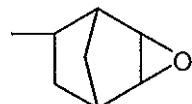
(3a)



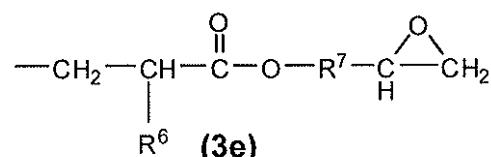
(3b)



(3c)



(3d)



(3e)

20

30

【請求項9】

使用するアンモニア生成化合物が、気体アンモニアまたはアンモニア水溶液またはアンモニアアルコール溶液、ハロゲン化アンモニウム、炭酸アンモニウムおよび/または炭酸水素塩、硫酸アンモニウムおよび/または硫酸水素塩、スルファミン酸アンモニウム、リン酸アンモニウム、リン酸水素塩および/またはリン酸二水素塩、シアノ酸アンモニウム、カルボン酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、シュウ酸水素アンモニウムおよび/またはシュウ酸アンモニウム、クエン酸水素アンモニウム、安息香酸アンモニウム、ギ酸アンモニウム、カルバミン酸アンモニウム、乳酸アンモニウム、酒石酸アンモニウムまたはコハク酸アンモニウム、ヒドロキシリルアミン、ヒドロキシリルアミン-O-スルホン酸もしくはアミド硫酸、またはウロトロピン、またはこれらの混合物であることを特徴とする、請求項7または8のいずれかに記載の方法。

40

【請求項10】

反応混合物中に、無加圧で気体アンモニアを通過させることを特徴とする、請求項7から9のいずれか一項に記載の方法。

【請求項11】

1 barを超える、好ましくは2～50 bar、特に好ましくは5～20 barの圧力

50

で反応が行われることを特徴とする、請求項 7 または 8 に記載の方法。

【請求項 1 2】

化粧料用乳化剤、プラスチックブレンド用相溶化剤、離型剤、疎水化剤、着色顔料および充填剤用分散剤、織物加工仕上げ用添加剤（柔軟剤）、髪用コンディショナ、表面コーティング／接着促進剤用プライマー、腐食防止製剤用添加剤、PU 泡安定剤、消泡剤および／または湿潤剤としての、式 1 または 2 のアミノ官能性シロキサンの使用。

【請求項 1 3】

式 1 または 2 の本発明による化合物を含む溶液、エマルジョン、分散液および／または混合物の形態の調製物であって、充填剤、乳化剤、染料、顔料の群から選択される添加剤および副材料をさらに含むことができる、調製物。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、第一級アミノ官能基を有する新規の有機変性（organomodified）シロキサンおよび第四級アンモニウム官能基を有する新規の有機変性シロキサン、ならびにその製造方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

第一級アミノ官能基を有するシランおよび有機変性シロキサンの両方の生成について、様々な合成経路を参照することにより従来技術に記載されている。

20

【0 0 0 3】

アミノアルキル官能性アルコキシランは、コーティングにおける接着促進剤または接着剤および封止剤として使用される。それらは、たとえば、ドイツ特許出願公開 10104966 号に記載されているように、塩化アリルの白金（0）触媒ヒドロシリル化によって生成される。二次反応により、プロパン、クロロプロパンおよびプロピルクロロシランが形成されるが、これは生成物の蒸留精製が必要とされることを意味する。このようにして得られる 3 - クロロプロピルクロロシランのハロアルキル官能基は、欧州特許出願公開 1273612 号によれば、たとえば、アンモニア、硫化水素、アルカリ金属または硫化アンモニウム、ロダン化物、またメタクリル酸塩との反応によって、様々なやり方でさらに官能化することができる。アルコール分解によって、官能性クロロシランを対応するアルコキシランに変換することができる。

30

【0 0 0 4】

アミノアルキル官能性アルコキシランのより効率的な生成のために、従来技術では、3 段階のクロロシラン経路の代わりに、エトキシ水素シランによるアリルアミンの直接ヒドロシリル化が記載されている。しかしながら、この反応経路は、錯化アリルアミンによって遷移金属触媒が強く阻害されるため、困難であることがわかった。一連の特許出願では、特定のルテニウムまたはロジウム触媒、また共触媒としての窒素およびリン化合物の助けを借りて、経済的なヒドロシリル化方法見出す試みが示されているが、したがって、たとえば、米国特許第 4481364 号、米国特許第 4867501 号、米国特許第 4921988 号、米国特許第 4927953 号または米国特許第 5001246 号である。これらの場合では多くの場合、大量の触媒が必要となり、二重結合の再配列および限られた付加反応選択性のために、アミノプロピルシランの分枝状アルファおよびベータ異性体、および直鎖ガンマ異性体からなる生成物混合が生じてしまう。このシラン混合物を、さらなる使用の前に蒸留によって精製しなければならない。比較的大量の触媒および二次反応によって生じる収率損失、また所要の蒸留精製のために、アリルアミンのヒドロシリル化はコスト高を伴う。

40

【0 0 0 5】

加水分解および縮合反応によって、アミノプロピルアルコキシランをポリシロキサンに変換することができる。塩基性アミノ官能基により、たとえば、KOH、水酸化アンモニウム、カルボン酸塩などのアルカリ触媒の使用が好ましい。欧州特許出願公開 1580

50

215号およびここに引用されている明細書は、参照として本明細書中に援用することができる。この合成経路には限界がある。官能基密度が高いアミノ官能性ポリシロキサンの合成の場合、高価な特別なシランの価格によりますます材料費が上昇していると同時に、加水分解中に遊離するアルコールの量によって収率が低下する。ポリシロキサンとアミノ基との塩基触媒平衡反応の場合、シラザンも副生成物として生じ得る。

【0006】

不飽和アミンと水素シロキサンとのヒドロシリル化の際に位置選択性を増加させ、かつシラザンの形成を回避するために、ドイツ特許出願公開第4436077号によれば、2つの追加の合成工程を必要とする保護基技術を活用する。アリルアミンとテトラメチルジシロキサンとのヒドロシリル化の際の優れた選択性が、米国特許第5026890号に記載され、カールシュテット(Karstedt)触媒が用いられる。にもかかわらず、この白金(0)-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体によって、比較的大量の少なくとも40pmの白金が必要とされる。

10

【0007】

メタクリルアミド官能性アルキルシランを生成するために、米国特許出願公開第20050176911号では、0～25で1～3日間のエポキシ官能性アルキルシランとアンモニアメタノール溶液との反応が記載されている。その後の塩化メタクリロイルによる誘導体化により目標化合物が生じる。欧洲特許出願公開第1956038号には、末端がメタクリルアミド官能性の直鎖ポリジメチルシロキサンを生成するための同様の方法が開示されている。追加の官能基を有する混合置換ポリシロキサンについては言及していない。

20

【0008】

欧洲特許出願公開第1008614号では、直鎖ポリジメチルシロキサンが請求項に記載されて、その鎖末端が、各々の場合、アリルポリエーテル1つおよびアルカノールアミンまたはアルカノールアルキルアミン1つとSiC結合している。たとえば80でジエタノールアミンを用いたチタンによって触媒されるエポキシド開環によって、直鎖、エポキシおよびポリエーテル官能性ポリジメチルシロキサンから生成が起こる。第一級アミノ官能基を有するポリシロキサンは記載されている方法によって生成することができず、特定されても請求項に記載されてもいない。

30

【0009】

米国特許出願公開第2008/0314518号には、水性二成分接着促進剤を生成するための、アミノ官能性シランまたはエチレンジアミンと、グリシドキシプロピルトリエトキシシランとのその場反応が記載されている。アミノ官能基が過剰に添加されたエポキシド環の2つ以上と反応するため、優れた接着に必要とされる架橋は確保される。

【0010】

従来技術には、2つ以下のアミノ官能基を有するが、多くの場合さらなる官能基がないシロキサンが記載されている。アミノ官能基の様々な酸との反応によって、または四級窒素化合物を生じるそのアルキル化によっても入手可能なアミノ官能性シロキサン、特にそれらの荷電誘導体が表面に向かって際立った静電的親和力を有し、したがって化合物の優れた保持性(substantivity)を提供する。基質にアミノシロキサン自体を静電気的に固定するアミノシロキサンの能力であるアミノシロキサンの保持性は、その官能基密度、すなわち、分子量に基づく非荷電または電荷保有窒素官能基の数に関連している。アミノシロキサンに自由に選択可能な保持性を提供する目的に傾倒して、これまでの従来技術は、シロキサン鎖当たり2つ以上または3つ以上の第一級アミノ官能基を含有するシロキサンへの選択的かつ費用効果の高い合成手法を欠いていることに留意すべきである。

40

【0011】

アルカノールアミンの生成から知られている通り、アンモニアによるエポキシド開環は第一級アミンの段階では停止しない。形成される第一級および第二級アミンは、比較的強い求核試薬であり、アンモニアと競合してエポキシド環と反応する(文献: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2006年出版、第7版、Wiley VCH)。欧洲特

50

許出願公開第1008614号に記載されているアミノ官能性ポリシロキサンは低分子量で、鎖1つ当たり末端アミノ官能基を1つしか有していない。欧洲特許出願公開第1956038号でも同様に、直鎖末端アミノ官能性中間体しか記載されていない。形成される第一級アミンの逐次反応により、第1の例では、鎖延長が生じ、架橋の結果としてのゲル化は生じない。シロキサンが側鎖置換基(lateral substituent)を有するとすぐに、かつ、特に3つ以上のアミノ官能基をシロキサンに結合される場合、第一級および第二級アミンのさらなる反応により、比較的大きな粘度の増大を招く。生成物のモル質量の増加に伴って、またそれに付随して生成物粘度の増大に伴ってゲル化の危険性が増大する。さらに、第二級アミンは、亜硝酸塩または空気からの亜酸化窒素ガスで発癌性のあるニトロソアミンを形成するため、毒性学的に許容し得ない。

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明の一目的は、第一級アミノ官能基およびさらに有機変性を有するシロキサンを選択的かつ費用効果の高いやり方で生成することにある。その目的は、第二級アミンの形成を回避すると同時に、高い収率の第一級アミノ官能基を確保することである。

【0013】

欧洲特許出願第1956038号および米国特許出願公開20050176911号に記載されているエポキシ官能性化合物をアンモニアと反応させるための方法の1つの利点は、少なくとも12時間から3日までの範囲の長い反応時間である。反応が長く続くほど、アンモニアの局所濃度がより低下し、形成される第一級アミンがその後の反応においてより優先的に残存するエポキシ官能基と反応し、ゲル化する。長い反応時間は、不可避的に、選択した圧力および温度の工程パラメータに起因する。

20

【0014】

本発明のさらなる目的はさらに、第一級アミノ基の形成に対する化学選択性が高いシロキサンを製造するための費用効果の高い方法を開発することにある。

【0015】

驚くべきことに、側鎖エポキシ変性(laterally epoxy-modified)シロキサンとアンモニアとの反応により、第二級または第三級アミノ形成が起こることにより、架橋なしで選択的に第一級アミノ基を有するシロキサンが生成されることを見出した。

30

【0016】

したがって、本発明は、側鎖エポキシ変性シロキサンを气体状の、溶存の、またはその場(in situ)で生成したアンモニアと反応させることによって、選択的に第一級アミノ基を有するシロキサンを製造するための方法を提供する。

【0017】

このことは、当業者にとって驚くべきことであり、また予測不可能であるが、それは、アルキル置換アミンが比較的強い求核試薬であり、したがって所望の生成物と他エポキシド環とのさらなる反応に有利に働き、一次反応を通じて第二級アミンを形成するからである。これは、官能基密度が高い場合、したがって系におけるエポキシド基の濃度が高い場合に特に当てはまる。

40

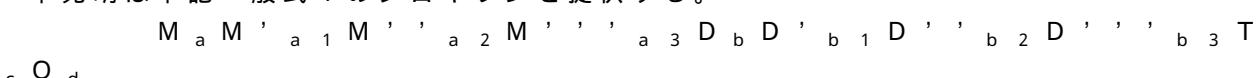
【0018】

本発明のさらなる目的は、より高い官能基密度を達成するために、第一級アミノ官能基を用いて鎖末端だけでなく側鎖にシロキサンを修飾することにある。

【課題を解決するための手段】

【0019】

本発明は下記一般式1のシロキサンを提供する。



式中、

50

$M = (R^1_3 SiO_{1/2})$
 $M' = (R^2 R^1_2 SiO_{1/2})$
 $M'' = (R^3 R^1_2 SiO_{1/2})$
 $M''' = (R^4 R^1_2 SiO_{1/2})$
 $D = (R^1_2 SiO_{2/2})$
 $D' = (R^2 R^1 SiO_{2/2})$
 $D'' = (R^3 R^1 SiO_{2/2})$
 $D''' = (R^4 R^1 SiO_{2/2})$
 $T = (R^5 SiO_{3/2})$
 $Q = (SiO_{4/2})$
 a = 0 ~ 3 2、好ましくは 1 ~ 2 2、特に 2、
 a1 = 0 ~ 1 0、好ましくは 1 ~ 5、特に 2、
 a2 = 0 ~ 3 2、好ましくは 1 ~ 2 2、特に 2、
 a3 = 0 ~ 1 0、好ましくは 1 ~ 5、特に 2、
 b = 0 ~ 6 0 0、好ましくは 1 0 ~ 5 0 0、特に 2 0 ~ 4 0 0、
 b1 = 0 ~ 5 0、好ましくは 0 . 1 ~ 2 0、特に 2 ~ 1 0、
 b2 = 0 ~ 5 0、好ましくは 0 . 1 ~ 2 0、特に 1 ~ 1 0、
 b3 = 0 ~ 5 0、好ましくは 1 ~ 2 0、特に 2 ~ 1 0、
 c = 0 ~ 2 0、好ましくは 0 ~ 1 0、特に 0、
 d = 0 ~ 2 0、好ましくは 0 ~ 1 0、特に 0、

10

20

30

であり

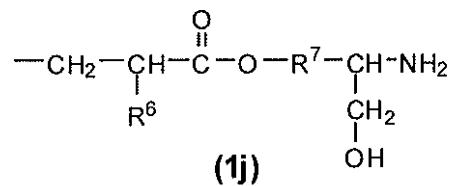
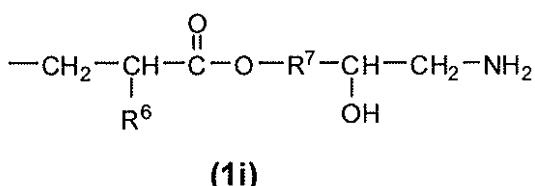
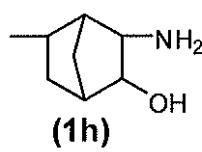
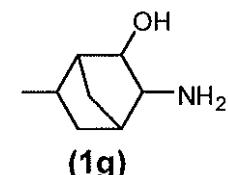
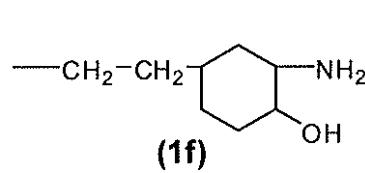
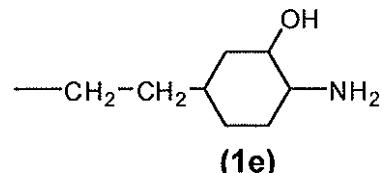
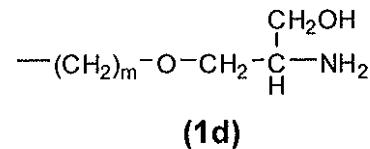
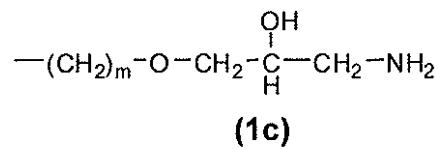
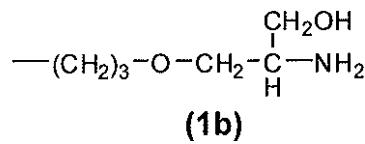
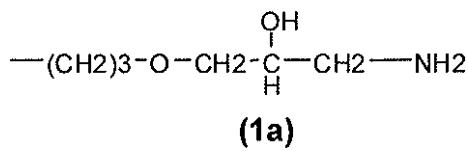
ただし、

a1 = 2 の場合、b1 = 0 および / または b2 = 0 および / または b3 = 0 および / または a2 = 0 および / または a3 = 0 であり、好ましくは因子 a2、a3、b1、b2 および b3 のうち少なくとも 2 つ = 0 である。

R¹ は、他と独立して、炭素数 1 ~ 3 0 の同一もしくは異なる直鎖もしくは分枝状炭化水素基、または炭素数 6 ~ 3 0 の芳香族炭化水素基であり、好ましくはメチルもしくはフェニル、特にメチルであり、

R² は、他と独立して、第一級アミノ官能基を有する同一または異なる有機基であり、好ましくはアミノ官能基に加えてヒドロキシル基を有する基であり、特に下記群から選択され、

【化1】



式中、

30

R^6 は、水素または炭素数 1 ~ 6 のアルキルの群からの同一または異なる基、好ましくはメチル基であり、

R^7 は、エーテル官能基を任意選択により含有し、かつ任意選択によりポリオキシアルキレン基、好ましくはメチレン基である、同一または異なる二価の炭化水素基であり、

m は、2 ~ 18 の整数であり、

R^3 は、

$\begin{aligned} & - \text{CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---} (\text{CH}_2\text{---CH}_2\text{O---})_x\text{---} (\text{CH}_2\text{---CH}(\text{R}')) \\ & \text{O---})_y\text{---R}'', \\ & - \text{CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---} (\text{CH}_2\text{---CH}_2\text{O---})_x\text{---} (\text{CH}_2\text{---CH}(\text{R}'))\text{O---})_y \\ & - \text{R}''', \\ & - \text{CH}_2\text{---CH}_2\text{---} (\text{O})_x\text{---R}^{IV} \\ & - \text{CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---CH}_2\text{---CH}(\text{OH})\text{---CH}_2\text{OH} \end{aligned}$

または

$\begin{aligned} & - \text{CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---CH}_2\text{---C}(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{---CH}_2\text{---CH}_3 \\ & \text{の群からの同一または異なる基であり、式中、} \end{aligned}$

x は、0 ~ 100、好ましくは > 0、特に 1 ~ 50 であり、

x' は、0 または 1 であり、

y は、0 ~ 100、好ましくは > 0、特に 1 ~ 50 であり、

R' は、他と独立して、任意選択により置換されている、たとえば、アルキル基、アリール基またはハロアルキルもしくはハロアリール基で置換されている、炭素数 1 ~ 12 の

40

50

アルキルまたはアリール基であり、 R^4 基および / または式 1 の分子内には、互いに異なる置換基 R' が存在してもよく、

R' は、他と独立して、水素基または炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、 R'' = アルキル基である - C(O) - R' 基、 - CH₂ - O - R' 基であり、たとえばベンジル基などのアルキルアリール基、 - C(O)NH - R' 基であり、

R^{IV} は、任意選択により置換された、たとえば、ハロゲン置換された、炭素数 1 ~ 5 0、好ましくは 3 ~ 3 0 の飽和または不飽和炭化水素基であり、特にデシル、ドデシル、テトラデシルまたはヘキサデシル基であり、

R^4 は、他と独立して、同一または異なる直鎖、環状または分枝状の、炭素数 1 ~ 3 0 の任意選択によりオレフィン系不飽和または芳香族炭化水素基であり、ヘテロ原子 O、N、S、P またはハロゲン原子を含有する基で置換されていてもよく、好ましくは第一級および第二級アミン官能基を含有せず、好ましくはアルカノール基、カルボン酸基またはカルボン酸エステル基、特に、たとえばドデセニル、テトラデシル、ヘキサデシル、またはオクタデシル基など、炭素数 5 ~ 3 0 の炭化水素基であり、

R^5 = 他と独立して、同一または異なる R^1 、 R^2 、 R^3 または R^4 基であり、好ましくは R^1 、特にメチル、フェニル、ドデシル、またはヘキサデシルである。

【0020】

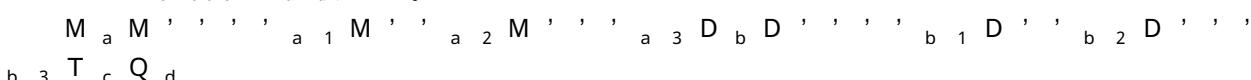
上記式（シロキサン鎖またはポリオキシアルキレン鎖）中に挙げられているビルディングブロック（building block）の様々なモノマー単位は、任意の所望の数のブロックを用いて互いにブロック形式で構成することができ、任意の順序または統計的分布に基づくことができる。式中で使用されている添字は、統計的平均値と見なされる。

【0021】

本発明は、プロトン性反応物 $H^+ A^-$ を用いて本発明によるアミノ官能性シロキサンのイオン付加物をさらに提供する。この付加物は、 - NH₃₊ A⁻ の形で存在する。アニオン A⁻ は、酸 $H^+ A^-$ の無機または有機アニオン、またその誘導体から選択される、プロトン化第一級アミノ基上の正電荷に対する同一または異なる対イオンである。好ましいアニオンは、たとえば、塩化物、硫酸塩および硫酸水素塩、炭酸塩および炭酸水素塩、リン酸塩およびリン酸水素塩、直鎖または分枝状の飽和またはオレフィン系不飽和アルキル鎖を有する酢酸塩および同種カルボン酸塩、芳香族カルボン酸塩、アミノ酸から形成されるカルボン酸塩、クエン酸塩、マロン酸塩、フマル酸塩、マレイン酸塩、飽和および不飽和コハク酸塩、ならびにたとえば乳酸塩など、L-ヒドロキシカルボン酸から形成されるカルボン酸塩である。本発明によるアミノシロキサンおよびそれらのイオン付加物は、形成される付加物の安定性に応じて解離平衡状態で存在する。

【0022】

さらに、本発明は、下記式 2 の第一級アミン官能基のアルキル化から得られる第四級アンモニウム化合物を提供する。



式中、

$$\begin{aligned} M &= (R^1_3 SiO_{1/2}) \\ M' &= (R^8 R^1_2 SiO_{1/2}) \\ M'' &= (R^3 R^1_2 SiO_{1/2}) \\ M''' &= (R^4 R^1_2 SiO_{1/2}) \\ D &= (R^1_2 SiO_{2/2}) \\ D' &= (R^8 R^1_2 SiO_{2/2}) \\ D'' &= (R^3 R^1_2 SiO_{2/2}) \\ D''' &= (R^4 R^1_2 SiO_{2/2}) \\ T &= (R^5 SiO_{3/2}) \\ Q &= (SiO_{4/2}) \end{aligned}$$

10

20

30

40

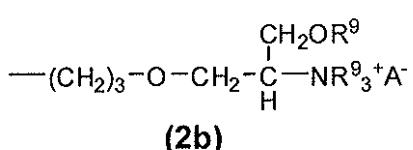
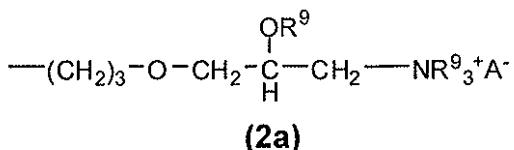
50

であり、

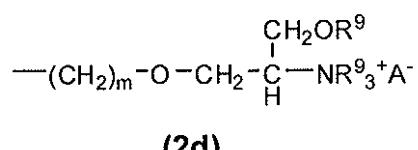
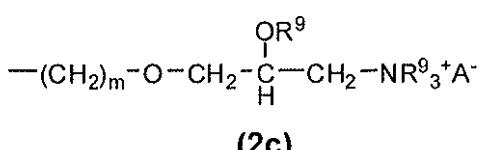
a、a₁、a₂、a₃、b、b₁、b₂、b₃、cおよびdは上述の意味を有し、R¹、R³、R⁴およびR⁵基は同様に上述の定義を満たし、

R⁸は、他と独立して、アンモニウム官能基を有する同一または異なる有機基であり、好適な基R⁸は、たとえば、好ましくは下記群から選択される同一または異なる基であり

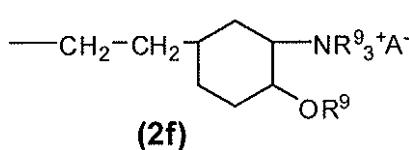
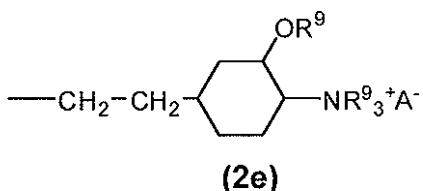
【化2】



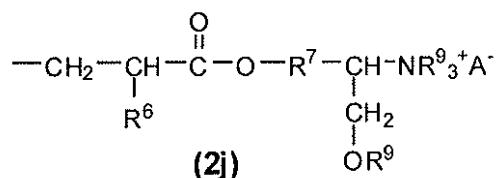
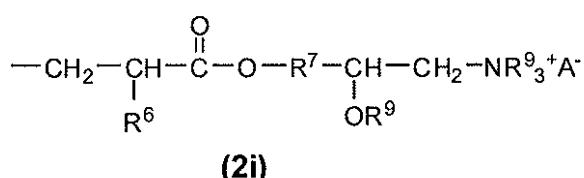
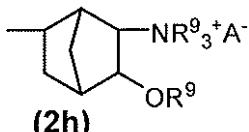
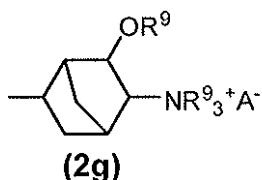
10



20



20



30

R⁹は、他と独立して、同一または異なる炭素数1～30の直鎖もしくは分枝状の炭化水素基、または炭素数6～30の芳香族炭化水素基、好ましくはメチルまたはエチルである。

【0023】

第四級アンモニウム官能基を有する本発明による化合物を生成するために、本発明による式1の化合物をアルキル化試薬と反応させる。このため、特に、たとえばハロゲン化アルキルや硫酸ジアルキルなど、当業者に公知のアルキル化試薬を使用することができる。

【0024】

本発明はさらに、式1または2の本発明による化合物を含む溶液、エマルジョン、分散液および/または混合物の形の調製物を提供する。これらの調製物は、添加剤および副材料をさらに含むことができ、たとえば、充填剤、乳化剤、染料、顔料の群から選択することができるが、これらに限定されない。

【0025】

本発明はさらに、化粧料用乳化剤、プラスチックブレンド用相溶化剤、離型剤、疎水化剤、着色顔料および充填剤用分散剤、織物加工仕上げ用添加剤(柔軟剤)、髪用コンディ

40

50

ショナ、表面コーティング／接着促進剤用プライマ、腐食防止製剤用添加剤、PU泡安定剤、消泡剤および／または潤滑剤としての、本発明による式1または2のアミノ官能性シロキサンの使用を提供する。

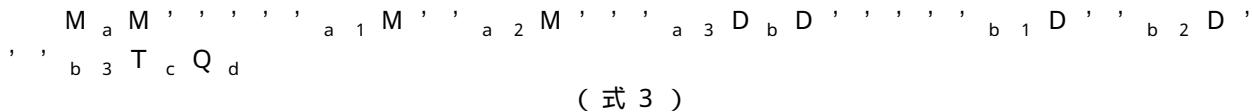
【0026】

本発明はさらに、本発明による式1のアミノシロキサンを製造する方法を提供する。

【0027】

本発明によるシロキサンの製造方法：

本発明による式1の化合物は、式3のエポキシ官能性化合物から生成される。



式中、

$$\begin{aligned} M &= (R^1_3 SiO_{1/2}) \\ M' &= (R^{10}_1 R^1_2 SiO_{1/2}) \\ M' &= (R^3 R^1_2 SiO_{1/2}) \\ M' &= (R^4 R^1_2 SiO_{1/2}) \\ D &= (R^1_2 SiO_{2/2}) \\ D' &= (R^{10}_1 R^1_2 SiO_{2/2}) \\ D' &= (R^3 R^1_2 SiO_{2/2}) \\ D' &= (R^4 R^1_2 SiO_{2/2}) \\ T &= (R^5 SiO_{3/2}) \\ Q &= (SiO_{4/2}) \end{aligned}$$

であり、

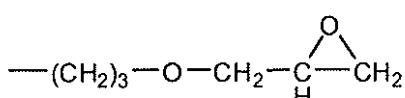
a、a1、a2、a3、b、b1、b2、b3、cおよびdは上述の意味を有し、R¹、R³、R⁴およびR⁵基は同様に上述の定義を満たし、

R¹⁰は、他と独立して、同一または異なる有機エポキシ基である。

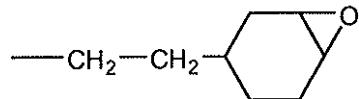
【0028】

好適なエポキシ基R¹⁰は、たとえば、好ましくは下記群から選択される同一または異なる基である。

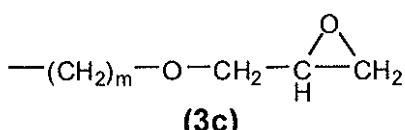
【化3】



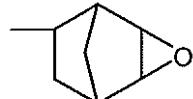
(3a)



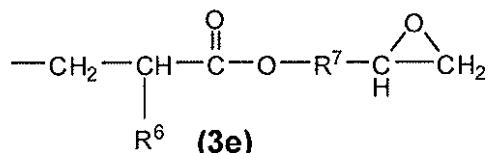
(3b)



(3c)



(3d)



(3e)

【0029】

さらなる置換基を有することもできるエポキシ官能性シロキサンは、従来技術で、たとえば、欧州特許出願公開第0415208号に記載されているように、遷移金属触媒によ

10

20

30

40

50

るヒドロシリル化によって生成する。その後、溶媒の使用の有無にかかわらず、大気圧で、または大気圧超の圧力のオートクレーブ内で、アンモニアの導入により開環反応を行う。たとえば温度を上昇させたときに開裂されてアンモニアを放つ化合物から、その場でアンモニアを発生させることもできる。

【0030】

多くの慣用の溶媒が、アミノ官能性シロキサンの本発明による生成に好適である。エポキシ官能性プレ生成物 (preproduct) の極性に応じて、溶媒を出発材料および生成物に対する溶解能力に従って選択する。この溶媒は、選択した反応条件下でアンモニアに対しても、またエポキシ官能性プレ生成物に対しても概して不活性な挙動を示す必要がある。したがって、たとえば、芳香族炭化水素、またエーテルまたはアルコールも好適である。トルエン、キシレン、メタノール、エタノール、プロパノールおよびその異性体、特に 2 - プロパノールの使用が好ましい。

10

【0031】

オートクレーブを使用する場合、反応ガスが閉鎖系内にとどまることにより、最大 150 、好ましくは 60 ~ 130 のより高い反応温度を確立することができる。オートクレーブを開放し、圧力をかけずに、たとえば、飽和アンモニア性溶液を充填した場合、加熱中の閉じたオートクレーブ内の圧力上昇は、1 ~ 50 bar 、好ましくは 5 ~ 20 bar の範囲でよい。ガス発生装置により閉じた加圧反応器にアンモニアガスを充填する場合、1 ~ 50 bar 、好ましくは 5 ~ 20 bar の所与の圧力を充填中に確立することができる。この場合、反応時間は 1 ~ 10 時間、好ましくは 1 ~ 5 時間でよい。

20

【0032】

1 bar を超える圧力で、また 50 を上回る温度でのこの方法の特別な利点は、従来技術に比べ、12 時間未満のより短い反応時間を達成することが可能であることである。さらに、形成される第一級アミンに対するアンモニアの比率、すなわち、開環に関して競合する試薬の比率は、アンモニアに有利に増大することから、溶解相中のアンモニアのより高い局所濃度は、選択性にポジティブに影響を及ぼす。好ましい処理圧力が 2 ~ 50 bar 、特に 5 ~ 20 bar の範囲内である。

30

【0033】

より高い反応温度のさらなる利点は、比較的高分子量のエポキシシロキサンの反応の場合に明らかである。出発化合物の粘度はより高温では低下し、それにより混合および物質移動が容易となり、したがって同様に反応が早くなる。無加圧の方法では、より高い反応温度により、同様により早くアンモニア脱気が生じるため、ガスフリット (gas frit) を用いて小規模で、及び気泡塔反応器を用いて生産規模で稼働することが有利となり得る。

【0034】

圧力をかけずに反応を行う場合、許容可能な選択性を伴う早い反応には 50 の、好ましくは 60 の最低温度が必要となる。無加圧の反応制御では、好適な触媒を用いることによってエポキシ開環の速度を増大させることができることが有利となり得る。酸、ルイス酸もしくは塩基、また金属塩もしくは錯体、または遷移金属塩もしくは錯体の領域からの不均一系または均一系触媒を使用することができる。

40

【0035】

反応は、ワンポット法で、または連続的に行うことができる。反応が完了したら、残留アンモニアおよび任意選択により使用した溶媒を除去するために生成物を蒸留する。固体または溶解緩衝系を用いることによって、pH を調整することができる。固体塩を用いて pH 調整を行う場合、ろ過工程が後に続く。生成物混濁が生じた場合には、必ずしもろ過を行う必要はない。

【0036】

分子状ガスの形態または飽和溶液形態の試薬としてアンモニアを使用することができるだけでなく、化学的に結合した形態でアンモニアを使用することもできる。したがって、たとえば、気体アンモニアまたはアンモニア水溶液またはアンモニアアルコール溶液と同様に、溶液中の加水分解時に分解等を伴って高温でアンモニアを放出するアミンおよび /

50

またはアンモニウム化合物、たとえば、ハロゲン化アンモニウム、炭酸アンモニウムおよび／または炭酸水素塩、硫酸アンモニウムおよび／または硫酸水素塩、スルファミン酸アンモニウム、リン酸アンモニウム、リン酸水素塩および／またはリン酸二水素塩、シアノ酸アンモニウム、たとえば、酢酸アンモニウム、シュウ酸水素アンモニウムおよび／またはシュウ酸アンモニウム、クエン酸水素アンモニウム、安息香酸アンモニウム、ギ酸アンモニウム、カルバミン酸アンモニウム、乳酸アンモニウム、酒石酸アンモニウム、コハク酸アンモニウムなどのカルボン酸アンモニウムなどを使用することも可能である。さらに、選択した反応条件下の分解によって、ヒドロキシルアミン、ヒドロキシルアミン-O-スルホン酸もしくはアミド硫酸、またはウロトロピン（ヘキサメチレンテトラアミン）からその場でアンモニアを生成することができる。使用するアミンまたはアンモニウム化合物に応じて、形成するアミン官能基に関する二次反応の結果、カルボキサミドまたはカルバミン酸塩を形成することができ、および／または形成するヒドロキシル官能基に関する二次反応の結果、カルボン酸エステルまたは対応する硫酸エステルもしくはリン酸エステルを形成することができる。

10

【発明を実施するための形態】

【実施例】

【0037】

(実施例1)

以下に記載する実施例においては、本願発明の範囲が記載全体および特許請求の範囲に起因する本発明を実施例において特定される実施形態に限定する意図なく、本発明を例示する目的で本発明を説明する。範囲、一般式または化合物群を以下に示す場合、これらは、明確に言及されている対応する範囲または化合物群だけでなく、個々の値（範囲）または化合物を除外することによって得ることができる部分的な範囲および部分的な化合物群もすべて包含することが意図される。本説明の文脈の中で、文献が引用されている場合、その内容全体が、本発明の開示内容に属すると見なすべきである。本発明の文脈内で、異なるモノマー単位を数回有し得る有機変性ポリシロキサンなどの化合物が記載されている場合、これらモノマー単位はランダム分布で（ランダムオリゴマー）、または規則正しく（ブロックオリゴマー）これら化合物中に現れる。このような化合物における単位の数に関するデータは、対応する化合物すべてにわたって平均した統計的平均値を意味すると理解されたい。

20

【0038】

(実施例1) (本発明による)

精密研磨ガラススターラー、還流冷却器および内部温度計付きの500ml四つ口フラスコ内で、アリルグリシジルエーテル（純度>99%、シグマアルドリッヂ）7.21gおよび水素分率1.27v al / kgのポリ（メチルハイドロジェン）ジメチルシロキサンコポリマー159.1gと共に、平均分子量409g/molのアリルポリエチレン glycole 83.7gを、攪拌しながら50まで加熱する。欧州特許第1520870号のように修飾した白金（0）触媒の形態の白金5ppmを、注射器を用いて添加し、反応温度を70まで上昇させる。変換率は、ガス容量分析で決定され、2時間後には定量的である。10~20mbarおよび140でロータリーエバボレーターにより蒸留すると、エポキシド含有量がエポキシド酸素0.32重量%である透明な液体生成物が生じる。

30

【0039】

精密研磨ガラススターラー、バブルカウンタを有する還流冷却器および内部温度計付きの500ml四つ口フラスコ内で、エタノール100gおよび1-メチルイミダゾール（99%、シグマアルドリッヂ）1.0gの溶液にアンモニアを導入し、50で攪拌しながら、エポキシ官能性ポリエーテルシロキサン100gを滴下漏斗により1.5時間かけて滴加する。この計量添加が完了したら、50でさらに4時間アンモニアを導入する。70および10~20mbarでロータリーエバボレーターにより蒸留すると、アミン含有量が第一級アミン窒素0.2重量%（理論上0.27%、収率74%）、第二級アミ

40

50

ン窒素 < 0 . 0 1 重量 % 、第三級アミン窒素 0 . 1 4 重量 % (メチルイミダゾールから理論上 0 . 1 6 重量 %) である、黄色い液体生成物生じる。

【 0 0 4 0 】

(実施例 2) (本発明による)

精密研磨ガラススターラー、還流冷却器および内部温度計付きの 5 0 0 m l 四つ口フラスコ内で、アリルグリシジルエーテル (純度 > 9 9 % 、シグマアルドリッヂ) 2 5 . 5 g および水素分率 3 . 5 1 v a l / k g のポリ (メチルハイドロジェン) ジメチルシロキサンコポリマー 1 5 0 . 0 g と共に、1 - ヘキサデセン (純度 9 3 % 、Chevron Phillips Chemical Company) 9 7 . 5 g を、攪拌しながら 7 0 ℃ まで加熱する。歐州特許第 1 5 2 0 8 7 0 号のように修飾した白金 (0) 触媒の形態の白金 5 p p m を、注射器を用いて添加し、7 0 ℃ で攪拌する。変換率は、ガス容量分析で決定され、4 . 5 時間後に 8 0 % である。1 0 . 5 時間後変換率 9 9 . 5 % を達成するまで白金触媒をさらに 5 p p m 添加する。1 0 ~ 2 0 m b a r および 1 4 0 ℃ でロータリーエバボレーターにより蒸留すると、エポキシド含有量がエポキシド酸素 1 . 1 2 重量 % である透明な液体生成物が生じる。

10

【 0 0 4 1 】

磁気スターラーフィッシュおよびマノメータ付きの 3 3 0 m l の鋼製オートクレーブ内で、2 - プロパノール 2 0 0 g にエポキシド 1 0 0 g を溶解させる。ドライアイス / エタノール冷却槽を用いて、オートクレーブをその内容物と一緒に - 7 0 ℃ まで冷却し、3 0 分間アンモニアを通過させることによって、アンモニアで溶液を飽和させる。オートクレーブを閉め、攪拌しながら 1 2 0 ℃ (外部油浴温度) まで加熱し、その間に圧力が 1 0 b a r まで上昇する。4 時間の反応時間の後、オートクレーブを空気にさらし、8 0 ~ 9 0 ℃ および 1 0 ~ 2 0 m b a r でロータリーエバボレーターにより溶媒を蒸留する。これにより、アミン含有量が第一級アミン窒素 0 . 7 9 重量 % (理論上 0 . 9 7 % 、收率 8 1 %) 、第二級アミン窒素 < 0 . 0 1 重量 % 、第三級アミン窒素 0 . 0 1 重量 % である、黄色がかった生成物が生じる。

20

【 0 0 4 2 】

(実施例 3) (本発明による)

精密研磨ガラススターラー、還流冷却器および内部温度計付きの 2 1 四つ口フラスコ内で、アセチル化によって末端ヒドロキシ基が末端キャップされ、平均分子量が 8 7 4 g / m o l であり、組成がプロピレンオキシド 8 0 重量 % およびエチレンオキシド 2 0 重量 % であるアリルポリオキシアルキレングリコール 2 4 3 . 2 g 、アセチル化によって末端ヒドロキシ基が末端キャップされ、平均分子量が 4 0 9 4 g / m o l で、組成がプロピレンオキシド 5 8 % およびエチレンオキシド 4 2 % であるアリルポリオキシアルキレングリコール 7 5 9 . 4 g 、アリルグリシジルエーテル (純度 > 9 9 % 、シグマアルドリッヂ) 4 9 . 0 g および水素分率 2 . 2 9 v a l / k g のポリ (メチルハイドロジェン) ジメチルシロキサンコポリマー 3 0 0 . 0 g を、攪拌しながら 5 0 ℃ まで加熱する。歐州特許第 1 5 2 0 8 7 0 号のように修飾した白金 (0) 触媒の形態の白金 5 p p m を、注射器を用いて添加し、7 0 ℃ で攪拌する。変換率は、ガス容量分析で決定され、2 . 5 時間後に 1 0 0 % である。1 0 ~ 2 0 m b a r および 1 4 0 ℃ でロータリーエバボレーターにより蒸留すると、粘度が 2 5 で 2 5 5 5 m P a * s であり、エポキシド含有量がエポキシド酸素 0 . 4 4 重量 % である、透明な液体生成物が生じる。

30

【 0 0 4 3 】

ガス処理スターラーおよびマノメータ付きの 3 3 0 m l の鋼製オートクレーブ内で、2 - プロパノール 2 0 0 g にポリエーテル - およびエポキシ - 官能性シロキサン 1 0 0 g を溶解させる。ドライアイス / エタノール冷却槽を用いて、オートクレーブをその内容物と一緒に - 7 0 ℃ まで冷却し、3 0 分間アンモニアを通過させることによって、アンモニアで溶液を飽和させる。オートクレーブを閉め、攪拌しながら 8 0 ℃ (外部油浴温度) まで加熱し、その間に圧力が 1 6 b a r まで上昇する。8 0 ℃ で 4 時間の反応時間の後、オートクレーブを空気にさらし、7 0 ℃ および 1 0 ~ 2 0 m b a r でロータリーエバボレーターにより溶媒を蒸留する。これにより、粘度が 2 5 で 3 3 0 9 m P a * s であり、アミ

40

50

ン含有量が第一級アミン窒素 0 . 3 4 重量%（理論上 0 . 3 8 %、収率 9 0 %）、第二級アミン窒素 < 0 . 0 1 重量%、第三級アミン窒素 0 . 0 1 重量%である、わずかに混濁した黄色がかった生成物が生じる。

【0044】

（実施例4）（本発明による）

精密研磨ガラススターーラー、還流冷却器および内部温度計付きの21四つ口フラスコ内で、平均分子量が818 g / molで、組成がプロピレンオキシド80重量%およびエチレンオキシド20重量%であるアリルポリオキシアルキレングリコールメチルエーテル227 . 6 g、平均分子量が3846 g / molで、組成がプロピレンオキシド58重量%およびエチレンオキシド42重量%であるアリルポリオキシアルキレングリコールメチルエーテル713 . 4 g、アリルグリシジルエーテル（純度 > 99%、シグマアルドリッヂ）49 . 0 gおよび水素分率2 . 29 v a l / kgのポリ（メチルハイドロジェン）ジメチルシロキサンコポリマー300 . 0 gを、攪拌しながら50まで加熱する。欧洲特許第1520870号のように修飾した白金（0）触媒の形態の白金5 ppmを、注射器を用いて添加し、70で攪拌する。変換率は、ガス容量分析で決定され、2 . 5時間後に100%である。10 ~ 20 mbarおよび140でロータリーエバポレーターにより蒸留すると、粘度が25で2954 mPa * sであり、エポキシド含有量がエポキシド酸素0 . 42重量%である、透明な液体生成物が生じる。

10

【0045】

ガス処理スターーラーおよびマノメータ付きの330 mlの鋼製オートクレーブ内で、2 - プロパノール200 gにポリエーテル - およびエポキシ - 官能性シロキサン100 gを溶解させる。ドライアイス / エタノール冷却槽を用いて、オートクレーブをその内容物と一緒に - 70まで冷却し、30分間アンモニアを通過させることによって、アンモニアで溶液を飽和させる。オートクレーブを閉め、攪拌しながら80（外部油浴温度）まで加熱し、その間に圧力が10 barまで上昇する。80で6時間の反応時間の後、オートクレーブを空気にさらし、70および10 ~ 20 mbarでロータリーエバポレーターにより溶媒を蒸留する。これにより、粘度が25で3209 mPa * sであり、アミン含有量が第一級アミン窒素0 . 35重量%（理論上0 . 36%、収率97%）、第二級アミン窒素 < 0 . 01 重量%、第三級アミン窒素 0 . 01 重量%である、わずかに混濁した黄色がかった生成物が生じる。

20

【0046】

（実施例5）（本発明による）

ガス処理スターーラーおよびマノメータ付きの330 mlの鋼製オートクレーブ内で、粘度が25で160 mPa * sであり、エポキシド含有量がエポキシド酸素1 . 9重量%である2 - プロパノール200 gに、ポリ（メチル（2 - シクロヘキセニルオキシド）エチル）ジメチルシロキサンコポリマー100 gを溶解させる。ドライアイス / エタノール冷却槽を用いて、オートクレーブをその内容物と一緒に - 70まで冷却し、30分間アンモニアを通過させることによって、アンモニアで溶液を飽和させる。オートクレーブを閉め、攪拌しながら80（外部油浴温度）まで加熱し、その間に圧力が10 barまで上昇する。80で6時間の反応時間の後、オートクレーブを空気にさらし、70および10 ~ 20 mbarでロータリーエバポレーターにより溶媒を蒸留する。これにより、粘度が25で182 mPa * sであり、アミン含有量が第一級アミン窒素1 . 30重量%（理論上1 . 63%、収率80%）、第二級アミン窒素 < 0 . 01 重量%、第三級アミン窒素0 . 03重量%である、わずかに混濁した黄色がかった生成物が生じる。

30

【0047】

（実施例6）（本発明による）

精密研磨ガラススターーラー、還流冷却器および内部温度計付きの21四つ口フラスコ内で、10 - ウンデセン酸メチル（純度96%、シグマアルドリッヂ）17 . 4 g、アリルグリシジルエーテル（純度 > 99%、シグマアルドリッヂ）10 . 0 g、および水素分率0 . 7 v a l / kgのポリ（メチルハイドロジェン）ジメチルシロキサンコポリマー20

40

50

0.0 g を、攪拌しながら 70 まで加熱する。欧洲特許第 1520870 号のように修飾した白金(0)触媒の形態の白金 5 ppm を、注射器を用いて添加し、70 で攪拌する。変換率は、ガス容量分析で決定され、2.5 時間後に 24.7 % である。Pt をさらに 5 ppm 添加し、混合物をさらに 2 時間攪拌し、それにより変換率が 45.6 % まで上昇する。Pt をさらに 10 ppm 添加し、混合物を 100 の高い反応温度でさらに攪拌する。さらに 2 時間後には、変換率が 80.0 %、合計 10.5 時間後には 97.1 % である。10 ~ 20 mbar および 140 でロータリーエバポレーターにより蒸留すると、粘度が 25 で 189.6 mPa*s、エポキシド含有量がエポキシド酸素 0.49 重量 % である、透明でわずかに茶色がかった液体生成物が生じる。

【0048】

ガス処理スターーラーおよびマノメータ付きの 330 ml の鋼製オートクレーブ内で、2-プロパノール 200 g にカルボン酸エステル - およびエポキシ - 官能性シロキサン 100 g を溶解させる。ドライアイス / エタノール冷却槽を用いて、オートクレーブをその内容物と一緒に -70 まで冷却し、30 分間アンモニアを通過させることによって、アンモニアで溶液を飽和させる。オートクレーブを閉め、攪拌しながら 80 (外部油浴温度) まで加熱し、その間に圧力が 8 bar まで上昇する。80 で 6 時間の反応時間の後、オートクレーブを空気にさらし、70 および 10 ~ 20 mbar でロータリーエバポレーターにより溶媒を蒸留する。これにより、粘度が 25 で 227.1 mPa*s であり、アミン含有量が第一級アミン窒素 0.48 重量 % (理論上 0.43 %)、第二級アミン窒素 < 0.01 重量 %、第三級アミン窒素 0.04 重量 % である、わずかに混濁した茶色がかった生成物が生じる。

10

20

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/EP2010/070855						
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08G77/388 ADD.								
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC								
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G								
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched								
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data								
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category*</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">GB 2 185 984 A (DOW CORNING DOW CORNING [GB]) 5 August 1987 (1987-08-05) page 1, line 33 - page 3, line 4 examples 1-4 ----- X EP 1 956 038 A1 (MONDI RELEASE LINER AUSTRIA GM [AT]) 13 August 2008 (2008-08-13) cited in the application Synthesebeispiele 4-6 ----- X US 5 384 340 A (HARA OSAMU [JP] ET AL) 24 January 1995 (1995-01-24) column 1, line 61 - column 2, line 7; claim 1 -----</td> <td style="padding: 2px;">1,3,4,13 1-13 1,3,4,12</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	GB 2 185 984 A (DOW CORNING DOW CORNING [GB]) 5 August 1987 (1987-08-05) page 1, line 33 - page 3, line 4 examples 1-4 ----- X EP 1 956 038 A1 (MONDI RELEASE LINER AUSTRIA GM [AT]) 13 August 2008 (2008-08-13) cited in the application Synthesebeispiele 4-6 ----- X US 5 384 340 A (HARA OSAMU [JP] ET AL) 24 January 1995 (1995-01-24) column 1, line 61 - column 2, line 7; claim 1 -----	1,3,4,13 1-13 1,3,4,12
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.						
X	GB 2 185 984 A (DOW CORNING DOW CORNING [GB]) 5 August 1987 (1987-08-05) page 1, line 33 - page 3, line 4 examples 1-4 ----- X EP 1 956 038 A1 (MONDI RELEASE LINER AUSTRIA GM [AT]) 13 August 2008 (2008-08-13) cited in the application Synthesebeispiele 4-6 ----- X US 5 384 340 A (HARA OSAMU [JP] ET AL) 24 January 1995 (1995-01-24) column 1, line 61 - column 2, line 7; claim 1 -----	1,3,4,13 1-13 1,3,4,12						
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.								
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed								
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family								
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report							
25 January 2011	01/02/2011							
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Stinchcombe, John							

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2010/070855

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
GB 2185984	A 05-08-1987	DE 3702631	A1 06-08-1987	
		JP 2526227	B2 21-08-1996	
		JP 62185091	A 13-08-1987	
EP 1956038	A1 13-08-2008	AT 504860	A1 15-08-2008	
		AT 443729	T 15-10-2009	
US 5384340	A 24-01-1995	JP 3261592	B2 04-03-2002	
		JP 5295272	A 09-11-1993	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2010/070855

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08G77/388 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestpräzisionsstufe (Klassifikationsystem und Klassefikationssymbole)
C08G

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 2 185 984 A (DOW CORNING DOW CORNING [GB]) 5. August 1987 (1987-08-05) Seite 1, Zeile 33 - Seite 3, Zeile 4 Beispiele 1-4 -----	1,3,4,13
X	EP 1 956 038 A1 (MONDI RELEASE LINER AUSTRIA GM [AT]) 13. August 2008 (2008-08-13) in der Anmeldung erwähnt Synthesebeispiele 4-6 -----	1-13
X	US 5 384 340 A (HARA OSAMU [JP] ET AL) 24. Januar 1995 (1995-01-24) Spalte 1, Zeile 61 - Spalte 2, Zeile 7; Anspruch 1 -----	1,3,4,12

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
 "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besondere bedeutsam anzusehen ist
 "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsgedatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenlegung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beantragten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
25. Januar 2011	01/02/2011
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Stinchcombe, John

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/070855

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
GB 2185984	A	05-08-1987	DE	3702631 A1		06-08-1987
			JP	2526227 B2		21-08-1996
			JP	62185091 A		13-08-1987
EP 1956038	A1	13-08-2008	AT	504860 A1		15-08-2008
			AT	443729 T		15-10-2009
US 5384340	A	24-01-1995	JP	3261592 B2		04-03-2002
			JP	5295272 A		09-11-1993

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,R,S,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PE,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ダドジック , ホースト

ドイツ国 , エッセン 45326 , パルムバスチウェグ 108

F ターム(参考) 4J002 CP091 FD016 FD098 FD317 GB00 GH02 GK02 HA03 HA06 HA07
4J246 AA03 AB01 BA02X BA020 BA070 BB02X BB020 BB021 CA01U CA01X
CA010 CA24X CA240 CA53M CA53X CA530 CA67U CA670 CA68U CA68X
CA69U CA69X CA690 CA76M CA76X CA760 CA77M CA77X CA770 CB02
EA14 EA15 FA222 FA442 FB232 FC232 FE07 FE25 GB02 HA22
HA34 HA36 HA42 HA45 HA53 HA56