

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5731119号
(P5731119)

(45) 発行日 平成27年6月10日 (2015. 6. 10)

(24) 登録日 平成27年4月17日 (2015. 4. 17)

(51) Int.Cl.

C08G 69/00 (2006.01)

F I

C08G 69/00

請求項の数 26 (全 50 頁)

(21) 出願番号 特願2009-554020 (P2009-554020)
 (86) (22) 出願日 平成20年3月19日 (2008. 3. 19)
 (65) 公表番号 特表2010-521569 (P2010-521569A)
 (43) 公表日 平成22年6月24日 (2010. 6. 24)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2008/053311
 (87) 国際公開番号 W02008/113831
 (87) 国際公開日 平成20年9月25日 (2008. 9. 25)
 審査請求日 平成23年3月4日 (2011. 3. 4)
 (31) 優先権主張番号 102007012908.6
 (32) 優先日 平成19年3月19日 (2007. 3. 19)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 509263478
 モメンティブ パフォーマンス マテリア
 ルズ ゲーエムベーハー
 ドイツ国 5 1 3 6 8 レーバークーゼン
 ゲボイデ V7
 (74) 代理人 100131657
 弁理士 奥田 律次
 (72) 発明者 ホースト ランゲ
 ドイツ国 4 4 8 7 9 ボーフム ティー
 フベヴェーク 34
 (72) 発明者 カールハインツ ゾッケル
 ドイツ国 5 1 3 7 3 レーバークーゼン
 マイゼンヴェーク 16

最終頁に続く

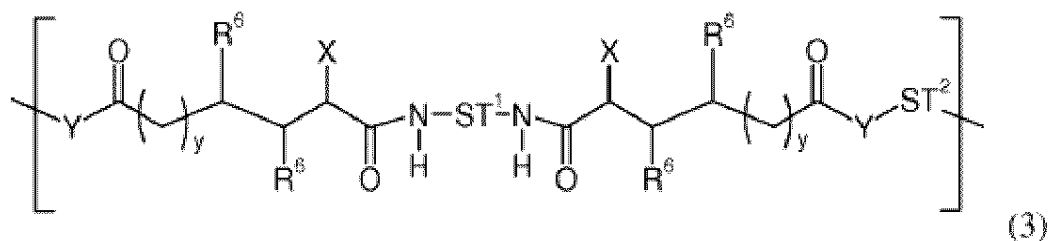
(54) 【発明の名称】 新規ポリアミドーポリシロキサン化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (3) の繰り返し単位を含むポリアミド - ポリシロキサン化合物。

【化 1】



10

ここで、

「Yは -O-、-S- 及び -NR²- から選ばれる。

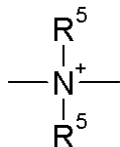
ここで、R²は水素又は炭素数 4 0 以下の直鎖状、環状又は分岐状の、飽和、不飽和又は芳香族の炭化水素基であり、-O-、-C(O)-、-NH- 及び -NR³- から選ばれる基を 1 つ以上含むことができる。

ここで、R³は炭素数 4 0 以下の直鎖状、環状又は分岐状、飽和、不飽和又は芳香族炭化水素基であり、これらは、-O-、-C(O)- 及び -NH- から選ばれる基を 1 つ以上含むこと

20

ができる。

ST²は炭素数1,000以下の直鎖状、環状又は分岐状の、飽和、不飽和又は芳香族の炭化水素基であり、-O-、-C(O)-、-NH-、-NR³-、



及びケイ素数2から1,000のポリシロキサンユニットから選ばれる基を1つ以上含むことができる。

10

ここで、R⁵は炭素数100以下の直鎖状、環状又は分岐状の、飽和、不飽和又は芳香族の炭化水素基であり、-O-、-C(O)-及び-NH-から選ばれる基を1つ以上含むことができ、又は、R⁵はST²基の中に環状構造を形成する2価の基である。」

又は、

「Yは窒素であり、ST²と共に複素環構造を形成する。」

Xは電子吸引基である。

20

R⁶は同一でも異なっても良く、水素および炭素数40以下の直鎖状、環状又は分岐状の、飽和、不飽和又は芳香族の炭化水素基から選ばれ、-O-、-C(O)-、-NH-及び-NR³-で選ばれる基を1つ以上含むことができる（ここで、R³は前述の定義の通り）。

ST¹は、炭素数1,000以下の2から4価の、直鎖状、環状又は分岐状の、飽和、不飽和又は芳香族の炭化水素基であり、-O-、-C(O)-、-NH-、-NR³-及びケイ素数2から1,000のポリシロキサンユニットから選ばれる基を1つ以上含むことができる（ここで、R³は前述の定義の通り）。

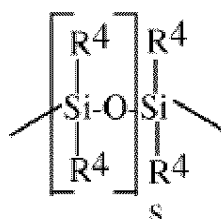
ただし、ウレタン架橋を含むST¹は除く。

30

yは0から5までである。

ただし、ST¹およびST²の少なくとも一つは、式(2)のポリオルガノシロキサン基を含む。

【化2】



(2),

40

ここで、R⁴は炭素数20以下の直鎖状、環状又は分岐状の、飽和、不飽和又は芳香族の炭化水素基であり、sは1から999である。

又はこれらの酸付加化合物及び/又は塩。

【請求項2】

線状又は分岐状又はこれらの酸付加化合物である請求項1に記載のポリアミド-ポリシロキサン化合物。

50

【請求項 3】

式(3)の構造要素を少なくとも2つ含む請求項1又は2に記載のポリアミド - ポリシロキサン化合物。

【請求項 4】

前記式(2)のポリシロキサン構造要素を少なくとも2つ含む請求項1～3のいずれか1項に記載のポリアミド - ポリシロキサン化合物。

【請求項 5】

Xは $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{P}(\text{O})(\text{OR}^4)_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NC}$ 、および $-\text{Z}-\text{R}^1$ から選ばれ、ここで、 R^1 は炭素数40以下の直鎖状、環状又は分岐状の、飽和、不飽和又は芳香族の炭化水素基であり、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{NH}-$ 及び $-\text{NR}^3$ から選ばれる基を1つ以上含むことができ (R^3 は前述の定義の通り)、Zは $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ および $-\text{C}(\text{O})-$ から選ばれる請求項1～4のいずれか1項に記載のポリアミド - ポリシロキサン化合物。

10

【請求項 6】

Xは式 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{R}^1$ (式中、 R^1 は前述の定義の通り) のエステル基を示す請求項1～5のいずれか1項に記載のポリアミド - ポリシロキサン化合物。

【請求項 7】

Xはカルボン酸メチルエステル基及びカルボン酸エチルエステル基から選ばれる請求項1～6のいずれか1項に記載のポリアミド - ポリシロキサン化合物。

【請求項 8】

R^6 は水素である請求項1～7のいずれか1項に記載のポリアミド - ポリシロキサン化合物。

20

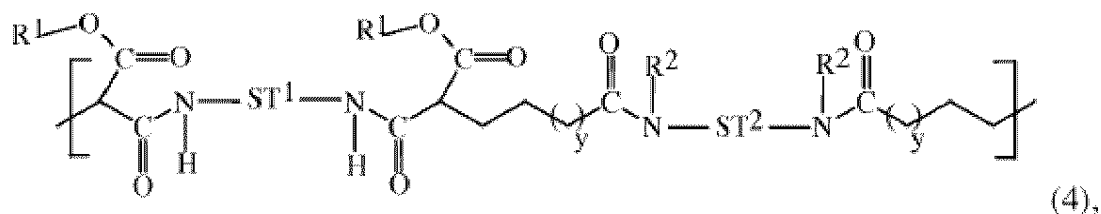
【請求項 9】

アミノ基、プロトン化アミノ基及び/又は第4級アンモニウム基を含むことを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載のポリアミド - ポリシロキサン化合物。

【請求項 10】

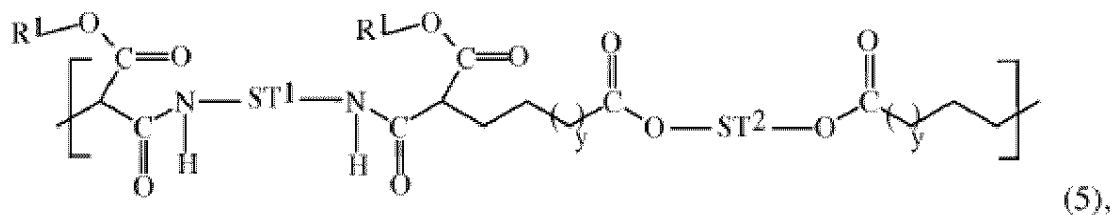
次式の繰り返し単位を含むことを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載のポリアミド - ポリシロキサン化合物。

【化 4】



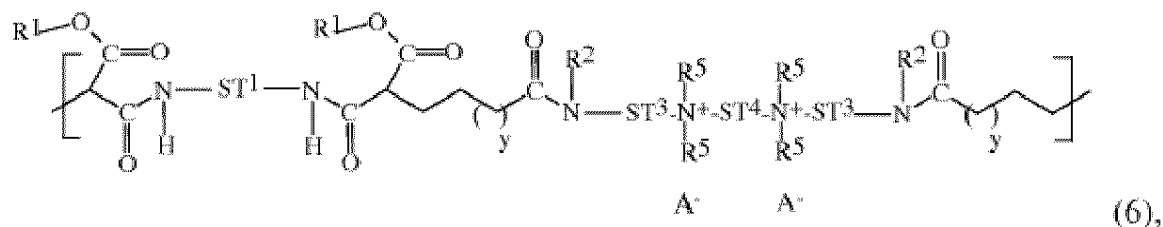
30

【化 5】

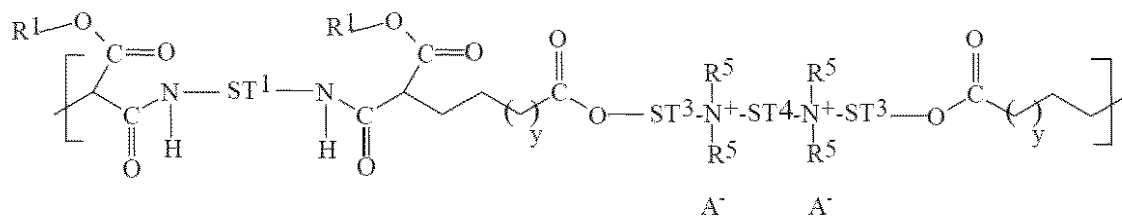


40

【化 6】



【化 7】



ここで、 R^1 は炭素数40以下の直鎖状、環状又は分岐状の、飽和、不飽和又は芳香族の炭化水素基であり、 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NH-$ 及び $-NR^3$ から選ばれる基を1つ以上含むことができ（ R^3 は前述の定義の通り）、 ST^1 、 ST^2 、 R^2 、 R^5 および y は、前述の定義の通りである。

ST^3 は炭素数2から100の直鎖状、環状又は分岐状の、飽和、不飽和又は芳香族の炭化水素基であり、 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NH-$ および $-NR^3$ から選ばれる基を1つ以上含むことができる。

ST^4 は炭素数1,000以下の直鎖状、環状又は分岐状の、飽和、不飽和又は芳香族の炭化水素基であり、 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^3$ およびケイ素数2～1,000のポリシロキサンユニットから選ばれる基を1つ以上含むことができる。

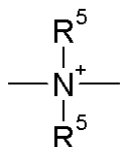
A^- は無機及び有機アニオンである。

【請求項 1 1】

以下の好ましい定義の1つ以上又は全てが適用される請求項 1 0 に記載のポリアミド - ポリシロキサン化合物：

ST^1 は炭素数200以下の、2価の、直鎖状、環状又は分岐状の、多価の、飽和、不飽和又は芳香族の炭化水素基であり、 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^3$ 及びケイ素数2から200のポリシロキサンユニットから選ばれる基を1つ以上含むことができる。

ST^2 は炭素数200以下の、2価の、直鎖状、環状又は分岐状の、多価の、飽和、不飽和又は芳香族の炭化水素基であり、 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^3-$ 、



及びケイ素数2から200のポリシロキサンユニットから選ばれる基を1つ以上含むことがで

きる。

R^2 は炭素数10以下の、H又は直鎖状、環状又は分岐状の、飽和、不飽和又は芳香族の炭化水素基であり、 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NH-$ 及び $-NR^3-$ から選ばれる基を1つ以上含むことができる。

y は0から3である。

ST^4 は炭素数200以下の、2価の、直鎖状、環状又は分岐状の、多価の、飽和、不飽和又は芳香族の炭化水素基であり、 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^3-$ 及びケイ素数2から200のポリシロキサンユニットから選ばれる基を1つ以上含むことができる。

10

ST^3 は炭素数2から20の、直鎖状、環状又は分岐状の、多価の、飽和、不飽和又は芳香族の炭化水素基であり、そしてそれらは $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NH-$ 及び $-NR^3-$ から選ばれる基を1つ以上含むことができる。

R^3 は炭素数10以下の、直鎖状、環状又は分岐状の、飽和、不飽和又は芳香族の炭化水素基であり、 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 及び $-NH-$ から選ばれる基を1つ以上含むことができる。

R^4 は炭素数9の、直鎖状、環状又は分岐状の、飽和、不飽和又は芳香族の炭化水素基である。

20

s は1から199である。

R^5 は炭素数25以下の、直鎖状、環状又は分岐状の、飽和、不飽和又は芳香族の炭化水素基であり、 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 及び $-NH-$ から選ばれる基を1つ以上含む、又は R^5 は、 ST^2 基の中に環状構造を形成する2価の基である。

R^6 は水素である。

30

A^- は塩化物イオン、臭化物イオン、硫酸イオン、リン酸イオン、カルボン酸イオン、アルキル硫酸イオン及びスルホン酸イオンから選ばれるものである。

【請求項 1 2】

ST^1 が、

炭素数15以下の2価の直鎖状炭化水素基、

炭素数15以下の2価の環状炭化水素基、

炭素数15以下の2価の芳香族炭化水素基、

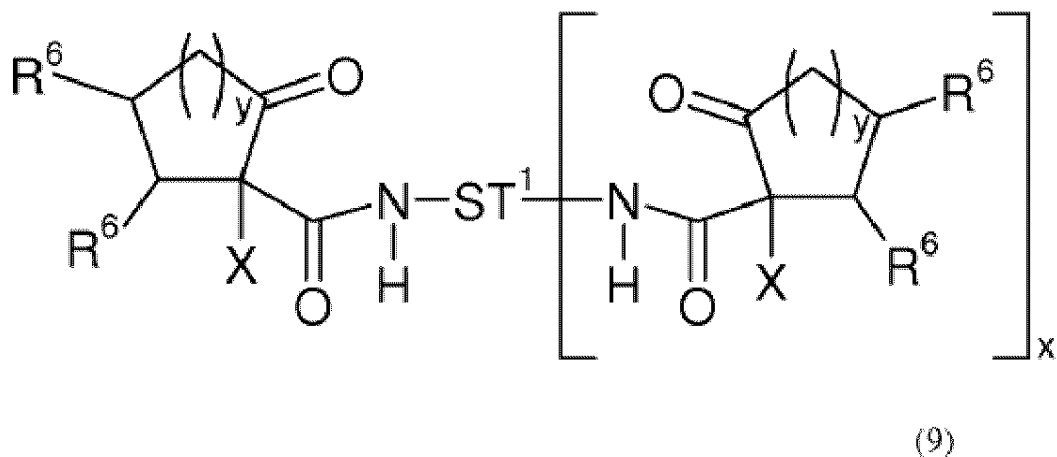
から選ばれる請求項 1 ~ 1 1 のいずれか1項に記載のポリアミド - ポリシロキサン化合物。

【請求項 1 3】

式(9)の化合物と、

40

【化 1 0】



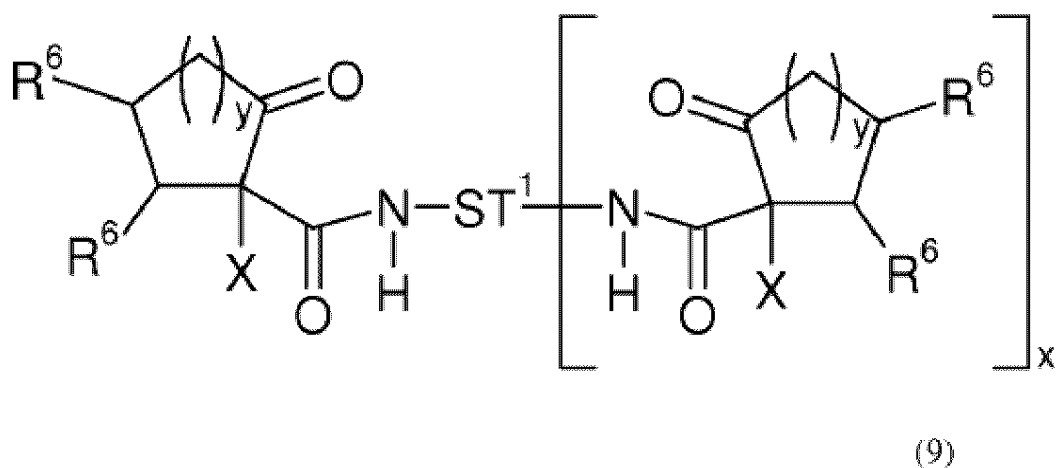
式H - Y - ST² - Y - Hの化合物との反応を含む請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載のポリ
アミド - ポリシロキサン化合物の調製方法。

ここで、xは 1 から 3 までであり、y、X、Y、R⁶、ST¹及びST²は前述の定義の通りである。
ただし、ST¹及び / 又はST²基の少なくとも 1 つはポリシロキサン基から成る。

【請求項 1 4】

式

【化 1 1】



の化合物（式中、xは 1 から 3 までであり、y、X、R⁶及びST¹は前述の定義の通り）と、

式HY² - ST³ - NR⁵₂の化合物（式中、ST³、Y²及びR⁵は前述の定義の通り）と、

式Q - ST^{4V} - Qの化合物（式中、Qはエポキシ基及びハロアルキル基から選ばれ、ST^{4V}は 4
級化反応後にQ由来の分子部分と共にST⁴基を形成する。ここで、ST⁴は炭素数1,000以下の
直鎖状、環状又は分岐状の、飽和、不飽和又は芳香族の炭化水素基であり、- O -、- C(O
) -、- NH -、- NR³およびケイ素数2 ~ 1,000のポリシロキサンユニットから選ばれる基を
1 つ以上含むことができる。）と

の反応を含む請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載のポリアミド - ポリシロキサン化合物
の調製方法。

ただし、ST¹、ST³及び / 又はST⁴基の少なくとも 1 つは、ポリオルガノシロキサン基から
成る。

【請求項 15】

コーティング剤、又は表面改質剤、又はエラストマー、又は熱硬化性樹脂、又は接着剤、又は金属及びプラスチック表面のプライマー、又はポリマー添加剤、又は洗剤添加剤、又はレオロジー試薬、又は化粧品、又は繊維改良試薬の調製の為の請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載のポリアミド - ポリシロキサン化合物の使用。

【請求項 16】

硬表面上でのコーティング剤又は表面改質剤の調製の為の請求項 15 に記載の使用。

【請求項 17】

シリコンエラストマーと他の基材との結合のためのプライマー調製の為の請求項 15 に記載の使用。

10

【請求項 18】

熱可塑性物質の変性剤の調製の為の請求項 15 に記載の使用。

【請求項 19】

低温衝撃改質剤調製の為の請求項 18 に記載の使用。

【請求項 20】

粘性調節剤、
又は帯電防止剤、
又は過酸化的又はヒドロシリル化(プラチナ触媒)によりエラストマーへ架橋可能であり、そこに表面特性の改質、又は気体、又は液体の拡散の改良、又は、シリコンエラストマーの膨潤特性の改良をもたらすシリコンゴム混合構成成分、
洗浄前、洗浄中及び洗浄後の織物繊維トリートメントのための織物繊維軟化剤、
又は天然及び合成繊維の改質剤、
又は織物仕上げ助剤、
又は洗剤含有剤、

20

の調製の為の請求項 15 に記載の使用。

【請求項 21】

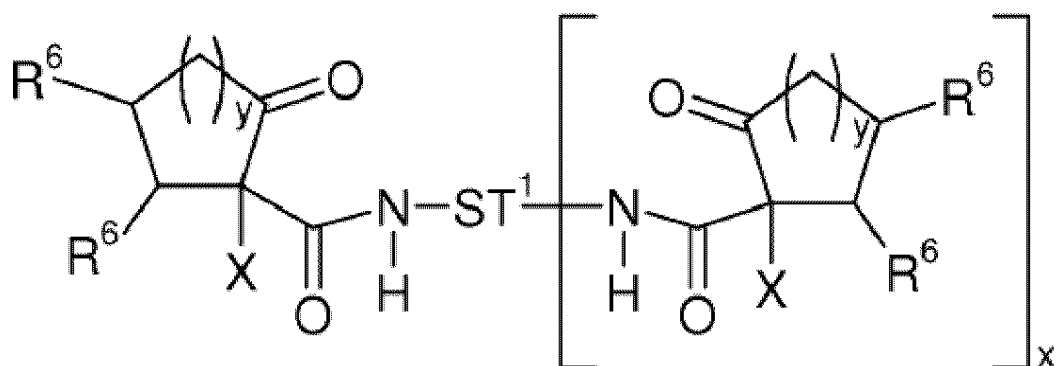
請求項 1 から請求項 12 のいずれか 1 項に記載のポリアミド - ポリシロキサン化合物を少なくとも 1 つ含む洗浄剤、化粧品製剤および繊維処理製剤。

【請求項 22】

少なくとも 1 つの式

30

【化 12】



40

(9)

で示される化合物と、少なくとも 1 つの式 $H - Y - ST^2 - Y - H$ で示される化合物とを含む反応組成物。

ここで、

50

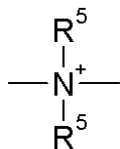
「Yは - O - 、 - S - 及び - NR² - から選ばれる。

ここで、R²は水素又は炭素数 4 0 以下の直鎖状、環状又は分岐状の、飽和、不飽和又は芳香族の炭化水素基であり、 - O - 、 - C(O) - 、 - NH - 及び - NR³ - から選ばれる基を 1 つ以上含むことができる。

ここで、R³は炭素数 4 0 以下の直鎖状、環状又は分岐状、飽和、不飽和又は芳香族炭化水素基であり、これらは、 - O - 、 - C(O) - 及び - NH - から選ばれる基を 1 つ以上含むことができる。

ST²は炭素数1,000以下の直鎖状、環状又は分岐状の、飽和、不飽和又は芳香族の炭化水素基であり、 - O - 、 - C(O) - 、 - NH - 、 - NR³ - 、

10



及びケイ素数2から1,000のポリシロキサンユニットから選ばれる基を 1 つ以上含むことができる。

ここで、R⁵は炭素数100以下の直鎖状、環状又は分岐状の、飽和、不飽和又は芳香族の炭化水素基であり、 - O - 、 - C(O) - 及び - NH - から選ばれる基を 1 つ以上含むことができ、又は、R⁵はST²基の中に環状構造を形成する 2 価の基である。」

20

又は、

「Yは窒素であり、ST²と共に複素環構造を形成する。」

Xは電子吸引基である。

R⁶は同一でも異なっても良く、水素および炭素数 4 0 以下の直鎖状、環状又は分岐状の、飽和、不飽和又は芳香族の炭化水素基から選ばれ、 - O - 、 - C(O) - 、 - NH- 及び - NR³ - で選ばれる基を 1 つ以上含むことができる（ここで、R³は前述の定義の通り）。

30

ST¹は、炭素数1,000以下の 2 から 4 価の、直鎖状、環状又は分岐状の、飽和、不飽和又は芳香族の炭化水素基であり、 - O - 、 - C(O) - 、 - NH-、 - NR³ - 及びケイ素数2から1,000のポリシロキサンユニットから選ばれる基を 1 つ以上含むことができる（ここで、R³は前述の定義の通り）。

ただし、ウレタン架橋を含むST¹は除く。

yは 0 から 5 までである。

xは 1 から 3 までである。

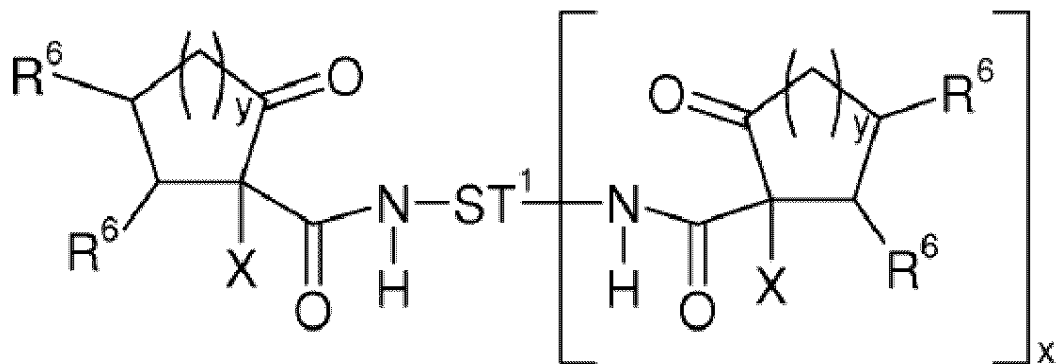
ただし、ST¹およびST²の少なくとも一つは、ポリシロキサン基を含む。

40

【請求項 2 3】

少なくとも 1 つの式

【化 1 3】



10

(9)

で示される化合物（式中、 x は1から3までであり、 y は0から5までであり、 X は電子吸引基であり、 R^6 は同一でも異なっても良く、水素および炭素数40以下の直鎖状、環状又は分岐状の、飽和、不飽和又は芳香族の炭化水素基から選ばれ、 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NH-$ 及び $-NR^3-$ で選ばれる基を1つ以上含むことができ（ここで、 R^3 は炭素数40以下の直鎖状、環状又は分岐状の、飽和、不飽和又は芳香族炭化水素基であり、これらは、 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 及び $-NH-$ から選ばれる基を1つ以上含むことができる）、 ST^1 は炭素数1,000以下の2から4個の、直鎖状、環状又は分岐状の、飽和、不飽和又は芳香族の炭化水素基であり、 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^3-$ 及びケイ素数2から1,000のポリシロキサンユニットから選ばれる基を1つ以上含むことができる（ここで、 R^3 は前述の定義の通り））と

20

少なくとも1つの式 $HY-ST^3-NR^5_2$ で示される化合物（式中、 Y は $-O-$ 、 $-S-$ 及び $-NR^2-$ から選ばれ、 ST^3 は炭素数2から100の直鎖状、環状又は分岐状の、飽和、不飽和又は芳香族の炭化水素基であり、 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NH-$ および $-NR^3-$ から選ばれる基を1つ以上含むことができ、 R^5 は炭素数100以下の、直鎖状、環状又は分岐状の、飽和、不飽和又は芳香族の炭化水素基であり、 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 及び $-NH-$ から選ばれる基を1つ以上含み、又は R^5 は ST^2 基の中に環状構造を形成する2個の基である）と、

30

少なくとも1つの式 $Q-ST^{4V}-Q$ で示される化合物（式中、 Q はエポキシ基及びハロアルキル基から選ばれ、 ST^{4V} は4級化反応後に Q 由来の分子部分と共に ST^4 基を形成する。ここで、 ST^4 は炭素数1,000以下の直鎖状、環状又は分岐状の、飽和、不飽和又は芳香族の炭化水素基であり、 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^3$ およびケイ素数2~1,000のポリシロキサンユニットから選ばれる基を1つ以上含むことができる。）と

を含む反応組成物。

40

ただし、 ST^1 及び/又は ST^4 基の少なくとも1つは、ポリオルガノシロキサン基を含む。

【請求項 2 4】

請求項 2 2 又は請求項 2 3 に記載の反応組成物を硬化して得られる硬化組成物。

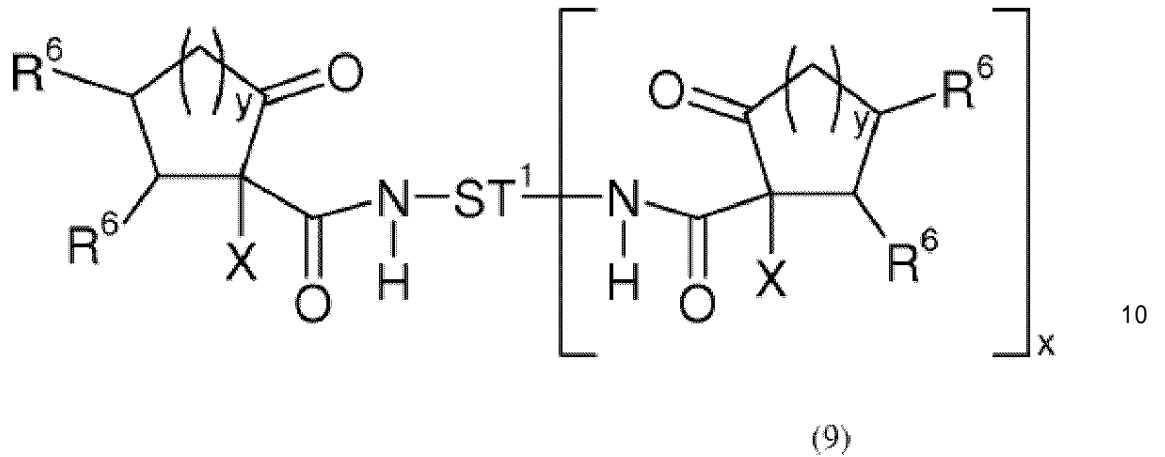
【請求項 2 5】

コーティング剤及びエラストマーから選ばれる請求項 2 4 に記載の硬化組成物。

【請求項 2 6】

式

【化 1 4】



で示される化合物。

ここで、

xは1から3までである。

yは0から5までである。

20

Xは電子吸引基である。

R⁶は同一でも異なっても良く、水素および炭素数40以下の直鎖状、環状又は分岐状の、飽和、不飽和又は芳香族の炭化水素基から選ばれ、-O-、-C(O)-、-NH-及び-NR³-で選ばれる基を1つ以上含むことができる。

ここで、R³は炭素数40以下の直鎖状、環状又は分岐状、飽和、不飽和又は芳香族炭化水素基であり、これらは、-O-、-C(O)-及び-NH-から選ばれる基を1つ以上含むことができる。

ST¹は炭素数1,000以下の2から4価の、直鎖状、環状又は分岐状の、飽和、不飽和又は芳香族の炭化水素基であり、-O-、-C(O)-、-NH-、-NR³-及びケイ素数2から1,000のポリシロキサンユニットから選ばれる基を1つ以上含むことができる（ここで、R³は前述の定義の通り）。

30

ただし、ウレタン架橋を含むST¹は除く。

ただし、ST¹基はポリシロキサン基を少なくとも1つ含む。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規ポリアミド-ポリシロキサン化合物、これらの調製方法、これらの使用、これらの調製のための前駆物質及び当該前駆体を含む反応組成物に関する。

40

【背景技術】

【0002】

炭化水素ベースのジイソシアネートと、炭化水素ベースのジアミン又は炭化水素ベースのジオールとを反応させることでポリウレア又はポリウレタンが得られることが広く知られている。高い官能性のイソシアネート、アミン又はアルコールの結合は、架橋生成物を導く。

【0003】

このようなポリマー調製の必須の態様は、容易に取り扱うことの出来る保存に安定したプレポリマーの提供である。これは望ましくは、例えばラクタム、オキシム、ピラゾール、立体障害のアミン又はマロン酸エステル等の適合するブロッキング剤を用いたイソシア

50

ネット含有プレポリマーの一時的な非活性化によって達成される(C. Gurtler, M. Homann, M. Mager, M. Schelhaas, T. Stingl, Farbe & Lack, volume 110, 12/2004, 34 - 37)。これらのブロッキング戦略の欠点は、最終のポリウレア又はポリウレタンの形成条件下、ブロック試薬が遊離されたことに由来する揮発性の分解生成物である。

【 0 0 0 4 】

この欠点を克服する為、環状ケトンに基づきそして、最終のポリマー中に結合されるブロッキング剤が開発されている。この手段によって分解生成物は遊離しない。

【 0 0 0 5 】

US 6 827 875 には、上に述べたような、望ましくは、エステル又はアミド結合の形成で最終ポリマーを与える為、ヒドロキシ基又はアミノ基含有炭化水素と反応する反応プレ凝縮物を与える為のジイソシアネートとシクロペンタノン - 2 - カルボキシエチルエーテル (CPEE) との環状ケトンの反応が記載されている。

【 0 0 0 6 】

US 2004/0030086には、ラッカーに使用されるポリヒドロキシ化合物としてポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール及びポリアクリル酸ポリオールが開示されている。US 2004/0147704は、特に室温保存のシステムのためアミノ基を含む炭化水素と一緒にイソシアネート - 修飾ポリエーテルの使用を提案している。

【 0 0 0 7 】

US 2006/0069255によれば、系の反応性は、最終の重合段階でアミノアルコールの使用により制御できる。US 2004/0133035では、無溶媒ラッカーの調製の為、硬化剤の粉末の使用について取扱っている。US 2004/0132909によれば、アクリル酸モノマーは、分解生成物が存在しないプレポリマーへ加えることが出来、そしてこれらは次に放射線架橋する。

【 0 0 0 8 】

言及された提案の共通の欠点は、要望されるポリオルガノシロキサンセグメントの導入を示唆していないことである。

【 0 0 0 9 】

第4級アンモニウム構造を含むシロキサンプロックコポリマーは、広く知られている。これらは、一方においては、第4級アンモニウムユニットをもつシロキサンタイプのジ - ブロックコポリマーになることが出来る (DE 33 40 708, EP 282720, US 6 240 929, US 6 730 766)。他方では、シロキサン、第4級アンモニウムユニット及びポリエーテルブロックの結合に基づくトリ - ブロックコポリマーが、開発されている (WO 02/10256, WO 02/10257, WO 02/10259, WO 2004/090007, WO 03/078504, WO 2004/041912, WO 2004/042136)。

【 0 0 1 0 】

GB 1128642は、アミノ又はヒドロキシ末端シロキサンと、ジイソシアネートとの反応が記載されている、それは、同時に又は続いて導入されることで、イオン基例えば第4級アンモニウム基になることを可能とする。

【 0 0 1 1 】

アミノ又はヒドロキシ末端シロキサンとジイソシアネートとの反応は、イソシアネート末端中間体の段階へ導き、次に例えば第1 - 3級のジ又はトリアミンと反応し、次いで第3級アミノ基は4級化される。イソシアネート末端中間体の段階と、親水性の鎖伸長試薬としてのオリゴエチレングリコールとの反応は可能であるが、しかし、これはイソシアネート基の消費をもたらし、次の第1級 - 3級ジアミンを用いた反応にもはや使用できない。その結果、導入することができる第4級アンモニウム基の量は、低下する。従ってこの溶液の欠点は、具体的な製品要求への、構造の柔軟で広範囲にわたる適合を行うことが出来ないということである。

【 0 0 1 2 】

さらに、アミノ基を末端にもつシロキサンと炭化水素ベースのジイソシアネートとの反応は、尿素基を含むジブロックコポリマーを与えることが知られている。(US 2006/03605

10

20

30

40

50

5 und Silicone、Chemie und Technologie、Vulkan Verlag Essen 1989、p. 94 - 96)。
類似のウレタン誘導体は、同様に記載されている(US 2004/087752)。

【 0 0 1 3 】

シロキサンネットワークを与える為の、OH末端ポリエーテル、ポリエステル又はポリウレタンと、イソシアナートシランとの蒸気存在条件下で凝縮する反応は、同様に既知の発明である(DE 103 28 844、DE 103 30 288、US 2004/087752)。

【 0 0 1 4 】

ブロックコポリマーへのシロキサン構造の導入を目的としているこれらの提案は、2つの本質的な欠点を持つ。対応する例えば高粘度などの特性をもつ高分子量物質は、適切な機械技術を要するエンドユーザーによってすぐに使用されなければならない。又は、アルコキシシラン基をもつ物質は、存在する水とポリマーが結合を形成する場で使用される。そのことは多くの場合は好ましくない。そして唯一、困難な方法で再現性よく設計できる。剛直なT-シロキサンネットワーク($T=R-SiO_{3/2}$)形成は、最終ポリマーの定義されるシロキサンの特徴の達成には不適當である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 5 】

故に、本発明の目的は、使用時に、目的の方法で、保存に安定した前駆体から所望のポリマーを与える反応ができるシロキサン含有セグメントを含んだブロックコポリマーを提供することである。

【 0 0 1 6 】

本発明のさらなる目的は、第4級アンモニウム基を含むシロキサンプロックコポリマーを提供することである。それは、一方では、広範囲において、具体的な製品要求への構造の適応を可能にする。そしてそれは他方では、本質的な生成物の特性は、アミド、ウレア、ウレタン基によるドナー-アクセプター相互作用の作用下、影響を受けることが出来る。

【 0 0 1 7 】

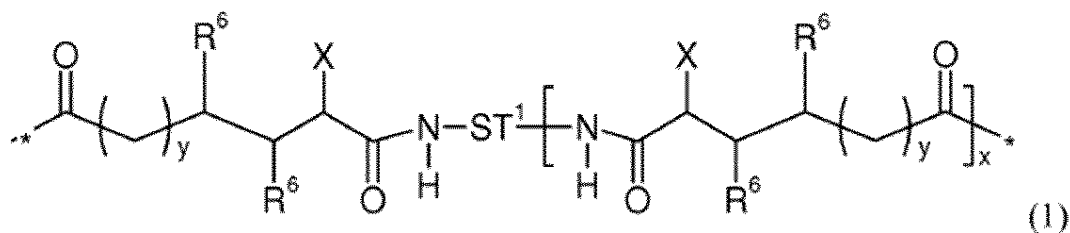
本発明は、使用時に、目的の方法で、安定な前駆体から所望のポリアミド-ポリシロキサン化合物を与える反応が可能な新規ポリアミド-ポリシロキサン化合物を提供することである。当該新規ポリアミド-ポリシロキサン化合物は、容易に、確実にそして対象とされた方法で調製することが出来、かつ興味深い新規な特性を持つ。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 8 】

本発明は、式(1)で表される構造要素を少なくとも1つ含む新規ポリアミド-ポリシロキサンに関する。

【化1】



この場合

*は自由な原子価数を表し、

Xは電子吸引基であり、

R⁶基は同一でも異なっても良く、水素及び炭素数40以下の直鎖状、環状又は分岐状

の、飽和、不飽和又は芳香族の炭化水素基から選ばれ、これらは - O - 、 - C(O) - 、 - NH - 及び - NR³ - から選ばれる基を 1 つ以上含むことが出来る。この場合、R³ は、炭素数 40 以下の直鎖状、環状又は分岐状の、飽和、不飽和又は芳香族の炭化水素基であり、これらは - O - 、 - C(O) - および - NH - から選ばれる基を 1 つ以上含むことが出来る。

この場合、

R⁶ 基は、好ましくは水素であり、

ST¹ は、2 価から 4 価、炭素数 1000 以下の直鎖状、環状又は分岐状の、飽和、不飽和又は芳香族の炭化水素基であり、そしてそれは、- O - 、- C(O) - 、- NH - 、- NR³ - 及びケイ素数 2 から 1000 のポリシロキサンユニットから選ばれる基を 1 つ以上含むことが出来る。

10

この場合、

R³ は上に定義した通りであり、

y は 0 から 5 まで、そして好ましくは 1 であり、また

x は 1 から 3 まで、そして好ましくは 1 又は 2、

又はその酸付加化合物である。

【0019】

本発明によれば酸付加化合物とは、特に分子中、塩基性基のプロトン化によって得られる塩様化合物、特に、例えば無機又は有機酸との反応によって任意に存在するアミノ基などを意味する。

20

【0020】

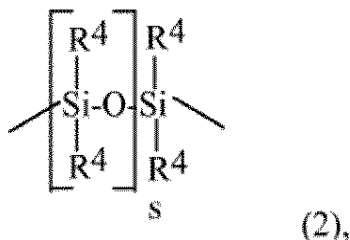
本発明のポリアミド - ポリシロキサン化合物は構造中で線状又は分岐状になることが出来る。x>1 の場合、分岐構造が得られる。本発明には特に、線状構造のみ (x=1) 有すること及び、線状、分岐状両方の構造 (x=1 及び x>1) が化合物中存在することを含む。

【0021】

ポリシロキサン必須の構造要素は、本発明による好ましくは式 (2) を持つポリアミド - ポリシロキサン化合物中に存在する。：

【化 2】

30



この場合、

40

R⁴ は炭素数 20 以下の直鎖状、環状又は分岐状の、飽和、不飽和又は芳香族の炭化水素基であり、

s=1 から 999、好ましくは 1 から 199、より好ましくは 1 から 99 であり、

この場合、

ST¹、ST² 又は ST⁴ 基の少なくとも 1 つは式 (2) の ポリオルガノシロキサン基 を含む。

【0022】

本発明のポリアミド - ポリシロキサン化合物は、好ましくは平均して式 (1) の構造要素を少なくとも 2 つ含む。

【0023】

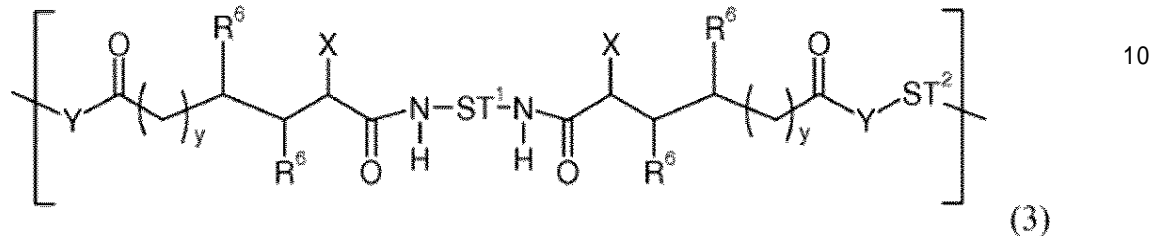
50

さらに、本発明のポリアミド - ポリシロキサン化合物は、平均して少なくとも2つ、好ましくは少なくとも3つポリシロキサン式(2)の構造要素を含む。

【0024】

なおその上に、本発明のポリアミド - ポリシロキサン化合物は、好ましくは少なくとも1つ、より好ましくは少なくとも2つ、さらにより好ましくは少なくとも3つの式(3)の繰り返し単位を含む：

【化3】



この場合、

X、R⁶、ST¹及びyは上に定義した通り、そして

Yは - O - 、 - S - 及び - NR² - から選ばれる、

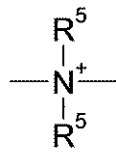
20

この場合、

R²は水素又は炭素数40以下の直鎖状、環状又は分岐状の、飽和、不飽和又は芳香族の炭化水素基であり、そしてそれは - O - 、 - C(O) - 、 - NH - 及び - NR³ - から選ばれる基を1つ以上含むことが出来、

この場合、R³は上に定義した通りであり、

ST¹は炭素数1000以下の直鎖状、環状又は分岐状の、飽和、不飽和又は芳香族の炭化水素基であり、そしてそれは - O - 、 - C(O) - 、 - NH - 、 - NR³ - 、



ケイ素数2から1,000のポリシロキサンユニットから選ばれる基を1つ以上含むことが出来、

この場合、

R⁵は炭素数100以下の直鎖状、環状又は分岐状の、飽和、不飽和又は芳香族の炭化水素基であり、そしてそれは - O - 、 - C(O) - 及び - NH - から選ばれる基を1つ以上含むことが出来る。

40

又は、R⁵は、ST²基の中に環状構造を形成する2価の基である。

又は、

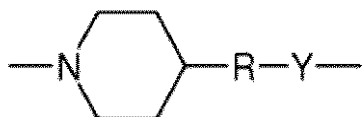
Yは窒素であり、例えば、- Y - ST² - Y - が以下の構造を持つように、ST²と共に、特にピペラジンのような環状ジアミンの使用から生ずる複素環構造を形成する。：

【化 4】



これに関連して、この変異体には、例えば、 $-Y-ST^2-Y-$ が以下の構造、すなわちピペリジン誘導体、を持つように、Y基 1 つだけ含む複素環構造の場合も含まれる。：

【化 5】



10

【 0 0 2 5 】

本発明のポリアミド - ポリシロキサン化合物中、電子吸引基Xは、好ましくは $-Z-R^1$ から選ばれ、この場合 R^1 は炭素数 40 以下の直鎖状、環状又は分岐状の、飽和、不飽和又は芳香族の炭化水素基であり、そしてそれは、 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NH-$ 及び $-NR^3-$ から選ばれる基を 1 つ以上含むことが出来、

この場合、

R^3 は上に定義した通りであり、

20

Zは $-C(O)-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NO_2-$ 、 $-P(O)(OR^4)_2-$ 、 $-CN-$ 、 $-NC-$ 、及び $-C(O)-$ から選ばれる。

【 0 0 2 6 】

特に好ましくは、Xは式 $-C(O)-O-R^1$ のエステル基を表し、この場合 R^1 は上に定義した通りであり、そして最も好ましくは、Xはカルボン酸メチルエステル基及びカルボン酸エチルエステル基から選ばれる。

【 0 0 2 7 】

本発明のポリアミド - ポリシロキサン化合物中、 R^6 は好ましくは水素を表す。

【 0 0 2 8 】

好ましい実施形態において、本発明は $x=1$ である線状ポリアミド - ポリシロキサン化合物に関する。このような本発明の線状ポリアミド - ポリシロキサン化合物は、好ましくは水媒体中での、優れた混和性又は分散性が要求される用途で使用される。このような用途には特に、洗剤、織物ケア組成物及び織物仕上げ組成物における繊維の軟化剤としての使用、並びに熱可塑性物質の変性剤としての使用が含まれる。

30

【 0 0 2 9 】

さらに好ましい実施形態において、本発明は $x=1$ 及び $x>1$ である枝分かれポリアミド - ポリシロキサン化合物に関する。そのような枝分かれ構造要素を含んでいる本発明のポリアミド - ポリシロキサン化合物は、特に、本発明のポリアミド - ポリシロキサン化合物から調製される熱硬化性コーティング剤又はエラストマーとして用いられる。

【 0 0 3 0 】

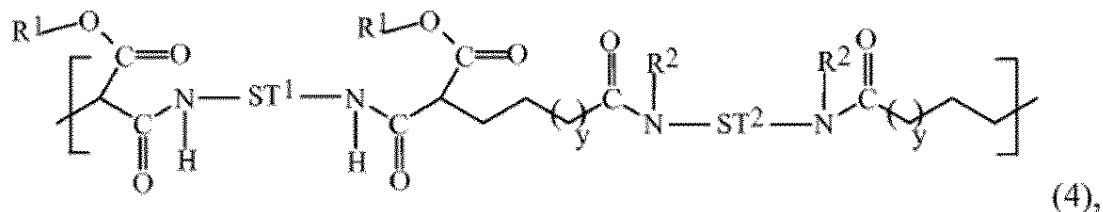
40

本発明のポリアミド - ポリシロキサン化合物のさらなる実施形態において、これらは、アミノ基、プロトン化したアミノ基及び/又は第 4 級アンモニウム基を含む。例えば、特に含水組成中の使用に有利な（特に親水性の又は実質的な特性に役立つ）第 4 級アンモニウム基の存在は、特に好ましい。

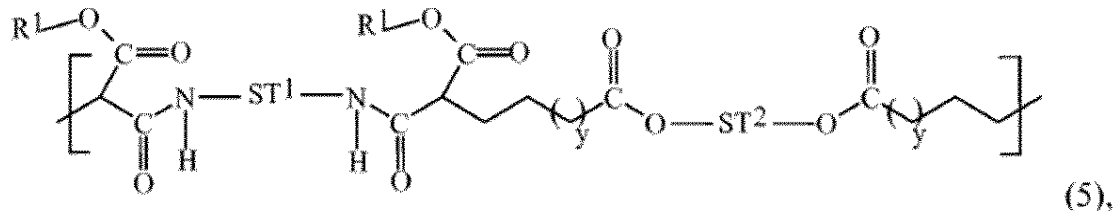
【 0 0 3 1 】

特に好ましい本発明のポリアミド - ポリシロキサン化合物は、1 つの、しかし具体的にはいくつもの次式の繰り返し単位を含む。：

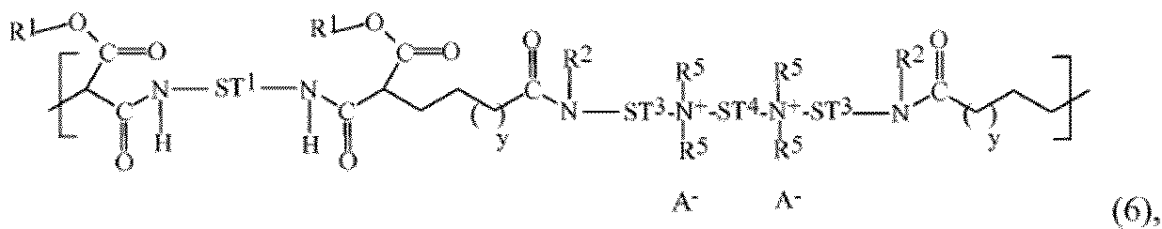
【化 6】



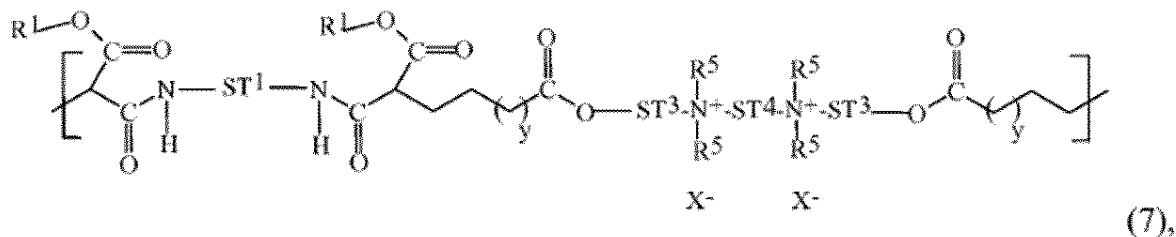
【化 7】



【化 8】



【化 9】



この場合、 R^1 、 ST^1 、 ST^2 、 R^2 、 R^5 及び y は、上に定義した通りであり、

ST^3 は炭素数2から100の直鎖状、環状又は分岐状の、飽和、不飽和又は芳香族の炭化水素基であり、そしてそれは -O-、-C(O)-、-NH- 及び -NR³- から選ばれる基を1つ以上含むことが出来、

ST^4 は炭素数1000以下の直鎖状、環状又は分岐状の、飽和、不飽和及び芳香族の炭化水素基であり、そしてそれは -O-、-C(O)-、-NH-、-NR³- 及びケイ素数2から1,000のポリシロキサンユニットから選ばれる基を、1つ以上含むことが出来、

A^- は無機及び有機アニオンである。

【0032】

本発明の好ましいポリアミド-ポリシロキサン化合物は、以下の定義を1つ以上又は全部有することが好ましい。：

【0033】

ST^1 は、2価の、炭素数200以下の直鎖状、環状又は分岐状の、多価、飽和、不飽和

10

20

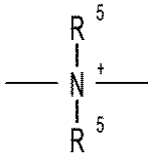
30

40

50

又は芳香族の炭化水素基であり、そしてそれは - O - 、 - C(O) - 、 - NH - 、 - NR³ - 及びケイ素数2から200のポリシロキサンユニットから選ばれる基を1つ以上含むことが出来る。

ST²は2価の、炭素数200以下の直鎖状、環状又は分岐状の、多価、飽和、不飽和又は芳香族の炭化水素基、そしてそれは - O - 、 - C(O) - 、 - NH - 、 - NR³ - 、



10

及びケイ素数2から200のポリシロキサンユニットから選ばれる基を、1つ以上含むことが出来る。

R²はH又は炭素数10以下の直鎖状、環状又は分岐状の、飽和、不飽和又は芳香族の炭化水素基であり、そしてそれは - O - 、 - C(O) - 、 - NH - 及び - NR³ - から選ばれる基1つ以上含むことが出来、

yは0から3、

20

ST⁴は、2価、炭素数200以下の直鎖状、環状又は分岐状の、多価、飽和、不飽和又は芳香族の炭化水素基、そしてそれは - O - 、 - C(O) - 、 - NH - 、 - NR³ - 及びケイ素数2から200のポリオルガノシロキサンユニットから選ばれる基を1つ以上含むことが出来、この場合、

ST¹、ST²又はST⁴基の少なくとも1つは式(2)のポリオルガノシロキサン基を含む。

【0034】

ST³は炭素数2から20の直鎖状、環状又は分岐状の、多価、飽和、不飽和又は芳香族の炭化水素基であり、そしてそれは - O - 、 - C(O) - 、 - NH - 及び - NR³ - から選ばれる基を1つ以上含むことが出来、

30

R³は炭素数10以下の直鎖状、環状又は分岐状の、飽和、不飽和及び芳香族の炭化水素基であり、そしてそれは - O - 、 - C(O) - 及び - NH - から選ばれる基を1つ以上含むことが出来、

R⁴は炭素数9以下の直鎖状、環状又は分岐状の、飽和、不飽和又は芳香族の炭化水素基であり、

R⁵は炭素数25以下の直鎖状、環状又は分岐状の、飽和、不飽和又は芳香族の炭化水素基であり、それらは - O - 、 - C(O) - 及び - NH - から選ばれる基を1つ以上含むことができ、又R⁵はST²基中で環状構造を形成する2価の基である。

40

R⁶は水素であり、

A⁻は、例えば塩化物又は臭化物、硫酸塩、リン酸塩、カルボキシレ-ト、アルキル硫酸塩又はスルホン酸塩などハロゲン化物から選ばれる。

【0035】

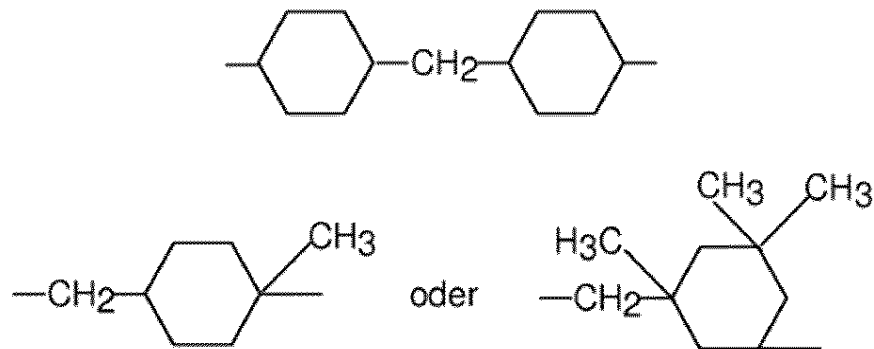
本発明の好ましい実施形態においてST¹基は、

例えばヘキサメチレンのような、2価の、炭素数15以下の直鎖状炭化水素基であり、

50

例えば、

【化 1 0】

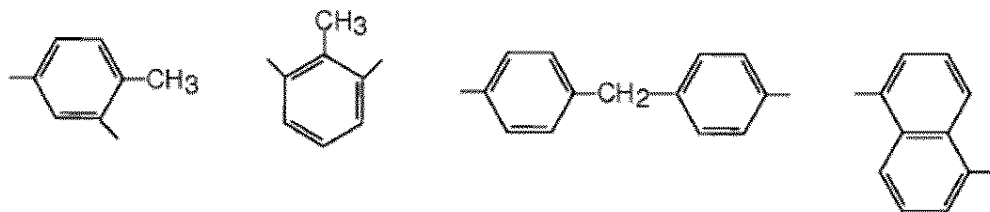


10

などのような、2 価の、炭素数 15 以下の環状炭化水素基であり、

例えば以下の式の 2,4 - トルイル、2,6 - トルイル、ビスフェニルメタン及びナフチレン構造などに基づくような、2 価の、炭素数 15 以下の芳香族炭化水素基である。

【化 1 1】



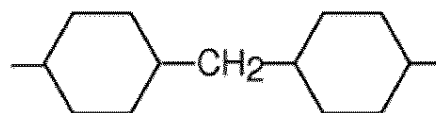
20

から選ばれる。

【0 0 3 6】

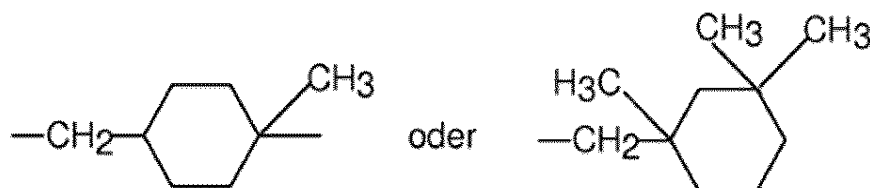
ST¹は特に、一方では二官能性又はより高い官能性であるイソシアネートから直接に誘導された構造から成る。特に好ましい二官能性の構造は、例えばヘキサメチレンといった 2 価の、炭素数 15 以下の直鎖状炭化水素基であり、例えばビスシクロヘキシルメタン構造に基づく、2 価の、炭素数 15 以下の環状炭化水素基であり、

【化 1 2】



例えばメチルシクロヘキシル又はイソホロン構造に基づく、2 価の、炭素数 15 以下の分岐上炭化水素基であり、

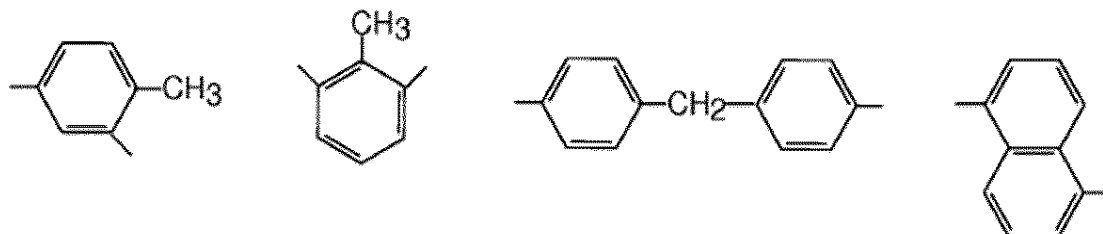
【化 1 3】



40

例えば2,4 - トルイル、2,6 - トルイル、ビスフェニルメタン及びナフチレン構造に基づく、2 価の、炭素数 15 以下の芳香族炭化水素基である。。

【化 1 4】



10

【0037】

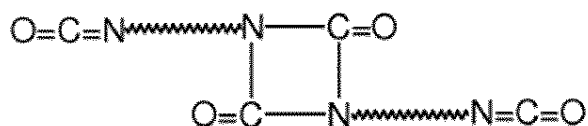
特に好ましい対応する出発原料は、ジイソシアネートの中では、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ビス(4 - イソシアナートシクロヘキシル)メタン、トルイレン2,4 - ジイソシアネート、トルイレン2,6 - ジイソシアネート、ビス(4 - イソシアナートフェニル)メタン、ナフチレン1,5 - ジイソシアネート、1,3 - ジイソシアナート4 - メチルシクロヘキサン、5 - メチル - 1,9 - ジイソシアナートノナン、2,4ジメチル - 1,8 - ジイソシアナートクタン、2 - メチル - 1,5 - ジイソシアナートペンタン及び2 - エチル - 1,4 - ジイソシアナートブタンである。

【0038】

さらに、以下のユニットを含んでいるジイソシアネートのウレツジオン基礎構造を持ち、

20

【化 1 5】



【0039】

これらの例は、イソホロン - ジイソシアネートダイマーである。これらの開始分子は、好ましくは相当するジイソシアネートの二量化により得られる(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)。

30

【0040】

さらに、炭化水素ST¹基の形成のためより高い官能性のイソシアネートを使用することが本発明に含まれる。例としては、トリス - (4 - イソシアナートフェニル) - メタン(Desmodur (登録商標) R, Bayer AG)、トリメチロ - ルプロパンの反応生成物及びトルイレン - 2,4 - ジイソシアネート/トルイレン - 2,6 - ジイソシアネート(Desmodur (登録商標) L, Bayer AG) 及びヘキサメチレン - ジイソシアネートの三量化生成物(Desmodur (登録商標) N3400, Bayer AG)である。

【0041】

別の好ましい実施形態において、炭化水素ST¹基は、 - イソシアネート官能基を有するプレポリマーから誘導されるより複雑な構造である。

40

【0042】

これらの - イソシアネート官能基を有するプレポリマーは、好ましくは

- ジオールとジイソシアネートとの、
 - OH末端ポリエーテル、好ましくはエチレンオキシド及びプロピレンオキシドベースのポリエーテル、とジイソシアネートとの、
 - OH末端ポリエステルとジイソシアネートとの、
 - OH末端ポリカーボネートとジイソシアネートとの、
 - OH末端ポリアクリレ - トとジイソシアネートとの、
- 反応生成物である。

50

【 0 0 4 3 】

このようなウレタン架橋を含むプレポリマーの詳細は、US 2004/0030086及びUS 2006/0069255から入手できる。あるいは、 —NH— 、 —NH_2 - イソシアネート官能基を有するプレポリマーは、ジアミンとジイソシアネートとの反応によって製造可能である。これらの —NH— 、 —NH_2 - イソシアネート官能基を有するプレポリマーは好ましくは、

- ジアミンとジイソシアネートとの、
- —NH— 又は —NH_2 末端ポリエーテル、好ましくはエチレンオキシド及びプロピレンオキシドベースのポリエーテルとジイソシアネートとの、
- —NH_2 末端ポリアミドとジイソシアネートとの、
- —NH_2 末端ウレアとジイソシアネートとの、

10

反応生成物である。

市販のアミノ末端ポリエーテルの例としてはJeffamines (登録商標) of the ED series (Huntsman Corp.)。

【 0 0 4 4 】

本発明による ST^1 の中へのシロキサンプロックの導入は、好ましくは —NH— 、 —NH_2 - イソシアネート官能基を有するプレポリマーを経由して実行される。これらの —NH— 、 —NH_2 - イソシアネート官能基を有するプレポリマーを含むシロキサンは、好ましくは、

- —NH— 、 —NH_2 - アミノアルキル末端シロキサンとジイソシアネートとの、
- —NH— 、 —NH_2 - ヒドロキシアルキル末端シロキサンとジイソシアネートとの、
- —NH— 、 —NH_2 - ポリエーテル末端シロキサンとジイソシアネートとの、及び
- —NH— 、 —NH_2 - エポキシ末端シロキサンとジイソシアネートとの

20

反応によって調製される。

【 0 0 4 5 】

対応する —NH— 、 —NH_2 - アミノアルキル末端シロキサン、 —NH— 、 —NH_2 - ヒドロキシアルキル末端シロキサン、 —NH— 、 —NH_2 - ポリエーテル末端シロキサン及び —NH— 、 —NH_2 - エポキシ末端シロキサンの調製は既知の発明である (Silicone, Chemie und Technologie, Vulkan Verlag Essen 1989, p. 85 - 90 and 120)。

【 0 0 4 6 】

さらに本発明には、炭化水素基 ST^1 形成のため、より高い官能性のシロキサンベースのイソシアネートプレポリマーを使用することがふくまれる。

30

【 0 0 4 7 】

それらの合成のための、くし状の又は —NH— 、 —NH_2 - 末端及び、くし状の、アミノアルキル、ヒドロキシアルキル、ポリエーテル又はエポキシ置換のシロキサンは、ジイソシアネートと反応することが知られている。

【 0 0 4 8 】

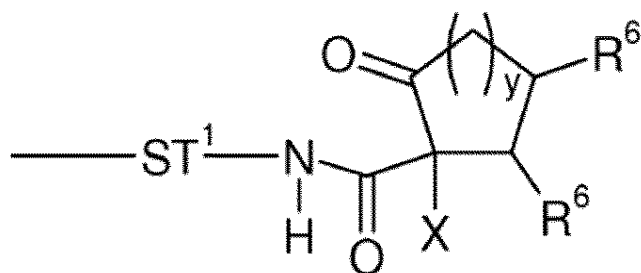
本発明には、任意でイソシアネート末端プレポリマーの形成を触媒することが含まれる。適応する触媒は、例えばスズ(II) オクトエ - ト、ジブチルスズ(II) ラウレ - ト、例えばトリエチルアミンのような三級アミン及びDABCO (US 2004/0147744) である。

【 0 0 4 9 】

構造要素の導入のため、

40

【 化 1 6 】



(8)

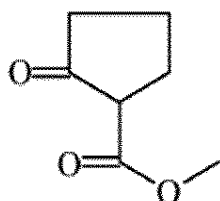
50

上述のイソシアネート末端プレポリマーが、置換されたCH酸環状ケトンと反応することは既知の発明(US 6 827 875)である。

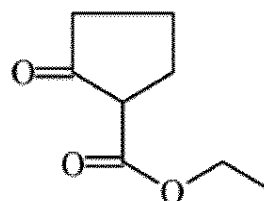
【 0 0 5 0 】

好ましい環状ケトンは、シクロペンタノン - 2 - カルボキシメチルエステル(CPME)及びシクロペンタノン - 2 - カルボキシエチルエステル(CPEE)である。

【 化 1 7 】



CPME



CPEE.

10

【 0 0 5 1 】

この反応は、触媒の存在下で任意に進行させることが出来る。適している触媒は、とりわけ、炭酸ナトリウム、例えばDABCOなどのアミン、及び例えばエチルヘキサン酸亜鉛(II)などの亜鉛塩である(US 2004/0147704)。

20

【 0 0 5 2 】

反応の結果として、ST¹を含むブロック中間体が形成される。これらの中間体は、ST²を含む適応するパ - トナ - と反応することが出来る。

【 0 0 5 3 】

非 4 級化ブロックコポリマーの場合、好ましい実施形態において、ST²を含むパ - トナ - は、炭化水素ベースの、 - ヒドロキシ又はアミノ官能基を有する物質である。

【 0 0 5 4 】

それらは好ましくは

- 炭化水素ジオール、
- OH末端ポリエーテル、好ましくはエチレンオキシド及びプロピレンオキシドベースのポリエーテル、
- OH末端ポリエステル、
- OH末端ポリカーボネート及び
- OH末端ポリアクリレ - トである。

30

【 0 0 5 5 】

あるいは、これらは、第 1 級及び / 又は第 2 級アミノ基を持っている物質であり、好ましくは

- 炭化水素ジアミン、
- アミノアルコール、例えばエタノールアミン、
- NH又はNH₂末端 ポリエーテル、好ましくはエチレンオキシド及びプロピレンオキシドベースのポリエーテル、
- NH₂末端 ポリアミド、
- NH₂末端ウレアである。

40

市販のアミノ末端ポリエーテルの例としては、the Jeffamines (登録商標) of the ED series (Huntsman Corp.) が挙げられる。

【 0 0 5 6 】

さらに好ましい実施形態では、炭化水素ST²基は、 - ヒドロキシ官能基を有するプレポリマーから誘導されるより複雑な構造である。これらの、 - ヒドロキシ官能基を有するプレポリマーは、好ましくは、

- ジオールとジイソシアネートとの、

50

- OH末端ポリエーテル、好ましくはエチレンオキシド及びプロピレンオキシドベースのポリエーテルとジイソシアネートとの、
- OH末端ポリエステルとジイソシアネートとの
- OH末端ポリカーボネートとジイソシアネートとの、
- OH末端ポリアクリレ - トとジイソシアネートとの
反応生成物である。

【 0 0 5 7 】

あるいは、第 1 級及び / 又は第 2 級アミノ基を含んでいる , - アミノ官能基を有するプレポリマーは、ジアミンとジイソシアネートとの反応によって製造可能である。

【 0 0 5 8 】

これらの , - アミノ官能基を有するプレポリマーは、好ましくは、
- ジアミンとジイソシアネートとの、
- NH又はNH₂末端ポリエーテル、好ましくはエチレンオキシド - およびプロピレンオキシドベースのポリエーテルとジイソシアネートとの
- NH₂末端ポリアミドとジイソシアネートとの、
- NH₂末端ウレアとジイソシアネートとの
反応生成物である。

市販のアミノ末端ポリエーテルの例としては、the Jeffamines (登録商標) of the ED series (Huntsman Corp) が挙げられる。

【 0 0 5 9 】

非 4 級化ブロックコポリマーの場合は、ST²の中への本発明のシロキサンプロックの導入は、好ましくは

- 第 1 級および / または第 2 級アミノ基を含む , - アミノアルキル末端シロキサン、
- , - ヒドロキシアルキル末端シロキサン、
- , - ポリエーテル末端シロキサン
を經由して実行される。

【 0 0 6 0 】

ST²へ導入される , - アミノアルキル末端シロキサン、 , - ヒドロキシアルキル末端シロキサン及び , - ポリエーテル末端シロキサンの調製は、従来技術として記載されている (Silicone, Chemie und Technologie, Vulkan Verlag Essen 1989, p. 85 - 90 and 120) 。

【 0 0 6 1 】

さらに実施形態として、シロキサンプロックは、 , - ヒドロキシ官能基を有する又は , - NH₂又はNH官能基を有するプレポリマーを經由してST²へ導入される。

【 0 0 6 2 】

これらのシロキサン含有プレポリマーは、好ましくは
- , - アミノアルキル末端とシロキサンとジイソシアネートとの、
- , - ヒドロキシアルキル末端シロキサンとジイソシアネートとの、
- , - ポリエーテル末端シロキサンとジイソシアネートとの
反応によって調製される。

【 0 0 6 3 】

さらに本発明には、ST²基の形成のために、炭化水素ベースの又はシロキサンベースの、より高い官能性の物質を使用することが含まれる。これらの物質は、2 以上のヒドロキシル又は第 1 級及び / 又は第 2 級アミノ官能基を含む。

【 0 0 6 4 】

高い官能性の炭化水素ベースの物質例としては、グリセロ - ル、ペンタエリスリト - ル、ソルビト - ル、より高い官能性のアルコールと言及されるエトキシレ - ト、トリス(2 - アミノエチル) - アミン及びT - Jeffamine series (Huntsman Corp.) のNH₂末端アルコキシレ - トが挙げられる。

【 0 0 6 5 】

、及びノ又はくし状のヒドロキシル置換基を持つ、より高い官能性の適応するシロキサンベースの物質は、例えば、対応するSiH-シロキサンにアリルアルコール、ブチンジオール及びアリルアルコール又はブチンジオールのアルコキシレ-トを添加することにより得ることが出来る。

【0066】

、及びノ又はくし状のNH₂及びノ又はNH置換基を持つ、より高い官能性のさらに適応するシロキサンベースの物質は、例えばアミノプロピル及びアミノエチルアミノプロピルユニット含む。適したユニットはさらにNH₃又は第1級アミンを持つエポキシ構造の開環によって得ることが出来る。

【0067】

より高い官能性の、これらの炭化水素ベースの又はシロキサンベースの物質の官能基は、3以上であることが基本的な特徴である。

【0068】

ST²ユニットを形成しているアミノ又はヒドロキシ官能性前駆体を持つブロックプレポリマーの反応は、室温から160℃まで、好ましくは140℃までの範囲内で実施されることが好ましい。反応時間は数分から数時間である。

【0069】

本発明には、環状ケトンと重合し、ST¹を含む式(8)の基を含むプレポリマーと、ST²を形成するアミノ又はヒドロキシ官能前駆体との反応を任意に触媒することが含まれる。適した触媒は、例えばジブチルスズジラウレ-ト、2-エチルヘキサン酸亜鉛及びビスマス2-エチルヘキサン酸である(US 6 827 875)。

【0070】

反応時間、反応温度、触媒の利用及び達成される変換は、特に、ST²を形成する前駆体のアミノ及びヒドロキシル基の種類に依存する。一般に、第1級アミノ基は、第2級アミノ基より容易に反応する。ヒドロキシル基の反応は、しばしばさらに触媒の存在を必要とする。

【0071】

本発明には、無溶媒又は溶媒の存在下で、一連の全反応又は個別の部分ステップを実行することが含まれる。好ましい溶媒は、例えばメトキシプロピルアセテ-ト、ブチルアセテ-ト及びトルエンなどの典型的なラッカー溶媒である。

【0072】

示された一連の全反応の結果として、少なくとも1つの構造要素ST¹及びノ又はST²を持つシロキサンユニットを持つポリアミド又はポリアミド-ポリエステルブロックコポリマーが得られる。

【0073】

本発明はさらに本発明によるポリアミド-ポリシロキサン化合物の調製のための方法に関する。

【0074】

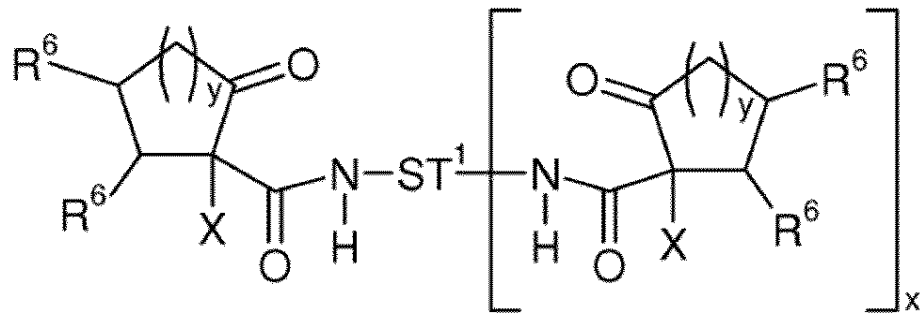
第1の変形によれば、次式の化合物は、

10

20

30

【化 18】



10

(9)

この場合、 x 、 y 、 X 、 R^6 及び ST^1 は、上に定義した通り。

ST^1 及び/又は ST^2 基の少なくとも1つがポリシロキサン基を含むという条件で、任意に溶媒中で、任意に触媒の存在下で、式 $H - Y - ST^2 - Y - H$ の化合物と反応する。

この場合、 Y 及び ST^2 は上に定義した通り。

20

【0075】

($-O-$ 、 $-S-$ 及び $-NR^2-$)を使用した Y 基によって、エステル、チオエステル及び/又はアミド基は開環反応で形成される。

【0076】

$x > 1$ の化合物の使用は、当然ながら分岐構造の形成をもたらす。本発明によれば、分岐構造の導入は、多官能性の化合物使用によっても可能である。

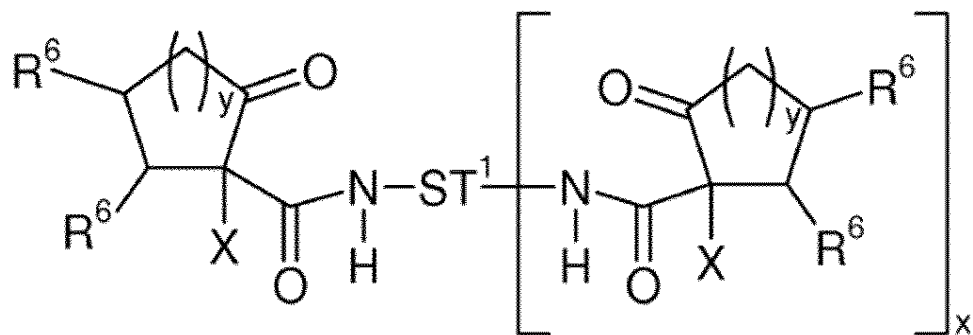
$H - Y - ST^2 - (Y - H)_x$

この場合 x は >1

【0077】

本発明の製法による第2の変異では、式、

【化 19】



40

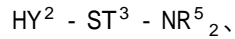
(9)

の化合物は、

この場合、 x 、 y 、 X 、 R^6 及び ST^1 は上に定義した通り

式

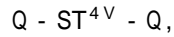
50



の化合物

この場合 ST^3 、 Y^2 及び R^5 は上に定義した通り

及び式



10

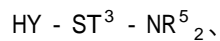
の化合物と反応する

この場合。

Qは、アミノ基のアルキル化が可能な基であり、 $\text{ST}^{4\text{V}}$ は、4級化反応後、Qに由来する分子部分と一緒に ST^4 基を形成する。ただし少なくとも1つの ST^1 、 ST^3 及び/又は ST^4 基は、ポリオルガノシロキサン基から成る。

【0078】

式



20

の"非対称化合物"の使用は、

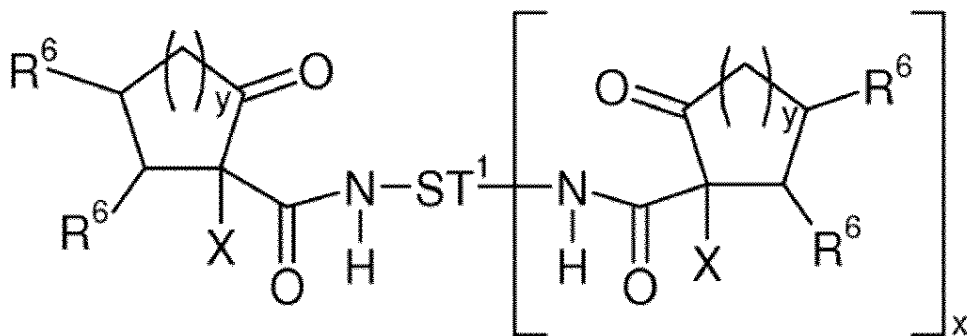
特に、この変異において $-\text{NR}^5_2$ 基が優先的にアルキル化を受ける間、 HY -基を経由して環状ケトンの開環を生じさせることに役立つ。

【0079】

この変異において、 $-\text{NR}^5_2$ 基は、他の環状ケトンも開環する能力があり、生じたアミドはもはや4級化反応に利用可能でないので、 R^5 は便宜的に水素ではない。

しかしながら、当然、アミノ末端化合物は、化合物

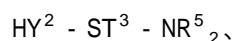
【化20】



30

と、過剰の化合物

40



との反応から調製することが可能である。

この場合、 R^5 は水素も可能であり、次に化合物



と反応する。

この場合、末端 NR^5_2 基は、第1級又は第2級アミノ基であるので4級化が必ずしも起こら

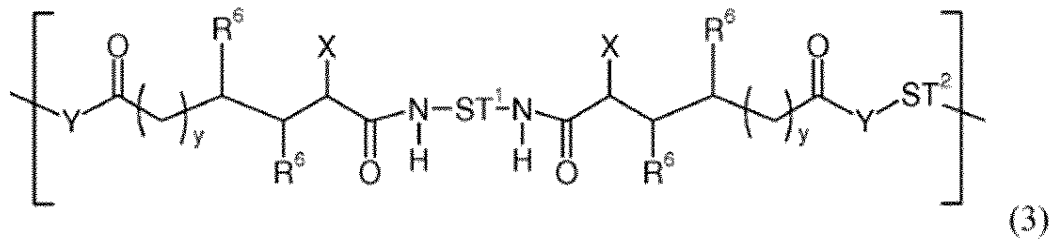
50

ない。

【 0 0 8 0 】

しかしながら、式 (3)

【 化 2 1 】



10

ここで、置換基は上に定義した通り、

ST²は式



の基の構造を形成する

の繰り返し単位を有する化合物が、このように形成されるように、そして、第4級アンモニウム基（すなわち、例えば相当する親水性又は表面への接着能力を化合物に与えるイオン基）で形成されるように、変異におけるR⁵は水素でなく、アルキルであることが好ましい。

20

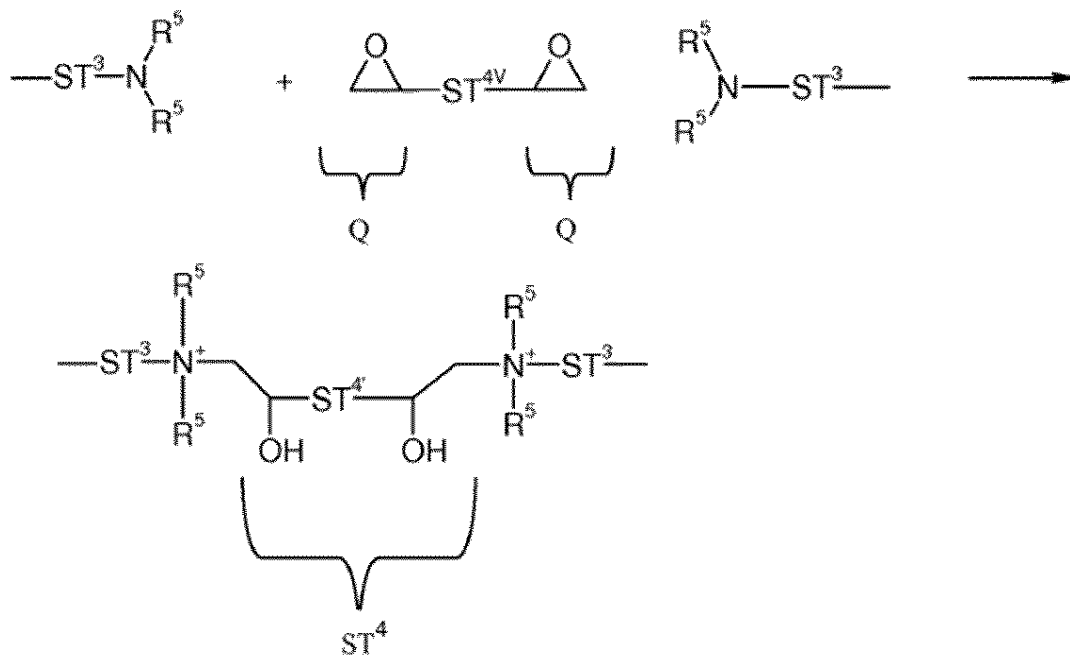
【 0 0 8 1 】

それぞれ4級化又はアミノ基のアルキル化が可能であるQ基は、好ましくはエポキシ基及びハロアルキル基から選ばれる。

【 0 0 8 2 】

以下のジエポキシ化合物の反応例でST^{4V}基を図解する。：

【 化 2 2 】



30

40

【 0 0 8 3 】

ST⁴はこのようにST^{4V}及びエポキシ基から生じる分子部分から形成する。

【 0 0 8 4 】

50

類似した方法で、ジ（ハロアルキル）化合物は、化合物Q - ST^{4V} - Qの4級化に使用することが出来る。

【0085】

アミノ基のアルキル化の可能なQ基は好ましくはエポキシ基及びハロアルキル基から選ばれる。特に好ましいエポキシ基を含む構造は、グリシジル構造、

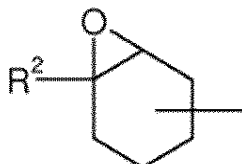
【化23】



10

及びエポキシ - シクロヘキシル構造である。

【化24】



【0086】

ハロアルキル基を含む好ましい基は、特に、クロロプロピル、クロロメチル及びクロロアルキルアルキルカルボニルオキシ基である。

20

【0087】

化合物Q - ST^{4V} - Qは、例えば、炭化水素ベースの、 - エポキシ官能基を有する物質から成る群から選ばれる。好ましい炭化水素ベースのジエポキシ誘導体は、

- 炭化水素ジエポキシド、例えばビニルシクロヘキセンジエポキシド
- エポキシ末端ポリエーテル、好ましくはエチレンオキシド及びプロピレンオキシドベースのポリエーテル、例えばグリシジル末端ポリエーテル、
- エポキシ末端ポリエステル及び
- エポキシ末端ポリカーボネートである。

【0088】

30

化合物Q - ST^{4V} - Qはさらに又、例えば、炭化水素ベースのハロゲン官能基を有する物質から成る群より選ばれる。好ましくは塩化物、臭化物及び炭化水素ジハロゲン化物である。それらは、好ましくは、：

- ハロゲン末端ポリエーテル、好ましくはエチレンオキシド - 及びプロピレンオキシドベースのポリエーテル、
- 炭化水素ジオール及びポリエーテルのハロカルボン酸エステル、好ましくは、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドベースのポリエーテル、具体的には、炭化水素ジオール及びポリエーテルのクロロ酢酸エステル、クロロプロピオン酸エステル及びクロロブタン酸エステルの

から成る群より選ばれる。

40

【0089】

特に好ましいクロロカルボン酸エステルの合成は、ジオール構成成分と、対応するハロカルボン酸無水物又はハロカルボン酸クロライドとの反応による従来技術(Organikum, Organisch - Chemisches Grundpraktikum, 17th edition, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1988, p. 402 - 408)により実行される。

【0090】

それらは、さらに対応する例えば、 - ヒドロキシ官能基を有するプレポリマーのような対応する前駆体HY - ST² - YHから調製できる。この場合、好ましい実施形態は、例えば、 - ハロカルボン酸エステル、特にクロロ酢酸エステル、クロロプロピオン酸エステル及びクロロブタン酸エステルのような対応するQ - ST^{4V} - Q化合物に転換される。

50

【0091】

本発明の好ましい実施形態では、本発明によるポリアミド - ポリシロキサン化合物へのシロキサンプロックの導入は、対応するポリシロキサン基を含む化合物

Q - ST^{4V} - Q

の使用によって実行される。

それらは、好ましくは、

- , - エポキシ末端シロキサン、好ましくは , - グリシジル及びエポキシシクロヘキシル末端シロキサン、

- , - ハロアルキル末端シロキサン、好ましくはクロロプロピル及びクロロプロペニル末端シロキサン

- , - ハロカルボン酸エステル末端シロキサン、好ましくはクロロ酢酸、クロロプロピオン酸及びクロロブタン酸のエステル

- , - ハロカルボン酸エステル末端ポリエーテルシロキサン、好ましくはクロロ酢酸、クロロプロピオン酸およびクロロブタン酸のエステル

から選ばれる。

【0092】

Q - ST^{4V} - Qに対応する , エポキシ - 末端シロキサン及び , - ハロアルキル末端シロキサンの調製は、従来技術に記述されている(Silicone, Chemie und Technologie, Vulkan Verlag Essen 1989, p. 85 - 90 and 120)。

【0093】

, - ハロカルボン酸エステル末端シロキサンの調製はWO 02/10256に準じた類似方法で実行することが出来る(実施例1)。この中で、SiH - シロキサンは、オレフィンの又はアセチレンの不飽和アルコールのハロカルボン酸エステルと反応する。 , - ハロカルボン酸エステル末端ポリエーテルシロキサンの調製は、WO 02/10257と類似に実行することが出来る(実施例1)。この中で、SiH - シロキサンは、オレフィンの又はアセチレンの不飽和ポリエーテルのハロカルボン酸エステルと反応する。あるいは、 - ポリエーテルシロキサンとハロカルボン酸又はそれらの無水物や酸クロライドとの反応が可能である(US 5 650 529 O'Lenick)。

【0094】

構造ユニットの内部比ST¹ : ST⁴を確立するために、ST³導入のためのより高い官能性物質の選択を、分岐 / 架橋の態様を超えて目的の方法で利用することができる。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の使用は、中心のN原子は、基本的に反応しないと仮定すれば、ST¹ : ST⁴ = 1 : 2の比を導く。

【0095】

一方、N - (3 - ジメチルアミノプロピル) - N,N - ジイソプロパノールアミンの使用は、ST¹ : ST⁴ = 2 : 1の比を導く。

【0096】

ブロックST¹含有プレポリマーと、アミノ又はヒドロキシ官能基を含む前駆体が形成するST³との反応は、好ましくは室温から160 °Cまでの範囲内で、好ましくは140 °Cまでで実行される。反応時間は、数分から数時間である。反応時間、反応温度、触媒の使用及び達成される変換は、特に、前駆体形成ST³上のアミノ及びヒドロキシ基の種類に依存する。一般に、第1級アミノ基は、第2級アミノ基より容易に反応する。ヒドロキシ基の反応は、大抵さらに触媒の存在を必要とする。

【0097】

ブロックST¹含有プレポリマーとアミノ又はヒドロキシ - 官能基を含む前駆体が形成するST³との反応を任意に触媒させることは本発明に含まれる。適応する触媒は、例えばジブチルスズジラウレ - ト、2 - エチルヘキサン酸亜鉛及びピスマス2 - エチルヘキサン酸である(US 6 827 875)。

【0098】

本発明は、さらに、表面修飾のための試薬、エラストマー、熱硬化性樹脂、接着剤、金

10

20

30

40

50

属及びプラスチック表面のプライマー、ポリマー添加剤、洗剤添加剤、レオロジー試薬、化粧品及び繊維の改良試薬の調製のための、本発明のポリアミド - ポリシロキサン化合物のコ - ティングの使用に関する。

【 0 0 9 9 】

髪のための化粧品製剤では、本発明に関しては、本発明のポリアミド - ポリシロキサン化合物は、すなわち特に、柔軟、光沢、膨満、くし通りの良等の髪の性質に良い影響を及ぼすいわゆる品質改良剤(「コンディショナー」)の機能を与えることが出来る。特に、例えばWO 99/009939中に記述されているような、ポリ - アルファ - オレフィン、フッ素化された油、フッ素化されたワックス、フッ素化されたゴム、炭素数 1 0 以上のカルボン酸エステル、陽イオンポリマー、シリコンなどであり、この場合、製剤媒体、鉱油、植物油又は動物油及びそれらの混合物中で、不溶性又は可溶性である、他の従来の品質改良剤と併用することも可能である。

10

【 0 1 0 0 】

さらに好ましい本発明の実施形態は、例えば、ガラス、セラミック、タイル、コンクリート及び車体及び船の壁 / 船殻といった鋼製部品などの硬表面のコ - ティング又は表面修飾試薬の調製のための、本発明のポリアミド - ポリシロキサン化合物の使用に関する。

【 0 1 0 1 】

さらに好ましい本発明の実施形態は、シリコンエラストマーと、例えば鋼鉄、アルミニウム、ガラス、及びエポキシ樹脂、ポリアミド、ポリフェニレンスルフィド及びポリテトラフタレ - トといったポリエステルなどのプラスチック等の他の基材との為のプライマーの調製の為の本発明のポリアミド - ポリシロキサン化合物の使用に関する。

20

【 0 1 0 2 】

さらに好ましい本発明の実施形態は、例えばポリオレフィン、ポリアミド、ポリウレタン、ポリメタクリル酸及びポリカーボネートなどの熱可塑性物質の変性剤の調製のための本発明のポリアミド - ポリシロキサン化合物の使用に関する。

【 0 1 0 3 】

さらに好ましい本発明の実施形態は、低温衝撃改質剤の調製のための本発明のポリアミド - ポリシロキサン化合物の使用に関する。

【 0 1 0 4 】

本発明に関して、上述した「調製のための」という表現は、言及された使用のために、本発明のポリアミド - ポリシロキサン化合物が単独で用いられるケースも含む。調製すなわち、例えば本発明のポリアミド - ポリシロキサン化合物は、直接低温衝撃改質剤として単独で使用することが出来る。しかしながら、それらは事前に、例えば混合、配合又はマスタ - バッチの調製によって適切に供給することも出来る。

30

【 0 1 0 5 】

ポリジオルガノシロキサン/ウレタンコポリマーは、さらに好ましくは、接着剤及びシーリング剤中の、例えばケーブルシース、ホース、シール及びキーボードマットなどの熱可塑性エラストマー及び例えば選択的ガス透過膜などの膜の原料物質のような構成成分として使用されうる。さらに、本発明のコポリマーの使用は、例えば防汚塗装及びノンステイックコーティングのようなコーティング、織物適合コーティング、難燃性のコーティング及び生体適合性物質等のコーティングを包含する。

40

【 0 1 0 6 】

これらは洗剤、消泡剤及び繊維加工としての化粧品、ボディーケア組成物、ラッカー添加剤、補助物質の為、及び樹脂の改善の為、又はビチュ - メンの改善の為のコ - ティング組成物として機能しうる。

【 0 1 0 7 】

さらにまた使用には、凝縮水を形成する所、例えば航空機、機体、船及び自動車、投光照明スクリーン(内部)の防曇コ - ティング、住宅の窓枠、乗り物又は医療機器等の電子部品の為の包装材料、保護又はシーリング剤、空洞シーリング剤が含まれ、そして研磨の為の添加剤、クリーニング又は、ボディーケア組成物の添加剤として、木材、紙、ボ - ル

50

紙のコーティング物質として、離型剤として、例えばコンタクトレンズなど医学的用途での生体適合性材料として、織物繊維又は織物のコーティング物質として、例えば革及び毛皮等の天然物質のコーティング物質として、膜材料として、及び、例えばリソグラフィプロセス、光データプロテクション又は光データ送信の為に光反応性系材料としてのケア組成物が含まれる。

【0108】

さらに好ましい本発明の実施形態は、粘性調節剤、帯電防止剤、過酸化剤又はヒドロシリル化(プラチナ触媒)によるエラストマーへの架橋が可能なシリコーンゴムの混合構成成分の調製のための本発明のポリアミド-ポリシロキサン化合物の使用に関する。そして、洗浄前、最中及び後の繊維繊維のトリートメントのための繊維繊維軟化剤、例えばヘア、綿及び例えばポリエステル繊維及びポリアミド繊維及び混紡等の合成繊維等天然及び合成繊維の改良剤、繊維仕上げ剤、及び例えば洗剤及びクリーニング組成物等の洗剤-含有製剤の調製の為に、表面特性の改良、気体、液体等の拡散の改良、シリコーンエラストマーの膨潤特性の改良をもたらす。

10

【0109】

本発明はさらに本発明のポリアミド-ポリシロキサン化合物を含有する新規洗浄剤、化粧品製剤及び繊維処理剤に関する。

【0110】

本発明のポリアミド-ポリシロキサン化合物は、例えば固体又は液体洗浄剤中、剤の総量を基準として含有量約0.1から10 wt. %まで含むことが出来、そして、化粧品製剤及び例えば繊維ケア組成物等の繊維処理剤中、剤の総量を基準として含有量約0.1から50 wt. %まで含むことができる。

20

【0111】

本発明のポリアミド-ポリシロキサン化合物は、好ましくは、例えばガラス、セラミック、タイル、プラスチック表面、金属表面及びラッカー表面、特に、船殻及び車体等の硬表面のトリートメント又は仕上げの為に、具体的には、又、自動車の機械洗浄のための乾燥剤、接着剤又は好ましくはシリコーンエラストマーと他の基材(例えば鋼鉄、アルミニウム、ガラス、エポキシ樹脂又はポリアミド)との接着の為にプライマーとして、炭化水素ベースのポリマー及び過酸化剤及びPt-触媒架橋に基づくシリコーンベースのエラストマー系の為に例えば、低温衝撃改質剤及び極性変更の改良剤として、用いることが出来る。

30

【0112】

それらは、特に繊維の形式で、繊維トリートメントの特別組成物中、特に、陰イオン、非イオン及び陽イオン界面活性剤を含んでいる洗浄剤中において、さらに例えば綿、ウール及びポリエステル-及びポリアミドベースの合成繊維などの天然繊維及び合成繊維のトリートメントに用いることができる。

【0113】

この場合、本発明による化合物は洗浄プロセス実行中又は洗浄プロセス後、直接洗剤の中へ取り込むことが出来る又は別々に測り入れることが出来る。そして柔軟性、弾性の向上及び折り目の減少傾向は、親水性の条件を持ち続けている間、処理基材に付与される。

【0114】

40

それは同様に、繊維及び織物の洗浄後アイロンがけの補助および織物の折り目防止又は逆のための試薬として、特に陽イオン界面活性剤を基礎とする分離した軟化剤系の構成成分として機能する。

【0115】

それらは、さらに、例えば、綿、ウール及びポリエステル及びポリアミドベースの合成繊維、特に繊維、紙及び木材の形で、特に最初の仕上げ及びトリートメントの為に繊維仕上げ剤としてさらに用いることが出来る。

【0116】

既述のように、それはさらに、ヘア及び肌のトリートメントの化粧品系で有利に使用されることができる。

50

【 0 1 1 7 】

特に好ましい本発明のポリアミド - ポリシロキサン化合物の使用分野は、又、特に化粧品製剤の基礎として、望ましくは水性の溶液、混合物、エマルジョン及びマイクロエマルジョンである。

【 0 1 1 8 】

本発明のポリアミド - ポリシロキサン化合物は、適応する種々の粘性の本発明の化粧品製剤の調製のための出発原料として、液体、クリーム又はペーストの形態で、純物質、溶液、混合物、エマルジョン又はマイクロエマルジョンとして使用することが出来る。

【 0 1 1 9 】

本発明のポリアミド - ポリシロキサン化合物の例えば硬い又は柔らかい基材等、基材の処理剤の調製プロセスは、例えば以下の手順を含むことが出来る。：

- a) 本発明によるポリアミド - ポリシロキサン化合物を含む溶液、混合物又はエマルジョンの形でのプレミックスの調製及び
- b) プレミックスa)と任意のさらなる界面活性剤、補助物質及び他の添加剤の添加物とを使用している、さらなる混合物の調製。又は
- c) ステップa)及びb)の組み合わせ、この場合、構成成分の混合は攪拌器、溶解機、ニ - ダ - 、ポンプ、混合スクリュ - 、混合ノズル及び低圧及び高圧乳化装置で実行される。

【 0 1 2 0 】

当該方法は、当技術分野で周知の機械及び装置(Ullmann's Enzyklopadie)例えば上記の適応する容器、装置又は混合ユニット中、いくつかの形式の攪拌機などを用いて実現される。

【 0 1 2 1 】

全構成成分の直接混合は可能である。しかしながら、プレミックスの調製は速くそして良分散となるので好ましい。そして、そうしないとプレミックスの調製は、種々の物質のグループを適応する方法でお互いに混合する又、乳化状にする又、分散させることが出来ない、又は、高費用でのみで可能であるので部分的に避けられない。

【 0 1 2 2 】

適応するプレミックス又は中間体混合物は、好ましくは溶液、ペースト、クリームの形態又は、エマルジョン又は分散の他の形態中で混ぜ合わせることが出来る。化粧品製剤での平均粒径10 から200 nmまでのマイクロエマルジョンの調製及び使用は、特に好ましい。

【 0 1 2 3 】

本発明のポリアミド - ポリシロキサン化合物含有する製剤は、例えば種々の提案形態(例えばヘアトリートメントなど)で、調製できる。

【 0 1 2 4 】

好ましくは本発明のポリアミド - ポリシロキサン化合物を含む組成物は、例えば、人又は動物の毛又は皮膚等のケラチン含有基材のトリートメントのための化粧品製剤として、アルコールの又はポリアルコールの溶液として又は、エマルジョンとして使用される。原料又は使用された補助物質及び調製における混合方法に応じて、透明、濁った又は白色の製剤が得られる。

【 0 1 2 5 】

アルコール及び多価アルコール溶媒及びそれらの水との混合物、油状物質及び従来のシリコーン(とりわけポリジメチルシロキサン)及び溶媒の二成分及び三成分混合物及び/又は油状物質及び/又はシリコーンは、本発明のポリアミド - ポリシロキサン化合物を含む溶液及び混合物の調製のために好ましく適合する。特に好ましい溶媒は、ここではエタノール、イソプロパノール、エチレングリコール及びエチレングリコールエーテル、ポリエチレングリコール及びそれらのエーテル、プロピレングリコール及びプロピレングリコールエーテル、ポリプロピレングリコール及びそれらのエーテル及びグリセロール及びこれらの混合物である。特に好ましい油状物質は、鉱油生成物及び植物、動物及び合成由来の油及びそれらの混合物である。特に好ましいシリコーンは、本発明のポリアミド - ポリシロキサン化合物とは異なり、例えば環状及び線状ポリジメチルシロキサン及びそれらの

10

20

30

40

50

混合物等であり、例えば(INCIによる)シクロメチコン、シクロテトラシロキサン、シクロペンタシロキサン、シクロヘキサシロキサン、25 で0.65から60,000,000mPa.sまでの粘性範囲のジメチコン及び25 で10から60,000,000mPa.sまでの粘性範囲のジメチコノール等である。

【0126】

本発明のポリアミド - ポリシロキサン化合物を含む好ましい溶液と混合物は、組成物の総重量を基準としてwt.%で以下の組成物を持つ。：

溶液又は混合物：

0.1 - 99.9 % 本発明のポリアミド - ポリシロキサン化合物

0.1 - 99.9 % 溶媒及び/又はオイル及び/又はシリコン及び/又は水

10

本発明のポリアミド - ポリシロキサン化合物のエマルションの組成物：

エマルションの調製には、水及び非イオン、陽イオン及び両性界面活性剤及び界面活性剤混合物が一般に使用される。エマルションはさらに例えば無機及び有機酸、塩基及びバッファー、塩、増粘剤、乳化安定剤例えば"キサンタンゴム"、保存料、泡安定剤、消泡剤及び溶媒、例えばアルコール(エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリコールエーテル及びグリセロール及びそれらの混合物)など補助物質を含むことができる。

【0127】

エマルションで使用される本発明のポリアミド - ポリシロキサン化合物は、エマルションの調製において、単独で、乳化剤としても機能しうる。

20

【0128】

化粧品製剤の調製に好んで使用されうる好ましいエマルションは、例えば、組成物の総重量を基準として、wt.%で以下の構成成分から成る。：

10 - 50 % 本発明のポリアミド - ポリシロキサン化合物

1 - 35 % 界面活性剤

0 - 10 % 補助物質

0 - 20 % 溶媒

100 %まで 水をつぎ足す。

化粧品、織物及び他の繊維状基材の仕上げ又は硬表面のコ - ティング剤のためのマイクロエマルション、：

30

【0129】

本発明によるポリアミド - ポリシロキサン化合物の高活性含有を伴うマイクロエマルションの調製は、透明な化粧品製剤の調製の実現性に加えて、さらにこれらの簡易製法技術("低温法")による水性製剤への取り込みの利点のため、特に好ましい。前述の溶液と混合物の形態でのマイクロエマルションの調製において、本発明によるポリアミド - ポリシロキサン化合物を使用する可能性がある。本発明のポリアミド - ポリシロキサン化合物の活性含有量は、組成物の総重量を基準として、5から60 wt.%の間が好ましく、そして10から50 wt.%が特に好ましい。：

【0130】

非常に特に好ましいマイクロエマルションは、マイクロエマルションの総重量を基準として、wt.%で以下の構成成分から成る。ただし、本発明はそれらに限定されない。：

40

20 - 80 % 本発明のポリアミド - ポリシロキサン化合物

0 - 35 % 界面活性剤

0 - 10 % 補助物質

0 - 20 % 溶媒

100 %まで 水をつぎ足す。

【0131】

本発明は、又、化粧品製剤での本発明のポリアミド - ポリシロキサン化合物を用いて調製された溶液、混合物又はエマルションの使用を提供する。

【0132】

50

これらの化粧品製剤は、あらかじめ調製された溶液又はエマルジョンを使用することで、調製される。しかしそれらは個々の構成成分から直接製造することも又出来る。

【 0 1 3 3 】

化粧品製剤：

化粧品製剤には、例えば以下のものが含まれる：

いわゆる"リンス - オフ"製品、例えば"2 - イン - 1"シャンプー、"ボディウォッシュ"及び洗淨中及び後、又は着色後、又は脱色、カーリング又は真っ直ぐにする前のヘアトリートメントのためのヘアコンディショナー、及び、いわゆる"リーヴ - イン"製品、例えばヘアトリートメント、ケアクリーム、ヘアドレッシングクリーム、ヘアジェル、ヘアスタイリング製品、ヘアセッティング組成物、ヘアスプレー、ポンプスプレー、ブロー - ウェーブ組成物及びブロー - 乾燥セッティング組成物。当該製剤はさらに同様に、洗淨により達成された着色の耐性結果によってパーマネント、セミパーマネント及びテンポラリーヘア着色剤組成物の3タイプに区別出来るヘア着色剤組成物を含む。ここで用語ヘアとは、すべてのケラチン含有繊維を含むが、特に、人のヘアである。ヘア着色剤組成物は、本発明のポリアミド - ポリシロキサン化合物に加えて、例えば、通常のシリコン、界面活性剤、補助物質及び着色試薬、を含む。これらの成分は、単独で又はさらなる成分の組み合わせのどちらでも、各々使うことが出来る。そして、当該製剤において、ボリュームの増大、くし通りの良さ、及び光沢、例えば人や動物のヘアのような色のついたケラチン含有基材からの洗淨による色落ちの減少に役立つ付加的な作用を示す。そして、少なくとも1つのポリアミド - ポリシロキサン化合物を含む。

【 0 1 3 4 】

化粧品製剤に関して挙げられた略語は、INCI (The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Washington DC) 中に説明されている。

【 0 1 3 5 】

さらに、本発明のポリアミド - ポリシロキサン化合物に加えて、ここで含有されるシリコンには例えば以下のものが含まれる：

25 での粘性0.65 - 200,000,000 mPa.s の環状、線状及び分岐状ポリジメチルシロキサン及びそれらの混合物であり、例えば、オクタオルガノシクロテトラシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカオルガノシクロ - ペンタシロキサン及びドデカオルガノシクロヘキサシロキサン。この場合、有機基は、好ましくはメチルを示し、例えば、GE Bayer SiliconesのSF 1173、SF 1202、SF 1217、SF 1204及びSF 1258、GE Bayer Siliconesのジメチコン、例えばバイシロン M オイル(M3 ~ M 2,000,000)、SE 30、SF 1214、SF 1236、SF 1276及びCF 1251、及びジメチコノール、GE Bayer Silicones/Momentive Performance Materialsの例えばバイシロンおよびDow CorningのDC 1501 and DC 1503及びSiOH末端基をもつ高分子量のポリジメチルシロキサンが含まれる。

【 0 1 3 6 】

上述の非イオン、陰イオン、陽イオンエマルジョンの形成中でのポリジメチルシロキサン(例えばGE Bayer Silicones/Momentive Performance MaterialsのSM 2169、SM 2785、SM 555、SM 2167及びSM 2112等)と本発明のポリアミド - ポリオルガノシロキサン化合物のエマルジョンとの併用での使用、及び/又は上述のポリジメチルシロキサンと本発明のポリアミド - ポリシロキサン化合物との混合物及び溶液の使用は、特にここでは好ましい。なぜなら、ヘアケア製品の特有の性質は、例えば現在までに知られているアミノ官能シリコンの文献等(WO 99/44565, WO 99/44567, WO 99/49836, WO 99/53889, WO 97/12594, US 6,028,031, EP 0811371, WO 98/18443, WO 98/43599及びUS 2002 - 0182161)にすでに広く記載されているように、これらの組み合わせから導くことが出来るからである。

【 0 1 3 7 】

固体シリコンいわゆるMQ樹脂(例えばGE Bayer Silicones/Momentive Performance MaterialsのSR 1000)及び溶媒中のそれらの溶液(例えば上述のシリコンと例えばイソドデカンなどの脂肪族溶媒など)は同様に適している。

【 0 1 3 8 】

有機官能基シリコン、例えばアルキル - 、アリル - 、アリルアルキル - 、フェニル - 、フルオロアルキル - 及びポリエーテル変性シリコン（例えばGE Bayer Silicones/Momentive Performance MaterialsのタイプSF 1632、SF 1642、SF 1555、バイシロンCF 1301、バイシロンPK 20、FF 157、SF 1188A、SF 1288及びSF 1388等）は同様に適している。

【 0 1 3 9 】

界面活性剤：

化粧品製剤の成分としての界面活性剤は、A. Domsch: Die kosmetischen Präparate, Verlag für Chem. Industrie, 4th edition, 1992、in Kosmetikjahrbuch 1995, Verlag für chemische Industrie, 1995及びH. Stache, Tensid Taschenbuch, 2nd edition, Carl Hanser Verlag, 1981に記述されている。

10

【 0 1 4 0 】

陰イオン界面活性剤：

例えば以下の陰イオン界面活性剤は当該製剤の構成成分として適している。ただし、それらに限定されるものではない。：

硫酸アルキル、アルキルエーテル硫酸塩、アルカリル硫酸塩、オレフィンスルホン酸、アルキルアミドエーテル硫酸塩、アシルイセチオン酸、アシルグルタミン酸塩、アルキルエーテルカルボン酸塩、メチルタウリド及びタウリド、サルコシド、スルホコハク酸塩、タンパク質 - 脂肪酸コンデンセ - ト、アルキルリン酸塩及びアルキルエーテルリン酸塩。遊離酸及びアルカリ金属塩及びマグネシウム、アンモニウム及びそれらのモノ、ジ及びトリエタノールアミン塩が、ここで使用されうる。

20

【 0 1 4 1 】

アルキル及びアシル基は、一般的に炭素数 8 から 18 であり、不飽和になることが出来る。アルキルエーテル - 硫酸塩、アルキルアミドエーテル - 硫酸塩、アルキルエーテル - カルボン酸塩及びアルキルエーテル - リン酸塩は、1 から 10 のエチレンオキシド、又はプロピレンオキシドのユニット、又はエチレンオキシドとプロピレンオキシドユニットとの組み合わせを含むことが出来る。

【 0 1 4 2 】

両性界面活性剤：

例えば以下の両性界面活性剤は製剤の構成成分として適している。ただし、それらに限定されるものではない。：

30

アルキルベタイン、アルキルアミドベタイン、スルホベタイン、アセテート及びジアセテート、イミダゾリン、プロピオン酸塩及びアルキルアミンオキシド。

アルキル及びアシル基ここでは8 - 19のC原子を含む。

【 0 1 4 3 】

非イオン界面活性剤：

例えば以下の非イオン界面活性剤は、当該製剤の構成成分として適している。ただし、それらに限定されるものではない：

アルキルエトキシレート、アリルエトキシレート、エトキシ化エステル、ポリグリコールアミド、ポリソルベート、グリセロール脂肪酸エトキシレート、アルキルフェノールポリグリコールエーテル及び例えばアルキルグリコシドナー等の糖型界面活性剤。

40

【 0 1 4 4 】

陽イオン界面活性剤：

陽イオン界面活性剤の場合は、純陽イオン界面活性剤と陽イオンポリマーに区別される。

【 0 1 4 5 】

純陽イオン界面活性剤：

例えば以下の非イオン界面活性剤は当該製剤の構成成分として適している。ただし、それらに限定されるものではない：

モノアルキルクワット、ジアルキルクワット、トリアルキルクワット、テトラアルキルクワット、ベンジルアンモニウム塩、ピリジン塩、アルカノールアンモニウム塩、イミダゾ

50

リン塩、オキサゾリン塩、チアゾリン塩、アミノオキシドの塩及びスルホン塩、ここでワットという用語は少なくとも1つの第4級アンモニウム基が存在することを意味する。

【0146】

陽イオンポリマー：

"2イン1"シャンプーのため、純陽イオン界面活性剤に加え、特に、陽イオン変性ポリマーも又用いられる。これらのポリマーの包括的記述はUS 5,977,038 及び WO 01 - 41720 A1に掲載されている。陽イオンポリアクリルアミド、陽イオンプロテイン誘導体、ヒドロキシアルキルセルロースエーテル及び陽イオングァー誘導体がここでは好ましい。陽イオングァー誘導体、CTFA名グァーヒドロキシプロピルトリモニウムクロリドは特に好ましい。これらの種類は以下の商品名Cosmedia Guar C 261 (Henkel)、Diagum P 5070 (Diamalt) 及びRhodiaのJaguar C types 及びJaguar EXCELで得られる。

10

【0147】

補助物質：

特に化粧品製剤の成分としての補助物質は、：A. Domsch. Die kosmetischen Präparate. Verlag für Chem. Industrie. 4th edition. 1992; 及び：Kosmetikjahrbuch 1995. Verlag für Chemische Industrie, 1995.に記述されている。

【0148】

例えば以下の補助物質が当該製剤の構成成分として適している。ただし、それらに限定されるものではない。：

無機および有機酸、塩基及びバッファー、塩、例えばエタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリコールエーテル及びグリセロールなどのアルコール、増粘剤、エマルジョンの安定剤、例えばキサントガム、再オイリング試薬、保存料、泡安定、消泡剤、真珠光沢及び乳化剤、例えばジステアリン酸グリコール及び二酸化チタン、コラゲン加水分解物、ケラチン加水分解物、シルク加水分解物、例えば亜鉛ピリチオン、サリチル酸、二硫化セレン、硫黄及びタール調製品などのふけ予防の活性化化合物、ポリマー乳化剤、ビタミン、染料、UVフィルター、ベントナイト、香油、フレグランス、スタイリングポリマー、モイスチャー、植物エキス及びさらに天然又は天然同等の原料物質など。

20

【0149】

例えば人及び動物のヘアなどのケラチン含有基材のケア及びトリートメントのための化粧品製剤中に、油又は水溶性のUVフィルター又は併用UVフィルターの添加することにより、UV放射による染料の分解、及びその結果としての漂白、及び着色されたケラチン含有基材の退色を決定的にあるいは完全に減少させることが出来ることが知られている。

30

【0150】

ヘア着色剤組成物のための成分：

ヘア着色剤組成物の染料及び他の成分は A. Domsch, Die kosmetischen Präparate, Verlag für chem. Industrie, 4th edition, 1992に記述されている。染料は：Legislation on cosmetic agents (Cosmetics Legislation), Bundesgesetzblatt 1997, part I p. 2412, section 3 and annex 3 and in European Community (EC) Directive, 76/68/EEC, annex IVに記載されている。

40

【0151】

以下のように、ヘア着色剤組成物は、パーマメント、セミパーマメント及びテンポラリーヘア着色剤組成物に区別される。

【0152】

パーマメントヘア着色剤組成物：

数回(10回より多い)のヘアの洗浄によってでさえ色あせないパーマメント着色剤は、過酸化水素による酸化条件下、染料前駆体の相互間での化学反応によって形成される。相当する構成成分の混合物は、ここで達成できた着色の結果で決定する。

【0153】

前駆体の場合には、酸化塩基(顕色剤)とカップリング構成成分(改良剤)の間は区別

50

される。

【0154】

酸化塩基：

例えば以下の酸化塩基は当該製剤の構成成分として適している。ただしそれらに限定されるものではない。：

m - 及びp - フェニレンジアミン(ジアミノベンゼン)のN - 置換誘導体及びそれらの塩、o - フェニレンジアミンのN - 置換誘導体、o - 、m - 及びp - トルイレンジアミン(メチル - ジアミノベンゼン)のN - 置換誘導体及びそれらの塩、p - アミノジフェニルアミン及びその塩酸塩および硫酸塩、o - 、m - 及びp - アミノフェノール及びその塩酸塩、2,4 - ジアミノイソ硫酸塩(4 - メトキシ - m - フェニレンジアミン硫酸塩)、o - クロロ - p - フェニレンジアミン硫酸塩、ピクラミン酸(2,4 - ジニトロ - 6 - アミノフェノール)及び2,4 - ジニトロ - 1 - ナフト - ルスルホン酸およびそれらのナトリウム塩。

10

【0155】

カップリング成分：

例として以下のカップリング成分が当該製剤の構成成分として適している。ただしそれらに限定されるものではない。：

ヒドロキノン(1,4 - ジヒドロキシベンゼン)、レゾールシノール(1,3 - ジヒドロキシベンゼン)、ピロカテコ - ル(1,2 - ジヒドロキシベンゼン)、 - ナフト - ル(1 - ヒドロキシナフタレン)、ピロガロ - ル(1,2,3 - トリヒドロキシベンゼン)及び2,6 - ジアミノピリジン。

20

【0156】

塩基酸化及びカップリング成分は、通常界面活性剤と共に水中油型エマルションの中に組み込まれる。しかし単一の溶液又はシャンプーも又製剤として知られている。さらに当該製剤は、前駆体を安定させる目的として例えば亜硫酸ナトリウム、亜ジチオン酸ナトリウム、アスコルビン酸又はチオグリコール酸等の抗酸化物質を含む。そして例えばアンモニアなどのアルカリ性物質でpH8 - 12(好ましくは9 - 11)に調製される。湿潤剤としての界面活性剤、重金属のための錯化剤、アンモニア臭を隠すためのフレグランス、ヘアの感触を改善するため及びヘアの保護のためのコンディショナー及び例えばエタノール、エチレングリコール、グリセロール又はベンジルアルコールなどの溶液はさらに加えられる。

30

【0157】

パーマネントヘア着色剤組成物は一般的に前述の着色溶液、クリーム又はシャンプーと、顕色剤溶液とから成る2 - 成分系として提供されている。

6 - 12%の間の過酸化水素をここで含む顕色剤溶液及び着色組成物を含んでいる当該製剤の構成成分も又、任意に加えることが出来る。しかしながら、ここで過酸化水素溶液は完全に安定でなければならない。

【0158】

セミパーマネントヘア着色剤組成物：

セミパーマネント着色剤は、6 - 10回のシャンプー洗浄でも着色剤を維持させる開発がされている。いわゆる直接染料は、基本的にニトロ、アゾ及びアントラキノンに属する染料はここで使用される。これらの染料は、ヘアの中に染み込むのに十分に小さい。一般的に使用される製剤は、溶液、クリーム、シャンプー又はエアロゾルの泡である。当該組成物は、パーマネントヘア着色剤のような着色成分を含んでいる製剤に相当する。

40

【0159】

テンポラリーヘア着色剤組成物：

セミパーマネントヘア着色剤組成物と対照的に、ティントともいうテンポラリー着色剤は、ヘアへの浸透能力のない、より大きい染料分子を含んでいる。それらは、1 - 6回の洗浄でも着色剤を維持させる開発がされている。アゾ及び塩基性染料及びアジン及びチアジン誘導体は、一般的にここで使用される。セミパーマネント及びパーマネントヘア着色剤組成物のためのその記載は、当該製剤の組成物に適用する。染料及びヘア着色剤組成物の

50

他の材料は： A. Domsch, Die kosmetischen Präparate, Verlag für Chem. Industrie, 4th edition, 1992中に記述されている。染料は：化粧品薬剤法(Cosmetics Legislation), Bundesgesetzblatt 1997, part I p. 2412、section 3 and annex 3及びEuropean Community (EC) Directive、76/68/EEC、annex IV中に記述されている。

【 0 1 6 0 】

以下の調製法は、（しかしながら、本発明はそれらに限定されない）各々の機能的活性化合物は、その中で、単一の化合物として、又はいくつかの化合物の混合物として生じ得るが、特に化粧品製剤において本発明によるポリアミド - ポリシロキサン化合物を含んでいる混合物の使用のために特に有利になることが見出された。

【 0 1 6 1 】

ヘアのケア及びコンディショニングのための本発明の典型的なシャンプー製剤は、wt.%で以下の構成成分から成る。ただし、本発明はそれらに限定されない。いずれの場合にも総製剤量を基準とする。：

| | | |
|-------------|--------------------------------|----|
| 0.01 - 10 % | 本発明のポリアミド - ポリシロキサン化合物 | |
| 2 - 15 % | 陰イオン界面活性剤 | |
| 0 - 10 % | 両性界面活性剤 | |
| 0 - 15 % | 非イオン界面活性剤 | |
| 0 - 10 % | 陽イオン界面活性剤 | |
| 0 - 10 % | シリコーンコンディショニング試薬 (co - アジュバント) | |
| 0 - 10 % | 補助物質 | 20 |
| 100 %まで | 水をつぎ足す。 | |

【 0 1 6 2 】

具体的なシャンプーの製剤はwt.%で以下の構成成分から成る。ただし、本発明はそれらに限定されない。

| | | |
|------------|--|----|
| 0.1 - 12 % | 本発明のポリアミド - ポリシロキサン化合物 | |
| 1 - 35 % | ナトリウム又はアンモニウム ラウリル又はラウレス硫酸塩 (20 - 30 %) | |
| 1 - 6 % | ココアミドプロピルベタイン (25 - 35 %) | |
| 0 - 3 % | グァ - ヒドロキシプロピルトリモニウムクロリド | |
| 0 - 5 % | ポリクオタニウム - 10 | 30 |
| 0 - 12 % | シリコーンコンディショニング試薬 (co - アジュバント) | |
| 0.01 - 1 % | 2 ナトリウムEDTA | |
| 0.01 - 1 % | フェノキシエチノール (と) メチルパラベン (と) | |
| | ブチルパラベン (と) エチルパラベン (と) | |
| | プロピルパラベン | |
| 0 - 1 % | パフューム (フレグランス) | |
| 0 - 1 % | 染料 | |
| 0 - 1 % | クエン酸 | |
| 0 - 2 % | 塩化ナトリウム | |
| 100 %まで | 水をつぎ足す。 | 40 |

【 0 1 6 3 】

ヘアのケア及びコンディショニングのための本発明による典型的なヘアコンディショナーは、wt.%で以下の構成成分から成る。ただし、本発明はそれらに限定されない。：

| | | |
|------------|--------------------------------|----|
| 0.1 - 15 % | 本発明のポリアミド - ポリシロキサン化合物 | |
| 0 - 10 % | 両性界面活性剤 | |
| 0.1 - 15 % | 非イオン界面活性剤 | |
| 0 - 10 % | 陽イオン界面活性剤 | |
| 0 - 12 % | シリコーンコンディショニング試薬 (co - アジュバント) | |
| 0 - 20 % | 補助物質 | |
| 100 %まで | 水をつぎ足す。 | 50 |

【 0 1 6 4 】

具体的なヘアコンディショナーの組成は、wt.%で以下の構成成分から成る。ただし、本発明はそれらに限定されない。：

0.5 - 15% 本発明のポリアミド - ポリシロキサン (非イオン乳化剤含有水で43.5 % 濃度のエマルジョンとして)

0 - 15 % シリコンコンディショニング試薬 (co - アジュバント)

0 - 10 % 塩化セトリモニウム (25 - 35 %)

0 - 3 % グァ - ヒドロキシプロピルトリモニウムクロリド

1 - 10 % セテアリアルアルコール

0 - 10 % グリセロール

10

0.01 - 1 % フェノキシエチノール (と) メチルパラベン (と) ブチルパラベン (と) エチルパラベン (と) プロピルパラベン

0 - 1 % パフューム (フレグランス)

0 - 1 % 染料

0 - 1 % クエン酸

100 %まで 水をつぎ足す。

【 0 1 6 5 】

ヘアのケア及びコンディショニングのための本発明による典型的なヘアケアトリートメントは、wt.%で以下の構成成分から成る。ただし、本発明はそれらに限定されない。：

0.4 - 20 % 本発明のポリアミド - ポリシロキサン化合物

20

0 - 15 % 非イオン界面活性剤

0 - 10 % 陽イオン界面活性剤

0 - 20 % シリコンコンディショニング試薬 (co - アジュバント)

0 - 20 % 補助物質

100 %まで 水をつぎ足す。

【 0 1 6 6 】

具体的なヘアケアトリートメントはwt.%で以下の構成成分から成る。ただし、本発明はそれらに限定されない。：

1 - 20 % 本発明のポリアミド - ポリシロキサン化合物 (非イオン乳化剤含有水で43.5 % 濃度のエマルジョンとして)

30

0.5 - 10 % ステアリアルアルコール (と) ステアレス - 7 (と) ステアレス - 10

0 - 20 % シリコンコンディショニング試薬 (co - アジュバント)

0 - 10 % 塩化セトリモニウム (25 - 35 %)

0 - 3 % グァ - ヒドロキシプロピルトリモニウムクロリド

0 - 5 % ジメチコン

0 - 5 % パラフィンオイル

1 - 10 % ステアリアルアルコール

0 - 10 % グリセロール

0.01 - 1% フェノキシエチノール (と) メチルパラベン (と) ブチルパラベン (と) エチルパラベン (と) プロピルパラベン

40

0 - 1 % パフューム (フレグランス)

0 - 1 % 染料

0 - 1 % クエン酸

0 - 2 % 塩化ナトリウム

100 %まで 水をつぎ足す。

【 0 1 6 7 】

非常に具体的なヘアケアトリートメントは、wt.%で以下の構成成分から成る。ただし、本発明はそれらに限定されない。：

2 - 5 % 本発明のポリアミド - ポリシロキサン化合物

(非イオン乳化剤含有水で43.5 % 濃度のエマルジョンとして)

50

| | | |
|------------|-----|--------------------------------|
| 0 - 5 | % | シリコーンコンディショニング試薬 (co - アジュバント) |
| 0 - 2 | % | 塩化セトリモニウム (25 - 35 %) |
| 0.5 - 5 | % | グリセロール |
| 0.25 - 2.5 | % | プロピレングリコール |
| 0.05 - 0.2 | % | 香料 |
| 0.1 - 0.5 | % | ポリソルベート20 |
| 100 | %まで | 水をつぎ足す。 |

【 0 1 6 8 】

テンポラリー、セミパーマネント又はパーマネントヘア着色剤、ヘアケア及びコンディショニングのための本発明による典型的な染料含有製剤はwt.%で以下の構成成分から成る。ただし、本発明はそれらに限定されない。： 10

| | | | |
|----------|-----|--------------------------------|----|
| 0.1 - 10 | % | 本発明のポリアミド - ポリシロキサン化合物 | |
| 1 - 10 | % | ヘア染料前駆体又は所望のヘアカラー染料 | |
| 0 - 15 | % | 陰イオン界面活性剤 | |
| 0 - 10 | % | 両性界面活性剤 | |
| 0 - 10 | % | 非イオン界面活性剤 | |
| 0 - 10 | % | 陽イオン界面活性剤 | |
| 0 - 1 | % | 亜硫酸ナトリウム | |
| 0 - 5 | % | バッファー | |
| 0 - 10 | % | シリコーンコンディショニング試薬 (co - アジュバント) | 20 |
| 0 - 10 | % | 補助物質 | |
| 100 | %まで | 水をつぎ足す。 | |

【 0 1 6 9 】

パーマネントヘア着色剤のための本発明による具体的なカラ - クリームは、以下の構成成分wt.%で以下の構成成分から成る。ただし、本発明はそれらに限定されない。：

| | | | |
|----------|-----|---|--------------------|
| 0.1 - 10 | % | 本発明のポリアミド - ポリシロキサン化合物 (非イオン乳化剤含有水で20 % 濃度のエマルジョンとして) | |
| 1 - 5 | % | ヘアカラー前駆体又は所望のヘアカラーの染料 | 2 - 15 % 陰イオン界面活性剤 |
| 0 - 10 | % | 両性界面活性剤 | 30 |
| 0 - 10 | % | 非イオン界面活性剤 | |
| 0 - 10 | % | 陽イオン界面活性剤 | |
| 0.1 - 1 | % | 亜硫酸ナトリウム | |
| 0.1 - 5 | % | バッファー pH = 8 - 12 | |
| 0 - 10 | % | シリコーンコンディショニング試薬 (co - アジュバント) | |
| 0 - 10 | % | 補助物質 | |
| 100 | %まで | 水をつぎ足す。 | |

【 0 1 7 0 】

パーマネントヘア着色剤のための本発明による具体的なカラ - 溶液は以下の構成成分wt.%で以下の構成成分から成る。ただし、本発明はそれらに限定されない。： 40

| | | | |
|----------|---|---|----|
| 0.1 - 10 | % | 本発明によるポリアミド - ポリシロキサン化合物 (非イオン乳化剤含有水で20 % 濃度のエマルジョンとして) | |
| 1 - 5 | % | ヘアカラー前駆体又は染料、所望のヘアカラーに従う | |
| 0.1 - 1 | % | 亜硫酸ナトリウム | |
| 5 - 15 | % | プロピレングリコール | |
| 5 - 15 | % | アンモニア (28 %) | |
| 10 - 30 | % | オレイン酸 | |
| 5 - 15 | % | イソプロパノール | |
| 10 - 30 | % | アルカノールアミド | 50 |

0 - 10 % シリコーンコンディショニング試薬 (co - アジュバント)
100 % まで 水をつぎ足す。

【 0 1 7 1 】

パーマメントヘア着色剤のための本発明による典型的な顕色剤製剤は、wt.%で以下の構成成分から成る。ただし、本発明はそれらに限定されない。：

0.1 - 10 % 本発明によるポリアミド - ポリシロキサン化合物

10 - 30 % 過酸化水素 (30 %)

0 - 15 % 陰イオン界面活性剤

0 - 10 % 両性界面活性剤

0 - 10 % 非イオン界面活性剤

0 - 10 % 陽イオン界面活性剤

0 - 5 % バッファー又は酸 pH = 2 - 6

0 - 10 % シリコーンコンディショニング試薬 (co - アジュバント)

0 - 10 % 補助物質

100 % まで 水をつぎ足す。

【 0 1 7 2 】

パーマメントヘア着色剤のための本発明による具体的な顕色剤クリームは、以下の構成成分wt.%で以下の構成成分から成る。ただし、本発明はそれらに限定されない。：

0.1 - 5 % 本発明のポリアミド - ポリシロキサン化合物 (非イオン乳化剤含有水で20 % 濃度のエマルジョンとして)

10 - 30 % 過酸化水素 (30 %)

0 - 5 % シリコーンコンディショニング試薬 (co - アジュバント)

1 - 10 % セテアリルアルコール

0.5 - 5 % トリデセス - 2カルボキサミドMEA

0.5 - 5 % セテアレス - 30

0.5 - 5 % グリセロール

0.05 - 2% ペンテト酸5ナトリウム (ペンタナトリウムジエチレン - トリアミンペンタアセテート)

0.05 - 2% すず酸ナトリウム

0.05 - 2% ピロリン酸テトラナトリウム

100% まで 水をつぎ足す。

【 0 1 7 3 】

本発明による溶液又は混合物は、好ましくは例えば着色された基材又は着色される基材のトリートメント、コンディショニング、クレンジング及び / 又はケアなど化粧品製剤の調製に適していることがここで明らかになっている。

【 0 1 7 4 】

すなわち、本発明のポリアミド - ポリシロキサン化合物を少なくとも1つ含む製剤は特に、繊維状又は平らな基材のクレンジング、ケア及びコンディショニングに使用出来る。そしてたとえこれらは着色されたとしても、それらの着色の影響は大いに維持されることになる。

【 0 1 7 5 】

少なくとも1つ本発明のポリアミド - ポリシロキサン化合物を含む製剤は、それらは、ウールのため、ワックスのため及び / 又はポリウレタンの増加及び / 又はくし通りの良さ及び / 又は光沢及び / 又は着色されたケラチン - 含有基材から又は外側から、又、例えば着色と同時に人や動物のヘアなどのケラチン - 含有基材からの色落ちの減少のため、クレンジング組成物として適しているため、さらにクレンジング、ケア及びトリートメント及びケラチン - 含有基材のコンディショニングに役立つことが出来る。

【 0 1 7 6 】

少なくとも1つ本発明によるポリアミド - ポリシロキサン化合物を含む製剤は、さらにクレンジング、ケア及びトリートメント、着色操作の前、最中及び / 又は後のケラチン -

10

20

30

40

50

含有繊維又はヘアのクレンジング及びケアのために、ヘア着色剤組成物は、これらとともに形成することで、柔軟の改善及び／又は、湿った及び乾燥状態での梳く力の減少及び／又は、光沢の増加及び／又は、ヘアボリュームの増加及び／又は、ティントした又は染めた髪から又は外側からの染料の色落ちの減少を同時にもたらすので、特に使うことができる。

【 0 1 7 7 】

軟化剤

提案形態について、一方では、本発明によるポリアミド - ポリシロキサン化合物は、不透明軟化剤分散液又は軟化剤エマルジョン又は透明なマイクロエマルジョン又は溶液の中へ組み込むことが可能である。

10

【 0 1 7 8 】

典型的な前述の不透明な又は透明な製剤のさらなる構成成分：

- 第 4 級アンモニウム化合物、好ましくは軟化剤として第 4 級アルカン酸エステルユニットを含むアンモニウム化合物
- 製剤の溶解性と透明性向上のための有機溶媒、好ましくは例えばエタノール、2 - プロパノール、エチレングリコール、1,2 - プロピレングリコール、ヘキシレングリコール、ジプロピレングリコールなどのモノ及び多価のアルコール、エステル及びグリコールのエーテル及び例えばジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジアセテートなどのオリゴグリコール
- 軟化剤構成成分の可溶性の増大のためのジオール及び長鎖炭化水素の高級アルコール、例えば2,2,4 - トリメチル1,3 - ペンタンジオール
- 非イオン界面活性剤、好ましくはC8からC40までアルコールの分岐又は非分岐のアルコキシレート及び安定しているエマルジョン又はマイクロエマルジョンの調製のためのアルキレンオキシドの脂肪酸エステル
- パフューム
- 粘性調節剤
- 染料
- 保存料

20

【 0 1 7 9 】

追加される機能の構成成分は、例えばUS 6376455に記載されそして好ましい典型は知られている。

30

【 0 1 8 0 】

他方では、本発明のポリシロキサン - ポリアミド化合物は、洗濯フレッシュナー系との関連で、固体の担体に適用されることが可能である。その上、これらを洗濯乾燥機中、織物との接触へともっていくことで、きれいにさせる及び／又は軟化させることが可能である。担体をもつ洗濯フレッシュナー系とそれらの機能の構成成分は、例えば、US 4824582、US 4808086、US 4756850、US 4749596及びUS 3686025より知られている。

【 0 1 8 1 】

担体を用いた前述の洗濯フレッシュナー系の典型的な構成成分：

- 脂肪族アミン又はそれらの複合体。調製剤として陰イオン界面活性剤を用いる。
- 第 4 級アンモニウム化合物、好ましくは軟化剤としてアルカン酸エステルユニットを含む第 4 級アンモニウム化合物
- 例としてはソルビタンエステル又は脂肪アルコールアルコキシレートを基礎とする非イオン軟化剤
- 例としてはセルロースエーテル、グァーガム又はテレフタル酸ブロックコポリマーを基礎とする"防汚剤"

40

【 0 1 8 2 】

担体材料は、洗濯フレッシュナー製剤を取り込む能力が十分にあるスポンジ様又は多孔質シート様物質である。"織物"及び"不織"物質が使用される。物質は例えばウール、綿、サイザル麻、リンネル、セルロースエステル、ポリビニル化合物、ポリオレフィン、ポリ

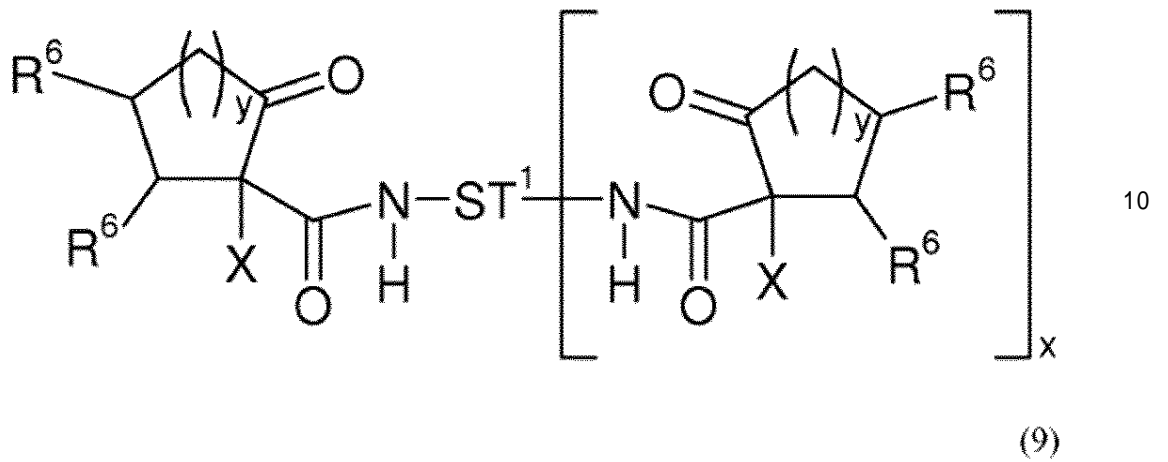
50

アミド、ポリウレタン及びポリエステルなど天然又は合成ポリマーを基礎とする。

【 0 1 8 3 】

本発明はさらに少なくとも 1 つの式 (9) の化合物と

【 化 2 5 】



および少なくとも 1 つの式の化合物を含む反応組成物に関する。

20

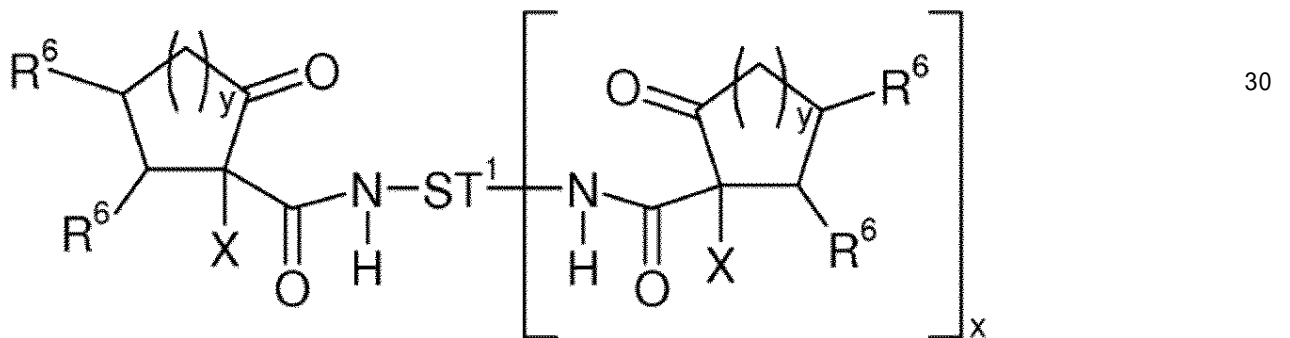
H-Y-ST²-Y-H

この場合、x、y、X、Y、R⁶、ST¹およびST²は上に定義した通りである
ただし少なくとも 1 つのST¹基及び / 又はST²はポリシロキサン基から成る。

【 0 1 8 4 】

本発明は、さらに少なくとも 1 つ式 (9) の化合物と、

【 化 2 6 】



この場合x、y、X、R⁶およびST¹は、上に定義した通り

40

少なくとも 1 つの式

HY - ST³ - NR⁵₂、

の化合物（この場合Y、ST³及びR⁵は上に定義した通りである）と、

少なくとも 1 つの式

Q - ST^{4V} - Q,

50

の化合物とから成る反応組成物に関する。

この場合、Qはアミノ基のアルキル化の可能な基であり、そして ST^{4V} は、Qに由来する分子部分と一緒に4級化反応後、 ST^4 基を形成する。

ただし、少なくとも1つの ST^1 基、 ST^3 及び/又は ST^4 は、ポリオルガノシロキサン基から成る。

【0185】

言及される反応組成物は、特に、加熱及び/又は触媒添加による硬化組成物の硬化に使用することが出来る。文脈中、反応組成物は、特に、1C(構成成分)組成物として又は、それよりは好ましくないが、2C(構成成分)組成物として使用することが出来る。

10

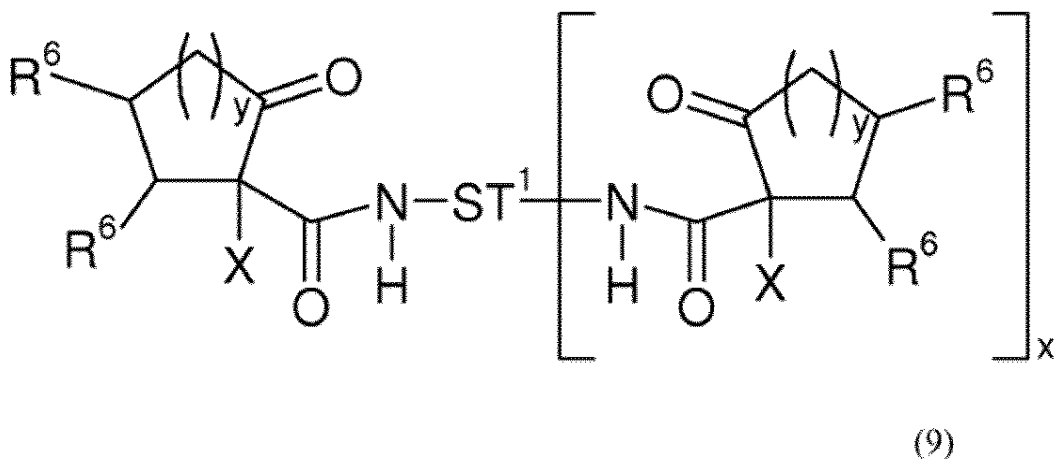
【0186】

本発明の反応組成物の硬化によって、特に、コ-ティング又はエラストマー造形品を調製することが出来る。

【0187】

本発明は、さらに式(9)の新規化合物に関する。

【化27】



20

この場合 x 、 y 、 X 、 R^6 および ST^1 は、上に定義した通り、ただし ST^1 基は、少なくとも1つのポリシロキサン基から成る。この場合、反応性組成物を使うことが出来る。

【0188】

より高い官能性の($x > 1$)の化合物の使用によって、ポリシロキサン-ポリアミド化合物の枝分かれ/架橋が起こる。例えば硬度および弾力性など種々の使用パラメータは、この手段によって達成することが出来る。

【0189】

本発明は、以下の実施例によってさらに説明される。

【0190】

実施例 1

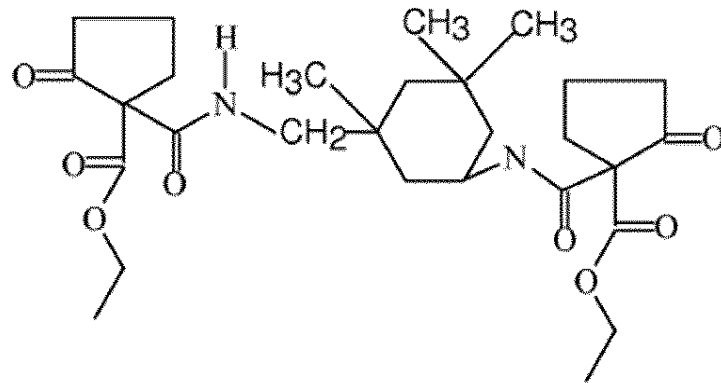
炭化水素ベースのCPEEブロック中間体の合成

シクロペンタノン-2-カルボン酸エチルエステル(CPEE) 33 g (0.2 mol)と、2-エチルヘキサン酸亜鉛0.4 gは、最初にブチルアセテート51.5 gに、室温で撹拌しながら導入された。イソホロン-ジイソシアネート(IPDI) 22.2 g (0.1 mol)とブチルアセテート20 gの混合物は、20分間かけて滴下により加えられた。反応混合物の温度は32 に達した。混合物は、次に80-90 で10時間加熱された。実質的に

30

40

【化 2 8】



10

からなる淡黄色透明溶液が得られた。

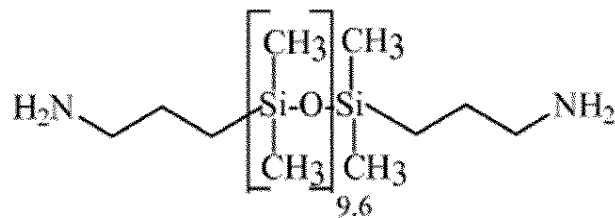
【 0 1 9 1】

実施例 2

CPEE - ブロック中間体とNH₂ - 末端シロキサンとの反応

実施例 1 で得られた溶液 20 g (中間体 16.27 mmol) は、最初にブチルアセテート 146 g と一緒に反応槽に導入された。下記構造の、 - アミノプロピル - 末端シロキサン 15.2 g (NH₂基 32.54 mmol ; NH₂ / シロキサン g 2.14 mmol)

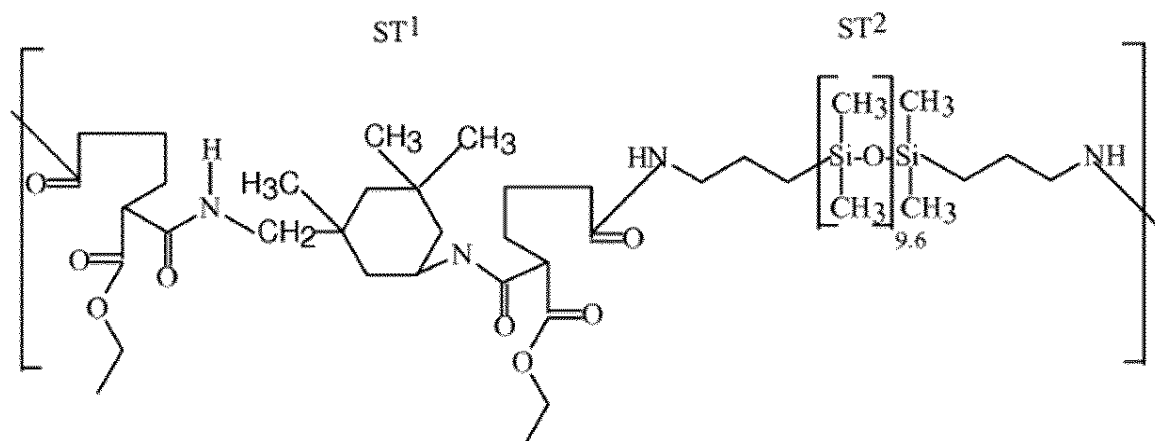
【化 2 9】



30

は、滴下により部分に加えられた。反応混合物の温度は 45 に達した。次に混合物は 85 - 92 で 7.5 時間加熱された。実質的に以下の構造単位をもつポリマーを含有する高粘性黄色透明液体が得られた。

【化 3 0】



40

【 0 1 9 2】

シクロペンタノン環の変換率は NMR 分光法により 98 % と測定された。

生成物試料のポリカーボネートシートへの塗布及び大気中での溶媒蒸発後、透明で丈夫な弾力性のある非粘着性のフィルムが得られた。

50

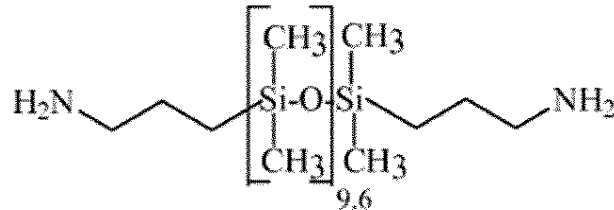
【 0 1 9 3 】

実施例 3

CPEE - ブロック中間体とNH - 末端シロキサンとの反応

下記構造の $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$ - アミノプロピル - 末端シロキサン50g (NH_2 105 mmol ; NH_2 / シロキサンg 2.14mmol)

【 化 3 1 】



10

とイソプロピルグリシジルエーテル12.2 g (105 mmol) が、2 - プロパノール62.2 g に溶解され、そして、その溶液は還流温度で6.5時間加熱された。淡黄色透明溶液が得られた。

【 0 1 9 4 】

この溶液38.7 g (NH 32.54 mmol) は、実施例 1 で得られた溶液20 g (中間体16.27 mmol) と一緒に82 - 84 °C で9時間加熱された。透明黄色溶液が得られた。

20

シクロペンタノン環の変換率は、NMR分光法により76%と測定された。

生成物試料のポリカーボネートシートへの塗布及び大気中での溶媒蒸発後、透明で丈夫で弾力性があり少し粘着性のあるフィルムが得られた。

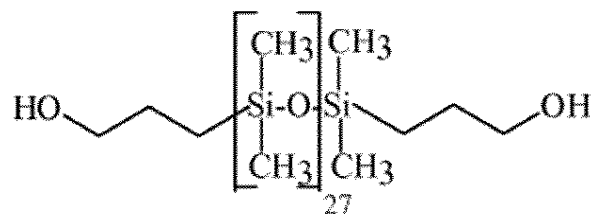
【 0 1 9 5 】

実施例 4

CPEE - ブロック中間体とCH₂OH - 末端シロキサンとの反応

下記構造のシロキサン35.5 g (16.27 mmol) は、

【 化 3 2 】



30

実施例 1 で得られた溶液20 g (中間体16.27 mmol) 、2 - エチルヘキサン酸亜鉛0.2 g及びブチルアセテート33 gと共に混合され、その混合物は120 °C で6 時間加熱された。混合物の冷却後、わずかに濁った混合物は、折ったろ紙でろ過した。粘性のある黄色液体が得られた。

40

シクロペンタノン環の変換率はNMR分光法により42 %と測定された。

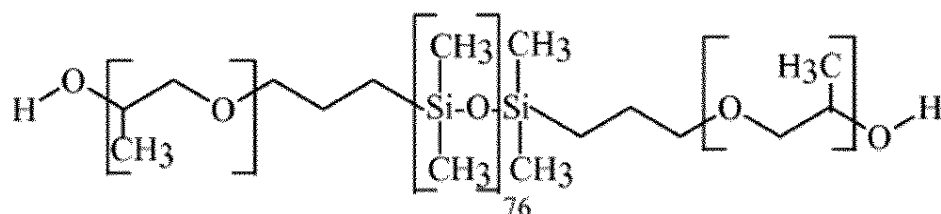
【 0 1 9 6 】

実施例 5

CPEE - ブロック中間体とCHOH - 末端シロキサンとの反応

下記構造のシロキサン48.8 g (8.13 mmol) は、

【化 3 3】



実施例 1 で得られた溶液 10 g (中間体 8.13 mmol)、2 - エチルヘキサン酸亜鉛 0.2 g とブチルアセテート 47 g と共に混合され、その混合物は 120 で 7.5 時間加熱された。混合物の冷却後、わずかに濁った混合物は折ったろ紙でろ過した。粘性のある黄色液体が得られた。

10

シクロペンタノン環の変換率は NMR 分光法により 33 % と測定された。

【 0 1 9 7 】

実施例 2 から 5 は、CPEE - ブロック中間体とアミノ - 末端シロキサンとの反応は、ヒドロキシ - 末端シロキサンとの反応より容易であることを示す。

【 0 1 9 8 】

第 1 級アミン又はアルコールは同様に、それに対応する第 2 級化合物より容易に反応する。系全体の反応性は、これらの段階によって特定の処理条件に適応させることができる。

20

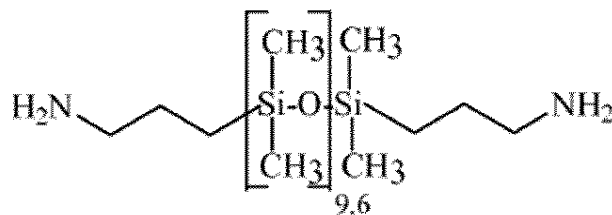
【 0 1 9 9 】

実施例 6

CPEE - ブロックシロキサン - 含有中間体と NH₂ - 末端炭化水素構造との反応

IPDI 22.2 g (0.1 mol) は、室温でメトキシプロピルアセテート 46 g に溶解された。下記のシロキサン 46.7 g (NH₂ 基 0.1 mol) と

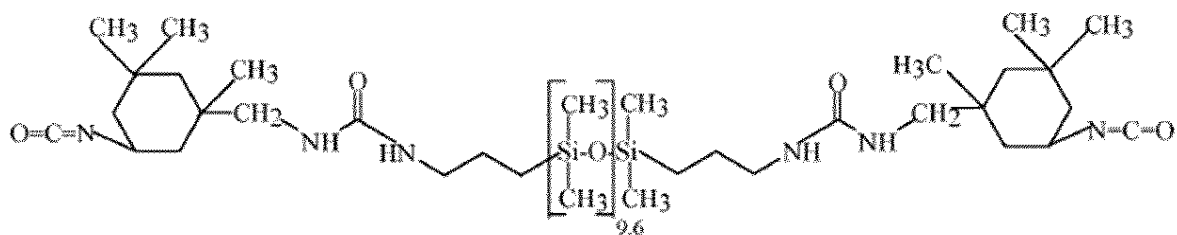
【化 3 4】



30

メトキシプロピルアセテート 23 g とから成る混合物は、1 時間かけ滴下により加えられた。反応温度は 40 に達した。反応混合物は 90 で 1.5 時間加熱された。実質的に下記構造をもつイソシアネート末端シロキサン

【化 3 5】



40

が得られた。

【 0 2 0 0 】

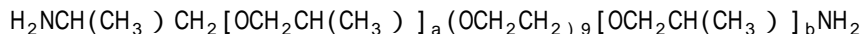
CPEE 15.6 g (0.1 mol)、2 - エチルヘキサン酸亜鉛 0.2 g 及びメトキシプロピルアセテ

50

ート15.6 gから成る混合物は、反応溶液中へ測り入れられた。混合物は95 - 105 で8 時間加熱された。

【 0 2 0 1 】

最後に、ジェファ - ミン ED 600 (Huntsman (登録商標) Corp.) 31.65 g (0.05 mol)、下記構造のNH₂ - 末端EO/POポリエーテル



この場合、 $a+b = 3.6$

10

が測り入れられ、そして全混合物は100 で8 時間加熱された。透明で、高粘性の、わずかに赤茶けた着色生成物溶液が得られた。

【 0 2 0 2 】

生成物試料のポリカーボネートシートへの塗布及び大気中での溶媒蒸発後、透明で丈夫な弾力性のある非粘着性のフィルムが得られた。

【 0 2 0 3 】

実施例 7

クロロ酢酸エステル単位により置換されたシロキサン合成

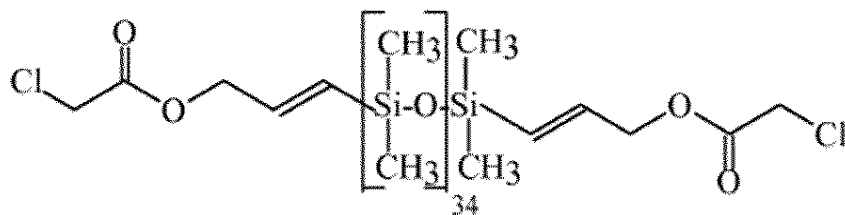
CH₃CCH₂OC(O)CH₂Cl 59.5 g (449 mmol) とビニルシロキサン - 修飾Pt触媒0.5 g (Pt 1 %含む) は、最初にフラスコへN₂下、室温にて導入された。、 - SiH - 官能基を持つシロキサン416.5 g (SiH 346 mmol、SiH 0.83 mmol / g) 0.5 時間かけて滴下により加えられ、温度は130 まで増大した。反応温度はさらに2.5 時間維持された。SiHの残存量の体積測定は変換率98.5 %を示す。

20

【 0 2 0 4 】

沸点130 /1 mm Hgまでの全構成成分の除去後、NMR分析よれば、下記構造をもつ生成物が得られた。

【化 3 6】



30

付加比1位：2位は78：22。

【 0 2 0 5 】

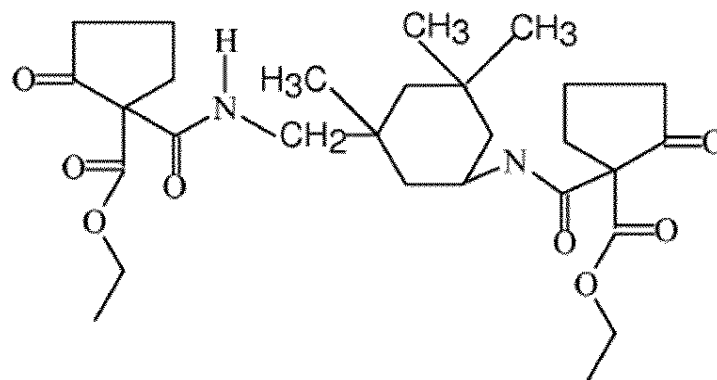
実施例 8

炭化水素ベースのCPEEブロック中間体の合成

シクロペンタノン - 2 - カルボン酸エチルエステル (CPEE) 33 g (0.2 mol) と、2 - エチルヘキサン酸亜鉛0.4 gとは、最初にブチルアセテート51.5 g中、室温で攪拌しながら導入された。イソホロン - ジイソシアネート (IPDI) 22.2 g (0.1 mol) とブチルアセテート20 g との混合物は、20分間かけて滴下により加えられた。反応混合物の温度は32 に達した。混合物は、次に80 - 90 で10時間加熱された。淡黄色透明溶液が実質的に得られた。

40

【化 3 7】



10

【 0 2 0 6】

実施例 9

シロキサン - クワットを与える実施例 8 のCPEE - ブロック中間体の反応

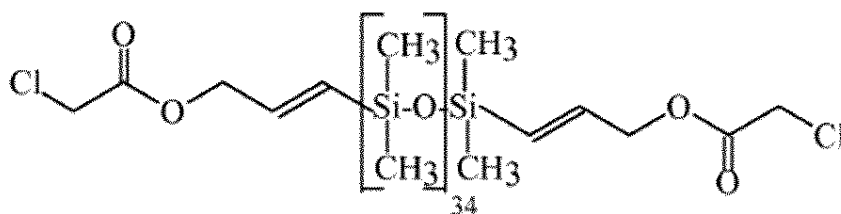
実施例 2 の溶液23 g (中間体18.7 mmol)、 $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 3.8 g (7.4 mmol)、2 - エチルヘキサン酸亜鉛0.2 g及び2 - プロパノール54 gは、互いに室温にて混合され、温度は45 まで上昇した。混合物は、82 - 84 で1時間加熱された。

【 0 2 0 7】

2 - プロパノール54 gと実施例1によるシロキサン誘導体53.2 g (18.7 mmol) から成る混合物は、

20

【化 3 8】



30

次に加えられ、そして全混合物は82 - 84 で12 時間加熱された。

粘性のある、下記構造要素をもつポリマーを含有する濃赤色溶液が得られた。

Chemical structure of the copolymer P2, showing two repeating units, ST1 and ST3, connected by a central linker. ST1 is a 4,4-dimethyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane derivative, and ST3 is a 4,4'-bis(2-(diethylamino)ethyl)-2,2'-bipyridine derivative. The structure includes various functional groups like amides, esters, and a central ether linkage.

20

フロントページの続き

(72)発明者 ローランド ワグナー

ドイツ国 5 3 2 2 7 ボン ヒンメリヒヴェーク 6 0

(72)発明者 グンナー ホフミュラー

ドイツ国 5 1 3 7 3 レーバークーゼン アードルフシュトラッセ 9 4

審査官 柳本 航佑

(56)参考文献 特表 2 0 0 6 - 5 1 0 7 8 3 (J P , A)

特開昭 6 2 - 0 0 0 5 2 7 (J P , A)

特開 2 0 0 4 - 2 1 0 6 4 9 (J P , A)

特表 2 0 0 4 - 5 2 1 9 6 7 (J P , A)

米国特許出願公開第 2 0 0 5 / 0 1 7 6 8 8 3 (U S , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 G 6 9 / 0 0 - 6 9 / 5 0