

(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2009-518348  
(P2009-518348A)

(43) 公表日 平成21年5月7日(2009.5.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C07F 7/08 (2006.01)</b>	C07F 7/08 X	4H049
<b>C07F 7/10 (2006.01)</b>	C07F 7/10 C	4J005
<b>C08G 63/91 (2006.01)</b>	C07F 7/08 G	4J029
<b>C08G 65/336 (2006.01)</b>	C08G 63/91	
	C08G 65/336	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2008-543767 (P2008-543767)  
 (86) (22) 出願日 平成18年11月23日 (2006.11.23)  
 (85) 翻訳文提出日 平成20年7月8日 (2008.7.8)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2006/068796  
 (87) 国際公開番号 W02007/065798  
 (87) 国際公開日 平成19年6月14日 (2007.6.14)  
 (31) 優先権主張番号 102005058745.3  
 (32) 優先日 平成17年12月8日 (2005.12.8)  
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 390008969  
 ワッカー ケミー アクチエンゲゼルシャ  
 フト  
 Wacker Chemie AG  
 ドイツ連邦共和国 ミュンヘン ハンスー  
 ザイデループラッツ 4  
 Hanns-Seidel-Platz  
 4, D-81737 Muenchen  
 , Germany  
 (74) 代理人 100061815  
 弁理士 矢野 敏雄  
 (74) 代理人 100094798  
 弁理士 山崎 利臣  
 (74) 代理人 100099483  
 弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エナミン油およびその製造方法

(57) 【要約】

本発明は、一般式  $(E^1)_x Z - Y - C(O) - CR^4 = C(CH_2R^4) - NR^2 - R^1 - (I)$  の、少なくとも1のSi結合基を有する有機ケイ素化合物であって、アミノケイ素化合物(2)と、一般式  $(E^2)_x Z - Y - C(O) - CR^4 = C(CH_2R^4) - OH(I I)$  または  $(E^2)_x Z - Y - C(O) - CHR^4 - C(O) - CH_2R^4(I I I)$  [前記式中、 $R^1$ は、1もしくは複数のN原子を有してよい有機基であり、 $R^2$ は、水素基であるか、または1~30個のC原子を有する有機基であり、 $R^4$ は、水素基であるか、または1~18個のC原子を有する炭化水素基であり、Yは、Oまたは $NR^2$ であり、Zは、モノマー、オリゴマーもしくはポリマーの構造を有する二官能性~六官能性の有機基であり、これはC原子を介して結合しているヘテロ原子を少なくとも10質量%含有しており、 $E^1$ は、単官能性の末端基であるか、または一般式  $-Y - C(O) - CR^4 = C(CH_2R^4) - NR^2 - R^1 -$  のSi-C結合した基であり、 $E^2$ は、単官能性の末端基であるか、または一般式  $-Y - C(O) - CR^4 = C(CH_2R^4) - OH$  もしくは  $-Y - C(O) - CHR^4 - C(O) - CH_2R^4$  の基であり、xは、1~5の整数である]の化合物との反応により製造することができる、有機ケイ素化合物に関する。

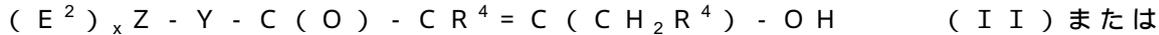
## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

一般式



の、少なくとも 1 の Si 結合基を有する有機ケイ素化合物であって、アミノケイ素化合物 (2) と、一般式



[前記式中、

R<sup>1</sup>は、1 もしくは複数の N 原子を有してよい有機基であり、

R<sup>2</sup>は、水素基であるか、または 1 ~ 30 個の C 原子を有する有機基であり、

R<sup>4</sup>は、水素基であるか、または 1 ~ 18 個の C 原子を有する炭化水素基であり、

Y は、O または NR<sup>2</sup>であり、

Z は、モノマー、オリゴマーもしくはポリマーの構造を有する二官能性 ~ 六官能性の有機基であり、これは C 原子を介して結合しているヘテロ原子を少なくとも 10 質量% 含有しており、

E<sup>1</sup>は、単官能性の末端基であるか、または一般式 - Y - C(O) - CR<sup>4</sup> = C(CH<sub>2</sub>R<sup>4</sup>) - NR<sup>2</sup> - R<sup>1</sup> - の Si - C - 結合した基であり、

E<sup>2</sup>は、単官能性の末端基であるか、または一般式 - Y - C(O) - CR<sup>4</sup> = C(CH<sub>2</sub>R<sup>4</sup>) - OH もしくは - Y - C(O) - CHR<sup>4</sup> - C(O) - CH<sub>2</sub>R<sub>4</sub> の基であり、

x は、1 ~ 5 の整数である] の化合物との反応により製造することができる、有機ケイ素化合物。

## 【請求項 2】

R<sup>1</sup>が、1 もしくは複数の N 原子を有してよい二官能性の炭化水素基であり、

R<sup>2</sup>および R<sup>4</sup>が、それぞれ水素基であり、

Y が、酸素基であり、

Z が、ヘテロ原子を少なくとも 20 質量%、および特に有利には少なくとも 25 質量% 含有しており、かつ

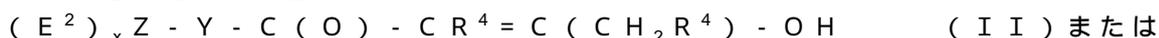
x が、1 であることを特徴とする、請求項 1 記載の有機ケイ素化合物。

## 【請求項 3】

ヘテロ原子が、O 原子、N 原子、B 原子、P 原子および S 原子の群から、有利には O 原子および N 原子の群から選択されており、特に O 原子であることを特徴とする、請求項 1 または 2 記載の有機ケイ素化合物。

## 【請求項 4】

請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の有機ケイ素化合物の製造方法において、アミノケイ素化合物と、一般式



[前記式中、

R<sup>1</sup>は、1 もしくは複数の N 原子を有してよい有機基であり、

R<sup>2</sup>は、水素基であるか、または 1 ~ 30 個の C 原子を有する有機基であり、

R<sup>4</sup>は、水素基であるか、または 1 ~ 18 個の C 原子を有する炭化水素基であり、

Y は、O または NR<sup>2</sup>であり、

Z は、モノマー、オリゴマーもしくはポリマーの構造を有する二官能性 ~ 六官能性の有機基であり、これは C 原子を介して結合しているヘテロ原子を少なくとも 10 質量% 含有しており、

E<sup>2</sup>は、単官能性の末端基であるか、または一般式 - Y - C(O) - CR<sup>4</sup> = C(CH<sub>2</sub>R<sup>4</sup>) - OH もしくは - Y - C(O) - CHR<sup>4</sup> - C(O) - CH<sub>2</sub>R<sup>4</sup> の基であり、

x は、1 ~ 5 の整数である] の化合物とを反応させることを特徴とする、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の有機ケイ素化合物の製造方法。

10

20

30

40

50

## 【請求項 5】

アミノケイ素化合物(2)が、少なくとも1の第1級アミノ基を有するアミノシロキサンであることを特徴とする、請求項4記載の方法。

## 【請求項 6】

化合物(2)が、第1級アミノ基あたり、同一のSi原子に結合している1の第2級アミノ基を有していることを特徴とする、請求項5記載の方法。

## 【請求項 7】

化合物(2)が、0.01~約10ミリ当量/g、特に有利には約0.05~5ミリ当量/gの範囲のアミノ基濃度を有していることを特徴とする、請求項5または6記載の方法。

10

## 【請求項 8】

化合物(2)が、25で約100~100000mPa・sの範囲の粘度を有しており、その際、500~50000mPa・sの範囲が有利であることを特徴とする、請求項5から7までのいずれか1項記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、エナミン油およびその製造方法に関する。

## 【0002】

ポリオールもしくはポリアミンから、ジケテンとの反応により、またはエステル交換により、ポリアセトアセテートおよびポリアセトアセトアミドを製造することは、US3668183に記載されている。ジケテンを用いたポリカルビノールの誘導化に関するその他の示唆は、US3542855に記載されている。ポリマー化合物、たとえばポリエーテル、ポリアセテート、ポリエーテルアセタール、ポリエステル、ポリエステルポリオールと、ジケテンまたはアセトアセテートとの反応法は、GB1154726およびGB1218509に開示されている。使用されるポリマーは、少なくとも1のカルビノール基を有しており、これに応じて生成物は少なくとも1のアセトアセチル基を有している。

20

## 【0003】

US6121404は、アセトアセチル化シリコーンポリエトキシレートの製造を記載しており、この場合、末端の、およびまた側位のプロピルポリエトキシレートを有する線状のシロキサンが使用される。反応はジケテンを用いて行われる。

30

## 【0004】

アセトアセチル化ポリオール、ポリエーテルまたはポリエステルは、EP603716によれば、これらの化合物をアミノポリエステルまたはアミノポリエーテルの添加により架橋させることによってエラストマーを製造するために使用される。後者は前者から過剰のポリアミンを添加することによって合成される。

## 【0005】

EP481345によれば、予めアルデヒドまたはケトンによりアルジミンまたはケチミンへと反応された、1より多くのアセトアセテート基を有する化合物をポリアミンと混合する場合に、数時間で硬化する被覆材料が得られる。これに匹敵する方法は、US3668183にも記載されており、この場合、ポリアセトアセトアミドを使用することもできる。

40

## 【0006】

EP483583は、ポリアセトアセトアミドまたは-エステルから、空気湿分の非存在下でアミノシランと反応させることによりエラストマーを形成することを記載している。

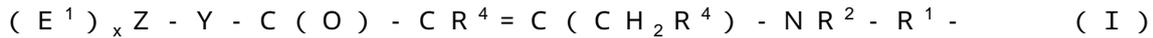
## 【0007】

被膜形成の特別な事例は、US6121404に記載されている。アセトアセチル化シリコーンポリエーテルから水溶液を製造し、該水溶液をアミノシロキサンの添加後に乾燥させ、かつその際にエラストマー被膜が形成される。

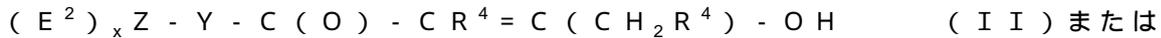
50

## 【0008】

本発明は、一般式



の、少なくとも1のSi結合基を有する有機ケイ素化合物であって、アミノケイ素化合物(2)と、一般式



[前記式中、

R<sup>1</sup>は、1もしくは複数のN原子を有してよい有機基であり、

R<sup>2</sup>は、水素基であるか、または1~30個のC原子を有する有機基であり、

R<sup>4</sup>は、水素基であるか、または1~18個のC原子を有する炭化水素基であり、

Yは、OまたはNR<sub>2</sub>であり、

Zは、モノマー、オリゴマーもしくはポリマーの構造を有する二官能性~六官能性の有機基であり、これはC原子を介して結合しているヘテロ原子を少なくとも10質量%含有しており、

E<sup>1</sup>は、単官能性の末端基であるか、または一般式 - Y - C(O) - CR<sup>4</sup> = C(CH<sub>2</sub>R<sup>4</sup>) - NR<sup>2</sup> - R<sup>1</sup> - のSi - C - 結合した基であり、

E<sup>2</sup>は、単官能性の末端基であるか、または一般式 - Y - C(O) - CR<sup>4</sup> = C(CH<sub>2</sub>R<sup>4</sup>) - OHもしくは - Y - C(O) - CHR<sup>4</sup> - C(O) - CH<sub>2</sub>R<sup>4</sup>の基であり、

xは、1~5の整数である]の化合物との反応により製造することができる、有機ケイ素化合物に関する。

## 【0009】

R<sup>1</sup>は、有利には1もしくは複数のN原子を有してよい二官能性の炭化水素基である。

## 【0010】

これは窒素不含の形では、アルキレン基、アリーレン基またはアラルキレン基に相応し、その際、アルキレン基が有利である。このための例は、式 - CH<sub>2</sub> - 、 - C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> - および - C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> - の二端遊離基である。

## 【0011】

窒素を含有する形では、R<sup>1</sup>は、そのNを有利には、別のN原子から離れて有しており、かつ第2級もしくは第3級アミノ基の形で有している。従って特に有利であるのは、2つのN原子が直接に隣接して存在していないことである。このための例は、式 - C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>NH C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> - 、 - C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N(CH<sub>3</sub>) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> - 、 - C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>NH C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> - 、 - C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>NH C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> N H C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> - 、 - C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N(CH<sub>3</sub>) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> N(CH<sub>3</sub>) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> - または - C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>NH C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> N H C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> - の基である。

## 【0012】

R<sup>2</sup>は、有利には水素基である。

## 【0013】

R<sup>4</sup>は、有利には水素基である。

## 【0014】

Yは、有利には酸素基である。

## 【0015】

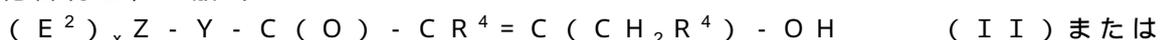
Zは、有利には、少なくとも20質量%、および特に有利には少なくとも25質量%のヘテロ原子含有率を有している。

## 【0016】

xは、有利には1である。

## 【0017】

本発明はさらに、有機ケイ素化合物(1)の製造方法に関し、この方法は、アミノケイ素化合物と、一般式



10

20

30

40

50



[前記式中、

$R^1$ は、1もしくは複数のN原子を有してよい有機基であり、

$R^2$ は、水素基であるか、または1~30個のC原子を有する有機基であり、

$R^4$ は、水素基であるか、または1~18個のC原子を有する炭化水素基であり、

Yは、Oまたは $NR^2$ であり、

Zは、モノマー、オリゴマーもしくはポリマーの構造を有する二官能性~六官能性の有機基であり、これはC原子を介して結合しているヘテロ原子を少なくとも10質量%含有しており、

$E^2$ は、単官能性の末端基であるか、または一般式  $-Y - C(O) - CR^4 = C(CH_2R^4) - OH$  もしくは  $-Y - C(O) - CHR^4 - C(O) - CH_2R^4$  の基であり、

xは、1~5の整数である]の化合物とを反応させることを特徴とする。

10

#### 【0018】

アミノケイ素化合物(2)は、有利には第1級アミノ基を有するアミノシロキサンである。場合により該アミノシロキサンはさらに、第2級アミノ基を有していてもよい。

#### 【0019】

特に有利なアミノケイ素化合物(2)は、式



[式中、 $R^1$ および $R^2$ は、前記の意味を有する]のSi結合した置換基を有する化合物である。

20

#### 【0020】

有利には該アミノケイ素化合物(2)は、水素の排除下で化合物(3)に付加する。

#### 【0021】

有利には化合物(2)は、保護基の試薬、たとえばアルデヒドまたはケトンを用いて予めアミノ基を変換することなく使用される。該化合物は有利には少なくとも1の第1級アミノ基を有する。このための例は、アミノメチル基またはアミノプロピル基である。

#### 【0022】

アミノケイ素化合物(2)を、「ジアミノ」のモノマー、たとえばアミノエチルアミノプロピルシランまたはアミノエチルアミノイソブチルシランから製造する場合には、これらは第1級アミノ基あたり、同一のSi原子に結合した1の第2級アミノ基を有する。しかし該第1級アミノ基は有利には化合物(3)と反応し、その際、第2級アミノ基は、塩基性中心として維持され、従って、プロトン化されてもよい。

30

#### 【0023】

有利には化合物(2)は、0.01~約10ミリ当量/gの範囲、特に有利には約0.05~5ミリ当量/gの範囲のアミノ基濃度を有している。有利な粘度は、25で約100~100000 mPa·sの範囲であり、その際、500~50000 mPa·sの範囲が特に有利である。

#### 【0024】

有機化合物(3)は、アミノケイ素化合物(2)の反応相手として、式(II)および(III)に相応する2つの互変異性体の形で使用することができる。これらの化合物は、基礎となっている、自由な価数が水素で飽和されているベース化合物  $(E^2)_x Z - Y$  (4)と、ジケテン、アセチルケテン、アルキルジケテン、ジケテン-アセトン付加物またはアセトアセテートとを、文献において公知の反応により反応させることにより得られる。有利であるのは、ジケテンもしくはそのアセトン付加物との反応である。

40

#### 【0025】

基「Z」は、その二官能性~六官能性に基づいて、2~6個の別の基と結合している有機基である。「E」+「Y」の合計は、この官能性の数に相応する。最も簡単なケースでは、「Z」は、二官能性であり、これが有利でもある。この場合「Z」は、2つのY基に、または1つのY基と1つの単官能性の末端基とに結合している。単官能性の末端基は、飽和もしくは不飽和の炭化水素基であってよく、またはアシル基、たとえばアセテート基

50

、ブチレート基、パルミテート基またはステアレート基であってもよく、またアクリレート基、メタクリレート基またはベンゾエート基であってもよい。

【0026】

基「Z」は、少なくとも10質量%のヘテロ原子含有率を有する。ヘテロ原子は、O原子、N原子、B原子、P原子およびS原子の群から選択されている。有利にはO原子/N原子であり、特にO原子である。基「Z」は、高い極性ひいては高い親水性を化合物(1)に導入するためのものであり、そのため、ヘテロ原子の含有率が高いことが有利である。特に有利には、基「Z」はポリエーテルまたはポリエステルである。ポリエーテルのための例は、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドまたはポリブチレンオキシド(ポリTHF)ならびに一般式 $(C_aH_{2a}O)_n C_aH_{2a}$  [式中、 $a = 2, 3$ または4であり、かつnは、1~500、有利には1~100の整数である]のコポリマーでもある。

10

【0027】

三官能性~六官能性の基「Z」は、通常、同じ数の官能性のアルコールからも、アミンからも出発される。たとえばトリメチロールプロパンまたはアンモニアから、エチレンオキシドを用いて「Z」が一般式 $C_2H_5C(CH_2(OC_2H_4)_{n/3})_3$ または $N(C_2H_4(OC_2H_4)_{n-3/3})_3$ であるベース化合物(4)が得られ、これらの自由な価数は酸素原子(Y)と結合しており、これらは自体、水素により飽和されている。より高い官能価を有する化合物(4)を製造するために、通常は相応してより高い官能価を有するカルビノール化合物またはアミノ化合物を使用する。四官能性は、ペンタエリトリットまたはエチレンジアミンから、六官能性はソルビットまたはトリス-(アミノエチル)アミンからである。

20

【0028】

相応するポリエステルは、同一の、もしくは類似の出発化合物から、環式エステル(ラクトン)を一般に公知の方法により開環重合することによって製造することができる。有利なベース化合物(4)は、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールおよびこれらのコポリマー、ならびにこれらのモノアルキルエーテルである。後者は「Y」が酸素であり、かつ「E」がアルキル基(メチル、アルキル、ブチル)である特殊な事例である。化合物(3)への反応に関しては、これらの化合物(4)は、単官能性である。アミノケイ素化合物(2)に対して、ここから製造される化合物(3)は同様に単官能性であり、従ってこれらの化合物は極性のポリマーによりアミノ基を飽和するために役立つ。

30

【0029】

これに対してポリアルキレングリコールから同様に、化合物(2)に対して二官能性の反応相手(3)が得られ、従ってこれは連鎖延長作用を有する。このようにして、化合物(2)が、分子あたり少なくとも3個のアミノ基を有している場合には、分枝鎖状の生成物(1)を得ることができる。交互のシロキサンポリエーテル構造が生じる。

【0030】

化合物(3)と、(第1級)アミノケイ素化合物(2)との、本発明による-ケトエナミン(1)への反応は、外部からの加熱なしで自発的に進行するが、しかし熱の供給は(1)の合成を促進する効果がある。基本的に化合物(2)および(3)を広い範囲で相互に組み合わせて反応させることができる。アミノ基に対する-ケトカルボニル基(もしくはそのエノール互変異性体)の化学量論的な過剰は、当然のことながら、過剰の-ケトカルボニル基を有する生成物を生じ、かつ逆の場合には、過剰のアミノ基を有する生成物が生じる。これを回避するためには、有利には0.8~1.2、特に有利には0.9~1.1の第1級アミノ基に対する-ケトカルボニル基の化学量論比を使用する。

40

【0031】

分子あたり1より多くの-ケトカルボニル基(もしくはそのエノール互変異性体)を有するのみの化合物(3)を使用する場合、合成の目的に応じて、たとえば生成物の分子量を調整するために、または極簡単にゲル化作用を回避するために、これらのモル比から逸脱することが必要な場合もある。このような場合には、反応性の基のモル比は約0.1~約1.0まで変化してよい。

50

## 【0032】

反応温度は有利には0～約140 であり、特に有利には20～約100 である。

## 【0033】

周囲の圧力は重要ではない。標準圧力下または真空下での反応は有利である。反応水を真空下で除去する場合には、これにより多くの場合、反応速度が向上する。反応水が完全に生成物中で可溶性でない場合にも、反応水を除去することは有利である。というのも、清澄な生成物が得られるからである。

## 【0034】

以下の実施例は、本発明をさらに詳細に説明するためのものである。

## 【0035】

例1：

25 で、3 - (アミノエチルアミノ)プロピル - メチルシロキシ単位とジメチルシロキシ単位とからなり、かつ粘度 $980 \text{ mm}^2 / \text{s}$  (25 )で、0.293ミリ当量/gのアミン含有率を有する、市販のアミノシロキサン125gを装入する。外部から加熱を行うことなく、平均重合度10.4を有するメチルポリエチレングリコールアセトアセテート10.2gを計量供給する。乳濁した混合物は若干加熱され、かつその際に粘度が高まる。清澄で帯黄色のシロキサンポリエーテルコポリマーが得られるまで攪拌する。 $^1\text{H}$ -NMR分光分析は、アセチル基の信号が2.3ppmでそれ以上検出することができず、かつその代わりにエナミンのメチル基が1.9ppmで一重項として目視可能であることによって、アセトアセテートのエナミンへの完全な反応を示す。該コポリマーは、構造要素(ポリエーテル) -  $\text{O}_2\text{C} - \text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{NH} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH} - \text{C}_3\text{H}_6 -$  (シロキサン)を有している。

## 【0036】

例2：

例1と同様に実施するが、ただしその際、例1からのアミノシロキサン125gの代わりに、3 - (アミノエチルアミノ)プロピル - ジメチルシロキシ単位とジメチルシロキシ単位とからなり、アミン価0.78を有するテレキルなアミノシロキサン47gを使用する。同量のアセトアセテートを含有する混合物は当初、同様に強く濁っているが、しかし弱い発熱反応で終了時に向かって清澄になる。反応は外部からの加熱を行うことなく約24時間で終了し、これは $^1\text{H}$ -NMR分光分析により確認される。ポリエーテルおよびシロキサン間の構造要素は、例1からのコポリマーに相応する。

## 【0037】

例3：

例2からのテレキルなアミノシロキサン47gを25 で、同じモル量のエチレン割合とプロピレン割合とを有し、かつ平均分子量1970gを有するブチル(ポリエチレン) - (ポリプロピレン) - グリコールアセトアセテート35.5gと混合し、その際、原料は完全に非相容性である。良好に攪拌すると、該混合物は50 で約4時間後に清澄になり、かつ帯黄色の高粘性油状物が得られる。 $^1\text{H}$ -NMR分光分析で、生成物はアセチルピーク(2.3ppm)を同時に欠きながら、エナミンの $\text{CH}_3$ 基の新たな一重項が1.9ppmで認められる。ポリエーテルおよびシロキサン間の構造要素は、例1からのコポリマーに相応する。

## 【0038】

例4：

例3からのポリエーテルアセトアセテート35.5gを、第1級アミノ基のみを有し、かつ第1級/第2級アミノ基の組み合わせを有していないアミノシロキサンと反応させる。ここに、アミノ基含有率0.38ミリ当量/gを有するテレキルなアミノプロピル - PDMS 95gを、強力な攪拌下に計量供給する。反応混合物が清澄になった後、50 でさらに2時間攪拌する。清澄な帯黄色の油状物が得られ、これは $^1\text{H}$ -NMR分光分析でふたたびエナミンの $\text{CH}_3$ ピークを1.9ppmで有している。末端基の構造は、構造要素(ポリエーテル) -  $\text{O}_2\text{C} - \text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{NH} - \text{C}_3\text{H}_6 -$  (シロキサン)に相応

10

20

30

40

50

する。

【0039】

例5：

平均して44のエチレンオキシ単位を有する脱水されたポリエチレングリコール195.4gを、80 でジケテン18.0gと反応させてビスアセトアセテートが得られ（触媒はジアザピシクロオクタン0.1g）、かつ過剰のジケテンをその後、真空下で除去する。25 に冷却後、3-アミノプロピレン末端基を有し、かつ0.52ミリ当量/gのアミン濃度を有するシリコン油テレキルを合計して192.5g計量供給する。良好な攪拌下に、まず乳白色の混合物がわずかに加熱されて清澄になる。次いで50 でさらに2時間、後反応させ、かつ約0.25ミリ当量/gの -ケトエナミン濃度を有する帯黄色の高粘性油状物を得られる。<sup>1</sup>H-NMR分光分析で、遊離のアミノプロピル(Si)基は検出されないが、しかし例4の生成物中と同様の構造要素が検出される。該ポリマーは、乳化剤の添加を行わなくても水中で分散可能である。

10

【0040】

例6：

例5からの生成物は、末端の -ケトエステル基を有しており、これをさらに反応させることができる：該生成物202g（アセトアセテート50ミリ当量/g）を、THF50gで希釈した後、25 でジメチルアミノプロピルアミン5.2gと混合する。わずかな発熱反応下で2時間後に、 -ケトエナミン基を介して結合しているポリマー部分を有し、かつ第3級アミノ基で末端停止されているテレキルなPDMS-ポリエーテル-コポリマーが得られる。第3級アミノ基の濃度は、0.24ミリ当量/gである。<sup>1</sup>H-NMR分光分析で、例4の生成物中と同様の構造要素が確認される。

20

【0041】

例7：

例5においてと同様に、平均して44のエチレンオキシ単位を有する脱水されたポリエチレングリコール97.7gと、ジケテン9.0gとから、そのビスアセトアセテートを製造し、かつ過剰のジケテンを除去する。強力な攪拌下に、ここで使用されるアミノプロピル-PDMS385g（NH<sub>2</sub> 200ミリ当量）を供給する。50 で2時間後に、乳白色の混合物から、なおわずかに濁った、帯黄色の油状物を得られ、その<sup>1</sup>H-NMR分光分析は、アセトアセテート基に関する信号をもはや有していない。その代わりに、C H<sub>3</sub>ピークに基づいて、例6からの生成物と同一の構造要素を確認することができる。

30

【0042】

該コポリマーは、過剰のアミノプロピレン末端基を、0.20ミリ当量/gの濃度で有している。

【0043】

例8：

例5に記載のポリエーテルビスアセトアセテートの製造を繰り返す。得られた生成物10.6gを、強力な攪拌下に、例1からの市販のアミノシロキサン68gと混合する。わずかに加熱されて粘度はまず徐々に、次いで次第に顕著に上昇する。なお濁っている混合物を、テフロン型に流す。該コポリマーは硬化してわずかに帯黄色のエラストマーが生じ、そのポリエーテル成分およびシロキサン成分は、構造-O<sub>2</sub>C-CH=C(CH<sub>3</sub>)-NH-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-NH-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-の要素を介して相互に結合されている。

40

【手続補正書】

【提出日】平成20年7月8日(2008.7.8)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0028】

相応するポリエステルは、同一の、もしくは類似の出発化合物から、環式エステル（ラクトン）を一般に公知の方法により開環重合することによって製造することができる。有利なベース化合物（４）は、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールおよびこれらのコポリマー、ならびにこれらのモノアルキルエーテルである。後者は「Ｙ」が酸素であり、かつ「Ｅ」がアルキル基（メチル、エチル、プロピル、ブチル）である特殊な事例である。化合物（３）への反応に関しては、これらの化合物（４）は、単官能性である。アミノケイ素化合物（２）に対して、ここから製造される化合物（３）は同様に単官能性であり、従ってこれらの化合物は極性のポリマーによりアミノ基を飽和するために役立つ。

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2006/068796

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C07F7/08 C08G77/46		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07F 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		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 121 404 A (LILES DONALD TAYLOR [US]) 19 September 2000 (2000-09-19) cited in the application column 6, line 10 -----	1-8
<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  5 March 2007	Date of mailing of the international search report  15/03/2007	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 6818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Bergmeier, Martin	

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No  
PCT/EP2006/068796

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6121404	A	NONE	

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2006/068796
---

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C07F7/08 C08G77/46		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C07F C08G		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der In Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 6 121 404 A (LILES DONALD TAYLOR [US]) 19. September 2000 (2000-09-19) in der Anmeldung erwähnt Spalte 6, Zeile 10	1-8
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist ** Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *** Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *g* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche		Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
5. März 2007		15/03/2007
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 6116 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-8016		Bevollmächtigter Bediensteter  Bergmeier, Martin

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/068796

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6121404	A	KEINE	

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, 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, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(特許庁注：以下のものは登録商標)

## 1. テフロン

(74)代理人 100110593

弁理士 杉本 博司

(74)代理人 100128679

弁理士 星 公弘

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(74)代理人 230100044

弁護士 ラインハルト・アインゼル

(72)発明者 クリスティアン ヘルツィヒ

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

Fターム(参考) 4H049 VN01 VP10 VQ03 VQ21 VQ35

4J005 AA04 BD08

4J029 AA02 JC712 KH01