

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6214625号
(P6214625)

(45) 発行日 平成29年10月18日(2017.10.18)

(24) 登録日 平成29年9月29日(2017.9.29)

(51) Int. Cl.		F I
CO8G 77/38	(2006.01)	CO8G 77/38
CO8L 83/07	(2006.01)	CO8L 83/07
CO8L 101/00	(2006.01)	CO8L 101/00
A61K 6/027	(2006.01)	A61K 6/027
A61K 6/10	(2006.01)	A61K 6/10

請求項の数 16 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-506130 (P2015-506130)
 (86) (22) 出願日 平成25年2月25日 (2013.2.25)
 (65) 公表番号 特表2015-516488 (P2015-516488A)
 (43) 公表日 平成27年6月11日 (2015.6.11)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2013/053668
 (87) 国際公開番号 W02013/156187
 (87) 国際公開日 平成25年10月24日 (2013.10.24)
 審査請求日 平成27年10月16日 (2015.10.16)
 (31) 優先権主張番号 102012206508.3
 (32) 優先日 平成24年4月20日 (2012.4.20)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 501073862
 エボニック デグサ ゲーエムベーハー
 Evonik Degussa GmbH
 ドイツ連邦共和国 エッセン レリングハウザー シュトラッセ 1-11
 Rellinghauser Strasse 1-11, D-45128 Essen, Germany
 (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 100099483
 弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規の、簡単に製造可能な、VOC還元された、環境保護性の(メタ)アクリルアミド官能性シロキサン系、その製造法ならびに前記シロキサン系の使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

a)

(i) そのつど、規定された量の水の存在下での、アミノアルキル官能性アルコキシシランまたはアミノアルキル官能性アルコキシシラン混合物、

または

(ii) 少なくとも1つのアミノアルキル官能性アルコキシシランの加水分解生成物または縮合生成物

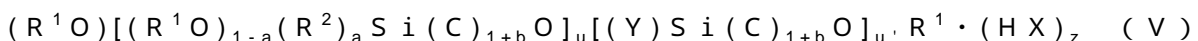
または

(iii) 少なくとも1つのアミノアルキル官能性アルコキシシラン、および少なくとも1つのアミノアルキル官能性アルコキシシランの加水分解生成物および/または縮合生成物を含む混合物

から選択された、アミノアルキル官能化されたケイ素化合物である成分Aを、アクリル酸無水物である成分Bと、任意に希釈剤の存在下で反応させ、および任意に

b) 前記希釈剤および/または加水分解アルコールの少なくとも一部分を除去することに由来するアクリルアミド官能性シロキサンを含む組成物であって、

前記アクリルアミド官能性シロキサンは、一般式V



のアクリルアミド官能性シロキサンであり、その際に

- C は、
 - $(\text{CH}_2)_c - [(\text{NH})(\text{CH}_2)_d]_e [(\text{NH})](\text{CH}_2)_f]_g \text{NH}_{(1-h)} \text{R}^3_h - (\text{CO})\text{CR}^4 = \text{CHR}^5$ 、
 - $(\text{CH}_2)_j - \text{NH}(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}) - (\text{CO})\text{CR}^4 = \text{CHR}^5$ および
 - $(\text{CH}_2)_j - \text{NH}_{2-p}(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH} - (\text{CO})\text{CR}^4 = \text{CHR}^5)_p$
- から選択されたアクリルアミドに相応し、
- Y は、 OR^1 に相応するかまたは架橋および / または空間架橋された構造において、互いに独立して、 OR^1 または $\text{O}_{1/2}$ に相応し、
 - その際に R^1 は、独立して、1 ~ 8 個の C 原子、殊に 1、2、3 または 4 個の C 原子を有する、直鎖状、分枝鎖状または環状のアルキル基であるか、または任意に少なくとも部分的に水素に相応し、および R^2 は、独立して、1 ~ 8 個の C 原子を有する直鎖状、分枝鎖状または環状のアルキル基であり、
 - R^3 は、独立して、1 ~ 8 個の C 原子を有する直鎖状、分枝鎖状または環状のアルキル基、アリール基またはアルキルアリール基であり、
 - R^4 は、独立して、水素原子またはメチル基であり、および R^5 は、独立して、水素原子またはメチル基であり、とりわけ、 R^5 は、水素原子であり、
 - HX は、酸であり、その際に X は、無機酸基または有機酸基であり、
 - それぞれ独立して、a は、0 または 1 であり、それぞれ独立して、b は、0 または 1 であり、有利に b は、0 であり、それぞれ独立して、整数 u は、2 以上であり、u' は、0 以上であり、および z は、0 以上であり、および $(u + u')$ は、2 以上であり、
 - その際に、前記組成物は、本質的に、希釈剤不含であり、
 - その際に、c は、独立して、1、2、3、4、5 および 6 から選択され、d は、独立して、1、2、3、4、5 および 6 から選択され、e は、独立して、0、1、2、3、4、5 および 6 から選択され、f は、独立して、1、2、3、4、5 および 6 から選択され、g は、独立して、0、1、2、3、4、5 および 6 から選択され、および h は、独立して、0 または 1 であり、j = 1、2 または 3 および p = 0、1 または 2 であり、有利に p は、0 および 1 から選択されている、組成物。

10

20

【請求項 2】

- 前記アミノアルキル官能性アルコキシシランが式 I
- $$(\text{R}^1\text{O})_{3-a-b} (\text{R}^2)_a \text{Si} (\text{B})_{1+b} \quad (\text{I})$$
- に相応し、および式 I 中の前記基 B は、独立して、式 I I
- $$-(\text{CH}_2)_c - [(\text{NH})(\text{CH}_2)_d]_e [(\text{NH})](\text{CH}_2)_f]_g \text{NH}_{(2-h)} \text{R}^3_h \quad (\text{I I})$$
- の基に相応し、式 I 中、 R^1 は、独立して、1 ~ 8 個の C 原子、殊に 1、2、3 または 4 個の C 原子を有する直鎖状、分枝鎖状または環状のアルキル基であり、 R^2 は、独立して、1 ~ 8 個の C 原子を有する直鎖状、分枝鎖状または環状のアルキル基であり、および式 I I 中、 R^3 は、独立して、1 ~ 8 個の C 原子を有する直鎖状、分枝鎖状または環状のアルキル基、アリール基またはアルキルアリール基であり、および式 I 中、a は、独立して、0 または 1 であり、b は、独立して、0 または 1 であり、有利に b は、0 であり、式 I I 中、c は、独立して、1、2、3、4、5 および 6 から選択され、d は、独立して、1、2、3、4、5 および 6 から選択され、e は、独立して、0、1、2、3、4、5 および 6 から選択され、f は、独立して、1、2、3、4、5 および 6 から選択され、g は、独立して、0、1、2、3、4、5 および 6 から選択され、および h は、独立して、0 または 1 であり、または基 B は、式 I I I
- $$-(\text{CH}_2)_j - \text{NH}_{2-p}(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2)_p \quad (\text{I I I})$$
- 〔式中、j = 1、2 または 3 および p = 0、1 または 2 であり、有利に p は、0 および 1 から選択されている〕に相応することを特徴とする、請求項 1 記載の組成物。

30

40

【請求項 3】

- 前記アクリル酸無水物が式 I V
- $$(\text{CHR}^5 = \text{CR}^4\text{CO})_2\text{O} \quad (\text{I V})$$
- 〔式中、 R^4 は、独立して、水素原子またはメチル基であり、および R^5 は、独立して、水

50

素原子またはメチル基であり、とりわけ、 R^5 は、水素原子である]に相応することを特徴とする、請求項1または2記載の組成物。

【請求項4】

請求項1と同様に規定された一般式Vのアクリルアミド官能性シロキサンを含む組成物を製造する方法であって、

- 前記方法を少なくとも1つの工程で水、特に規定された量の水の存在下に実施し、および

- 成分A、

(i) 請求項2と同様に規定された、式Iの少なくとも1つのアミノアルキル官能性アルコキシシランまたはアミノアルキル官能性アルコキシシラン混合物、または

(ii) 式Iの少なくとも1つのアミノアルキル官能性アルコキシシランの加水分解生成物または縮合生成物

または

(iii) 式Iの少なくとも1つのアミノアルキル官能性アルコキシシランおよび式Iの少なくとも1つのアミノアルキル官能性アルコキシシランの加水分解生成物および/または縮合生成物を含む混合物から選択されたアミノアルキル官能性ケイ素化合物を、

- 成分B、請求項3と同様に規定された、式IVのアクリル酸無水物と、任意に、希釈剤中で反応させ、および

- 任意に、前記希釈剤および反応の際に形成される加水分解アルコールを少なくとも部分的に除去することによる、前記方法。

【請求項5】

式Iのアミノアルキル官能性アルコキシシランは、

a) R^1 が独立して、メチルまたはエチルであり、および $a = 0$ および $b = 0$ および $c = 1$ 、2または3であり、かつ式IIの基Bで、 $g = 0$ および $e = 1$ および $h = 0$ 、 $d = 1$ 、2、3、特に $d = 2$ であるか、または

b) R^1 が独立して、メチルまたはエチルであり、および $a = 0$ および $b = 0$ および $c = 3$ であり、かつ式IIの基Bで、 g 、 e および h がそれぞれ0であるか、またはそれとは別に、 $a = 0$ 、 $b = 0$ 、 $c = 3$ であり、かつ式IIの基Bで、 $e = 1$ 、 $d = 1$ 、2、3、特に $d = 2$ でありかつ $g = 0$ 、 $h = 0$ であるか、または式IIの基Bで、 $e = g = 0$ または1、および $d = f = 2$ または3 および $h = 0$ および $c = 3$ であるか、または式IIIの基Bで、 $j = 3$ および p が1または2であるか、または

c) R^1 が独立して、メチルまたはエチルであり、および $a = 0$ および $b = 0$ および $c = 2$ であり、かつ式IIの基Bで、 g 、 e および h がそれぞれ0であるか、またはそれとは別に、 $a = 0$ 、 $b = 0$ 、 $c = 3$ であり、かつ式IIの基Bで、 $e = 1$ 、 $d = 1$ 、2、3、特に $d = 2$ でありかつ $g = 0$ 、 $h = 0$ であるか、または式IIの基Bで、 $e = g = 0$ または1、および $d = f = 2$ または3 および $h = 0$ および $c = 2$ であるか、または式IIIの基Bで、 $j = 3$ および p が1または2であるか、または

d) R^1 が独立して、メチルまたはエチルであり、および $a = 0$ および $b = 0$ および $c = 1$ であり、かつ式IIの基Bで、 g 、 e および h がそれぞれ0であるか、またはそれとは別に、 $a = 0$ 、 $b = 0$ 、 $c = 3$ であり、かつ式IIの基Bで、 $e = 1$ 、 $d = 1$ 、2、3、特に $d = 2$ でありかつ $g = 0$ 、 $h = 0$ であるか、または式IIの基Bで、 $e = g = 0$ または1、および $d = f = 2$ または3 および $h = 0$ および $c = 1$ であるか、または式IIIの基Bで、 $j = 3$ および p が1または2であることを特徴とする、請求項4記載の方法。

【請求項6】

一般式Iのアミノアルキル官能性シランは、3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、3 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3 - アミノプロピルメチルジエトキシシラン、1 - アミノメチルトリメトキシシラン、1 - アミノメチルトリエトキシシラン、2 - アミノエチルトリメトキシシラン、2 - アミノエチルトリエトキシシラン、3 - アミノイソブチルトリメトキシシラン、3 - アミノイソブチルトリエトキシシラン、N - n - ブチル - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、

N - n - ブチル - 3 - アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N - n - ブチル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - n - ブチル - 3 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N - n - ブチル - 1 - アミノメチルトリエトキシシラン、N - n - ブチル - 1 - アミノメチルメチルジメトキシシラン、N - n - ブチル - 1 - アミノメチルトリメトキシシラン、N - n - ブチル - 1 - アミノメチルメチルトリエトキシシラン、ベンジル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、ベンジル - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、ベンジル - 2 - アミノエチル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、ベンジル - 2 - アミノエチル - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、ジアミノエチレン - 3 - プロピルトリメトキシシラン、ジアミノエチレン - 3 - プロピルトリエトキシシラン、トリアミノジエチレン - 3 - プロピルトリメトキシシラン、トリアミノジエチレン - 3 - プロピルトリエトキシシラン、(2 - アミノエチルアミノ) - エチルトリメトキシシラン、(2 - アミノエチルアミノ) - エチルトリエトキシシラン、(1 - アミノエチルアミノ) - メチルトリメトキシシランおよび(1 - アミノエチルアミノ) - メチルトリエトキシシランから選択されており、その際に、殊にジアミノアルコキシシランおよび/またはトリアミノアルコキシシランが好ましいことを特徴とする、請求項 4 または 5 記載の方法。

10

【請求項 7】

式 I V のアクリル酸無水物は、メタクリル酸無水物または(置換されていない)アクリル酸無水物であることを特徴とする、請求項 4 記載の方法。

【請求項 8】

前記の規定された量の水は、殊に式 I の、前記方法で使用されるアミノアルキル官能性ケイ素化合物のケイ素原子 1 モル当たり、水 0 . 1 ~ 4 . 5 モル、特に 0 . 1 ~ 2 . 0 モルであり、有利には、前記ケイ素化合物のケイ素原子 1 モル当たり、水 0 . 3 ~ 1 . 5 モルであり、特に有利には、前記ケイ素化合物のケイ素原子 1 モル当たり、水 0 . 5 ~ 1 . 0 モルであることを特徴とする、請求項 4 から 7 までのいずれか 1 項に記載の方法。

20

【請求項 9】

前記成分 B との反応の工程前の方法工程において、特に成分 (A) (i) からの成分 (A) (i i) または (i i i) の製造のために、前記の規定された量の水を調節することを特徴とする、請求項 4 から 8 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

- あとに述べる部分工程を含む工程 (I a) において、成分 A、アミノアルキル官能性ケイ素化合物、(i) によれば、請求項 2、5 または 6 と同様に規定された、式 I の少なくとも 1 つのアミノアルキル官能性アルコキシシランに、任意に、希釈剤、特にアルコール、特に有利にメタノール、エタノールまたはプロパノールとの混合物中で、

30

- 規定された量の水を添加し、
- 任意に、加水分解アルコールおよび/または添加された希釈剤を少なくとも部分的に除去し、

- 生じる混合物に式 I V のアクリル酸無水物を添加し、とりわけ、式 I V のアクリル酸無水物を、前記混合物の温度が 75 を超えて上昇しない程度に供給し、

- 任意に、前記混合物に安定剤を添加するか、または
- それとは別に、あとに述べる部分工程を含む工程 (I b) において、成分 A、アミノアルキル官能性ケイ素化合物を、(i i) または (i i i) によれば、任意に、希釈剤、特にアルコール、特に有利にメタノール、エタノールまたはプロパノールとの混合物で、

40

- 式 I V のアクリル酸無水物と反応させ、とりわけ、式 I V のアクリル酸無水物を、前記混合物の温度が 75 を超えて上昇しない程度に供給し、

- 任意に、前記混合物に安定剤を添加し、および
- 工程 (I I a) において、他の選択可能な方法により、工程 (I) 後に、任意に、添加された希釈剤ならびに任意に形成された加水分解アルコールおよび任意に、前記反応の際に形成された水を、少なくとも部分的に周囲圧力下または減圧下および高められた温度で除去するか、または

- 工程 (I I b) において、さらなる他の選択可能な方法により、工程 (I) 後に、前

50

記混合物に塩基を添加し、任意に、

- 沈殿物を分離し、
- 有機酸を添加し、および加水分解アルコールおよび/または希釈剤を少なくとも部分的に除去することによる、請求項 4 から 9 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 1】

式 I V のアクリル酸無水物から遊離されるアクリルカルボニル官能基のモル比に対する、アミノアルキル官能性ケイ素化合物、殊に式 I のアミノアルキル官能性シランの窒素原子のモル比は、+ / - 0 . 5、特に + / - 0 . 2 の変動幅をもって、1 対 5 ~ 5 対 1、殊に 1 対 2 ~ 2 対 1、有利に 1 対 1 . 5 ~ 1 . 5 対 1、特に有利に 1 対 1 の範囲内にあることを特徴とする、請求項 4 から 1 0 までのいずれか 1 項に記載の方法。

10

【請求項 1 2】

アクリルアミド官能性シロキサンの作用物質含量を、全組成物において、0 . 0 0 0 1 ~ 9 9 . 9 質量%、殊に 1 0 ~ 8 0 質量%、有利に 2 0 ~ 6 0 質量%、特に有利に 3 5 ~ 6 0 質量%に調節することを特徴とする、請求項 4 から 1 1 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 3】

前記揮発性希釈剤および加水分解アルコールを 1 2 質量%以下ないし 0 質量%、特に 1 0 質量%以下、特に有利に 5 質量%以下、殊に有利に 2 質量%以下ないし 0 . 0 0 0 1 質量%、殊に 1 質量%以下ないし 0 . 0 0 0 1 質量%の全組成物中の含量になるまで除去し、その際にこの除去は、とりわけ、殊に 1 ~ 1 0 0 0 ミリバール、有利に 0 . 0 0 1 ~ 3 5 0 ミリバールの範囲内の減圧下で蒸留することによって行なわれることを特徴とする、請求項 4 から 1 2 までのいずれか 1 項に記載の方法。

20

【請求項 1 4】

アクリルアミド官能性シランを蒸留により分離することを特徴とする、請求項 4 から 1 3 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 5】

請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の組成物ならびに助剤、水、ポリマー、希釈剤、添加剤、顔料、充填剤、酸、塩基または緩衝剤から選択された、少なくとも 1 つのさらなる配合物成分を含む配合物。

30

【請求項 1 6】

付着助剤としての
 ガラスを機能化するため、殊にガラス繊維を機能化するための、
 充填剤、顔料、有機表面および/または無機表面を変性するための、
 殊に充填剤被覆、顔料の被覆、有機表面または無機表面の被覆としての、
 歯科用印象材料における、
 歯科用プラスチック材料における、
 モノマーもしくはポリマー、殊に熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、エラストマーと共に、ポリマー中の添加剤、接着剤中の添加剤、シーリング剤中の添加剤、繊維複合材料中の添加剤としての、
 ポリマーを機能化するための、
 ポリマーの特性プロフィールを調節するための、
 マスターバッチを製造するための、
 樹脂系、殊に不飽和有機樹脂系、殊にアクリルアミドアルキル官能性アルコキシシロキサンまたはアクリルアミドアルキル官能性アルコキシシランならびにこれらの混合物中の添加剤としての、
 請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の組成物、または請求項 1 5 記載の配合物の使用。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

50

本発明は、1つの組成物、および(メタ)アクリルアミド官能性シロキサン、特に(メタ)アクリルアミド官能性アルコキシシロキサンを含む組成物の製造法、ならびに前記組成物の使用に関する。

【0002】

繊維複合材料におけるガラス繊維の使用のために、このガラス繊維は、しばしば、官能化されたシランで表面処理される。これは、通常、有機官能性シランが溶解されている水性サイズ剤を用いて行なわれる。前記シランの化学的機能に依存して、望ましい性質、例えば繊維強度は、プラスに影響を及ぼされうるし、切断性(特に、短繊維強化のために)もプラスに影響を及ぼされうる。その際に、有機官能性シランは、本質的に、無機繊維と有機樹脂との間の付着補助に貢献する。前記適用を、水性サイズ剤を用いて達成しようと努力しても、有機官能性シランの製造は、なお有機溶剤中で行なわれる。

10

【0003】

すなわち、前記繊維複合材料の性能を向上させるために、例えば特別なメタクリル官能化されたシラン、例えば3-メタクリルオキシプロピル-トリメトキシシランが繊維複合材料において使用されており、例示的には、熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂が挙げられる。別の用途においても、例えば充填剤の変性の際、被覆において、または接着剤/シーリング剤において、前記の官能化されたシランは、有機マトリックスと無機マトリックスとの間の付着助剤として使用される。

【0004】

さらなる用途は、特別な性質に変性すること、例えばガラス繊維の切断性を向上させることにある。そのために利用される化合物の幾つかは、メタクリルアミドアルキルアルコキシシラン、例えば $(RO)_xRSiNH(CO)C(CH_3)=CH_2$ であるか、またはクロム(III)メタクリル酸クロコ錯体、例えばDu Pont社のVolan(登録商標)($R=C_1\sim C_6$ アルキル基)でもある。

20

【0005】

前記化合物を水性サイズ剤中に供するために、この化合物は、良好な水溶性を有していなければならない。クロムをベースとするメタクリレート化合物は、良好な水溶性を示す。しかし、この化合物は、重金属を含むという欠点をもつ。前記メタクリルアミドアルキルアルコキシシランは、水性媒体中で、アルコキシ基の加水分解および相応するアルコールであるメタノール(有毒)およびエタノールの放出、ひいてはVOC(volatile organic compounds:揮発性有機化合物)の形成をまねく。

30

【0006】

WO 00/75148 A1(ここでは、比較例2)には、ジブチル錫オキシド(DBTO)の存在下でメタクリル酸メチルエステルを用いてアミノプロピルトリエトキシシランから出発する合成が記載されている。この反応は、一連の欠点を有し、一方で、可能なかぎり完全な反応のために、100%の過剰のメタクリル酸エステルが使用され、この過剰のメタクリル酸エステルは、元通りに留去されなければならない。したがって、空時収量は、劣悪である。そのうえ、この反応は、165~170の高温で実施され、それによって、アクリル酸の重合傾向に基づく問題を生じる。重合を回避するために、安定剤を使用しなければならない。可能なかぎり完全な反応のための触媒として、有害な、環境を脅かす錫有機化合物、例えばジブチル錫オキシド(DBTO)が使用される。この方法のさらなる欠点は、高い塔底温度および可能なかぎり低い絶対圧力での反応生成物の費用の掛かる精留である。そのために、塔内での重合を回避させる目的で、さらなる気相安定剤を使用することができる。塔底部内には、個別に廃棄されなければならない、重金属含有残留物が残存する。この蒸留生成物は、Momentive社から商業的に入手可能な製品Y-5997 $(CH_3O)_x(C_2H_5O)_{3-x}Si(CH_2)_3NH(CO)C(CH_3)=CH_2$ であり、水中でほとんど不溶性である。

40

【0007】

米国特許第3249461号明細書中には、メタクリロイルクロリドを不活性の無水の芳香族炭化水素含有溶剤中でアミノプロピルトリエトキシシランと反応させることによる

50

、メタクリルアミドプロピルメトキシシランの合成が記載されている。このプロセスにおける欠点は、このプロセスから費用を掛けて分離しなければならない、等モル量の塩化水素が放出されることである。さらに、芳香族溶剤の使用は、生態学的に望ましいものではない。さらに、高い溶剤割合は、空時収量を減少させる。また、ジニトロベンゼンを安定剤として使用することは、欠点である。

【 0 0 0 8 】

本発明の課題は、使用の際に、揮発性溶剤（VOC）をより少なく放出する、さらなる（メタ）アクリルアミド官能性ケイ素有機化合物ならびにその製造および使用を提供することであった。さらに、（メタ）アクリルアミド官能性ケイ素有機化合物は、改善された付着強さを示すべきであり、殊に当該（メタ）アクリルアミド官能性ケイ素有機化合物は、接着剤およびシーリング剤における添加剤または添加物として、当該の接着剤およびシーリング剤の付着強さを改善すべきである。そのうえ、有毒化合物、例えばクロム（I I I）化合物または錫化合物を使用することなく、良好な変換を生じる、重金属を含まない方法を開発すべきであった。同様に、技術水準で必要とされる安定剤の使用を減少させるべきであり、殊に気相安定剤を使用することなく十分に実施し得る方法を開発すべきであった。さらなる課題は、ワンポット反応としての製造を可能にする方法を見出すことであった。さらなる課題は、前記製造の際に有機溶剤の負荷量を減少させ、前記製造をより環境認容性に構成させ、かつ、とりわけ、アルコキシ官能基の加水分解による前記使用の際のVOC放出量を著しく減少させることにあった。さらに、（メタ）アクリルアミド官能性ケイ素有機化合物は、貯蔵安定性であるべきである。そのうえ、（メタ）アクリルアミド官能性ケイ素有機化合物の使用範囲は、拡大されかつ新規使用が見出されるべきである。

【 0 0 0 9 】

これらの課題は、請求項 1 および請求項 1 6 にそれぞれ記載された組成物、ならびに請求項 5 に記載された方法、請求項 1 7 に記載された配合物および請求項 1 8 に記載された使用で解決された。その際に、好ましい実施態様は、従属請求項中および明細書中に説明されている。

【 0 0 1 0 】

同様に、前記課題は、アミノシラン、殊にアミノアルキルアルコキシシラン、有利にジアミノアルキル官能性シランおよびノまたはトリアミノアルキル官能性シランを湿分または水性媒体の存在下で（同義語：水の存在下で）意図的に水性反応させることにより、特に有利に N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリアルコキシシランまたは 3 - アミノプロピルトリアルコキシシランを加水分解しかつ特に縮合してオリゴマー（以下、シロキサノールと呼ぶ）とし、およびアクリル酸無水物、殊に（メタ）アクリル酸無水物と水性媒体中で反応させることにより、解決された。得られたアクリルアミド官能性シロキサン、特に有利に（メタ）アクリルアミド官能性アルコキシシロキサンは、とりわけ、任意に使用される希釈剤を含まないかまたは形成される加水分解アルコールを含まないように調節される。それとは別の実施態様によれば、こうして得られたアクリルアミド官能化オリゴマーのアルコキシシロキサンは、少なくとも部分的に加水分解されることができ、特に有利には、全て加水分解されかつ使用されうる。任意に、このアクリルアミド官能化オリゴマーのアルコキシシロキサンは、さらなる加水分解の後および使用前に、本質的に（加水分解）アルコールを含まないように調節されうる。

【 0 0 1 1 】

本発明の大きな利点は、こうして得られたアクリルアミド官能性シロキサンがとりわけ、さらなる後精製なしに塔底生成物として使用されうることである。

【 0 0 1 2 】

それによって、本発明による方法およびアクリルアミド官能性シロキサン、殊に（メタ）アクリルアミドアルキル官能性アルコキシシロキサンを含有する本発明の組成物を用いると、特に経済的かつ生態学的な生成物が提供されうる。

【 0 0 1 3 】

本発明の対象は、

a)

(i) そのつど、規定された量の水の存在下での、アミノアルキル官能性アルコキシシランまたはアミノアルキル官能性アルコキシシラン混合物、または

(ii) 少なくとも1つのアミノアルキル官能性アルコキシシランの加水分解生成物または縮合生成物

または

(iii) 少なくとも1つのアミノアルキル官能性アルコキシシラン、および少なくとも1つのアミノアルキル官能性アルコキシシランの加水分解生成物および/または縮合生成物を含む混合物

から選択された、アミノアルキル官能化されたケイ素化合物である成分Aを、アクリル酸無水物である成分Bと、任意に希釈剤の存在下で反応させ、

および任意に

b) 前記希釈剤および/または加水分解アルコールの少なくとも一部分および任意に、(i) において使用されかつ任意に、(ii) または (iii) において使用された水の少なくとも一部分を除去し、とりわけ (ii) および (iii) も規定された量の水との反応によって製造することに由来するアクリルアミド官能性シロキサンを含む組成物である。

【0014】

アミノシランとアクリル酸無水物との直接の反応の際に、遊離されたメタクリル酸は反応してアミノシランのアルコキシ基とエステル交換するので、比較例1に示された、望ましくないエステル交換生成物が生じることが確認された。

【0015】

本発明者らは、意外なことに、アミノシランと(メタ)アクリル酸無水物との反応の際に生じる、前記の望ましくないエステル交換反応を回避させることに成功した。この望ましくないエステル交換は、(メタ)アクリル酸無水物との反応前に、加水分解および任意に、シロキサン、殊にアミノアルキル官能化シロキサンおよびアルコキシ官能化シロキサンへの縮合によってアミノシランがオリゴマー化される場合に、回避されることができ、その際に意外なことに、アミノアルキル官能性ケイ素化合物と(メタ)アクリル酸無水物との間のあとに続くアクリルアミド形成が成功する。エステル交換生成物、すなわちアルコキシカルボキシシランならびにアルコキシカルボキシシロキサンが検出され得ないことは、特に驚異的なことであった。

【0016】

好ましくは、アミノアルキル官能性シラン、殊に(i)による成分Aの加水分解のため、または(ii)または(iii)による成分Aの製造のために、限界値を含めて、ケイ素原子1モル当たり水0.1モル以上ないし4.5モル、殊にアミノアルキル官能性ケイ素化合物のケイ素原子1モル当たり水0.1~2.0モル、有利に0.3モル以上ないし1.5モルにある規定された量の水が使用され、特に有利には、水量は、ケイ素原子1モル当たり水0.5モル以上ないし1.0モルである。前記塔底温度は、(メタ)アクリル酸無水物との反応の際に、(メタ)アクリル酸無水物の滴加速度によって制御されうる。反応フラスコを冷却することによって、(メタ)アクリル酸のより急速な添加を達成することができる。考えられうる最大の塔底温度は、反応混合物中の安定剤系および使用される成分の沸点に依存する。

【0017】

本発明による組成物の作用物質含量は、とりわけ、100質量%までであり、したがって、無水および溶剤不含であるかまたは希釈剤不含である。同様に好ましい組成物は、作用物質として、ある程度の含量のシロキサノールを有することができる。同様に、5質量%までの僅かな含量の希釈剤を有する組成物は、好ましいが、しかし、0.0001以上ないし5質量%、有利に0.0001以上ないし1.5質量%、特に有利に0.0001以上ないし1質量%の希釈剤の含量、殊にアルコールの含量が好ましい。

10

20

30

40

50

【0018】

後の使用において、作用物質含量は、さらなる添加剤、例えば溶剤、助剤等を添加するかまたは前記組成物が添加剤として配合物中、例えばシーリング剤配合物中に存在することにより、任意に調節されうる。したがって、前記作用物質含量は、使用のために任意に、殊に0.0001~99.99質量%、理想的には0.01~10質量%、10~40質量%、それとは別に、40~99.99質量%に調節されうる。

【0019】

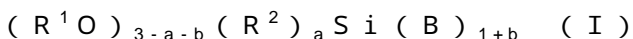
特に好ましい組成物は、本質的にアルコキシシロキサンとして存在し、かつa)成分Aである、(i i)少なくとも1つのアミノアルキル官能性アルコキシシランの加水分解生成物および/または縮合生成物または(i i i)少なくとも1つのアミノアルキル官能性アルコキシシランおよび少なくとも1つのアミノアルキル官能性アルコキシシランの加水分解生成物および/または縮合生成物を含む混合物から選択されている、アミノアルキル官能化ケイ素化合物と、b)殊に式I Vの、アクリル酸無水物である成分Bとの、特に希釈剤中、有利にプロトン性有機希釈剤中での反応、および任意にc)前記希釈剤および/または加水分解アルコールの少なくとも一部分、および任意に水の少なくとも一部分の除去に由来するアクリルアミド官能性シロキサン、特にアクリルアミドアルキル官能性シロキサンを含み、その際に水は、成分Aと共に使用されていてよく、および/または前記反応の際に形成されてよい。とりわけ、前記希釈剤、加水分解アルコールおよび/または水は、本質的に全て除去され、アクリルアミド官能性シロキサンを含む本発明による組成物が得られる。

【0020】

本発明によれば、原則的に、全てのアミノアルコキシシランが加水分解生成物および縮合物の製造およびあとに続く、(メタ)アクリル酸無水物との反応に使用されうる。より良好な可溶性のためには、第一級アミノ基を有するアミノシランと第一級アミノ基および第二級アミノ基を有するアミノシランとの混合物も(メタ)アクリルアミドアルキル官能性シロキサンの製造のために選択されうる。意図した、明らかに改善される可溶性のためには、有利に、1個の第一級アミノ基および少なくとも1個の第二級アミノ基を有するアミノシランが選択され、この少なくともジアミノ官能性のシランは、相応する(メタ)アクリルアミドアルキル官能性シロキサンの改善された可溶性をもたらす。さらなる第二級アミノ基のさらなる利点は、当該第二級アミノ基が反応の際に遊離される(メタ)アクリル酸を中和して相応する塩(アミノヒドロメタクリレート)を形成することである。

【0021】

好ましいアミノアルキル官能性アルコキシシランは、式I



に相応し、

その際に、式I中の基Bは、独立して、式II



の基に相応し、式I中、 R^1 は、独立して、1~8個のC原子、殊に1、2、3または4個のC原子を有する直鎖状、分枝鎖状または環状のアルキル基、有利にメチル、エチルまたはプロピルであり、かつ R^2 は、独立して、1~8個のC原子を有する直鎖状、分枝鎖状または環状のアルキル基、殊にメチル、エチル、プロピル、n-ブチル、イソブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチルまたはオクチルであり、および式II中、 R^3 は、独立して、式II中の1~8個のC原子を有する直鎖状、分枝鎖状または環状のアルキル基、アリール基またはアルキルアリール基、殊にメチル、エチル、ブチルまたはベンジルであり、その際にhは、0であるのが特に好ましく、および式I中、aは、独立して、0または1であり、bは、独立して、0、1、2であり、有利にbは、0であり、および式II中、cは、独立して、1、2、3、4、5および6から選択され、dは、独立して、1、2、3、4、5および6から選択され、eは、独立して、0、1、2、3、4、5および6から選択され、fは、独立して、1、2、3、4、5および6から選択され、gは、独立して、0、1、2、3、4、5および6から選択され、およびhは、独立し

10

20

30

40

50

て、0または1であり、それとは別に、有利に、 $e = g = 0$ または1、および $d = f = 2$ または3および $h = 0$ および $c = 3$ および $b = 0$ および $a = 0$ であり、特に有利な組合せは、 R^1 がメチルまたはエチルであり、 $a = 0$ および $b = 0$ および $c = 3$ であり、および g 、 e および h は、それぞれ0であり、それとは別に、同様に、ジアミノ官能性シランに関して、有利に、 $a = 0$ 、 $b = 0$ 、 $c = 3$ 、 $e = 1$ 、 $d = 1$ 、2または3であり、特に $d = 2$ 、および $g = 0$ 、 $h = 0$ であるか、

または基Bは、式III



〔式中、 $j = 1$ 、2または3および $p = 0$ 、1または2であり、有利に p は、1および2から選択され、有利に $p = 0$ であってもよい〕に相応する。

10

【0022】

一般に、アミノアルキル官能性アルコキシシランが殊に式Iの、ジアミノアルキル官能性アルコキシシランまたはトリアミノアルキル官能性アルコキシシランに相応することは、好ましい。同様に、前記シラン、例えばアミノシランとジアミノシランとの混合物が特に有利であり、またはアミノシランとトリアミノシランとの混合物またはジアミノシランとトリアミノシランとの混合物も特に有利であり、ならびに式Iの3つ以上の様々なアミノシランを有する混合物も有利である。

【0023】

アクリル酸無水物として、とりわけ(メタ)アクリル酸または(置換されていない)アクリル酸無水物、特に有利に式IV

20

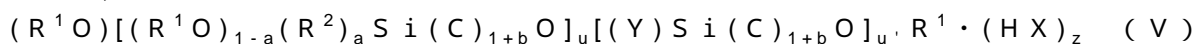


〔式中、 R^4 は、独立して、水素原子またはメチル基であり、および R^5 は、独立して、水素原子またはメチル基であり、とりわけ、 R^5 は、水素原子である〕の(メタ)アクリル酸または(置換されていない)アクリル酸無水物が使用される。 $(CH_2 = C(CH_3)CO)_2O$ および $(CH_2 = CHCO)_2O$ が好ましい。

【0024】

(i)、(ii)および/または(iii)と成分Bとの反応から得ることができる、本発明による組成物は、少なくとも1つのアクリルアミド官能性シロキサンについて、あとに述べる典型的な一般式Vにより、理想的に製出されることができ、その際にアクリルアミド官能性シロキサンは、とりわけ、直鎖状で、環状の、架橋された構造を有することができ、

30



その際に、一般式V中、

- Cは、アクリルアミド基に相応し、および
- Yは、 OR^1 に相応するかまたは架橋および/または空間架橋された構造において、互いに独立して、 OR^1 または $O_{1/2}$ に相応し、
- その際に、 R^1 は、独立して、1~8個のC原子、殊に1、2、3または4個のC原子を有する、直鎖状、分枝鎖状または環状のアルキル基に相応するかまたは任意に少なくとも部分的に水素であり、とりわけ、 R^1 は、10モル%以上がアルキル基であり、有利に50モル%以上がアルキル基であり、殊に有利には、90モル%以上であり、その際に95モル%以上、98モル%以上および殊に有利には、99モル%以上であるのが好ましく、総和で水素100%であり、および R^2 は、1~8個のC原子を有する直鎖状、分枝鎖状または環状のアルキル基に相応し、殊に式(I)の規定によれば、

40

- HXは、酸であり、その際にXは、無機酸基または有機酸基であり、
- それぞれ独立して、 a は、0または1であり、それぞれ独立して、 b は、0、1または独立して、さらに任意に2であり、とりわけ b は、0であり、それぞれ独立して、整数 u は、2以上であり、 u' は、0以上であり、および z は、0以上であり、殊に z は、0であるかまたは1以上であり、とりわけ、 z は、使用されたアミノシランの第二級窒素原子の数以下であることができ、同様に好ましくは、 z は、第二級窒素原子の数を上回ることができ、および $(u + u')$ は、2以上であり、

50

- その際に、前記組成物は、本質的に希釈剤不含、殊に有機溶剤不含、特に有利にプロトン性有機溶剤不含である。

【0025】

好ましくは、uは、平均で、2~500の間にある全ての整数の数値、例えば2、3、4、5、6、7、8、9、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75および80ならびにそれぞれ、+/-5までの変動幅を有するこれらの数値を含めて、2~500、殊に2~150、特に2~80の整数から選択されており、好ましくは、uは、20以上ないし80、特に有利に20~60、とりわけ20以上ないし40である。その際に、それとは無関係に、u'は、平均で、殊に0~100、とりわけ、0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、15、20、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80および85ならびにそれぞれ、+/-5までの変動幅を有するこれらの数値の限界値を含めて、0~200の整数から選択することができ、好ましくは、u'は、5以上ないし35であり、有利にu'は、5~30である。特に好ましくは、(u+u')からの総和は、共に平均で、5以上ないし100、殊に20以上ないし75、例えば25~60である。

10

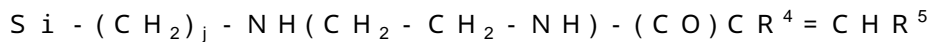
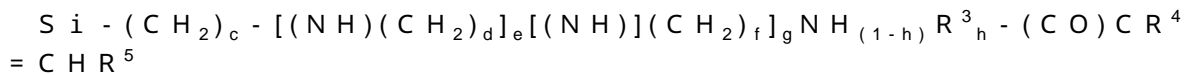
【0026】

HXとして、アクリル酸がこれに該当するかまたは後の使用に適した全ての別の有機酸または無機酸もこれに該当する。一般に、前記組成物中に存在するアクリル酸は、必要な場合には、分離されうる。とりわけ、前記アクリル酸は、水素架橋結合により結合されるかまたは塩として結合され、前記組成物中に残存し、かつ後の使用の際に、モノマーとして、生成物の架橋に貢献しうる。

20

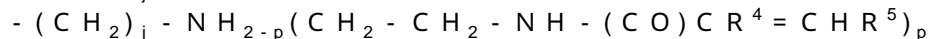
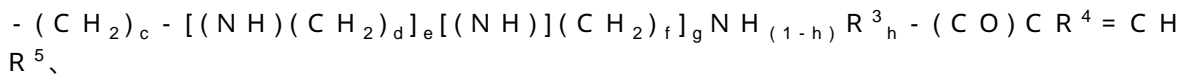
【0027】

シロキサン、殊にアルコキシ官能性シロキサンのケイ素原子上の例示的に表わされたアクリルアミド基(基-C)は、以下のように、それぞれケイ素原子上で例示的に表わされている：



【0028】

原則的に、アクリルアミド基(基-C)、殊にシロキサンのアクリルアミド基とは、挙げられたアミノアルキル官能性基と(メタ)アクリル酸無水物または $CHR^5=CR^4(CO)-$ との全ての考えられうる反応から生じるものと解釈すべきであるが、しかし、殊に好ましい式IIおよび/またはIIIのアミノ官能性基Bと式IVのアクリル酸無水物との反応から生じるものと解釈すべきである。したがって、基Cは、



から選択されてよい。

40

【0029】

同様に、本発明の対象は、アクリルアミド官能性シロキサンおよび/またはアクリルアミド官能性シラン、殊にアクリルアミドアルコキシ官能性シロキサンを含む組成物の製造法、ならびに

- 前記方法を少なくとも1つの工程で水、特に規定された量の水の存在下に実施し、および

- 成分A、

(i) 前記と同様に規定された、式Iの少なくとも1つのアミノアルキル官能性アルコキシシランまたはアミノアルキル官能性アルコキシシラン混合物、または

(ii) 式Iの少なくとも1つのアミノアルキル官能性アルコキシシランの加水分解生成

50

物または縮合生成物

または

(i i i) 式 I の少なくとも 1 つのアミノアルキル官能性アルコキシシランを含む混合物および式 I の少なくとも 1 つのアミノアルキル官能性アルコキシシランの加水分解生成物および / または縮合生成物

から選択されているアミノアルキル官能性ケイ素化合物を、

- 成分 B、前記と同様に規定された、式 I V のアクリル酸無水物、殊に (メタ) アクリル酸無水物または (置換されていない) アクリル酸無水物と、とりわけ、希釈剤中、特に有利にプロトン性有機希釈剤、例えばアルコール中で反応させ、および任意に

- 希釈剤および反応の際に形成される加水分解アルコールを少なくとも部分的に除去することにより、前記方法に従って得られた組成物である。

10

【 0 0 3 0 】

本発明による方法によれば、とりわけ、本質的にアクリルアミド官能性シロキサンを含む組成物が得られるか、またはアクリルアミド官能性シロキサンの組成物がアクリルアミド官能性シランとの混合物で得られる。

【 0 0 3 1 】

本発明による実施態様によれば、前記反応は、希釈剤の存在下で実施され、その際にプロトン性有機希釈剤、例えばアルコールが好ましい。

【 0 0 3 2 】

その際に、規定された量の水を、成分 B との反応の工程前の方法工程において、殊に成分 (A) (i) からの成分 (A) (i i) または (i i i) の製造のために、調節することは、好ましい。

20

【 0 0 3 3 】

本発明によれば、とりわけ、直接に塔底生成物が使用されうるので、得られた組成物をさらに後精製することは不要であり、殊にアクリルアミド官能性シロキサンの費用の掛かる蒸留による後精製は不要である。本発明による塔底生成物は、さらなる後精製を必要としない。それというのも、妨げになる触媒または妨げになる安定剤は、塔底生成物中に含まれていないからである。前記方法において使用される安定剤は、さらなる使用を妨げない。

【 0 0 3 4 】

本発明による方法の特別な利点は、技術水準で必要とされる気相安定剤を使用する必要がない。それというのも、本発明による方法の実施は、組成物としてそのまま塔底生成物を使用することが可能であるからである。技術水準における生成物の費用の掛かる精留は、行なわれないことが可能である。それゆえに、本発明による組成物は、技術水準の記載よりも多大に経済的かつ環境相容性の出発物質を製造しうる。

30

【 0 0 3 5 】

そのうえ、本発明による組成物は、当該組成物の加水分解の際に、技術水準から公知のシランよりも僅かな揮発性溶剤 (V O C)、例えば加水分解アルコールを放出する。とりわけ、本発明による組成物をケイ素原子 1 モル当たり平均で 2 0 モル % 以上ないし 8 0 モル %、殊に 2 0 モル % ~ 6 0 モル % 加水分解する際に、技術水準のアクリルアミド官能性モノマーシランの場合によりも僅かな加水分解アルコールを、殊にケイ素原子 1 モル当たり平均で 2 8 モル % 以上ないし 5 0 モル %、特に有利に 5 0 モル % 以上ないし 8 0 モル % 形成する。通常の (メタ) アクリルアミド - トリエトキシシランに比べて、(メタ) アクリルアミドシロキサンのより僅かな加水分解アルコールが、全組成物に対して、(限界値を含めて) 質量 % で、2 0 質量 % までないし 8 0 質量 %、特に 3 0 ~ 8 0 質量 %、特に有利に 6 0 質量 % まで、およびとりわけ、一般的に 4 0 質量 % を上回り、特に有利に 5 0 質量 % を上回って放出される。

40

【 0 0 3 6 】

好ましい実施態様によれば、前記方法は、とりわけ、式 I のアミノアルキル官能性アルコキシシラン、または式 I の少なくとも 1 つのアミノアルキル官能性アルコキシシランの

50

加水分解生成物または縮合生成物、または式 I の少なくとも 1 つのアミノアルキル官能性アルコキシシランおよび式 I の少なくとも 1 つのアミノアルキル官能性アルコキシシランの加水分解生成物および / または縮合生成物を含む混合物から選択されたアミノアルキル官能性ケイ素化合物を用いて実施され、その際に式 I のアミノアルキル官能性アルコキシシランの加水分解および / または縮合は、規定された量の水の存在下で行なわれ、とりわけ、規定された量の水は、殊に、式 I のシランのケイ素原子 1 モル当たり、殊に 0.1 ~ 4.5 モル、特に 0.5 ~ 2.5 モルに相応するか、またはそれとは別に、前記方法で使用されるアミノアルキル官能性ケイ素化合物のケイ素原子 1 モル当たり水 0.1 ~ 2.0 モルであり、有利に前記ケイ素化合物のケイ素原子 1 モル当たり水 0.3 ~ 1.5 モルであり、特に有利に前記ケイ素化合物のケイ素原子 1 モル当たり水 0.5 ~ 1.0 モルであり、とりわけ、規定された量の水は、方法工程において、反応工程前に成分 B で調節され、および特に少なくとも部分的に、加水分解によってもたらされる。

【 0 0 3 7 】

好ましい実施態様によれば、前記方法は、とりわけ、

a) R^1 が独立して、メチルまたはエチルであり、および $a = 0$ および $b = 0$ および $c = 1$ 、2 または 3 であり、かつ式 I I の基 B で、 $g = 0$ および $e = 1$ および $h = 0$ 、 $d = 1$ 、2、3、特に $d = 2$ であるか、または

b) R^1 が独立して、メチルまたはエチルであり、および $a = 0$ および $b = 0$ および $c = 3$ であり、かつ式 I I の基 B で、 g 、 e および h がそれぞれ 0 であるか、またはそれとは別に、 $a = 0$ 、 $b = 0$ 、 $c = 3$ であり、かつ式 I I の基 B で、 $e = 1$ 、 $d = 1$ 、2、3、特に $d = 2$ でありかつ $g = 0$ 、 $h = 0$ であるか、または式 I I の基 B で、 $e = g = 0$ または 1、および $d = f = 2$ または 3 および $h = 0$ および $c = 3$ であるか、または式 I I I の基 B で、 $j = 3$ および p が 1 または 2 であるか、または

c) R^1 が独立して、メチルまたはエチルであり、および $a = 0$ および $b = 0$ および $c = 2$ であり、かつ式 I I の基 B で、 g 、 e および h がそれぞれ 0 であるか、またはそれとは別に、 $a = 0$ 、 $b = 0$ 、 $c = 3$ であり、かつ式 I I の基 B で、 $e = 1$ 、 $d = 1$ 、2、3、特に $d = 2$ でありかつ $g = 0$ 、 $h = 0$ であるか、または式 I I の基 B で、 $e = g = 0$ または 1、および $d = f = 2$ または 3 および $h = 0$ および $c = 2$ であるか、または式 I I I の基 B で、 $j = 3$ および p が 1 または 2 であるか、または

d) R^1 が独立して、メチルまたはエチルであり、および $a = 0$ および $b = 0$ および $c = 1$ であり、かつ式 I I の基 B で、 g 、 e および h がそれぞれ 0 であるか、またはそれとは別に、 $a = 0$ 、 $b = 0$ 、 $c = 3$ であり、かつ式 I I の基 B で、 $e = 1$ 、 $d = 1$ 、2、3、特に $d = 2$ でありかつ $g = 0$ 、 $h = 0$ であるか、または式 I I の基 B で、 $e = g = 0$ または 1、および $d = f = 2$ または 3 および $h = 0$ および $c = 1$ であるか、または式 I I I の基 B で、 $j = 3$ および p が 1 または 2 である、

式 I のアミノアルキル官能性アルコキシシラン、または式 I の少なくとも 1 つのアミノアルキル官能性アルコキシシランの加水分解生成物または縮合生成物、または式 I の少なくとも 1 つのアミノアルキル官能性アルコキシシランおよび式 I の少なくとも 1 つのアミノアルキル官能性アルコキシシランの加水分解生成物および / または縮合生成物を含む混合物を用いて実施される。

【 0 0 3 8 】

同様に、前記方法を、とりわけ、殊に一般式 I の、次のアミノアルキル官能性アルコキシシラン：

3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、3 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3 - アミノプロピルメチルジエトキシシラン、1 - アミノメチルトリメトキシシラン、1 - アミノメチルトリエトキシシラン、2 - アミノエチルトリメトキシシラン、2 - アミノエチルトリエトキシシラン、3 - アミノイソブチルトリメトキシシラン、3 - アミノイソブチルトリエトキシシラン、N - n - ブチル - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、N - n - ブチル - 3 - アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N - n - ブチル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - n - ブ

10

20

30

40

50

チル - 3 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N - n - ブチル - 1 - アミノメチルトリエトキシシラン、N - n - ブチル - 1 - アミノメチルメチルジメトキシシラン、N - n - ブチル - 1 - アミノメチルトリメトキシシラン、N - n - ブチル - 1 - アミノメチルメチルトリエトキシシラン、ベンジル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、ベンジル - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、ベンジル - 2 - アミノエチル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、ベンジル - 2 - アミノエチル - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、ジアミノエチレン - 3 - プロピルトリメトキシシラン、ジアミノエチレン - 3 - プロピルトリエトキシシラン、トリアミノジエチレン - 3 - プロピルトリメトキシシラン、トリアミノジエチレン - 3 - プロピルトリエトキシシラン、(2 - アミノエチルアミノ) - エチルトリメトキシシラン、(2 - アミノエチルアミノ) - エチルトリエトキシシラン、(1 - アミノエチルアミノ) - メチルトリメトキシシランおよび(1 - アミノエチルアミノ) - メチルトリエトキシシランから選択された、アミノアルキル官能性アルコキシシラン、または少なくとも1つのアミノアルキル官能性アルコキシシランの加水分解生成物または縮合生成物、または少なくとも1つのアミノアルキル官能性アルコキシシランおよび少なくとも1つのアミノアルキル官能性アルコキシシランの加水分解生成物および/または縮合生成物を含む混合物を用いて実施することは、好ましく、その際に殊にジアミノアルコキシシランおよび/またはトリアミノアルコキシシランが好ましい。ジアミノエチレン - 3 - プロピルトリメトキシシラン、ジアミノエチレン - 3 - プロピルトリエトキシシラン、トリアミノジエチレン - 3 - プロピルトリメトキシシラン、トリアミノジエチレン - 3 - プロピルトリエトキシシランが殊に好ましい。

10

20

【 0 0 3 9 】

さらに、前記方法を少なくとも1つの工程で規定された量の水の存在下に実施し、殊に、次のように、

(i) 規定された量の水と反応される、前記と同様に規定された、式 I の少なくとも1つのアミノアルキル官能性アルコキシシランまたはアミノアルキル官能性アルコキシシラン混合物、または

(i i) アミノアルキル官能性アルコキシシランから規定された量の水の存在下に製造される、式 I の少なくとも1つのアミノアルキル官能性アルコキシシランの加水分解生成物または縮合生成物、または

(i i i) アミノアルキル官能性アルコキシシランから規定された量の水の存在下に製造される、式 I の少なくとも1つのアミノアルキル官能性アルコキシシランおよび式 I の少なくとも1つのアミノアルキル官能性アルコキシシランの加水分解生成物および/または縮合生成物を含む混合物

30

から選択されている成分 A、アミノアルキル官能性ケイ素化合物を、

次のように、成分 B、前記と同様に規定された、式 I V のアクリル酸無水物、殊にメタクリル酸無水物または(置換されていない) アクリル酸無水物と反応させ、とりわけ、この反応を希釈剤中、有利にプロトン性有機希釈剤中に行ない、任意にこの希釈剤および/またはコポリマーの反応の際に形成される加水分解アルコールを少なくとも部分的に除去することは、特に好ましい。

【 0 0 4 0 】

40

さらに、好ましい変法によれば、

- あとに述べる部分工程を含む工程 (I a) において、成分 A アミノアルキル官能性ケイ素化合物、(i) によれば、前記と同様に規定された、式 I の少なくとも1つのアミノアルキル官能性アルコキシシランに、任意に、希釈剤、殊にプロトン性有機希釈剤、有利にアルコール、特に有利にメタノール、エタノールまたはプロパノールとの混合物で、

- 規定された量の水を添加し、とりわけ、水を連続的または非連続的に供給し、例えば前記ケイ素化合物のケイ素原子 1 モル当たり水 0 . 5 ~ 4 . 5 モル、殊に 0 . 5 ~ 2 . 5 モル、特に 0 . 5 ~ 1 . 5 モル、特に有利にケイ素化合物のケイ素原子 1 モル当たり水 0 . 5 ~ 1 . 0 モルを、特に規定された時間内で、および特に攪拌しながら供給し、その際に特に、0 ~ 7 5 、殊に 3 0 ~ 7 5 、有利に 4 0 ~ 6 5 、特に有利に 5 0 ~ 6 5

50

の温度範囲内で、10分間～10時間、特に10分間～5時間、特に有利に10分間～2.5時間維持し、

- 任意に、加水分解アルコールおよび/または添加された希釈剤、特に添加されたアルコールを少なくとも部分的に除去し、および
- 生じる混合物に式IVのアクリル酸無水物を、殊に0～30の混合物の温度で添加し、とりわけ、式IVのアクリル酸無水物を、混合物の温度が75を超えて上昇しない程度に供給し、および
- 任意に、前記混合物に安定剤を添加し、および
- 工程(II)において、任意に、添加された希釈剤および/または形成された加水分解アルコールおよび/または任意に、前記反応の際に形成された水を少なくとも部分的に周囲圧力下または減圧下および高められた温度で除去する方法は、好ましい。

10

【0041】

それとは別に、あとに述べる部分工程を含む工程(IIb)において、成分A、アミノアルキル官能性ケイ素化合物を、(ii)または(ii i)によれば、任意に、希釈剤、特にアルコール、特に有利にメタノール、エタノールまたはプロパノールとの混合物で、

- 式IVのアクリル酸無水物と反応させ、とりわけ、式IVのアクリル酸無水物を、前記混合物の温度が75を超えて上昇しない程度に供給し、
- 任意に、前記混合物に安定剤を添加し、および
- 工程(IIa)において、他の選択可能な方法により、任意に、添加された希釈剤ならびに任意に形成された加水分解アルコールおよび/または任意に、前記反応の際に形成された水を、少なくとも部分的に周囲圧力下または減圧下および高められた温度で除去するか、または

20

- 工程(IIb)において、さらなる他の選択可能な方法により、殊にアクリル酸無水物が、特にアルコール性相および/または水相で添加される、アミノアルキル官能性シランの第一級アミノ基に対してモル過剰で存在する場合に、工程(I)後に、前記混合物に塩基、有利に(アルカリ土類金属)アルカリ金属水酸化物、(アルカリ土類金属)アルカリ金属アルコキシドまたは(アルカリ土類金属)アルカリ金属の炭酸塩を含む塩基を添加し、任意に、

- 沈殿物、殊にアルカリ金属アクリレートを分離し、任意に、
- 有機酸を添加し、加水分解アルコールおよび/または希釈剤を少なくとも部分的に除去し、ならびに任意に、水の少なくとも一部分を除去し、その際に任意に、この工程において加水分解アルコールを除去するために、さらなる水を添加する。好ましくは、加水分解アルコールだけが除去される。好ましいアルカリ金属水酸化物もしくはアルカリ土類金属水酸化物またはアルカリ金属酸化物もしくはアルカリ土類金属酸化物は、水酸化カルシウム、酸化カルシウムであるが、しかし、水酸化ナトリウム/酸化ナトリウムが使用されてもよい。

30

【0042】

アミノヒドロ(メタ)アクリレートは、塩基的に分解されうる。塩基として、特に塩基性アルカリ金属塩、例えばNaOHまたはKOH、有利にアルカリ金属アルコキシド、例えばNaORまたはKORが適しており、有利には、R=アルキル、特にメチルについては、カリウムメチラートが特に好ましい。カリウムメチラートを使用する場合には、メタクリル酸は、カリウムメタクリレートとして沈殿され、かつ簡単にろ過によって除去されうる。

40

【0043】

こうして得られた組成物は、そのまま使用されることができ、とりわけ、前記組成物は、全組成物に対して、90質量%超のアクリルアミド官能性シロキサンの作用物質含量を有し、特に有利には、前記組成物は、95から100質量%まで、殊に98～100質量%の作用物質含量を有する。

【0044】

希釈剤として、一般に、全ての適当な希釈剤、例えば非プロトン性またはプロトン性の

50

有機希釈剤およびこれらの混合物、例えば例示的にアルコール、エーテルまたはケトン、酢酸エステル、塩化メチレンがこれに該当し、その際に製造される組成物の希釈のために、プロトン性有機希釈剤または水が好ましい。既に希釈剤として存在する（加水分解）アルコールおよび/または前記反応の際に生じた（加水分解）アルコールは、全ての本発明による変法において、本質的に有利には全て除去される。前記アルコールの蒸留による分離は、特に減圧下で実施される。それとは別に、20質量%未満ないし0.0001質量%、特に12質量%以下、有利に5質量%以下、特に有利に3.0質量%以下、殊に有利に1.0質量%以下、殊に0.5質量%以下のアルコール含量になるまで検出されるかまたは実際の分析検出限界になるまで検出される。さらに、たいいてい、生じる本発明による組成物は、本質的に溶剤不含、殊にアルコール不含である。こうして得られた組成物は、有利にそのまま本発明による組成物に対応し、かつとりわけ、それ自体さらに後精製される必要はない。

10

【0045】

前記揮発性希釈剤および加水分解アルコールが12質量%以下ないし0質量%、特に10質量%以下、特に有利に5質量%以下、殊に有利に2質量%以下ないし0.0001質量%、殊に1以下ないし0.0001質量%の全組成物中の含量になるまで除去されることは、特に好ましく、その際に、この除去は、とりわけ、殊に1~1000ミリバール、有利に0.001~350ミリバール、特に有利に0.001~250ミリバールの範囲内の減圧下で塔底温度60未満、殊に55未満の温和な温度で蒸留することによって行なわれる。

20

【0046】

とりわけ、前記方法において、式IVのアクリル酸無水物から遊離される $\text{CHR}^5 = \text{CR}^4(\text{CO})$ -アクリルカルボニル官能基のモル比に対する、アミノアルキル官能性ケイ素化合物、殊にアミノアルキル官能性シランの窒素原子のモル比は、+/-0.5、特に+/-0.2の変動幅をもって、1対5~5対1、殊に1対2~2対1、有利に1対1.5~1.5対1、特に有利に1対1の範囲内にある。

【0047】

それとは別に、ジアミノアルキル官能性シランを式Iのアクリル酸無水物との等モル量で使用することは、特に好ましい。その際に、第二級アミノ官能基は、遊離アクリル酸の中和のために機能し、かつ反応してアミノヒドロメタクリレートとすることができ、このアミノヒドロメタクリレートは、次に塩基的に分解される。

30

【0048】

また、本発明の対象は、簡単に前記方法により製造される本発明による組成物から蒸留により分離されうるアクリルアミド官能性シランの製造法である。とりわけ、アクリルアミド官能性シランは、特に0.001~800ミリバールの減圧下で、および高められた温度で留去される。特に入念な蒸留は、薄膜蒸発器を用いて行なうことができる。一般に、通常の蒸留塔または精留塔が同様に適している。前記組成物中のモノマーの含量は、規定された量の水を添加することによって制御されうる。こうして、シランの最大含量は、とりわけエステル交換生成物なしに調節可能であり、特に同時に微量のシロキサンを調節することができる。より高いアクリルアミド官能性アルコキシシラン含量を有する組成物を製造するために、アミノアルキル官能性アルコキシシラン1モル当たり水特に0.2~1.5モル、有利にアミノアルキル官能性アルコキシシラン1モル当たり水有利に0.2~0.8モルが使用され、またはアミノアルキル官能性アルコキシシラン1モル当たり水0.4~0.8モルも使用される。

40

【0049】

また、本発明の対象は、組成物を含む配合物または方法生成物ならびに助剤、ポリマー、水、希釈剤、添加剤、顔料、充填剤、酸、塩基または緩衝剤から選択された、少なくとも1つのさらなる配合物成分である。前記配合物中には、ポリマーとして、特に末端にシランを有するポリウレタンが使用されてよい。さらなる配合物成分は、可塑剤、触媒、架橋剤および/または水捕捉剤であることができる。

50

【0050】

さらに、アクリルアミド官能性シロキサンの作用物質含量が全組成物中で0.0001~100質量%、または0.0001~99.99質量%、殊に10~80質量%、有利に20~60質量%、特に有利に35~60質量%に調節される方法は、好ましく、その際に前記作用物質含量は、希釈剤、特に水または任意にアルコール水溶液または全ての別の適当な希釈剤での希釈によって99.99質量%~0.00001質量%の全ての値に調節されうる。希釈剤として、適当な有機溶剤、例えばケトン、アルデヒド、芳香族溶剤が利用されてもよく、またはモノマー、プレポリマーおよびポリマーが利用されてもよい。

【0051】

同様に、生成物の性質の調節、色の調節または貯蔵安定性の向上のために、通常の酸、塩基、添加剤、助剤、充填剤、安定剤、顔料を添加することは可能である。

【0052】

水性系中での溶解補助のために、前記組成物にpH値を調節するために典型的な酸、例えば鉱酸、例えばHCl、硫酸を添加することができるかまたは有機酸を添加することができ、その際に有機酸、例えば酢酸、乳酸または蟻酸は、好ましい。この水性系のpH値は、3~11に調節されることができ、その際に6~8のpH値が好ましい。

【0053】

前記製造法は、同様に、有利に前記組成物の粘度に作用を及ぼす。すなわち、本発明により製造される組成物は、簡単な加工、簡単な詰め替えおよび計量を可能にする、粘度の易流動性の液体である。塔底生成物として製造された、組成物の粘度は、1mPas~3000mPas、特に500~1500mPas、さらに有利に1000~2000mPasである。

【0054】

同様に、本発明の対象は、前記方法により得られかつアクリルアミド官能性シロキサン、特に本質的にアクリルアミドアルキル官能性シロキサンおよび任意に、アクリルアミドアルキル官能性シロキサン、有利に水溶性のアクリルアミドアルキル官能性シロキサンおよびアルコキシ官能性シロキサンを含む組成物である。その際に、アクリルアミドアルキル官能性シロキサンおよびアルコキシ官能性シロキサンは、本質的にヒドロキシル基を有さず、および/またはカルボキシシランを有さず、かつとりわけ、本質的に少なくともアクリルアミドアルキル官能性シロキサンおよびアルコキシ官能性シロキサンとして存在する。本発明のそれとは別の実施態様によれば、アクリルアミドアルキル官能性シロキサンおよびアルコキシ官能性シロキサンは、少なくとも部分的または全体的に加水分解されていてよい。好ましくは、前記組成物は、アクリルアミドアルキル-アミノアルキル官能性シロキサンを含み、特に有利に前記組成物は、アクリルアミドアルキル-アミノアルキルアルコキシ官能性シロキサンを含む。

【0055】

さらに、本発明の対象は、付着助剤としての組成物および方法生成物の使用、ガラスを機能化するため、殊にガラス繊維を機能化するための組成物および方法生成物の使用、充填剤、顔料、有機表面および/または無機表面を変性するための組成物および方法生成物の使用、殊に充填剤被覆としての組成物および方法生成物の使用、その際にこの充填剤は、無機充填剤または有機充填剤であってよく、顔料の被覆としての組成物および方法生成物の使用、有機表面または無機表面の被覆としての組成物および方法生成物の使用、歯科用印象材料における組成物および方法生成物の使用、歯科用プラスチック材料における組成物および方法生成物の使用、モノマーもしくはポリマー、殊に熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、エラストマーと共に、ポリマー中の添加剤、接着剤中の添加剤、シーリング剤中の添加剤、繊維複合材料中の添加剤としての組成物および方法生成物の使用、ポリマーを機能化するための組成物および方法生成物の使用、ポリマーの特性プロファイルを調節するための組成物および方法生成物の使用、マスターバッチを製造するための組成物および方法生成物の使用、樹脂系、殊に不飽和有機樹脂系、例えばアルキド樹脂中の添加剤として

10

20

30

40

50

の組成物および方法生成物の使用である。無機材料を有機材料、殊に不飽和有機材料と結合/接続するために使用することは、特に好ましい。同様に、本発明によるアクリルアミドアルキル官能性シロキサンは、不飽和ポリエステル中で使用されてよく、および/または不飽和ポリエステルと共に使用されてよい。同様に、本発明による組成物は、マスターバッチの製造に使用されてよい。その際に、アクリルアミドアルキル官能性アルコキシシロキサンおよびアクリルアミドアルキル官能性アルコキシシランならびにこれらの混合物のための前記使用の全てが特許請求されている。

【0056】

次の実施例は、本発明による方法を詳説するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

【実施例】

【0057】

測定法：

加水分解後のアルコール含量をガスクロマトグラフィーにより測定する(質量%)。有機珪素化合物のSiO₂含量：当業者に公知の方法、例えば有機成分の酸化により測定される。あとに続く灰化、フッ化水素酸での発煙および質量差の測定(% = 質量%)。窒素の測定：当業者に公知の方法による、例えばケルダール(Kjeldahl)法による。23、50%の相対空気湿度の標準気候における、14日間の完全焼入れ後の引張伸び試験機(Zugdehnungsmaschine)を用いる剪断強さ(DIN EN ISO 527)。

【0058】

使用される化合物：

「TEMPO(2,2,6,6-テトラメチルピペリジニルオキシフリーラジカル)および4-ヒドロキシTEMPO」

「SANTONOX(Flexsys America社、Akron在、オハイオ州)酸化防止剤 4,4'-チオ-ビス(6-t-ブチル-m-クレゾール)」。

【0059】

実施例1：

蒸留ブリッジを備えた、1 lの攪拌装置中に、N-(3-(トリメトキシシリル)プロピル)エチレンジアミン222.24 g(1.0モル)を予め装入し、かつメタノール200.92 gを攪拌混入した。引続き、攪拌しながら2分間で脱塩水26.98 gを添加した。0.5時間後に、メタクリル酸無水物を冷却下に13.8~21.9の塔底温度で1.8時間以内に滴加した。引続き、32%のメタノール性カリウムメチラート溶液0.95モルの添加によってメタクリル酸を沈殿させ、かつ実験室用圧力フィルターを介して別した。フィルター残留物をn-ヘキサン全部で226.13 gで洗浄した。前記装置中で、このろ液に1.0%の酢酸100.05 gおよび氷酢酸2.11 gを攪拌しながら添加した。加水分解アルコールを32~49.8の塔底温度で留去した。黄色の低粘性の生成物152.6 gが得られた。

【0060】

10

20

30

【表 1】

第 1 表：実施例 1 からの分析結果

測定	方法	結果
全ての N [%]	上記参照のこと	4.6
SiO ₂ 含量 [%]	上記参照のこと	11.2
遊離メタノール [%]	上記参照のこと	2.4
pH	DIN ISO 4925	9.5
粘度 [mPas]	DIN 53015	82.3
1H- および 13C-NMR	オリゴマー化されたメタクリルアミドシランが見い出された	

10

【 0 0 6 1 】

実施例 2：

蒸留ブリッジを備えた、500 ml の攪拌装置中に、アミノプロピルトリエトキシシラン 155.09 g (0.70 モル) およびエタノール 40.14 g を予め装入した。引き続き、1 分間内で脱塩水 10.12 g (0.52 モル) を滴加した。その際に、塔底温度は、27.9 から 29.0 へ上昇した。40.1 ~ 60.8 の塔底温度の際に、226 ミリバールないし 1 ミリバール未満の絶対圧力で遊離エタノールを留去した。留出物の量は、76.3 g であった。引き続き、20.5 の塔底温度の際に、メタクリル酸無水物の添加を開始した。メタクリル酸無水物 108.02 g (0.70 モル) の添加中に、さらにエタノール 51.6 g を供給し、その際に塔底温度は、最大 72.3 へ上昇した。この添加は、1.85 時間以内に行なわれた。引き続き、159 ミリバールないし 1 ミリバール未満の絶対圧力および 48.0 ~ 57.8 の塔底温度で遊離エタノールを留去した。留出物の量は、62.2 g であった。前記塔底に、安定化のために、なお 4 - ヒドロキシ - テンポ (4 - Hydroxy - Tempo) 0.02 g を攪拌混入した。塔底生成物として、澄明な明黄色の液体 197.7 g が得られた。第 2 表中には、属する分析結果が記載されている。

20

【 0 0 6 2 】

【表 2】

第 2 表：実施例 2 からの分析結果

測定	方法	結果
全ての N [%]	上記参照のこと	4.6
SiO ₂ 含量 [%]	上記参照のこと	20.3
遊離エタノール [%]	上記参照のこと	1.0
pH	DIN ISO 4925	5.2
粘度 [mPas]	DIN 53015	1352
1H- および 13C-NMR	メタクリルアミドシランの僅かな含量を有するオリゴマー化されたメタクリルアミドシロキサンおよび遊離メタクリル酸が見い出された。	

30

40

【 0 0 6 3 】

比較例 1：

蒸留ブリッジを備えた、500 ml の攪拌装置中に、アミノプロピルトリエトキシシラン 88.81 g (0.401 モル) およびアミノプロピルトリメトキシ (AMMO) 34.80 g (0.194 モル) を予め装入した。氷浴を用いる冷却下に、1 時間以内にメタクリル酸無水物 92.61 g (0.60 モル) を滴加した。その際に、塔底温度は、最大 32.0 へ上昇した。引き続き、6 ミリバールの絶対圧力の際に、115 の塔底温度な

50

るまでに遊離メタクリル酸の一部を留去した。淡黄色の塔底生成物 175.8 g が得られた。第3表には、属する分析結果が記載されている。

【0064】

【表3】

第3表：比較例1からの塔底生成物の分析結果

測定	方法	結果
全てのN [%]	上記参照のこと	4.4
SiO ₂ 含量 [%]	上記参照のこと	19.4
pH	DIN ISO 4925	5.5
粘度 [mPas]	DIN 53015	447
1H-および13C-NMR	定量的評価は、次のものをもたらす： -メタクリルアミドプロピルメトキシジエトキシシラン43モル% -メタクリルアミドプロピルジアルコキシカルボキシシラン57モル%* *カルボキシ=メタクリル酸エステル	

10

【0065】

比較例2 (WO 00/75148 A1に対する比較例)

蒸留ブリッジを備えた、1 lの攪拌装置中に、アミノプロピルトリエトキシシラン 398.07 g (1.8モル)を予め装入し、ジブチル錫オキシド 1.99 g、イオノール 0.037 g および 4,4'-チオビス(6-t-ブチル-m-クレゾール) 0.18 g を供給した。引続き、2時間以内にメチルメタクリレート 360.35 g (3.60モル)とジプロピルアミン 5.41 g との混合物を 152.8 ~ 165.5 の塔底温度で供給した。0.3時間の反応時間後、76.5 ~ 80.4 の塔底温度でメタノールとエタノールとメチルメタクリレートとエチルメタクリレートとからなる混合物を取り除いた。2.5時間の蒸留時間後に、316ミリバール~1ミリバール未満および157.2

20

までの塔底温度で塔底生物からなる残存量の低沸点物を除去した。全部で留出物 287.8 g を取り除いた。塔底生成物として、淡黄色の低粘性の液体 461.35 g を得た。WO 00/75148 A1の開示に基づいて、メタクリル粗製生成物を高真空中で蒸留する。可溶性を測定する目的のために、本発明によれば、なおジブチルスルオキシドを含有する粗製生成物を十分に使用することができた。後の使用のためには、WO 00/75148 A1により開示された精製が必要とされるであろう。

30

【0066】

【表4】

第4表：比較例2からの分析結果

測定	方法	結果
全てのN [%]	上記参照のこと	5.0
SiO ₂ 含量 [%]	上記参照のこと	22.0
遊離メタノール [%]	上記参照のこと	0.1
pH	DIN ISO 4925	9.7
粘度 [mPas]	DIN 53015	50.1

40

【0067】

VOC 放出量の測定

Y-5997 (メタクリルアミドプロピルメトキシエトキシシラン)と比較したメタクリルアミドプロピルシロキサン (実施例2から)。放出可能な最大のVOC量は、メタクリルアミドプロピルシロキサンの場合に、Y-5997と比較して57.8%少ない、第

50

5 表参照。

【 0 0 6 8 】

【 表 5 】

第5表：VOC含量

測定	方法	単位	実施例2からの メタクリルアミドプロ ピルシロキサン	Y-5997
加水分解後の メタノール	上記参照のこと	w/w%*	1 未満	34
加水分解後の エタノール	上記参照のこと	w/w%	19	11
VOC	加水分解後のメタノール/ エタノールからの総和	w/w%	19	45

* w = 「質量」

【 0 0 6 9 】

不飽和ポリエステル樹脂における使用技術的試験：

人造石産業において、不飽和ポリエステル樹脂から、例えばケイ素含有天然石（石英砂／石英粉末）を用いて対応するプラスチック板を完成させる。次に記載された試験において、実験室内で、人造石製品の安定度への、UPE樹脂における添加剤としてのメタクリルアミド官能性シロキサンの影響を試験する。

【 0 0 7 0 】

実験室法：石英砂 1000.0 g（粒径分布：0.1～0.6 mm）を予め装入した。UPE樹脂 95.5 g（Palatal P4-01）と硬化剤 1.8 g（TPBP-HA-M1）とメタクリルアミド官能性シロキサン 2.5 g と促進剤 1.8 g（Octa-Soligen Cobalt 6）とからなる混合物を、前記石英砂に攪拌混入した。5分間の攪拌の後、均一な混合物から金属型およびランマーを用いて6本の試験棒（寸法 22×22×170 mm）を製造した。これらの試験棒を一晩中、23 および 50%の相対湿度で貯蔵した。引続き、三点曲げ試験（Zwick材料試験機）を用いて、試験棒を破断する最大力を測定した。

【 0 0 7 1 】

第6表から明らかのように、曲げ強さは、メタクリルアミド官能性シロキサン 0.22%（例 No. 2 から）を UPE樹脂に添加することによって、変性されていない UPE樹脂と比較して 44.7% 高められた。

【 0 0 7 2 】

【 表 6 】

第6表：

UPE樹脂への添加	添加量 [w/w%]	平均的最大力 [N]	破断力の相対的 増加率 [%]
添加なし	0	772	0
メタクリルアミドプロピルシロキサン	0.22	1117	44.7

【 0 0 7 3 】

この表は、前記メタクリルアミド官能性シロキサンを用いると、僅かなVOC負荷量の際に、天然石板において曲げ強さに対する極めて良好な結果が達成されることを極めて明らかに示す。

【0074】

シーリング剤配合物における使用技術的試験：

次に、技術水準に相応するメタクリルアミドシランと比較した、メタクリルアミドプロピル官能性シロキサンを含む本発明による組成物の使用技術的試験を詳述する。

【0075】

試験生成物、遊離アクリル酸なしのメタクリルアミドプロピル官能性シロキサンを、SPU配合物において、メタクリルアミドモノマー Silquest Y 5997と比較して試験した。これに関して、試験されたシーリング剤配合物における反応性の明らかな利点が、硬化されたシーリング剤のより高い引張強さとしても明らかになった。この付着試験は、試験された基材に対して、有利により高い剪断強さをもたらした。

【0076】

【表7】

第7表：

作用物質	アルミニウムに対する 剪断強さ [N/mm ²]	PMMA に対する 剪断強さ [N/mm ²]
メタクリルアミドプロピルシロキサン	3.38	1.14
Y 5997	2.0	0.78

【0077】

基礎系として、作用物質、本発明によるメタクリルアミドプロピル官能性シロキサンならびにY 5997 シランがそれぞれ1質量%で付着助剤として混入されたSPUシーリング剤を選択した(第8表)。

【0078】

【表8】

第8表：SPUシーリング剤の処方成分

末端にシランを有するポリウレタンポリマー (SPU) 36 質量%
ジソデシルフタレート、可塑剤 14.5 質量%
沈降白亜 46.9 質量%
ビニルトリメトキシシラン、水捕捉剤 1.5 質量%
付着助剤としての作用物質 1 質量% (メタクリルアミドプロピル官能性シロキサンおよびそれとは別のY 5997 シラン)
TIB KAT 226、錫触媒 0.1 質量%

【0079】

試験のために、試験用ストリップを製造し、この試験用ストリップから、完全焼入れ後に試験用バーベルを打ち抜いた(抗張力、引裂抵抗時の伸び)。同じ基材の重ね剪断強さを次のように元の状態にした：

試験面：幅 2 cm、長さ 3 cm、

基材：アルミニウム、PMMA、

14日間、23、50%の相対空気湿度の標準気候における完全焼入れ後の引張伸び試験機を用いての剪断強さの算出。

【0080】

全ての結果において、本発明によるシロキサン系は、明らかに急速な皮膜形成時間を示し、完全焼入れ(10mm)は、著しくより急速であり、およびY 5997と比較して受け入れ可能な引裂時の伸びの際に最大の強度を示す。

【0081】

第7表中の使用技術的試験は、印象深く、本発明によるシロキサン系が試験された2つの基材に対してより良好な剪断強さを達成することを示す。その際に、アルミニウムに対して算出された剪断強さは、前記シーリング剤の内部強度によって制限されていた(凝集破壊)。厳密な判断を下す基材P M M Aに対して、全てのシーリング剤は、凝集破壊を示し、したがって、ここでは剪断強さに対してシーリング剤の内部強度が重要なのではなく、付着助剤の作用だけが重要である。ここで、本発明によるメタクリルアミド官能性シロキサン系をベースとするシーリング剤は、Silquest Y 5997と比較して+46.2%の有利により高い値を示した。

10

【0082】

本発明によるシラン系は、前記のシーリング剤配合物において良好な反応性を生じさせ、かつ前記SMP(シラン変性されたポリマー)の良好な内部強度をもたらす。

【0083】

前記の試験結果に基づいて、ハイブリッド系、例えば末端にシランを有するポリウレタンにおいて、本発明による組成物の良好な性能が達成される。

【0084】

20

実施例3

蒸留ブリッジを備えた、1 lの攪拌装置中に、N-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン400.26g(1.8モル)を予め装入し、メタノール80.90gを供給した。引続き、攪拌下に4分間以内に脱イオン水25.91gを添加し、かつ59~61℃で1時間、後攪拌した。29℃の塔底温度への冷却後に、40分間以内にメタクリル酸無水物92.63g(0.6モル)を供給した。その際に、前記塔底温度は、54℃へ上昇する。塔底部内に、さらなる安定剤として4-ヒドロキシ-テンポ0.41g(4-Hydroxy-Tempo)を添加した(メタクリル酸無水物の添加前)。引続き、216ミリバールの絶対圧力および約40℃の塔底温度の際に遊離メタノールを留去する。蒸留の終結時に、絶対圧力は、1ミリバールであり、および塔底温度は、20℃である。留出物量は、147.5gである。

30

収量：澄明な無色の液体441.8g、

この生成物は、自発的に水中で溶解する。第10表、参照。

【0085】

【表9】

第9表：実施例3に関連した分析結果

測定	方法	結果
全てのN [%]	上記参照のこと	10.7
固体含量 [%]	3g / 12時間 / 125°C	77.3
SiO ₂ 含量 [%]	AN-SAA 1171	24.0
pH	DIN ISO 4925	9.9
密度 [g/cm ³]	DIN 51757	1.110
粘度 [mPas]	DIN 53015	5000
加水分解後のメタノール [%]	SAA0272 に依拠して	27 (= 最大 VOC 含量)
1H-および13C-NMR	Si1 モル当たりSi-OCH ₃ 1 モルが存在する。第一級アミド約30モル%と第二級アミド約30モル%とからなるオリゴマー混合物。	

40

【0086】

50

【表 10】

第10表：実施例3に関連した可溶性試験の概要

加水分解生成物			混濁 [FNU]	
w(塔底生成物) [%]	w(H ₂ O) [%]	pH	1 分間	24 時間
6	97	9.6	0.5(澄明)	0.8(澄明)
12	90	9.1	2.3(澄明)	1.8(澄明)
加水分解生成物			混濁 [FNU]	
w(塔底生成物) [%]	w(0.5%の 酢酸) [%]	pH	1 分間	24 時間
6	97	6.4	0.5(澄明)	0.7(澄明)
12	90	5.6	1.5(澄明)	1.8(澄明)

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
 C 0 7 F 7/18 (2006.01) C 0 7 F 7/18 N

- (72)発明者 クリスティアン ヴァスマー
 ドイツ連邦共和国 ハウゼン ヘーベルシュトラッセ 1 2
- (72)発明者 ブアクハート シュタントケ
 ドイツ連邦共和国 レアラッハ クリシヨナシュトラッセ 2 5
- (72)発明者 トーマス シュロツサー
 ドイツ連邦共和国 インツリンゲン ブルーメンアッカー 1 8
- (72)発明者 レギーナ クラウゼ
 ドイツ連邦共和国 ラインフェルデン カミンフェーガーシュトラッセ 2 0

審査官 小森 勇

(56)参考文献 特表2012-505822(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 G 7 7 / 3 8
 A 6 1 K 6 / 0 2 7
 A 6 1 K 6 / 1 0
 C 0 7 F 7 / 1 8
 C 0 8 L 8 3 / 0 7
 C 0 8 L 1 0 1 / 0 0