

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2017-0140332 (43) 공개일자 2017년12월20일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C08G 77/38</i> (2006.01) <i>C07F 7/08</i> (2006.01) <i>C08G 77/50</i> (2006.01) <i>C08L 83/06</i> (2006.01) <i>C08L 83/14</i> (2006.01) (52) CPC특허분류 <i>C08G 77/38</i> (2013.01) <i>C07F 7/0852</i> (2013.01) (21) 출원번호 10-2017-7034042 (22) 출원일자(국제) 2016년05월11일 심사청구일자 2017년11월24일 (85) 번역문제출일자 2017년11월24일 (86) 국제출원번호 PCT/EP2016/060542 (87) 국제공개번호 WO 2016/188750 국제공개일자 2016년12월01일 (30) 우선권주장 14/722,485 2015년05월27일 미국(US)		(71) 출원인 와커 헤미 아게 독일연방공화국 81737 문헨 한스-사이텔-플라츠 4 (72) 발명자 칼리멘트 다니엘 미국 48176 미시간주 살린 햄브록 드라이브 737 맥코맥 티모시 비 미국 48197 미시간주 입실란티 히칭햄 8875 (74) 대리인 유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **한정된 구조의 카르복실산 관능성 실록산**

(57) 요약

규칙적으로 이격된 펜던트 카르복실산 기 또는 이의 염을 가진 오르가노폴리실록산은 블록(block) 중합체 구조를 가지고, 다이무수물(dianhydride)과 실라놀-관능성 또는 카르비놀-관능성 오르가노폴리실록산 또는 이의 황 유사체의 이중 반-에스테르화(double half-esterification)에 의해 유래된다. 생성물은 계면활성제가 필요 없는 안정한 수성 분산액을 형성할 수 있다.

(52) CPC특허분류

C07F 7/087 (2013.01)

C08G 77/50 (2013.01)

C08L 83/06 (2013.01)

C08L 83/14 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

펜던트 카르복실산 기 및 사슬내(in-chain) 에스테르 기를 가진 오르가노폴리실록산으로서,

상기 오르가노폴리실록산은

a) 2개 이상의 실라놀 관능기 또는 카르비놀 관능기 또는 이의 황 유사체를 가진 하나 이상의 오르가노폴리실록산을

b) 2개의 사이클릭 무수물 기를 함유하는 다이무수물(dianhydride)과 반응시키되,

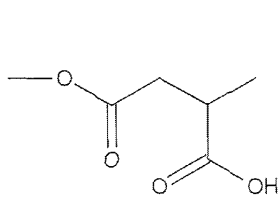
상기 무수물 기의 개환 에스테르화로부터 생성되는 펜던트 카르복실산 기 80 몰% 이상이 미반응된 채로 남는 조건 하에 반응시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조되고,

카르복실산 기가 선택적으로 카르복실레이트 염 형태로 존재하는, 오르가노폴리실록산.

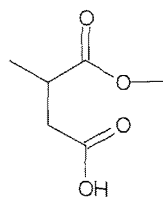
청구항 2

제1항에 있어서,

상기 다이무수물의 잔기와, 실라놀 관능기 또는 카르비놀 관능기를 가진 상기 오르가노폴리실록산의 잔기가 Y 기 및 Y' 기 중 하나에 의해 서로 연결되는 것을 특징으로 하는, 오르가노폴리실록산:



(VIIIa)

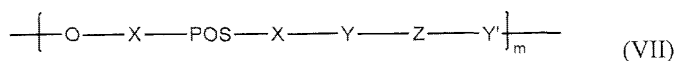


(VIIIb)

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 오르가노폴리실록산이 식 (VII):



의 기를 하나 이상 포함하며,

상기 식 (VII)에서,

X가 공유 결합이거나 또는 1개 내지 18개의 탄소 원자를 가진 알케닐기이며,

POS가 실라놀-중결화된 또는 카르비놀-중결화된 오르가노폴리실록산의 폴리오르가노실록산 잔기이며,

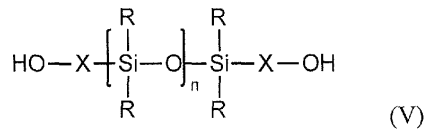
Z가 다이무수물의 잔기이고,

m이 1 내지 1,000인 것을 특징으로 하는, 오르가노폴리실록산.

청구항 4

제1항에 있어서,

실라놀-관능기 또는 카르비놀-관능기를 가진 하나 이상의 상기 오르가노폴리실록산이 식 (V):



를 가지며,

상기 식 (V)에서,

X가 공유 결합이거나 또는 C₁₋₁₈ 알킬렌기이며;

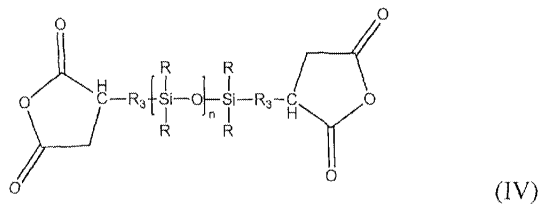
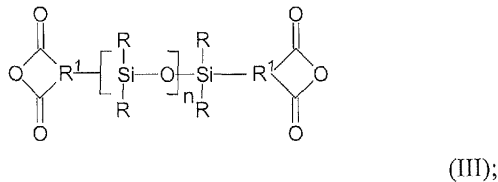
R이 각각 개별적으로 C₁₋₁₈ 탄화수소 기 또는 알킬-종결화된, Si-C 결합된 폴리옥시알킬렌 기이고;

n이 1 내지 1,000인 것을 특징으로 하는, 오르가노폴리실록산.

청구항 5

제1항에 있어서,

하나 이상의 상기 다이무수물이 식 (III) 또는 식 (IV):



의 다이무수물이며,

상기 식 (III) 또는 식 (IV)에서,

R이 C₁₋₁₈ 알킬, C₄₋₁₈ 사이클로알킬, C₆₋₁₈ 아릴, C₇₋₂₀ 알카릴 또는 C₇₋₂₀ 아릴알킬이며;

R¹가 3가 C₆₋₁₈ 아릴기이며;

R³이 C₁₋₁₈ 하이드로카르보녹시 연결기이고, 여기서, R³이 2개 이상의 탄소 원자를 가지는 경우, 인접한 탄소 원자들이 비인접한 산소 원자들에 의해 방해받을 수 있고;

n이 1 내지 1,000인 것을 특징으로 하는, 오르가노폴리실록산.

청구항 6

제1항에 따른 하나 이상의 오르가노폴리실록산의 안정한 수성 에멀전으로서, 상기 수성 에멀전은 유기 유평제 5 중량% 미만으로 함유하는 수성 에멀전.

청구항 7

제1항에 따른 오르가노폴리실록산의 제조 방법으로서,

상기 제조 방법은

- a) 하나 이상의 실라놀-관능성 또는 카르비놀-관능성 오르가노폴리실록산 또는 이의 황 유사체를
- b) 하나 이상의 다이무수물

과 혼합하는 단계, 및

에스테르 연결을 형성하는 무수물 기 및 펜던트 카르복실산 기를 개환할 때까지 가열하는 단계를 포함하는, 오르가노폴리실록산의 제조 방법.

청구항 8

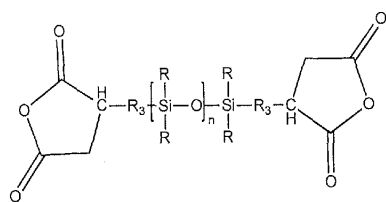
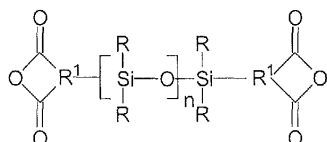
제7항에 있어서,

반응이, 상기 무수물 기의 개환 동안 유리된 카르복실산 기 중 20 몰% 이하가 에스테르화되는 온도 및 압력 조건 하에 발생하는 것을 특징으로 하는, 오르가노폴리실록산의 제조 방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

하나 이상의 상기 다이무수물이 식 (III) 또는 식 (IV):



의 다이무수물이며,

상기 식 (III) 또는 식 (IV)에서,

R이 C₁₋₁₈ 알킬, C₄₋₁₈ 사이클로알킬, C₆₋₁₈ 아릴, C₇₋₂₀ 알카릴 또는 C₇₋₂₀ 아릴알킬이며;

R'가 3가 C₆₋₁₈ 아릴기이며;

R³이 C₁₋₁₈ 탄화수소 연결기이고, 여기서, R³이 2개 이상의 탄소 원자를 가지는 경우, 인접한 탄소 원자들이 비인접한 산소 원자들에 의해 방해받을 수 있고;

n이 1 내지 1,000인 것을 특징으로 하는, 오르가노폴리실록산의 제조 방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

비개환된(non-ring-opened) 무수물 기 또는 미반응된 실라놀기 또는 카르비놀 기와 반응성인 관능기를 가진 모노관능성 사슬 종결제가 a)와 b)의 반응 이전에, 도중에 또는 이후에 첨가되는 것을 특징으로 하는, 오르가노폴리실록산의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 한정된 구조의 카르복실산 관능성 오르가노폴리실록산으로서, 이는 바람직하게는 그 자체로서 또는 이의 염 형태에서 자가-유화성이다. 오르가노폴리실록산은 펜던트, 규칙적으로 이격된(regularly spaced) 카르복실산 기 또는 이의 염, 및 사슬내(in-chain) 에스테르 연결을 함유한다.

배경 기술

[0002] 폴리오르가노실록산("실리콘")의 에멀전 및 분산액은 무수히 많은 용도를 가진다. 오로지 비극성 및 비관능성 기를 가진 실리콘, 예를 들어 폴리다이메틸실록산의 경우, 이들 이례적으로 소수성인 실리콘은 수성 조성물 내에서 그 자체가 유화되지 않거나 또는 분산되지 않는다(고체인 경우). 에멀전 또는 분산액을 형성하기 위해, 계면활성제가 첨가되고, 그런 다음 실리콘은 일반적으로 고 전단 하에 유화된다. 광범위하게 다양한 실리콘 입자 크기들이 혼합 시 가해진 전단, 계면활성제의 양 및 유형 등에 따라 만들어질 수 있다. 이러한 에멀전(이하 주지되지 않는 한 분산액을 포함함)은 당업계에 잘 알려져 있고, 수많은 공급원들로부터 상업적으로 입수 가능하다. 사용되는 계면활성제는 비이온성, 제미니(Gemini)-유형, 음이온성, 양이온성, 쌍성 이온성 등일 수 있다. 계면활성제들의 혼합물, 예를 들어 서로 다른 HLB들을 가진 비이온성 계면활성제들의 혼합물, 또는 비이온성 계면활성제와 음이온성, 양이온성 또는 다른 계면활성제의 혼합물이 모두 알려져 있다.

[0003] 계면활성제-안정화된 실리콘 에멀전이 가진 문제점은, 이러한 에멀전이 이따금 분리되는 경향이 있으며, 이러한 분리는 불투명한 상("크림화(creaming)") 또는 유성상으로 관찰될 수 있다. 계면활성제들의 특수한 혼합물 및/또는 양이 이따금 이러한 문제점을 감감시킬 수 있다. 보다 어려운 문제점은 온도 변동, 특히 동결/해동 주기로 인한 분리이다. 제3의 문제점은 계면활성제 그 자체의 존재이다. 계면활성제가 본질적으로 친수성 구성성분이기 때문에, 특히 계면활성제 함량이 많은 에멀전 내에서의 이러한 친수성 구성성분은 사용 후, 예를 들어 경질 표면 폴리쉬(polish)와 같은 조성물에서 윤활 구성성분 또는 표면-변형 구성성분으로서 사용되는 경우 원치 않는 흡수를 야기할 수 있다. 또한, 일부 적용에서, 계면활성제는 단순히 아예 관용될 수 없다.

[0004] 이들 문제점을 해결하기 위해, 소위 "자가-유화" 실리콘이 개발되었다. 이러한 자가-유화 실리콘은 더 적은 양의 계면활성제를 이용하거나 또는 심지어 계면활성제 없이 안정한 에멀전을 형성할 수 있다. 따라서, 동결/해동 안정성은 증가되고, 물 흡수/취약성은 감소된다.

[0005] 자가-유화 실리콘의 예로는, 아미노알킬-종결화된 실리콘, 예컨대 아미노프로필- 또는 N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필-종결화된 폴리다이메틸 실록산이 있다. 이러한 아미노-관능성 실리콘은 아미노알켄, 예컨대 알릴아민의 하이드로실릴화에 의해 제조될 수 있으며, 실리콘은 하이드로겐다이메틸실릴 종결기를 갖고 있다. 양성자화된 경우, 예를 들어 무기산 또는 유기 카르복실산 또는 설폰산 등에 의해 양성자화된 경우, 자가-유화가 어느 정도 달성된다. 자가-유화도(degree of self-emulsification)는 오르가노폴리실록산 사슬 길이가 증가함에 따라 감소한다. 더 큰 자가-유화 특성을 달성하기 위해, 펜던트 아미노알킬기가 중합체 사슬을 따라 도입될 수 있다. 펜던트 아미노알킬기를 혼입하는 방법에는 몇 가지가 있지만, 이들 방법은 모두 일부 단계에서 평형화를 필요로 하고, 따라서 펜던트 아미노알킬기가 무작위하게 분포된다.

[0006] 유사한 방식으로, 전체적인 또는 부분적인 자가-유화 특성을 가진 관능성 실리콘이, 말단 및/또는 펜던트 글리코시딜기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기 또는 폴리옥시알킬렌기를 혼입하기 위해 하이드로실릴화에 의해 제조되어 왔다. 내부, 사슬내 폴리옥시알킬렌기를 가진 실리콘이 또한 제안되어 왔다. 내부 폴리옥시알킬렌기 및 펜던트 폴리옥시알킬렌기를 함유하는 실리콘은 오랫동안 순수하게(neat), 폴리우레탄 폼 시스템에서 기공-안정화 계면활성제로서 사용되어 왔다.

[0007] 따라서, 이러한 "자가-유화성" 실리콘은 사슬내 비이온성 계면활성제 기, 또는 펜던트 유화 기를 함유하였으며, 이들은 다시 무작위로 분포되었다.

[0008] 실리콘 내에서의 유화 기의 무작위 분포는 문제가 된다. 유화 기의 배치의 무작위로 인해 유화 특성의 예측 가능성이 낮을 뿐만 아니라, 이러한 실리콘들의 임의의 혼합물에서 심지어 이론학적으로 임의의 유화 기가 있다고 하더라도 소수 존재하는 일부 중합체 분자를 포함하여 광범위한 유화 특성이 존재할 것이다. 이러한 특징은 분리, 특히 크림화에 더 취약한 수성 에멀전을 만들 수 있다.

[0009] 무작위 배치보다 규칙적인 배치를 갖는 펜던트 유화 기를 가진 자가-유화 실리콘을 제공하는 것이 바람직할 것이다. 동시에, 이러한 자가-유화 실리콘은 상업적으로 입수 가능하거나 또는 쉽게 합성되는 전구체를 사용하여

경제적인 제조를 가능하게 해야 한다.

발명의 내용

[0010] 현재 놀랍고 예상치 못하게도, 규칙적으로 이격된 펜던트 카르복실기 및 또한 선택적으로 종결 카르복실기를 가진 실리콘(및 이의 염)이, 오로지 부분적인 에스테르화가 발생하는 조건 하에, 실라놀기 또는 카르비놀기 또는 이들의 황 유사체를 가진 오르가노폴리실록산을 이용한 비스(사이클릭 무수물) 화합물("다이무수물(dianhydride)")의 부분적인 에스테르화에 의해 제조될 수 있다는 것이 발견되었다.

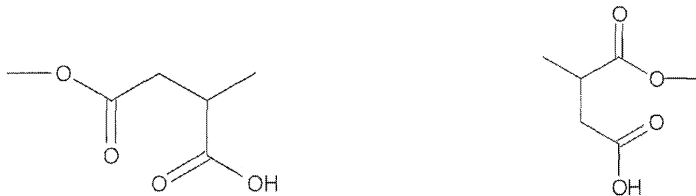
[0011] 이에, 본 발명은

[0012] 1. 펜던트 카르복실산 기 및 사슬내 에스테르 기를 가진 오르가노폴리실록산으로서,

[0013] a) 2개 이상의 실라놀 또는 카르비놀 관능기 또는 이의 황 유사체를 가진 하나 이상의 오르가노폴리실록산을 b) 2개의 사이클릭 무수물 기를 함유하는 다이무수물과, 무수물 기의 개환 에스테르화로부터 생성되는 펜던트 카르복실산 기 80 몰% 이상이 미반응된 채로 남는 조건 하에 반응시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조되고, 카르복실산 기가 선택적으로 카르복실레이트 염 형태로 존재하는, 오르가노폴리실록산.

[0014] 2. 항목 1에 있어서,

[0015] 다이무수물의 잔기와, 실라놀 관능기 또는 카르비놀 관능기를 가진 오르가노폴리실록산의 잔기가 Y 기 및 Y' 기 중 하나에 의해 서로 연결되는 것을 특징으로 하는, 오르가노폴리실록산:

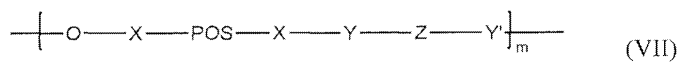


(VIIIa)

(VIIIb)

[0016]

[0017] 3. 항목 2에 있어서, 상기 오르가노폴리실록산이 식 (VII):



[0018]

[0019] 의 기를 하나 이상 포함하며,

[0020] 상기 식 (VII)에서, X가 공유 결합이거나 또는 1개 내지 18개의 탄소 원자를 가진 알케닐기이며, POS가 실라놀-종결화된 또는 카르비놀-종결화된 오르가노폴리실록산의 폴리오르가노실록산 잔기이며, Z가 다이무수물의 잔기이고, m이 1 내지 1,000인 것을 특징으로 하는, 오르가노폴리실록산.

[0021] 4. 항목 1에 있어서,

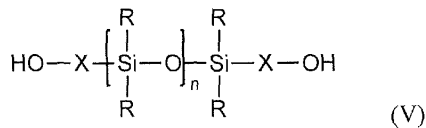
[0022] 상기 다이무수물이 방향족 다이무수물인 것을 특징으로 하는, 오르가노폴리실록산.

[0023] 5. 항목 1에 있어서,

[0024] 상기 다이무수물이 2개의 사이클릭 무수물 기를 가진 오르가노폴리실록산인 것을 특징으로 하는, 오르가노폴리실록산.

[0025] 6. 항목 1에 있어서,

[0026] 실라놀-관능기 또는 카르비놀-관능기를 가진 하나 이상의 상기 오르가노폴리실록산이 식 (V):



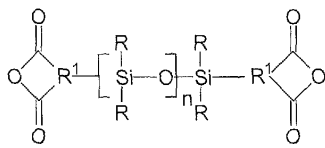
[0027]

[0028] 를 가지며,

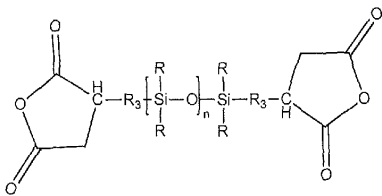
[0029] 상기 식 (V)에서, X가 공유 결합이거나 또는 C₁₋₁₈ 알킬렌기이며; R이 각각 개별적으로 C₁₋₁₈ 탄화수소 기 또는 알킬-중결화된, Si-C 결합된 폴리옥시알킬렌 기이고; n이 1 내지 1,000인 것을 특징으로 하는, 오르가노폴리실록산.

[0030] 7. 항목 1에 있어서,

[0031] 하나 이상의 상기 다이무수물이 식 (III) 또는 식 (IV):



(III);



(IV)

[0032]

[0033] 의 다이무수물이며,

[0034] 상기 식 (III) 또는 식 (IV)에서, R이 C₁₋₁₈ 알킬, C₄₋₁₈ 사이클로알킬, C₆₋₁₈ 아릴, C₇₋₂₀ 알카릴 또는 C₇₋₂₀ 아릴알킬이며; R'가 3가 C₆₋₁₈ 아릴기이며; R³이 C₁₋₁₈ 하이드로카르보녹시 연결기이고, 여기서, R³이 2개 이상의 탄소 원자를 함유하는 경우, 인접한 탄소 원자들이 비인접한 산소 원자들에 의해 방해받을 수 있고; n이 1 내지 1,000인 것을 특징으로 하는, 오르가노폴리실록산.

[0035] 8. 항목 1에 있어서,

[0036] 펜던트 카르복실산 기 중 일부 이상이 카르복실레이트 염 기의 형태인 것을 특징으로 하는, 오르가노폴리실록산.

[0037] 9. 항목 8에 있어서,

[0038] 상기 카르복실레이트 염 기가 알칼리 금속 이온, 암모늄 이온 및 오르가노암모늄 이온으로부터 선택되는 하나 이상의 반대 이온을 함유하는 것을 특징으로 하는, 오르가노폴리실록산.

[0039] 10. 항목 1에 따른 하나 이상의 오르가노폴리실록산의 안정한 수성 에멀전으로서, 유기 유화제를 5 중량% 미만으로 함유하는 수성 에멀전.

[0040] 11. 항목 10에 있어서,

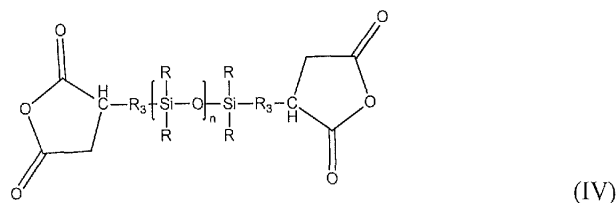
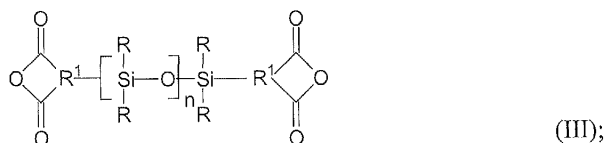
[0041] 유기 유화제가 없는 것을 특징으로 하는, 안정한 수성 에멀전.

[0042] 12. 항목 10에 있어서,

[0043] 상기 에멀전의 pH가 6.5 이상인 것을 특징으로 하는, 안정한 수성 에멀전.

[0044] 13. 항목 10에 있어서,

- [0045] 상기 수성 에멀전의 pH가 7.5 이상인 것을 특징으로 하는, 안정한 수성 에멀전.
- [0046] 14. 항목 1에 있어서,
- [0047] 상기 오르가노폴리실록산이 추가로, 무수물 기, 카르복실산 기, 실라놀 기, 카르비놀 기, 설피드릴 기 및 머캡 토알킬 기 이외의 Si-결합된 반응성 관능기를 포함하고,
- [0048] 상기 Si-결합된 반응성 기가 오르가노폴리실록산의 종결부에 결합되어 있으며 및/또는 펜던트 반응성 기로서 오르가노폴리실록산의 사슬을 따라 결합되어 있는 것을 특징으로 하는, 안정한 수성 에멀전.
- [0049] 15. 항목 14에 있어서,
- [0050] 하나 이상의 상기 Si-결합된 반응성 기가 지방족 탄소-탄소 다중 결합을 가진 유기 기, 에폭시 기, 차단된 이소시아네이트 기 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 안정한 수성 에멀전.
- [0051] 16. 항목 1에 따른 오르가노폴리실록산의 제조 방법으로서,
- [0052] a) 하나 이상의 실라놀-관능성 또는 카르비놀-관능성 오르가노폴리실록산 또는 이의 황 유사체를 b) 하나 이상의 다이무수물과 혼합하고, 에스테르 연결을 형성하는 무수물 기 및 펜던트 카르복실산 기를 개환할 때까지 가열하는 단계를 포함하는, 오르가노폴리실록산의 제조 방법.
- [0053] 17. 항목 16에 있어서,
- [0054] 반응이, 무수물 기의 개환 동안 유리된 카르복실산 기 중 20 몰% 이하가 에스테르화되는 온도 및 압력 조건 하에 발생하는 것을 특징으로 하는, 오르가노폴리실록산의 제조 방법.
- [0055] 18. 항목 16에 있어서,
- [0056] 하나 이상의 상기 다이무수물이 식 (III) 또는 식 (IV):

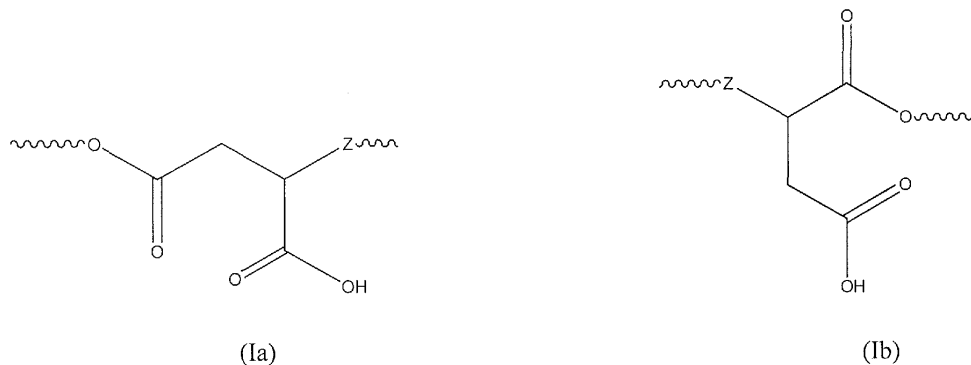


- [0057] 의 다이무수물이며,
- [0058]
- [0059] 상기 식 (III) 또는 식 (IV)에서, R이 C₁₋₁₈ 알킬, C₄₋₁₈ 사이클로알킬, C₆₋₁₈ 아릴, C₇₋₂₀ 알카릴 또는 C₇₋₂₀ 아릴알킬이며; R'가 3가 C₆₋₁₈ 아릴기이며; R³이 C₁₋₁₈ 탄화수소 연결기이고, 여기서, R³이 2개 이상의 탄소 원자를 가지는 경우, 인접한 탄소 원자들이 비인접한 산소 원자들에 의해 방해받을 수 있고; n이 1 내지 1,000인 것을 특징으로 하는, 오르가노폴리실록산의 제조 방법.
- [0060] 19. 항목 16에 있어서,
- [0061] 비개환된(non-ring-opened) 무수물 기 또는 미반응된 실라놀 또는 카르비놀 기와 반응성인 관능기를 가진 모노관능성 사슬 종결체가 a)와 b)의 반응 이전에, 도중에 또는 이후에 첨가되는 것을 특징으로 하는, 오르가노폴리실록산의 제조 방법.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0062] 본 발명의 카르복실산 관능성 오르가노폴리실록산은 다이무수물과, 2개의 하이드록실기 또는 설피드릴기를 가진 오르가노폴리실록산의 반응에 의해 제조된다. 바람직하게는, 다이무수물은 또한 오르가노폴리실록산이다. 상기 반응은 일반적으로 그리고 바람직하게는 비촉매화되고, 다이무수물의 무수물 기의 개환 반응을 촉진하여, 식

Ia, Ib의 에스테르-연결된 알킬렌 카르복실산 기를 형성하는 임의의 온도에서 수행될 수 있다:



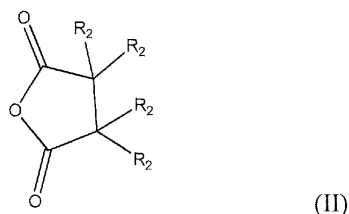
[0063]

[0064]

식 Ia, Ib에서, Z는 다이무수물의 잔기이다. "다이무수물의 잔기"는 다이무수물 화합물의 2개의 무수물 기를 제외한, 다이무수물 화합물의 나머지를 의미한다.

[0065]

다이무수물은 2개의 사이클릭 무수물 기를 가진 화합물이다. 사이클릭 무수물 기는, 고리 구조의 탄소 원자를 공유함으로써, 또는 지방족 탄소 원자에 부착됨으로써, 또는 지방족 또는 방향족일 수 있는 탄화수소 기를 통해, 다이무수물 잔기에 연결된다. 5원 사이클릭 무수물 기는 식 (II):



[0066]

[0067]

를 가진다.

[0068]

숙신산 무수물의 경우 예를 들어 R^2 가 각각 H인 한편, 메틸 숙신산 무수물의 경우, 하나의 R^2 는 메틸이다. 이타콘산 무수물의 경우, 2개의 R^2 들은 함께 메틸렌 기를 형성한다. 본 발명의 다이무수물에서, 하나의 R^2 가 다이무수물 잔기에의 단일 결합을 구성하거나, 또는 2개의 근접한(vicinal) R^2 들이 다이무수물 잔기에의 결합을 구성하고, 이들은 고리 구조를 형성하고 지환족 또는 방향족 고리를 구성할 수 있다. 이러한 경우, "Z" 잔기는 또한, 구조 Ia 및 구조 Ib의 인접한 탄소 원자에 결합될 것이다.

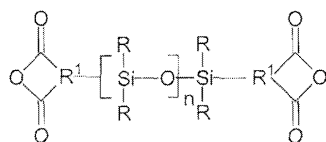
[0069]

다이무수물 잔기는, 2개의 무수물 기에 부착된 임의의 적합한 잔기, 바람직하게는 저분자량 탄화수소 또는 올리고머 실록산, 또는 유기 중합체 또는 오르가노폴리실록산일 수 있다. 사이클릭 무수물 기, 예컨대 프탈산 무수물 기가 지환족 또는 방향족 고리에 부착되는 다이무수물이 비-오르가노폴리실록산 잔기 무수물로서 바람직하다. 수많은 다이무수물들이 알려져 있고, 많은 것들이 내고온성 폴리이미드의 제조에 사용되어 왔다. 예로는, 피로멜리트산 다이무수물, 4,4'-옥시다이프탈산 무수물, 비스페놀 A 다이프탈산 무수물, 1,2,4,5-사이클로헥산 테트라카르복실산 다이무수물, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 다이무수물, 3,3',4,4'-벤조페논 테트라카르복실산 다이무수물, 1,2,3,4-사이클로펜탄테트라카르복실산 다이무수물, 1,4,5,8-나프탈렌 테트라카르복실산 다이무수물, 1,2,3,4-사이클로부탄테트라카르복실산 다이무수물, 에틸렌다이아민테트라카르복실산 다이무수물, 비사이클로[2.2.2]-옥트-7-엔-2,3,5,6-테트라카르복실산 다이무수물 등이 있다.

[0070]

그러나, 오르가노폴리실록산의 종결 기로서 존재하는 2개의 사이클릭 무수물 기를 가진 다이무수물이 바람직하다. 이러한 오르가노폴리실록산은 예를 들어, 종결 알킬프탈산 무수물 기 또는 종결 숙신산 무수물 또는 알킬숙신산 무수물 기를 가질 수 있다. 2개의 사이클릭 무수물 기를 가진 오르가노폴리실록산이 적합하다. 이들 무수물 기는 바람직하게는 종결 기이다. 오르가노폴리실록산 다이무수물의 오르가노폴리실록산 잔기의 바람직한 오르가노 기 R은 탄화수소 기 또는 Si-C 결합된 알킬-종결화된 폴리옥시알킬렌기이며, 이들은 통상 오르가노폴리실록산 화학에 사용된다. R 기는 바람직하게는 알킬, 보다 바람직하게는 C_{1-18} 알킬, 보다 바람직하게는 C_{1-4} 알킬, 가장 바람직하게는 메틸, C_{4-18} 사이클로알킬이거나, 또는 C_{7-20} 아랄킬, 알카릴 또는 C_{6-18} 아릴 기, 바람직

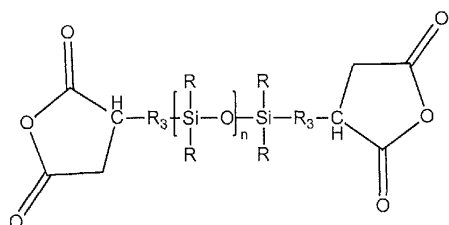
하계는 페닐기이다. 또한, 오르가노폴리실록산 다이무수물이 규소-결합된 알콕시 기, 바람직하게는 C₁₋₄ 알콕시 기, 보다 바람직하게는 메톡시 기 또는 에톡시 기를 함유하는 것이 가능하지만, 바람직하지는 않다. 무수물 기는 바람직하게는, 규소 원자, 보다 바람직하게는 오르가노폴리실록산 다이무수물의 종결 규소 원자에 결합된 탄소이다. 결합은 무수물 기의 탄소 원자에 직접적일 수 있거나, 또는 탄화수소(oxy) 기, 바람직하게는 아릴 기, 아랄킬 기 또는 알킬 (알킬렌) 기를 통해 무수물 기에 이루어질 수 있다. 바람직한 오르가노폴리실록산 다이무수물은 식 (III):



(III)

상기 식 (III)에서, R은 이전에 정의되어 있으며, n은 1 내지 1000, 바람직하게는 1 내지 500, 보다 바람직하게는 10 내지 100의 정수이고, R¹은 3가 방향족 라디칼, 바람직하게는 C₆₋₁₈ 아릴 기임; 및

식 (IV):

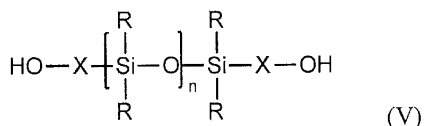


(IV)

를 가지고,

상기 식 (IV)에서, R 및 n은 상기 정의된 바와 같고, R³은 C₁₋₁₈ 하이드로카르보녹시 연결 기, 바람직하게는 C₁₋₁₈ 탄화수소 연결 기, 바람직하게는 C₁₋₈ 알킬렌기, 보다 바람직하게는 C₁₋₃ 알킬렌기, 가장 바람직하게는 메틸렌 기 또는 프로필렌 기이고, R³이 2개 이상의 탄소 원자를 함유하는 경우, 인접한 탄소 원자는 비인접한 산소 원자에 의해 방해받을 수 있다. 이러한 2개의 오르가노폴리실록산 다이무수물은 Wacker Chemie사로부터 오르가노폴리실록산 IM 86로서 입수 가능하고, Gelest사로부터 DMS-Z21로서 입수 가능하다.

무수물-반응성 오르가노폴리실록산은 규소 결합된 하이드록실 기, 예를 들어 종결 실라놀 기, 또는 바람직하게는 종결 카르비놀 기를 함유한다. 따라서, 무수물-반응성 오르가노폴리실록산은 바람직하게는, 식 (V):

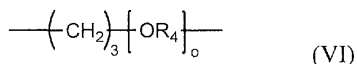


(V)

의 것이며,

상기 식 (V)에서, R 및 n은 이전에 정의된 바와 같고, X는 화학 결합 또는 C₁₋₁₈ 알킬렌기, 보다 바람직하게는 C₁₋₆ 알킬렌기, 가장 바람직하게는 메틸렌기 또는 프로필렌기, 특히 프로필렌기이다. 상응하는 설피드릴 및 머 캅토알킬 유사체가 또한 유용하고, 다이무수물과 반응 시 상응하는 티오에스테르를 생성한다.

[0081] 또한, X가 옥시알킬렌기의 잔기, 바람직하게는 식 (VI):



[0082]

[0083] 의 기인 화합물이 바람직하며,

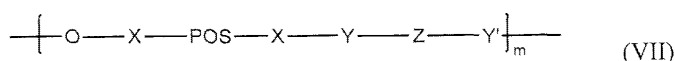
[0084] 상기 식 (VI)에서, R은 알킬렌, 바람직하게는 C₂₋₄ 알킬렌, 가장 바람직하게는 에틸렌 또는 프로필렌이고, o는 1 내지 100, 보다 바람직하게는 2 내지 50, 보다 더 바람직하게는 2 내지 25의 정수이다. 종결 카르비놀 OH 기와 함께 이러한 기들은 예를 들어, 프로판올-종결화된 오르가노폴리실록산을 바람직하게는 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 또는 이들이 혼합물을 이용하여 임의의 방식으로, 예를 들어 무작위로 또는 블록 형태로 옥시알킬화함으로써, 또는 알릴 에테르-종결화된 폴리옥시알킬렌 글리콜을 Si-H 관능기를 가진 오르가노폴리실록산을 이용하여 하이드로실릴화함으로써 제조될 수 있다.

[0085] 실라놀-종결화된 오르가노폴리실록산은 잘 알려진 상업 아이템이고, 광범위한 수의 반복 다이오르가노실록시 단위, 따라서 점도를 가진 것들이 입수 가능하다. 바람직한 카르비놀-관능성 오르가노폴리실록산 또한 상업적으로 입수 가능하고, 예를 들어 알케놀, 예컨대 알릴 알코올 또는 헥사데센-1-올을 α-ω-비스(하이드로겐다이오르가노실릴)-종결화된 오르가노폴리실록산을 이용하여 하이드로실릴화함으로써 제조될 수 있다.

[0086] 다이무수물과 다이무수물-반응성 오르가노폴리실록산 사이의 반응은 순수한 상태로 발생할 수 있거나, 또는 유기 용매 내에서 발생할 수 있으며, 바람직하게는 순수한 상태로 발생할 수 있다. 촉매가 필요하진 않지만, 촉매가 반응 조건 하에 활성이지 않아 형성된 펜던트 카르복실산 기의 유의한 에스테르화를 유발하지 않는 한, 촉매의 첨가는 본 발명의 사상으로부터 벗어나지 않을 것이다. 반응은 바람직하게는, 승온, 예를 들어 40℃ 내지 99℃, 보다 바람직하게는 60℃ 내지 95℃, 가장 바람직하게는 70℃ 내지 95℃에서 발생한다. 반응은 바람직하게는, 물의 제거를 피하고 따라서 사이클릭 무수물 기의 개환 (하프) 에스테르화에 의해 형성된 펜던트 카르복실산 기의 에스테르화를 촉진하기 위해, 대기압에서 100℃ 이상의 온도에서 수행되지 않는다. 그러나, 더 높은 온도는 필요하다면, 증가된 압력 하에, 해당 압력에서의 물의 비점보다 낮은 온도에서 사용될 수 있다. 더욱이, 펜던트 하이드록실기 중 일부, 예를 들어 존재할 수 있는 펜던트 카르복실산 기의 이론학적 수를 기준으로 20 몰% 미만의 에스테르화는 바람직하지 않긴 하지만 본 발명의 범위 내에 존재한다. 분지형 생성물이 이러한 반응으로부터 형성될 것이다. 상기 반응은 바람직하게는, 물을 배제하여 발생한다. 유기 용매, 예컨대 톨루엔이 사용될 수 있지만, 이들 유기 용매의 사용은 필수적이지도 않고 바람직하지도 않다. 상기 반응은 바람직하게는 순수한 반응이다.

[0087] 2개 이상의 유형의 다이무수물들이 사용될 수 있으며, 및/또는 2개 이상의 유형의 실라놀-관능성 또는 카르비놀-관능성 오르가노폴리실록산 또는 이의 황-함유 유사체가 사용될 수 있다. 더욱이, 이들 성분 외에도, 다른 무수물-반응성 화합물을 공동-반응물로서 포함하는 것이 또한 가능하다.

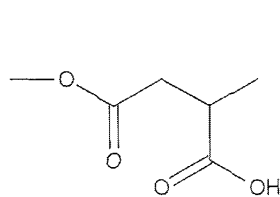
[0088] 개환 에스테르화의 결과, 다이무수물과 무수물-반응성 오르가노폴리실록산 사이의 반응 생성물은 일반적으로 구조 (VII):



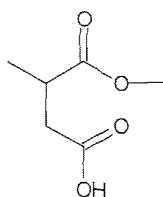
[0089]

[0090] 의 반복 단위를 가지며,

[0091] 상기 구조에서, X는 이전에 정의되어 있으며, m은 1 내지 1000, 보다 바람직하게는 1 내지 100, 가장 바람직하게는 2 내지 10이며, POS는 실라놀-관능성 또는 카르비놀-관능성 오르가노폴리실록산 또는 이의 황 유사체의 오르가노폴리실록산 잔기이며, Z는 다이무수물의 잔기, 바람직하게는 오르가노폴리실록산 잔기이고, Y 및 Y'는 각각 식 (VIIIa), (VIIIb):



(VIIIa)



(VIIIb)

[0092]

[0093]

의 하프-다이에스테르이다.

[0094]

이들 기의 카르보닐 모이어티들 사이에 위치한 탄소 원자는 선택적으로, 예를 들어 알킬기 또는 아릴기, 바람직하게는 메틸기에 의해 치환될 수 있다. 바람직하게는, 이들 연결 기는 비치환되거나, 또는 메틸숙신산 무수물 기에서와 같이 에스테르기의 카르보닐 탄소에 대해 α 또는 ω 에서 단일 메틸 기에 의해 치환된다. 상기 기들은 나타낸 바와 같이 배향될 수 있거나, 또는 그 반대로 배향될 수 있다.

[0095]

반응 생성물은, 과량의 다이무수물이 사용되는 경우 무수물-중결화될 것이고, 과량의 실라놀-관능성 또는 카르비놀-관능성 오르가노폴리실록산이 사용되는 경우 실라놀-중결화 또는 카르비놀-중결화될 것이다. 실라놀-중결화된 또는 카르비놀-중결화된 오르가노폴리실록산의 황 유사체가 사용되는 경우, 중합체는 규소-결합된 -SH 기 또는 머캅토알킬기에 의해 중결화될 수 있다. 분자량 및 말단 기 관능기는 카르비놀 및/또는 실라놀 기에 대한 다이무수물 기의 화학량론적 비율에 의해 조정될 수 있다. 더 높은 분자량이 발생될수록, 화학량론적 비율은 1:1 비율에 근접하게 된다. 무수물-중결화된 중합체의 경우, 중결 무수물 기는 개환 가수분해에 의해 카르복실산 기로 전환될 수 있다. 이러한 2개의 카르복실산 기는 가수분해에 의해 형성될 것이며, 이러한 가수분해는 필요하다면 산 촉매 또는 플루오라이드와 같은 촉매에 의해 가속화될 수 있다.

[0096]

비-관능성 중결 기가 요망되는 경우, 또는 카르복실산, 무수물, 실라놀, 카르비놀, 설피드릴 또는 머캅토알킬기 이외의 관능성 중결 기가 요망되는 경우, 모노-관능성 무수물 또는 모노-관능성 무수물-반응성 화합물인 "사슬 중결제"가, 다이무수물 화합물 또는 실라놀-관능성 화합물, 카르비놀-관능성 화합물 또는 이의 황 유사체가 화학량론적 과량으로 존재하는지의 여부에 따라 첨가될 수 있다. 중합 동안 모노-관능성 무수물 또는 무수물-반응성 화합물의 첨가는 생성물 분자량을 제한하는 데 사용될 수 있다.

[0097]

예를 들어, 중합체가 화학량론적 과량의 다이무수물로부터 제조된다면, 무수물 중결 기는 모노실라놀, 알코올, 페놀, 1차 모노아민, 2차 모노아민, 또는 단일 반응성 하이드록실 기, 아미노 기, 또는 다른 무수물-반응성 기를 가진 다른 화합물, 예컨대 모노에폭시-관능성 화합물과의 반응에 의해 아마이드 기 또는 에스테르 기로 전환될 수 있으며, 실라놀-관능성 또는 카르비놀-관능성 실록산 또는 이의 황 유사체가 과량으로 존재한다면, 예를 들어 비제한적으로 모노이소시아네이트, 예컨대 페닐 이소시아네이트 또는 부틸 이소시아네이트와 반응성인 사슬 중결제가 사용될 수 있다. 나아가, 실라놀-관능성 또는 카르비놀-관능성 오르가노폴리실록산 또는 이의 황 유사체가 과량으로 사용된다면, 모노무수물, 예컨대 말레인 무수물, 또는 모노무수물-관능성 오르가노폴리실록산 또는 다른 화합물, 예컨대 모노무수물-관능성 중합체가 이용될 수 있다. 그 결과는, 이전에 기재된 하프-에스테르 연결 중 하나를 이용한 사슬 중결이다.

[0098]

글리시독시다이메틸메톡시실란, 메타크릴로일옥시다이메틸메톡시실란 등과 같은 관능성 사슬 정지제가 또한 사용될 수 있다. 예를 들어, 자가-유화 에폭시-관능성 실리콘이 이러한 방식으로 제조될 수 있다. 이러한 생성물은 에폭시와 카르복시기의 반응을 가속화하는 촉매, 예를 들어 염기, 바람직하게는 유기 염기, 예컨대 피리딘, 이미다졸 및 유기 아민의 첨가 시, 자가-가교 능력을 제공한다. 경화는 바람직하게는, 140°C보다 높은 온도에서 발생한다.

[0099]

화학량론적 과량의 다이무수물 또는 무수물-관능성 실리콘을 사용함으로써, 또는 무수물, 실라놀 또는 카르비놀 이외의 반응성 관능기를 함유하는 사슬 중결제를 이용하여 사슬을 중결시킴으로써 형성될 수 있는 반응성 관능기 외에도, 다이무수물 잔기 자체가 관능기를 함유하는 다이무수물을 이용하는 것, 오르가노폴리실록산 잔기가 이러한 관능기를 갖는 실라놀-관능성 또는 카르비놀-관능성 오르가노폴리실록산을 이용하는 것, 또는 둘 다가 또한 가능하다. 관능기들 중에는, 차단된 이소시아네이트 기, (메트)아크릴레이트 기, 다른 에틸렌적으로 불포화된 기 등이 있다. 따라서, 본 공정은 반응성 자가-유화 오르가노폴리실록산을 다수 제조하는 데 사용될 수

있다. 이러한 생성물은 경화성 코팅에 특히 사용된다.

- [0100] 규칙적으로 이격된 펜던트 카르복실산 기를 가진 본 발명의 생성물은 그 자체로 사용될 수 있거나, 또는 펜던트 카르복실산 기의 상응하는 염을 형성하기 위한 염기와 반응할 수 있다. 염에 적합한 반대 이온은 예를 들어, 알칼리 금속 이온, 특히 나트륨 이온, 칼륨 이온, 암모늄 이온 및 오르가노암모늄 이온이다. 예를 들어, 소듐 하이드록사이드 또는 포타슘 하이드록사이드, 또는 포타슘 또는 소듐 카르보네이트 또는 비카르보네이트, 오르가노포스핀, 암모니아, 오르가노아민, 예컨대 메틸아민, 다이메틸아민, 트리메틸아민 및 이들의 고급 알킬 유사체, 바람직하게는 트리에틸아민 등이 사용될 수 있다. 오르가노아민이 일부 적용에 바람직하다. 모든 카르복실산 기가 카르복실레이트 염으로 전환될 필요는 없다.
- [0101] 수성 에멀전은 실리콘 에멀전 기술 분야의 당업자에게 널리 알려진 수많은 방법들에 의해 본 발명의 생성물로부터 제조될 수 있다. 예를 들어, 펜던트 카르복실산 생성물은 우선, 트리에틸아민 또는 수성 알칼리 금속 하이드록사이드와 같은 중화제와 함께 단순한 교반에 의해 상응하는 카르복실레이트 염의 형성에 의해 중화될 수 있으며, 그런 다음 물에서 유화될 수 있거나, 또는 비중화된 또는 부분적으로 중화된 생성물은 물과 함께 교반될 수 있고, 후속해서 중화제가 첨가될 수 있다. 저분자량 다이무수물 및 저분자량 실라놀-관능성 또는 카르비놀-관능성 오르가노폴리실록산(또는 이의 황 유사체)으로부터 제조된, 1개 분자 당 많은 수의 카르복실산 기를 가진 생성물은 안정한 에멀전을 형성하기 위해 중화를 필요로 하지 않을 수 있거나, 또는 예를 들어 여전히 산 범위에 있으면서 오로지 최소로 중화될 때 안정한 에멀전을 형성할 수 있다. 대부분의 생성물에 대해, 에멀전의 수성 pH는 6.5 이상, 바람직하게는 7.0 이상, 보다 바람직하게는 7.5 이상, 가장 바람직하게는 7.5 내지 9.0의 범위일 것이다. 최대 pH가 특히 제한되지 않지만, 바람직하게는 13.0 미만, 보다 바람직하게는 12.0 미만, 보다 더 바람직하게는 11.0 미만, 가장 바람직하게는 9.5 내지 10.5의 범위이다.
- [0102] 에멀전이 단순한 교반에 의해 제조될 수 있다는 점은 주목할 만하다. 고 전단 장치, 예컨대 콜로이드 밀, 균질화기 및 고 전단 로터/스테이터 믹서가 필요하지 않긴 하지만, 이들은 분산된 상의 매우 작은 입자 크기가 요망되는 경우 사용될 수 있다. 인버스(inverse) 에멀전 제조 방법이 또한 사용될 수 있다.
- [0103] 본 발명의 생성물은 예를 들어, 고무 제품용 조건화 및 광택화 제제, 경질 표면 광택 증강제 및 밀봉제, 섬유 및 텍스타일 처리 등과 같이 수많은 용도들을 가진다. 상기 생성물은 또한, 시멘트성 및 비시멘트성 건축 화학물질, 예컨대 렌더(render), 모르타르, 접착제 등을 위한 소수성화제, 및 목재, 종이, 판지 등을 위한 소수성화제로서 사용될 수 있다. 하나의 특히 바람직한 용도는 서리 방지 코팅에서이다.
- [0104] "안정한 수성 에멀전"은 실온에서 1주일 동안 저장된 후 유성상으로 분리되지 않는 에멀전을 의미한다. 고도로 안정한 에멀전은, 쉽게 크림화되지 않고 크림화되는 경우에도 단순한 교반 또는 셰이킹에 의해 재유화될 수 있는 에멀전이다. 바람직하게는, 에멀전은 25℃에서 1달 동안 저장된 후 유성상 분리를 나타내지 않고 크림화를 나타내지 않는다. 상기 안정성은 수성 에멀전의 총 중량을 기준으로 계면활성제를 함유하지 않거나 또는 계면활성제를 1 중량% 미만으로 함유하는 수성 에멀전의 안정성이다. 에멀전은 상기 에멀전의 총 중량을 기준으로 유화제를 바람직하게는 5 중량% 미만, 보다 바람직하게는 3 중량% 미만, 보다 더 바람직하게는 2 중량% 미만, 더욱 더 바람직하게는 1 중량% 미만으로 함유한다. 에멀전은 가장 바람직하게는, 계면활성제가 없다.
- [0105] 본 발명의 생성물은 펜던트 카르복실산 기의 규칙적인 분포를 가진 규칙적인 교대 구조를 가진 것으로 주목을 받을 만하다. "규칙적으로 이격된"은 다이무수물 및 실라놀-관능성 또는 카르비놀-관능성 오르가노폴리실록산의 사슬 길이에 의해 주로 결정되는 본질적으로 또는 완전히 비-무작위적인 이격을 의미한다. 따라서, 바람직한 생성물은 바람직하게는, 다이무수물 잔기(들) 및 무수물-반응성 구성성분 잔기(들)로부터 유래된 블록-유형 중합체이며, 펜던트 카르복실기는 인접한 블록들 사이에 위치한다. 규칙적인 이격은 생성물로부터 제조된 에멀전의 기계적 안정성을 개선하고, 동결/해동 저항성을 개선한다. 더욱이 주목할 만한 것은, 본 발명의 생성물로부터 제조된 필름이 감소된 수분 흡수성을 나타내고, 본 발명의 생성물은 다른 필름 형성제와 개선된 상용성을 가진다는 점이다. 이는 특히, 계면활성제의 바람직한 부재의 측면에서의 경우이다.
- [0106] 하기 실시예에서, 모든 양은 중량에 의한 것이며, 온도는 다르게 주지되지 않는 한 실온, 예를 들어 20℃ 내지 25℃, 또는 부가적인 가열 또는 냉각 없이 구성성분들의 혼합으로 인한 온도이고, 모든 압력은 주변 압력, 1013 hPa의 압력이다. 모든 생성물들은 무색 내지 약간의 호박색 범위의 투명한 액체이었다. 브룩필드 점도(Brookfield viscosity)를 25℃ 및 40s⁻¹ 회전 속도에서 #4 스핀들(spindle)을 이용하여 측정하였다.
- [0107] 실시예 1
- [0108] 블레이드 교반기 및 온도계가 구비된 유리 반응 플라스크에, 분자량이 1130 g/mol인 실라놀-중결화된 폴리다이

메틸실록산 81.7 g, 및 종결 프로필숙신산 기를 가지고 분자량이 4419 g/mol인 폴리다이메틸실록산 다이무수물 318.3 g을 첨가한다. 상기 플라스크를 90℃까지 가열하고, 4시간 동안 교반한다. 펜던트 카르복실산 기를 함유하며, 40s^{-1} (#4 스핀들)에서 $0.265\text{ Pa} \cdot \text{s}$ (265 cps)의 점도를 갖고, 수 평균 분자량이 3964 Da이고 중량 평균 분자량이 7898 Da인 오르가노폴리실록산 생성물을 수득한다.

[0109] 실시예 2

[0110] 실시예 1의 생성물 10.8 g에 트리에틸아민 0.6 g을 격렬히 교반하면서 첨가하고, 그런 다음, 탈이온수 25 중량부를 첨가한다. pH가 9.1이고 고체 함량이 30 중량%인 백색의 약간 포말성의 수성 에멀전이 형성된다.

[0111] 실시예 3

[0112] 1130 g/mol 실라놀-종결화된 폴리다이메틸실록산 81.7 g 대신 3500 g/mol 실라놀-종결화된 폴리다이메틸실록산 257.0 g을 이용하는 점을 제외하고는, 실시예 1의 과정을 따른다. 반응 혼합물을 90℃에서 4시간이 아니라 3시간 동안 교반한다. 펜던트 카르복실산 기를 가진 오르가노폴리실록산이 수득된다.

[0113] 실시예 4

[0114] 실시예 3의 생성물 30.0 g을 트리에틸아민 1.4 g과 함께 날개형 교반기를 이용하여 격렬히 교반하고, 물 69.0 g을 첨가한다. 고체 함량이 30 중량%이고 pH가 8.9인 백색 에멀전을 수득한다.

[0115] 실시예 5

[0116] 반응물들이 폴리다이메틸실록산 다이무수물 441.9 g, 및 양 말단에서 Si-C-결합된 3-하이드록시프로필 기로 종결된 다음 에틸렌 옥사이드 10 물을 이용하여 옥시에틸화된 17 다이메틸실록시 기를 함유하는 폴리다이메틸실록산 224.4 g인 점을 제외하고는, 실시예 1의 과정을 따른다. 따라서, 카르비놀 종결 관능기는 2-하이드록시에틸이다. 90℃ 반응을 4시간 후에 종결한다. 펜던트 카르복실산 기를 가진 오르가노폴리실록산이 수득된다.

[0117] 실시예 6

[0118] 물 250.7 g을 실시예 5의 생성물 108.1 g에 첨가하고, 임펠러-유형 교반기를 이용하여 격렬히 교반하고, 트리에틸아민 1.6 g을 첨가한다. pH는 여전히 산 쪽에 있으며, 부가적인 트리에틸아민 1.8 g을 첨가하여, pH 7.2의 점성 에멀전을 수득한다. 이 에멀전에, 추가의 트리에틸아민 1.4 g 및 부가적인 물 95 g을 첨가하여, 고체 함량이 30%인 pH 8.5의 수성 에멀전을 형성한다.

[0119] 실시예 7

[0120] 실시예 1과 유사한 방식으로, 에틸렌 글리콜 6.7 g을, 분자량이 4419 g/mol이고 폴리올/다이무수물 물 비가 1.23인 폴리다이메틸실록산 다이무수물 318.3 g과 반응시킨다. 펜던트 카르복실산 기를 가진 카르비놀-관능성 오르가노폴리실록산을 수득한다. 생성물은 $0.265\text{ Pa} \cdot \text{s}$ (265 cps)의 브룩필드 점도, M_n 6499 Da, M_w 13,340 Da을 가진다.

[0121] 실시예 8

[0122] 에틸렌 글리콜 대신 11개의 반복 다이메틸실록시 기를 가진 선형 비스(프로판올)-종결화된 오르가노폴리실록산 86.5 g, 및 폴리올/다이무수물 비가 1.02인 폴리다이메틸실록산 다이무수물 300 g을 이용하는 점을 제외하고는, 실시예 7을 반복한다. 카르비놀 관능기를 함유하는 생성물을 수득한다. 생성물은 $2.875\text{ Pa} \cdot \text{s}$ (2875 cps)의 브룩필드 점도, M_n 14,125 Da, M_w 33,650 Da을 가진다.

[0123] 실시예 9

[0124] 무수물 기를 이용하는 점을 제외하고는, 실시예 7을 반복한다. OH 기의 비율, 11개의 반복 실록시 기를 가진 비스(프로판올)-종결화된 폴리다이메틸실록산 78 g, 실시예 1에 사용된 폴리다이메틸실록산 다이무수물 300 g 및 글리세린 0.53 g을 사용한다. 펜던트 카르복실산 기를 함유하는 약간의 브랜디드(branded) 생성물은 $2.765\text{ Pa} \cdot \text{s}$ (2765 cps)의 브룩필드 점도, M_n 13,191 및 M_w 28,153을 가진다.