



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년01월21일

(11) 등록번호 10-1940730

(24) 등록일자 2019년01월15일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C08G 77/26</i> (2006.01) <i>C08G 77/388</i> (2006.01)
 <i>C08L 83/08</i> (2006.01) <i>C09D 183/08</i> (2006.01)
 <i>D06M 15/643</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>C08G 77/26</i> (2013.01)
 <i>C08G 77/388</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2016-7010426</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2014년09월19일
 심사청구일자 2018년09월11일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2016년04월20일</p> <p>(65) 공개번호 10-2016-0061366</p> <p>(43) 공개일자 2016년05월31일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2014/070019</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2015/040171
 국제공개일자 2015년03월26일</p> <p>(30) 우선권주장
 10 2013 219 046.8 2013년09월23일 독일(DE)</p> <p>(56) 선행기술조사문헌
 W01996006834 A1</p> | <p>(73) 특허권자
 루돌프 게엠베하
 독일 게레츠라이드 82538 알트바더스트라쎄 58-64</p> <p>(72) 발명자
 뎀 폴커
 독일 82515 볼프라츠하우젠 주데텐쉬트라쎄 25
 두세크 군터
 독일 83671 베네딕트보이에른 카스파르파이흐트마
 이어 슈트라쎄 21
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 리앤목특허법인</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 20 항

심사관 : 김용원

(54) 발명의 명칭 **4차화된 헤테로고리기를 포함한 폴리실록산**

(57) 요약

본 발명은, 특히 텍스타일의 마무리 또는 물품의 소수성화를 위한 측쇄에 4차화된 헤테로고리기를 갖는 폴리실록산, 이의 용도 및 제조에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08L 83/08 (2013.01)

C09D 183/08 (2013.01)

D06M 15/6436 (2013.01)

D06M 2200/12 (2013.01)

D06M 2200/40 (2013.01)

D10B 2401/021 (2013.01)

(72) 발명자

하이에센 라이너

독일 82538 게레츠리트 구스타프-아돌프-쉬트라쎄
18

질레만 디르크

독일 82515 볼프라츠하우젠 크뢰이터쉬트라쎄 36
베

타이헤르트 마르틴

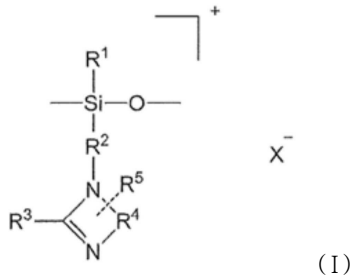
독일 82515 볼프라츠하우젠 기프젠베그 21

명세서

청구범위

청구항 1

적어도 하나의 화학식 (I)의 구조 단위를 포함하는 폴리실록산:



여기서,

R^1 은 C_{1-6} 알킬 또는 페닐이고,

R^2 는 C_{1-6} 알킬렌이고,

R^3 는 선택적으로 하이드록시로 치환되고, 포화되거나 또는 적어도 일불포화된(monounsaturated) 선형 또는 분지형의 7 내지 29개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 관능기이고,

R^4 는 선택적으로 C_{1-6} 알킬, C_{1-6} 알콕시, 하이드록시 또는 아미노로 치환된 $-C_aH_{2a}-$ 이고,

R^5 는 포화되거나, 적어도 일불포화되거나, 또는 방향족인 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 관능기로서, 선택적으로 S, O 및 N으로부터 선택된 헤테로원자를 포함하고, 선택적으로 치환되며, 또한 2개의 질소 원자 중 1개와 함께 4차 암모늄 이온을 형성하고,

a는 2 또는 3이고, 및

X^- 는 유기 또는 무기 음이온이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식 (I)의 구조 단위는 상기 폴리실록산을 기준으로 0.1 내지 20 몰%인 폴리실록산.

청구항 3

제1항에 있어서,

R^1 은 C_{1-6} 알킬인 폴리실록산.

청구항 4

제1항에 있어서,

R^2 는 $-(CH_2)_3-$ 또는 $-CH_2-CHCH_3-CH_2-$ 인 폴리실록산.

청구항 5

제1항에 있어서,

R^3 는 지방산의 포화되거나 또는 적어도 일불포화된 탄화수소 관능기인 폴리실록산.

청구항 6

제1항에 있어서,

R^4 는 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 또는 $-(\text{CH}_2)_3-$ 인 폴리실록산.

청구항 7

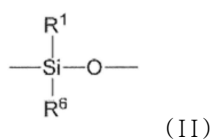
제1항에 있어서,

R^5 은 C_{1-6} 알킬 또는 벤질인 폴리실록산.

청구항 8

제1항에 있어서,

적어도 하나의 화학식 (II)의 구조 단위를 더 포함하는 폴리실록산:



여기서, R^6 는 C_{1-10} 알킬 또는 페닐이다.

청구항 9

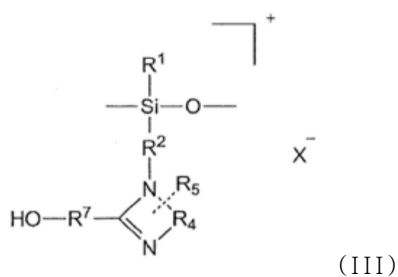
제8항에 있어서,

상기 화학식 (II)의 구조 단위는 상기 폴리실록산을 기준으로 80 내지 99.9 몰%인 폴리실록산.

청구항 10

제1항에 있어서,

적어도 하나의 화학식 (III)의 구조 단위를 더 포함하는 폴리실록산:



여기서, R^7 은 C_{2-6} 알킬렌 또는 C_{3-6} 알케닐렌이다.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 화학식 (III)의 구조 단위는 상기 폴리실록산을 기준으로 0 내지 4 몰%인 폴리실록산.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 폴리실록산은 각각의 경우에 $\text{R}'_3\text{SiO}-$ 및 $-\text{SiR}'_3$ 에 의해 말단화되고, R' 은 서로 독립적으로 C_{1-16} 알킬, C_{1-16}

알콕시 또는 -OH인 폴리실록산.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 폴리실록산에서 적어도 40 %의 헤테로고리가 4차화된 폴리실록산.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리실록산은 텍스타일의 마무리(finishing textiles)를 위하여 사용되는 폴리실록산.

청구항 15

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리실록산은 물체의 소수성화(hydrophobing objects)를 위하여 사용되는 폴리실록산.

청구항 16

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 폴리실록산과 물 및/또는 유기 용매를 포함하는 제제(preparation).

청구항 17

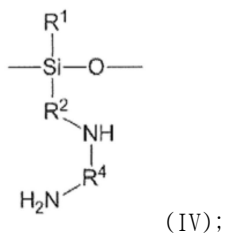
제16항에 있어서, 상기 제제는 텍스타일의 마무리를 위하여 사용되는 제제.

청구항 18

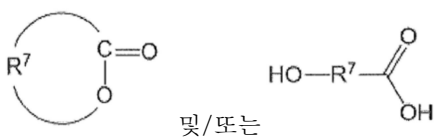
제16항에 있어서, 상기 제제는 물체의 소수성화를 위하여 사용되는 제제.

청구항 19

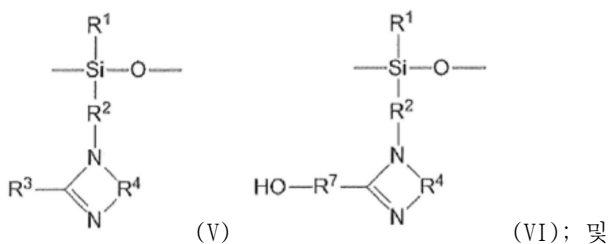
(i) 적어도 하나의 화학식 (IV)의 구조 단위를 포함하는 폴리실록산을 제공하는 단계



(ii) 상기 (i) 단계로부터의 상기 폴리실록산에서의 화학식 (IV)의 구조 단위를 $\text{R}_3\text{-COOH}$ 및 선택적으로



와 반응시켜 화학식 (V) 및 선택적으로 화학식 (VI)의 구조 단위를 형성하는 단계



(iii) 질소 원자들 중 적어도 일부를 4차화하는 단계;를 포함하는 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 폴리실록산의 제조 방법.

청구항 20

제19항에 있어서,

상기 (iii) 단계에서의 4차화 비율은 상기 폴리실록산 중의 헤테로고리를 기준으로 적어도 40 %인 폴리실록산의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 특히 텍스타일(textile)의 마무리(finishing) 또는 물체(objects)의 소수성화(hydrophobing)를 위한 측쇄에 4차화된 헤테로고리를 갖는 폴리실록산, 이의 제조 방법 및 이의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 아미노기를 포함한 폴리실록산은 텍스타일 마무리제(textile finishing agent)로서 오랫동안 사용되어 왔다. 우수한 부드러운 촉감 효과(soft handle effect)는 이들로 처리된 텍스타일에서 달성된다. 유리한 부드러운 촉감 효과는 폴리실록산의 측쇄의 아미노기가 섬유에 대하여 친화력을 갖는다는 사실에서 기인하고, 우수한 부드러운 촉감은 이로부터 초래된 폴리머 분자의 배향에 의해 달성된다. 폴리실록산은 통상적으로 유동성 제제(fluid preparation)로서, 예를 들어 수성 에멀전의 형태로 텍스타일에 도포된다.

[0003] 아미노 관능성 폴리실록산을 포함한 제제의 단점은 이로부터 제조된 도포액(application liquor)의 pH 변동에 대한 불안정성이다. 결과적으로, 더 높은 pH 값에서, 예를 들어 7 초과(> 7)의 pH에서 폴리실록산의 침전 및/또는 상분리가 이들 시스템에서 관찰된다. 상기 시스템의 불안정성은 아미노기의 상이한 양성자화(protonation) 속도에서 기인한다. 텍스타일의 마무리 공정 동안 pH 변동이 발생하는 경우, 텍스타일 마무리제의 균질한 도포는 더 이상 보장되지 않는다. 그러나, 정확히 말하면, 텍스타일의 마무리 공정 동안, 많은 처리 단계가 강한 알칼리 환경에서 수행된다. 세척이 충분히 수행되지 않는 경우, 잔량의 알칼리가 기재 상에 남을 수 있고, 후속 마무리 단계 동안 처리조(treatment bath)로 캐리오버(carried over)될 수 있다. 이러한 경우, 특히 처리액이 거의 없는 설비에서, 예를 들어 Foulard 기계에서 마무리액의 pH는 매우 짧은 시간 동안 9 초과(> 9)까지 증가할 수 있다. 따라서, 일부의 경우에서 상술한 심한(heavy) 침전이 발생할 수 있고, 이는 텍스타일 제품의 균질하고 얼룩 없는 마무리가 더 이상 가능하지 않음을 의미한다.

[0004] 상술한 아미노 관능성 폴리실록산의 또 다른 단점은 그들의 황변 경향인데, 이러한 황변 경향은, 특히 흰색 및 밝은 색 텍스타일 기재의 경우 120℃ 초과 온도에서 견조되고, 최종 제품이 대기 산소에 장시간 노출된 이후 뚜렷하다.

[0005] 사용될 폴리실록산의 화학 구조를 적절히 변경함으로써 이러한 단점을 극복하는 다양한 접근법이 있다는 것이 사실이다. 따라서, 사용될 폴리실록산에서 아미노 관능기를 아미도 관능기 또는 영구적으로 4차화된 암모늄기로 대체함으로써 최종 텍스타일 제품의 황변 경향이 상당히 감소될 수 있다. 또한, 이로써 우수한 또는 매우 우수한 pH 안정성이 달성될 수 있다. 그러나, 이러한 개선은 최종 텍스타일 제품의 부드러운 촉감 효과의 상당한 감소를 동반한다.

[0006] 지방산 축합물(fatty acid condensates)은 텍스타일 제품용 유연제(soft handle agent)로서 널리 사용되는 또 다른 물질의 부류이다. 이들은 긴 알킬 사슬을 갖는 지방산과 1종 이상의 아민기 및/또는 하이드록시기를 함유한 화합물의 축합 반응에 의해 제조되며, 에스테르 관능기 및/또는 아미도 관능기, 및 선택적으로 (예를 들어, 에스테르쿼츠(esterquats)에서의) 4차 암모늄 관능기 또는 4차화된 이미다졸리늄 헤테로고리를 포함한다. 이들 제품에서의 부드러운 촉감은 긴 지방성 잔기 및 텍스타일에 대하여 친화력을 갖는 앵커기(anchor group)의 상호작용으로부터 초래된다. 이러한 부류의 지방산 축합물은 폴리실록산으로 제조가능한 텍스타일 제품에 필적하는 부드러운 촉감의 질을 갖는 텍스타일 제품을 제공하는 데에는 적합하지 않지만, 지방산 축합물은, 특히 그들의 비교적 저렴한 비용 때문에 텍스타일 마무리 단계에서 널리 사용된다. 따라서, 폴리실록산과 상기 축합물을 혼합함으로써 지방산 축합물의 부드러운 촉감을 개선하려는 시도가 이루어지고 있다. 그러나, 지방산 축합물과 오가노폴리실록산의 혼합물을 제조하는 것은 일반적으로 그들의 상호간 비혼화성(incompatibility) 때문에 문제가 있다. 물질 및 제제 모두에서 분리가 빠르게 일어나, 안정하고 비교적 저렴한 화합물 제품의 제조를 방해한다.

- [0007] 상술한 단점을 해소하기 위하여 상당한 노력이 이루어졌다.
- [0008] DE 10 2004 025 131 A1는 유도되고, 영구적으로 4차화되며, 질소 원자를 포함한 아미노 관능성 오가노폴리실록산을 기술하며, 상기 오가노폴리실록산은 4차화되지 않은 아미노기 이외에 지방족 4차화된 암모늄기를 포함한다.
- [0009] DE 10 2005 014 311 A1, DE 10 251 526 A1 및 DE 10 251 524 A1은 폴리아미노- 및/또는 폴리암모늄-폴리실록산 코폴리머 화합물을 개시하며, 여기서 4차화된 헤테로고리 암모늄기는 폴리머 사슬에는 존재하지만, 측쇄에는 존재하지 않는다.
- [0010] DE 10 051 258 A1은 말단 종결되는(end-terminated) 4차화된 이미다졸린기를 포함할 수 있는 지방족 암모늄기를 포함한 4차 폴리실록산을 기술한다.
- [0011] DE 102 14 982는 텍스타일 보조제로 사용하는 폴리실록산을 개시한다. 상기 폴리실록산은 필수 구성성분으로서 측쇄에 에폭시드기를 포함하고, 이는 텍스타일 섬유 상의 적절한 친핵성기와 반응할 수 있으며, 따라서 공유 결합을 형성할 수 있다. 따라서, DE 102 14 982에 기술된 폴리실록산은 오직 면(cotton)과 같은 천연 섬유를 마무리하는 데에만 적합하다. 섬유에 대한 상기 폴리실록산의 공유 결합이 세척 내구성 증가에 기여하지만, 또한 취급 거동의 측면에서 최종 섬유의 특성 거동에 악영향을 미친다. 또한, 에폭시드기의 불완전 반응시, 독성에 대한 우려가 있다. 또한, 상기 폴리실록산은 그 중에서도 하이드록시 관능화 연결기에 의해 실록산 골격에 결합되는 4차화된 이미다졸리늄기를 포함할 수 있지만, 이의 제조는 상당히 높은 방법 복잡도를 수반한다.
- [0012] DE 19 652 524 A1는 4차 암모늄기를 갖는 오가노폴리실록산을 개시하며, 여기서 지방족 4차화된 암모늄기는 측쇄에 존재한다.
- [0013] DE 10 004 321 A1은 측쇄에 4차 암모늄기 및 3차 아미노기를 포함한 오가노실리콘 화합물을 기술한다.
- [0014] WO 96/008499 및 WO 96/06834은 이미다졸린 함유 실리콘 및 이미다졸린 함유 실리콘의 산염(acid salts)을 기술한다. EP 707 029는 이미다졸린기 함유 오가노폴리실록산을 기술한다.
- [0015] DE 3 719 086은 이-4차화(di-quaternary) 말단 종결된 폴리실록산을 청구한다.
- [0016] WO 2004/041912는 4차화된 헤테로고리 방향족 화합물을 포함한 폴리실록산을 기술하며, 이의 양전하는 비편재화된다.

발명의 내용

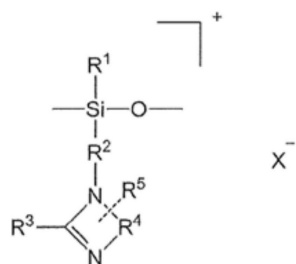
해결하려는 과제

- [0017] 따라서, 종래 기술의 단점을 극복한 개선된 폴리실록산을 제공해야 하는 과제가 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 측쇄에 4차화된 헤테로고리기를 함유한 폴리실록산은 사실상 황변 경향이 없고, 매우 우수한 pH 안정성을 갖는 것으로 현재 밝혀졌다. 또한, 그들은 매우 부드러운 촉감을 갖는 텍스타일 기재를 제공한다. 알킬 성분을 폴리실록산에 도입하는 것은 또한 지방산 축합물과의 혼화성을 상당히 증가시키며, 그 결과 2종의 물질 유형의 제제가 함께 있을 수 있다.

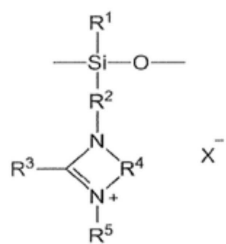
- [0019] 따라서, 본 발명의 일 측면은 적어도 하나의 하기 화학식 (I)의 구조 단위를 포함한 폴리실록산을 포함한다:



- [0020] (I)

- [0021] 여기서,

- [0022] R^1 은 C_{1-6} 알킬 또는 페닐이고,
- [0023] R^2 는 C_{1-6} 알킬이고,
- [0024] R^3 는 선택적으로 하이드록시로 치환되고, 포화되거나 또는 적어도 일불포화된(monounsaturated) 선형 또는 분지형의 7 내지 29개의 탄소 원자, 바람직하게는 11 내지 25개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 모이어티이고,
- [0025] R^4 는 선택적으로 C_{1-6} 알킬, C_{1-6} 알콕시, 하이드록시 또는 아미노로 치환된 $-C_aH_{2a}-$ 이고,
- [0026] R^5 는 포화되거나, 적어도 일불포화되거나, 또는 방향족인 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 모이어티이고, 선택적으로 S, O 및 N으로부터 선택된 헤테로원자를 포함하고, 선택적으로 치환되며, 또한 고리 구조 내의 2개의 질소 원자 중 1개와 함께 4차 암모늄 이온을 형성하고,
- [0027] a는 2 또는 3이고, 및
- [0028] X^- 는 유기 또는 무기 음이온이다.
- [0029] 상기 X^- 음이온은 바람직하게는 무기산 또는 유기산으로부터 유도된다. 무기 음이온의 예는 클로라이드, 브로마이드, 아이오다이드 및 술페이트이다. 클로라이드 및 술페이트가 바람직하며, 클로라이드가 더욱 바람직하다. 유기 음이온의 예는 메토술페이트, 토실레이트 및 아세테이트이다. 메토술페이트 및 토실레이트가 바람직하다.
- [0030] 바람직한 일 구현예에 있어서, 본 발명에 따른 폴리실록산은 적어도 하나의 하기 화학식 (Ia)의 구조 단위를 포함한다:



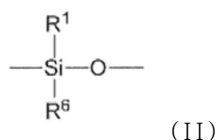
(Ia)

- [0031]
- [0032] 여기서,
- [0033] R^1 은 바람직하게는 C_{1-6} 알킬, 특히 바람직하게는 메틸이다.
- [0034] 바람직한 일 변형예에 있어서, R^2 는 $-(CH_2)_3-$ 또는 $-CH_2-CHCH_3-CH_2-$ 이다.
- [0035] R^3 는 바람직하게는 포화되거나, 또는 적어도 일불포화된 지방산의 탄화수소 모이어티이고, 상기 지방산의 탄화수소 모이어티는 카르복시산기($-COOH$)가 결합되는 모이어티를 지칭한다.
- [0036] 바람직한 포화 지방산은 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 마르가르산, 스테아르산, 아라킨산, 베헨산, 리그노세르산 또는 세로트산이고, 보다 바람직하게는 팔미트산, 베헨산, 라우르산 또는 스테아르산이며, 특히 바람직하게는 스테아르산 및 베헨산이다.
- [0037] 바람직한 불포화 지방산은, 예를 들어 미리스톨레산, 팔미톨레산, 페트로셀린산, 올레산, 엘라이드산, 마크센산, 가돌레산, 에이코센산, 세톨레산, 리놀레산, 알파-리놀레산, 감마-리놀레산, 카렌드산, 푸닉산, 알파-엘레오스테아르산, 베타-엘레오스테아르산, 아라키돈산, 팀노돈산, 클루파노돈산, 세르본산, 베르놀산 또는 리시놀산이고, 특히 팔미톨레산, 올레산, 에이코센산, 세톨레산이며, 특히 바람직하게는 올레산 및 세톨레산이다.
- [0038] R^4 는 바람직하게는 $-CH_2-CH_2-$ 또는 $-(CH_2)_3-$ 이고, 보다 바람직하게는 $-CH_2-CH_2-$ 이다.
- [0039] 상기 화학식 (I)에서 R^5 에 의한 4차화는 1번 위치의 질소 및/또는 3번 위치의 질소 상에서 발생한다. R^5 는 바람직하게는 C_{1-6} 알킬(특히 바람직하게는, 메틸 또는 에틸) 또는 벤질이다. R^5 는 선택적으로 치환될 수 있으며, 바

람직하게는 C₁₋₆ 알킬, C₁₋₆ 알콕시, 하이드록시 또는 아미노로 치환될 수 있다.

[0040] 상기 화학식 (I) 및/또는 (Ia)의 구조 단위는 바람직하게는 상기 폴리실록산을 기준으로 0.1-20 몰%, 보다 바람직하게는 0.3-10 몰%, 보다 더 바람직하게는 0.5-5 몰%를 차지한다. 상기 화학식 (I) 및/또는 (Ia)에 따른 구조 단위는 상기 폴리실록산에 랜덤하게(statistically), 교대로 또는 블록 형태로 분포될 수 있다. 상기 화학식 (I) 및/또는 (Ia)의 구조 단위는 바람직하게는 상기 폴리실록산에 랜덤하게 분포되어 존재한다. 상기 정의의 범위 내에서, 폴리실록산 분자 내에서의 상기 화학식 (I) 및/또는 (Ia)에 따른 구조 단위는 동일하거나 또는 상이할 수 있다.

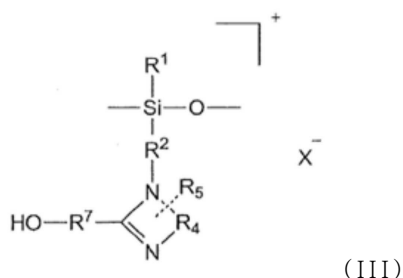
[0041] 본 발명에 따른 폴리실록산은 적어도 하나의 하기 화학식 (II)의 구조 단위를 더 포함한다:



[0043] 여기서, R⁶은 C₁₋₁₀ 알킬 또는 페닐이다. 바람직한 일 구현예에 있어서, R⁶은 메틸, 에틸 또는 페닐이고, 보다 바람직하게는 메틸이다. R¹은 상기 정의된 바와 같다.

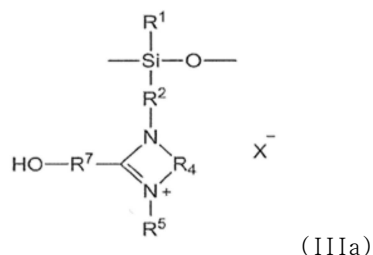
[0044] 상기 화학식 (II)의 구조 단위는 바람직하게는 상기 폴리실록산을 기준으로 80-99.9 몰%, 보다 바람직하게는 90-99.7 몰%, 보다 더 바람직하게는 95-99.5 몰%를 차지한다. 상기 화학식 (II)의 구조 단위는 랜덤하게, 교대로 또는 블록 형태로 상기 폴리실록산 분자에 분포될 수 있다. 상기 화학식 (II)의 구조 단위는 바람직하게는 상기 폴리실록산에 랜덤하게 분포되어 존재한다. 상기 정의의 범위 내에서, 폴리실록산 분자 내에서의 상기 화학식 (II)에 따른 구조 단위는 동일하거나 또는 상이할 수 있다.

[0045] 바람직한 일 구현예에 있어서, 본 발명에 따른 폴리실록산은 적어도 하나의 하기 화학식 (III)의 구조 단위를 더 포함할 수 있다:



[0047] 여기서, R⁷은 C₂₋₆ 알킬 또는 C₃₋₆ 알케닐이다. R⁷은 보다 바람직하게는 n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, n-펜틸, i-펜틸 또는 프로페닐이고, 특히 바람직하게는 n-프로필이다. R¹, R², R⁴ 및 R⁵는 위에서 정의된 바와 같다.

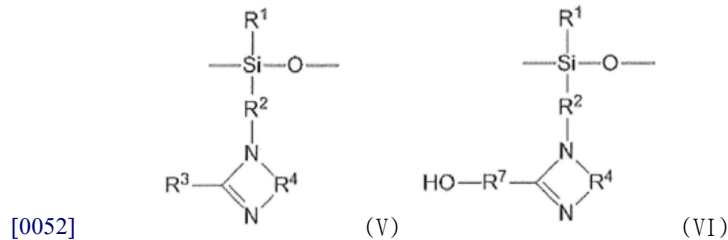
[0048] 바람직한 일 구현예에 있어서, 본 발명에 따른 폴리실록산은 적어도 하나의 하기 화학식 (IIIa)의 구조 단위를 더 포함할 수 있다:



[0050] 상기 화학식 (III) 및/또는 (IIIa)의 구조 단위는 바람직하게는 상기 폴리실록산을 기준으로 0-4 몰%, 보다 바람직하게는 0-3 몰%, 보다 더 바람직하게는 0-2 몰%를 차지한다. 또 다른 구현예에 있어서, 구조 단위 (III) 및/또는 (IIIa)의 하한은 0.001 몰%이다. 상기 화학식 (III) 및/또는 (IIIa)에 따른 구조 단위는 상기 폴리실록산

에 랜덤하게, 교대로 또는 블록 형태로 분포될 수 있다. 상기 화학식 (III) 및/또는 (IIIa)의 구조 단위는 바람직하게는 상기 폴리실록산에 랜덤하게 분포되어 존재한다. 상기 정의의 범위 내에서, 폴리실록산 분자 내에서의 상기 화학식 (III) 및/또는 (IIIa)에 따른 구조 단위는 동일하거나 또는 상이할 수 있다.

[0051] 또한, 본 발명에 따른 폴리실록산은 적어도 하나의 하기 화학식 (V) 및 선택적으로 하기 화학식 (VI)의 구조 단위를 또한 포함할 수 있다:



[0053] 상기 화학식 (V) 및 (VI)에서, R^1 내지 R^4 및 R^7 은 위에서 정의된 바와 같고, pH 설정에 따라 산의 염 형태로 존재할 수 있다.

[0054] 상기 폴리실록산에서, 상기 화학식 (V)의 구조 단위는 바람직하게는 상기 폴리실록산을 기준으로 0-10 몰%, 보다 바람직하게는 0-5 몰%를 차지한다. 상기 화학식 (VI)의 구조 단위는 바람직하게는 0-4 몰%, 보다 바람직하게는 0-2 몰%로 상기 폴리실록산에 첨가된다. 또 다른 구현예에 있어서, 화학식 (V) 및/또는 (VI)의 구조 단위의 하한은 0.001 몰%이다. 상기 화학식 (V) 및/또는 (VI)의 구조 단위는 상기 폴리실록산에 랜덤하게, 교대로 또는 블록 형태로 분포될 수 있다. 상기 화학식 (V) 및/또는 (VI)의 구조 단위는 바람직하게는 상기 폴리실록산 분자에 랜덤하게 분포되어 존재한다.

[0055] 바람직한 일 구현예에 있어서, 상기 폴리실록산은 적어도 하나의 상기 화학식 (I) 및/또는 (Ia)의 구조 단위, 적어도 하나의 상기 화학식 (II)의 구조 단위, 및 선택적으로 하나의 상기 화학식 (III) 및/또는 (IIIa)의 구조 단위를 포함한다.

[0056] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 폴리실록산은 적어도 하나의 화학식 (I) 및/또는 (Ia)의 구조 단위, 적어도 하나의 화학식 (II)의 구조 단위, 및 하나의 화학식 (III) 및/또는 (IIIa)의 구조 단위를 포함한다.

[0057] 본 발명에 따른 폴리실록산은 바람직하게는 각각의 경우에서 R'_3SiO- 및 $-SiR'_3$ 에 의해 말단화되고, R' 은 서로 독립적으로 C_{1-16} 알킬, C_{1-16} 알콕시 또는 $-OH$ 이고, 바람직하게는 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필 또는 $-OH$ 이며, 보다 바람직하게는 메틸 또는 $-OH$ 이다.

[0058] 상기 R'_3SiO- 말단기는 말단 구조 단위 중 하나에서의 실리콘 원자와 공유 결합되고, $-SiR'_3$ 모이어티는 다른 말단 구조 단위 중 산소 원자와 공유 결합된다.

[0059] 특히 바람직한 구현예들에 있어서, 상기 폴리실록산은 Me_3SiO- 및 $-SiMe_3$; Me_3SiO- 및 $-SiMe_2OH$; 또는 $HOMe_2SiO-$ 및 $-SiMe_2OH$ 에 의해 말단화된다.

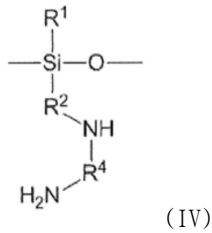
[0060] 특히 바람직한 일 구현예에 있어서, 본 발명의 폴리실록산은 에폭시드기를 포함하지 않는다.

[0061] 표기 " C_{x-y} 알킬"은 각각의 경우에서 x-y 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 모이어티를 의미하고, 예를 들어 C_{1-6} 알킬은 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, n-펜틸, i-펜틸, n-헥실 또는 i-헥실일 수 있다. 표기 " C_{3-6} 알케닐"은 3 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알케닐 모이어티를 의미하고, 예를 들어 에테닐, n-프로페닐, i-프로페닐, n-부테닐, i-부테닐, n-펜테닐, i-펜테닐, n-헥세닐 또는 i-헥세닐일 수 있다. 표기 " C_{x-y} 알콕시"는 $-OC_{x-y}$ 알킬 군(grouping)을 의미한다.

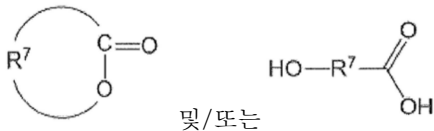
[0062] 상기 폴리실록산 중의 총 질소 함량은 총 조성물을 기준으로 바람직하게는 0.05-6 중량%, 바람직하게는 0.1-3 중량%이다.

[0063] 상기 폴리실록산 분자에서 모든 헤테로고리 중 바람직하게는 40 % 이상, 보다 바람직하게는 50 % 이상, 보다 더 바람직하게는 60 % 이상이 4차화된다.

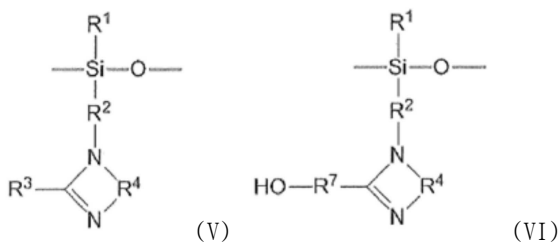
- [0064] 바람직한 일 구현예에 있어서, 상기 폴리실록산의 중량 평균 분자량 M_w 은 2,000-100,000 g/mol이고, 바람직하게는 3,000-80,000 g/mol이며, 보다 바람직하게는 5,000-60,000 g/mol이다.
- [0065] 본 발명의 다른 측면은 본 발명에 따른 폴리실록산과 물 및/또는 유기 용매를 포함한 제제이다. 상기 제제는 바람직하게는 본 발명에 따른 폴리실록산 외에도 물 및 유기 용매를 함유한다. 바람직하게는 할로겐화되거나 할로겐화되지 않은 탄화수소, 알코올, 글리콜, 에테르, 에스테르, 케톤, 방향족(예를 들어, 벤졸, 페놀 또는 자일롤) 및 폴리옥시알킬렌, 특히 폴리에틸렌 글리콜 및 폴리프로필렌 글리콜이 유기 용매로서 사용된다. 상기 제제는 바람직하게는 용액 또는 에멀전(특히, 마크로에멀전 또는 마이크로에멀전)의 형태로 존재한다.
- [0066] 상기 제제는 당해 분야의 기술자에게 공지된 첨가제, 예를 들어 유화제, 가용화제(hydrotropics), 아세트산과 같은 유기산, 무기 및/또는 유기 입자, 지방산 축합물, 폴리알킬렌 왁스, 플루오르화 폴리머 및/또는 실리콘과 같은 첨가제를 더 포함할 수 있다. 첨가제의 비율은 총 제제를 기준으로 바람직하게는 0, 1, 2 또는 5 중량%에서부터 20, 25 또는 30 중량%까지이다.
- [0067] 본 발명에 따른 제제는 적어도 하나의 유화제 및/또는 적어도 하나의 가용화제를 포함하고, 특히 적어도 하나의 유화제를 포함한다.
- [0068] 음이온성, 양이온성, 비이온성 또는 양쪽성 유화제 또는 이들의 혼합물이 유화제로서 사용될 수 있다. 바람직하게는, 6개 내지 22개의 탄소 원자를 갖는 지방족 알코올의 알콕실화 생성물이 사용되며, 이는 50 몰 이하의 알킬렌 옥사이드 단위(구체적으로는, 에틸렌 옥사이드 단위 및/또는 프로필렌 옥사이드 단위)를 포함한다. 상기 알코올은 바람직하게는 8개 내지 16개의 탄소 원자를 포함할 수 있고, 포화된 선형 또는 바람직하게는 분지형일 수 있고, 또한 개별적으로 또는 혼합물로 사용될 수 있다.
- [0069] 분지형 지방족 알코올로부터 제조된 상술한 유화제가 특히 그들의 유리한 전체 특성 때문에 바람직하다. 이들의 예로는 2,6,8-트리메틸-4-노나놀, 이소데실 알코올 또는 이소트리데실 알코올이며, 이들은 각각 2-50 몰의 에틸렌 옥사이드 단위, 구체적으로는 3-15 몰의 에틸렌 옥사이드 단위를 갖는다.
- [0070] 상술한 유화제는 알킬렌 옥사이드 단위가 랜덤하게 분포되어 존재하거나, 바람직하게는 블록의 형태로 분포되어 존재하는 경우, 도포액(application liquors)에서의 적은 거품 형성의 측면에서 특히 유리하다.
- [0071] 다관능성 알코올이 가용화제로 사용될 수 있다. 따라서, 분자당 2개 내지 10개의 탄소 원자, 바람직하게는 분자당 2개 내지 6개의 탄소 원자, 특히 분자당 2개 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 디알코올이 사용될 수 있다. 이들의 모노에테르 및 디에테르뿐만 아니라 이들의 모노에스테르 및 디에스테르 또한 적합하다. 특히 바람직한 가용화제는 부틸 디글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜 및 디프로필렌 글리콜이다.
- [0072] 바람직한 일 구현예에 있어서, 본 발명에 따른 제제는 통상의 폴리실록산 및/또는 지방산 축합물을 더 포함할 수 있다. 이러한 종류의 혼합물은 매우 균질하고 안정하며, 순수한 지방산 축합물에 비해 상당히 개선된 촉감을 갖는다.
- [0073] 바람직한 일 구현예에 있어서, 본 발명에 따른 제제는 총 제제를 기준으로, 약 3-80 중량%, 바람직하게는 5-60 중량%, 보다 바람직하게는 10-50 중량%의 본 발명에 따른 폴리실록산을 포함한다.
- [0074] 본 발명에 따른 제제로 마무리한 텍스타일 제품은 또한 대전방지 효과뿐만 아니라 개선된 가봉성(sewability)을 가진다는 것이 밝혀졌다. 이들로 마무리된 양(yarns) 또한 그들의 가공성 측면에서 상당히 개선된 거동을 나타낸다.
- [0075] 본 발명에 따른 제제는 바람직하게는 10-80°C의 온도에서 당해 분야의 통상의 기술자에게 공지된 혼합 공정으로 얻어진다. 따라서, 본 발명에 따른 폴리실록산은, 예를 들어 교반기, ULTRA-TURRAX 분산 장치 또는 균질화기(homogeniser)의 수단에 의해, 예를 들어 중간 내지 높은 전단력을 사용함으로써 에멀전으로 제조될 수 있다. 이러한 경우, 산, 예를 들어 아세트산 또는 락트산의 첨가는 일부 상황에서 유화 공정을 상당히 촉진한다.
- [0076] 본 발명의 또 다른 측면은 본 발명에 따른 폴리실록산을 제조하는 방법이다. 이러한 목적을 위해, 적어도 하나의 화학식 (IV)의 구조 단위를 포함한 폴리실록산이 제공된다((i) 단계):



상기 (i) 단계에서 제공된 폴리실록산의 화학식 (IV)의 구조 단위는 이어서 $\text{R}_3\text{-COOH}$ 및 선택적으로



와 반응하여 (ii) 단계에서 화학식 (V) 및 선택적으로 화학식 (VI)의 구조 단위를 형성한다:



(iii) 단계에서, 화학식 (V) 및 선택적으로 화학식 (VI)의 구조 단위 중 적어도 일부의 질소 원자가 4차화된다.

바람직한 일 구현예에 있어서, 상기 (i) 단계에서 제공된 폴리실록산은 화학식 (IV)의 구조 단위 및 화학식 (II)의 구조 단위를 포함한다. 추가적인 일 변형예에 있어서, 상기 (i) 단계에서 제공된 폴리실록산은 화학식 (IV)의 구조 단위를 독점적으로 포함할 수 있다. 이러한 경우에, 상기 화학식 (II)의 구조 단위가 후속 단계에서 상기 폴리실록산에 도입될 수 있다.

상기 (ii) 단계에서의 반응은 바람직하게는 120-230°C에서 일어난다. 상기 공정 중 방출된 물은, 선택적으로 용매 또는 첨가제(entrainer), 예를 들어 자일롤의 존재 하에 반응 동안 연속적으로 제거될 수 있다.

상기 (iii) 단계는 당해 분야의 통상의 기술자에게 공지된 4차화제(quaternizing agent), 예를 들어 디메틸 술페이트, 디에틸 술페이트, 메틸 토실레이트, 메틸 클로라이드 또는 벤질 클로라이드를 사용하여 용매(예를 들어, 부틸 디글리콜)의 존재 하에 10 내지 80°C의 온도에서 수행된다.

바람직한 일 구현예에 있어서, 상기 (iii) 단계에서 모든 헤테로고리의 4차화 비율은 상기 모든 헤테로고리를 기준으로 적어도 40 %, 바람직하게는 적어도 50 %, 보다 바람직하게는 적어도 60 %이다.

본 발명은 또한, 예를 들어 수조 및 도포액에서, 선택적으로 추가 제제화제(preparation agents)와 함께 텍스타일을 마무리하기 위한 본 발명에 따른 폴리실록산의 용도 또는 본 발명에 따른 제제의 용도에 관한 것이다. 방 추가공(crease-resistant finishing)용 화학약품들 또는 종래 텍스타일 도포액으로서 사용된 다른 제품들이 추가 제제화제로서 고려될 수 있다.

본 발명에 따른 폴리실록산은 극성 및 비극성 섬유 모두에 대하여 우수한 부착성을 나타내고, 따라서 심지어 섬유에 대하여 공유 결합이 일어나지 않더라도 우수한 세척 내구성을 보장한다는 것이 밝혀졌다.

따라서, 천연 섬유(예를 들어, 면(cotton) 또는 모(wool)) 및 합성 섬유(예를 들어, 비스코스, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리아크릴로니트릴 또는 폴리올레핀)로 제조된 직물(woven fabrics), 편물(knitted fabrics) 및 얇이 본 발명에 따른 폴리실록산 또는 제제로 효과적으로 처리될 수 있다.

본 발명에 따른 제제의 도포액에서의 농도는 처리될 기재가 상기 기재의 중량을 기준으로 본 발명에 따른 폴리실록산을 0.1 내지 5 중량% 함유하도록 선택된다. 본 발명에 따른 제제 또는 폴리실록산의 바람직한 사용은 도포액 중에 기재를 침지(soaking)하고, 이어서 그것을 Foulard 기계에서 압착 탈수(squeezing out)한 후, 건조시키는 강제 도포(forced application)의 형태로 수행된다. 또한 바람직한 사용 가능성은 배기 방법(exhaust

method), 분무 도포, 및 인쇄 또는 슬롭 패딩(slop padding) 방법의 수단에 의한 일측면 상의 도포이다.

- [0091] 본 발명에 따른 폴리실록산 및 본 발명에 따른 제제는 다양한 텍스타일 기재에 대하여 텍스타일 마무리제로서 매우 적합하다는 것이 밝혀졌다. 따라서, 종래 마무리된 텍스타일 기재와 비교하여 부드러운 촉감을 유지 또는 개선할 수 있을 뿐만 아니라, 종래 기술분야에서 발견된 황변 및 도포액의 pH 불안정성과 같은 공지된 단점이 극복된다.
- [0092] 본 발명은 또한 물체를 소수성화시키기 위한 본 발명에 따른 폴리실록산 및 본 발명에 따른 제제의 용도에 관한 것이다. 물체의 소수성화는 물체의 표면을 코팅함으로써 수행될 수 있다. 이러한 경우에, 분무, 페인팅(painting), 인쇄, 닥터 나이프 코팅(doctor knife coating), 담그기(dipping), 침지, 가압 함침(pressure-impregnating) 등과 같은 종래 방법이 사용된다. 대안적으로는, 본 발명에 따른 폴리실록산 또는 본 발명에 따른 제제는 첨가제로서 물체의 재료에 균질하게 혼합될 수 있다. 이러한 경우, 제제 또는 폴리실록산의 비율은 매트릭스 재료를 기준으로 약 0.001-10 중량%, 바람직하게는 0.1-5 중량%를 차지하도록 의도된다.
- [0093] 본 발명이 하기 실시예를 기초로 보다 상세히 설명될 것이다.
- [0094] **실시예**
- [0095] **(본 발명에 따르지 않는) 비교예 1**
- [0096] 제제를 EVONIK으로부터의 REWOQUAT W 90 DPG 10 중량%를 함유한 수성 마크로에멀전으로 구성하였으며, 이는 활성 성분으로서 1-메틸-2-노르탈갈킬-3-우지 지방산 아미도에틸 이미다졸리늄 메토설페이트(1-methyl-2-nortalgalkyl-3-tallow fatty acid amidoethyl imidazolinium methosulfate)를 함유한다.
- [0097] **(본 발명에 따르지 않는) 비교예 2**
- [0098] 제제를 WACKER로부터의 FINISH WR 301(아미노에틸-아미노프로필 관능화 오가노폴리실록산) 20 중량%, 7개의 에틸렌 옥사이드기를 갖는 이소데실 알코올 10 중량%, 및 60 % 아세트산 0.4 중량%를 함유한 수성 마이크로에멀전으로 구성하였다. 상기 오가노폴리실록산의 총 질소 함량은 0.39 중량%이다.
- [0099] **(본 발명에 따르지 않는) 비교예 3**
- [0100] 제제를 DOW CORNING으로부터의 아미도-관능화 오가노폴리실록산 DC 8813 20 중량%, 7개의 에틸렌 옥사이드기를 갖는 이소데실 알코올 10 중량%, 및 60 % 아세트산 0.4 중량%를 함유한 수성 마이크로에멀전으로 구성하였다.
- [0101] **(본 발명에 따르지 않는) 비교예 4**
- [0102] 제제를 측방향에 위치한 4차화된 질소 관능기를 갖는 폴리실록산의 수성 마이크로에멀전으로 구성하였으며, 이의 제조가 DE 19 652 524의 실시예 1에 기술된다.
- [0103] **(본 발명에 따르지 않는) 비교예 5**
- [0104] 제제를 폴리실록산 20 중량%, 7개의 에틸렌 옥사이드기를 갖는 이소데실 알코올 8 중량%, 및 60 % 아세트산 0.4 중량%를 함유한 수성 마크로에멀전으로 구성하였다. 상기 에멀전을 제조하기 위하여, 상술한 성분들을 10-80℃의 온도에서 혼합하였고, 이어서 10-80℃의 온도를 갖는 물의 분할(portioned) 첨가의 수단에 의해 유화시켰다.
- [0105] 사용한 폴리실록산은 하기 방식으로 제조하였다.
- [0106] 질소 분위기 하에서 (3 몰%의 화학식 (IV) 단위에 상응하는) 1.1 %의 적정 염기성 질소 함량(titratable basic nitrogen content)을 갖는 선형 아미노에틸-아미노프로필 관능화 폴리실록산(162.2 g)을 팔미트산(14.6 g) 및 자일롤(48.0 g)과 함께 KPG 교반기(stirrer), 내부 온도계, 환류 응축기 및 수분리기를 포함한 3구 플라스크에 넣었다. 상기 혼합물을 교반하면서 160℃까지 가열하였고, 3 시간 동안 환류 하에 교반하였으며, 그 과정 중에 생성된 반응 물(reaction water)을 수분리기로 제거하였다. 반응 제어(reaction control)로서, 산가(acid value)를 측정하였고, 이는 2.1 mg/g KOH이었다. 이어서, 카프로락톤(1.19 g)을 첨가하였고, 초기에 2 시간 이상 동안 환류 하에 교반하였다. 자일롤을 증류 제거한 이후, 온도를 180℃까지 올렸고, 약 20 mbar에서 1 시간 동안 증류를 수행하였다. 얻은 폴리실록산의 염기성 질소를 적정하였고, 이는 0.50 %에 달하였다. 실온에서 이러한 생성물 혼합물에 부틸 디글리콜(44.0 g), 증류수(24.0 g) 및 60 % 아세트산(3.1 g)을 첨가하였고, 5 분간 교반하였다. 4차화되지 않은 헤테로고리를 포함한 폴리실록산의 투명한 황색 오일을 얻었다.
- [0107] 이러한 방식으로 제조된 폴리실록산은 표 1에서 구체화한 조성을 가졌고, 여기서 R^1 및 R^6 은 메틸이고, R^2 는

$-(CH_2)_3-$ 이며, R^4 는 $-(CH_2)_2-$ 이고, R' 는 메틸이며, R^3 는 $-C_{15}H_{31}$ 이고, R^7 은 $-C_5H_{11}$ 이다.

[0108] (본 발명에 따른) 실시예 6

[0109] 제제를 폴리실록산 20 중량%, 7개의 에틸렌 옥사이드기를 갖는 이소데실 알코올 8 중량%, 및 60 % 아세트산 0.4 중량%를 함유한 수성 마크로에멀전으로 구성하였다. 상기 에멀전을 제조하기 위하여, 상술한 성분들을 10-80℃의 온도에서 혼합하였고, 이어서 10-80℃의 온도를 갖는 물의 분할 첨가의 수단에 의해 유화시켰다.

[0110] 사용한 폴리실록산은 하기 방식으로 제조하였다.

[0111] 질소 분위기 하에서 (3 몰%의 화학식 (IV) 단위에 상응하는) 1.1 %의 적정 염기성 질소 함량을 갖는 선형 아미노에틸-아미노프로필 관능화 폴리실록산(162.2 g)을 팔미트산(14.6 g) 및 자일롤(48.0 g)과 함께 KPG 교반기, 내부 온도계, 환류 응축기 및 수분리기를 포함한 3구 플라스크에 넣었다. 상기 혼합물을 교반하면서 160℃까지 가열하였고, 3 시간 동안 환류 하에 교반하였으며, 그 과정 중에 생성된 반응 물을 수분리기로 제거하였다. 반응 제어로서, 산가를 측정하였고, 이는 2.1 mg/g KOH이었다. 이어서, 카프로락톤(1.19 g)을 첨가하였고, 초기에 2 시간 이상 동안 환류 하에 교반하였다. 자일롤을 증류 제거한 이후, 온도를 180℃까지 올렸고, 약 20 mbar에서 1 시간 동안 증류를 수행하였다. 얻은 폴리실록산의 염기성 질소를 적정하였고, 이는 0.50 %에 달하였다. 그 후, 90℃의 온도에서 이러한 생성물 혼합물에 부틸 디글리콜(36.0 g), 증류수(24.0 g) 및 디메틸 술페이트(8.0 g)를 첨가하였고, 90℃에서 2 시간 동안 교반하였다. 얻은 폴리실록산의 염기성 질소를 측정하였고, 이는 0.01 %에 달하였다. 60 % 아세트산(3.1 g)을 이러한 혼합물에 첨가하였다. 헤테로고리를 기준으로 99 %의 4차화 비율을 갖는 폴리실록산의 투명한 황색 오일을 얻었다.

[0112] 이러한 방식으로 제조된 폴리실록산은 표 1에서 구체화한 조성을 가졌고, 여기서 R^1 및 R^6 은 메틸이고, R^2 는 $-(CH_2)_3-$ 이며, R^4 는 $-(CH_2)_2-$ 이고, R' 는 메틸이며, R^3 는 $-C_{15}H_{31}$ 이고, R^7 은 $-C_5H_{11}$ 이며, R^5 는 메틸이다.

[0113] (본 발명에 따른) 실시예 7

[0114] 제제를 폴리실록산 20 중량%, 7개의 에틸렌 옥사이드기를 갖는 이소데실 알코올 8 중량%, 및 60 % 아세트산 0.4 중량%를 함유한 수성 마크로에멀전으로 구성하였다. 상기 에멀전을 실시예 6에서와 동일한 방식으로 제조하였다.

[0115] 사용한 폴리실록산은 하기 방식으로 제조하였다.

[0116] 질소 분위기 하에서 (2.2 몰%의 화학식 (IV) 단위에 상응하는) 0.8 %의 적정 염기성 질소 함량을 갖는 선형 아미노에틸-아미노프로필 관능화 폴리실록산(183.2 g)을 베헨산(16.6 g) 및 자일롤(49.0 g)과 함께 KPG 교반기, 내부 온도계, 환류 응축기 및 수분리기를 포함한 3구 플라스크에 넣었다. 상기 혼합물을 교반하면서 160℃까지 가열하였고, 3 시간 동안 환류 하에 교반하였으며, 그 과정 중에 생성된 반응 물을 수분리기로 제거하였다. 반응 제어로서, 산가를 측정하였고, 이는 3.6 mg/g KOH이었다. 이어서, 부티로락톤(0.60 g)을 첨가하였고, 초기에 2 시간 이상 동안 환류 하에 교반하였다. 자일롤을 증류 제거한 이후, 온도를 180℃까지 올렸고, 약 20 mbar에서 1 시간 동안 증류를 수행하였다. 얻은 폴리실록산의 염기성 질소를 적정하였고, 이는 0.37 %에 달하였다. 그 후, 90℃의 온도에서 이러한 생성물 혼합물에 부틸 디글리콜(37.0 g), 증류수(25.0 g) 및 디메틸 술페이트(4.1 g)를 첨가하였고, 90℃에서 2 시간 동안 교반하였다. 얻은 폴리실록산의 염기성 질소를 측정하였고, 이는 0.11 %에 달하였다. 60 % 아세트산(3.0 g)을 이러한 혼합물에 첨가하였다. 모든 헤테로고리를 기준으로 62 %의 4차화 비율을 갖는 폴리실록산의 투명한 황색 오일을 얻었다.

[0117] 이러한 방식으로 제조된 폴리실록산은 표 1에서 구체화한 조성을 가졌고, 여기서 R^1 및 R^6 은 메틸이고, R^2 는 $-(CH_2)_3-$ 이며, R^4 는 $-(CH_2)_2-$ 이고, R' 는 메틸이며, R^3 는 $-C_{21}H_{43}$ 이고, R^7 은 $-C_3H_7-$ 이며, R^5 는 메틸이다.

[0118] (본 발명에 따른) 실시예 8

[0119] 제제를 폴리실록산 20 중량%, 7개의 에틸렌 옥사이드기를 갖는 이소데실 알코올 8 중량%, 및 60 % 아세트산 0.4 중량%를 함유한 수성 마크로에멀전으로 구성하였다. 상기 에멀전을 실시예 6에서와 동일한 방식으로 제조하였다.

[0120] 사용한 폴리실록산은 하기 방식으로 제조하였다.

[0121] 질소 분위기 하에서 (2.7 몰%의 화학식 (IV) 단위에 상응하는) 1.0 %의 적정 염기성 질소 함량을 갖는 선형 아미노에틸-아미노프로필 관능화 폴리실록산(168.6 g)을 라우르산(5.9 g), 스테아르산(5.65 g) 및 자일롤(51.0 g)과 함께 KPG 교반기, 내부 온도계, 환류 응축기 및 수분리기를 포함한 3구 플라스크에 넣었다. 상기 혼합물을 교반하면서 160℃까지 가열하였고, 3 시간 동안 환류 하에 교반하였으며, 그 과정 중에 생성된 반응 물을 수분리기로 제거하였다. 반응 제어로서, 산가를 측정하였고, 이는 2.9 mg/g KOH이었다. 이어서, 발레로락톤(1.3 g)을 첨가하였고, 초기에 2 시간 이상 동안 환류 하에 교반하였다. 자일롤을 증류 제거한 이후, 온도를 180℃까지 올렸고, 약 20 mbar에서 1 시간 동안 증류를 수행하였다. 얻은 폴리실록산의 염기성 질소를 적정하였고, 이는 0.48 %에 달하였다. 그후, 90℃의 온도에서 이러한 생성물 혼합물에 부틸 디글리콜(36.0 g), 증류수(25.0 g) 및 디메틸 술페이트(7.5 g)을 첨가하였고, 90℃에서 2 시간 동안 교반하였다. 얻은 폴리실록산의 염기성 질소를 측정하였고, 이는 0.01 %에 달하였다. 60 % 아세트산(3.0 g)을 이러한 혼합물에 첨가하였다. 모든 헥테로고리를 기준으로 98 %의 4차화 비율을 갖는 폴리실록산의 투명한 황색 오일을 얻었다.

[0122] 이러한 방식으로 제조된 폴리실록산은 표 1에서 구체화한 조성을 가졌고, 여기서 R^1 및 R^6 은 메틸이고, R^2 는 $-(CH_2)_3-$ 이며, R^4 는 $-(CH_2)_2-$ 이고, R' 는 메틸이며, R^3 는 $-C_{11}H_{23}$ 및 $-C_{17}H_{35}$ 의 혼합물이고, R^7 은 $-C_4H_9-$ 이며, R^5 는 메틸이다.

[0123] (본 발명에 따른) 실시예 9

[0124] 제제를 폴리실록산 20 중량%, 7개의 에틸렌 옥사이드기를 갖는 이소데실 알코올 8 중량%, 및 60 % 아세트산 0.4 중량%를 함유한 수성 마크로에멀전으로 구성하였다. 상기 에멀전을 실시예 6에서와 동일한 방식으로 제조하였다.

[0125] 사용한 폴리실록산은 하기 방식으로 제조하였다.

[0126] 질소 분위기 하에서 (1.7 몰%의 화학식 (IV) 단위에 상응하는) 0.62 %의 적정 염기성 질소 함량을 갖는 선형 아미노에틸-아미노프로필 관능화 폴리실록산(196.0 g)을 라우르산(9.35 g) 및 자일롤(41.0 g)과 함께 KPG 교반기, 내부 온도계, 환류 응축기 및 수분리기를 포함한 3구 플라스크에 넣었다. 상기 혼합물을 교반하면서 160℃까지 가열하였고, 3 시간 동안 환류 하에 교반하였으며, 그 과정 중에 생성된 반응 물을 수분리기로 제거하였다. 반응 제어로서, 산가를 측정하였고, 이는 4.2 mg/g KOH이었다. 자일롤을 증류 제거한 이후, 온도를 180℃까지 올렸고, 약 20 mbar에서 1 시간 동안 증류를 수행하였다. 얻은 폴리실록산의 염기성 질소를 적정하였고, 이는 0.30 %에 달하였다. 그후, 90℃의 온도에서 이러한 생성물 혼합물에 부틸 디글리콜(33.0 g), 증류수(25.0 g) 및 디메틸 술페이트(5.13 g)을 첨가하였고, 90℃에서 2 시간 동안 교반하였다. 얻은 폴리실록산의 염기성 질소를 측정하였고, 이는 0.02 %에 달하였다. 60 % 아세트산(2.5 g)을 이러한 혼합물에 첨가하였다. 모든 헥테로고리를 기준으로 93 %의 4차화 비율을 갖는 폴리실록산의 투명한 황색 오일을 얻었다.

[0127] 이러한 방식으로 제조된 폴리실록산은 표 1에서 구체화한 조성을 가졌고, 여기서 R^1 및 R^6 은 메틸이고, R^2 는 $-(CH_2)_3-$ 이며, R^4 는 $-(CH_2)_2-$ 이고, R' 는 메틸이며, R^3 는 $-C_{11}H_{23}$ 이고, R^5 는 메틸이다.

[0128] (본 발명에 따르지 않는) 비교예 10

[0129] 제제를 폴리실록산의 수성 유백색(milky) 투명 에멀전으로 구성하였으며, 이의 제조는 DE 10214982의 실시예 B에 기술된다.

[0130] 표 1은 비교예 및 실시예에서 사용한 폴리실록산의 조성이다.

표 1

예	(I) [몰%]	(II) [몰%]	(III) [몰%]	(V) [몰%]	(VI) [몰%]	4차화(quaternization) [%]
5 (비교예)	0	96.97	0	2.72	0.31	0
6	2.69	96.97	0.31	0.03	0.00	98.9
7	1.25	97.83	0.09	0.77	0.06	61.9
8	2.20	97.26	0.50	0.03	0.01	98.5
9	1.56	98.31	0	0.12	0	92.7

[0132] 각각의 경우 폴리실록산의 중량 평균 분자량은 약 20,000 g/mol이었다.

[0133] **사용 예**

[0134] **촉감 평가**

[0135] 광학적으로 증백되지 않은 표백된 면 테리클로스 패브릭(Terrycloth fabric)의 일부를 비교예 1-5, 10 및 실시예 6-9에 따른 제제와 0.5 g/l 아세트산(60 %)으로부터의 수성액을 사용하여 실험용 Foulard 기계 상에서 80 %의 흡수율(wet pickup)로 마무리하고, 이어서 120℃에서 2 분간 건조시켰다. 이어서, 에멀전으로 처리된 시험용 패브릭의 촉감 특성을 평가하였다. 이러한 평가는 서로 다른 주관적 기준에서 이루어졌다. 그럼에도 불구하고, 의미있는 결과를 얻기 위하여, 적어도 5명의 시험 요원에 의한 평가를 얻었다. 이러한 결과를 통계학적 방법에 따라 평가하였고, 1등급은 가장 부드럽고, 가장 쾌적한 촉감이며, 5등급은 일련의 시험에서 매끄러운(smooth) 표면을 가장 적게 갖고, 가장 불쾌한 가장 거친 촉감이다.

표 2

[0136]

	사용량(g/l)	일련의 시험에서의 촉감 평가
비교예 1	40	3.3
비교예 2	20	1.4
비교예 3	20	3.5
비교예 4	20	2.1
비교예 5	20	1.7
실시예 6	20	1.3
실시예 7	20	1.2
실시예 8	20	1.5
실시예 9	20	1.6
비교예 10	13	2.6
미처리	0	5

[0137] 본 발명에 따른 제제는 시판되는 유연제에 비해 우수한 부드러운 촉감을 갖는 상기 제제로 마무리된 텍스타일을 제공한다.

[0138] **황변**

[0139] 광학적으로 증백되지 않은 표백된 면-모달(modal) 편직물의 일부를 비교예 1-5, 10 및 실시예 6-9에 따른 제제와 0.5 g/l 아세트산(60 %)으로부터의 수성액으로 실험용 Foulard 기계 상에서 80 %의 흡수율로 함침하고, 120℃에서 2 분간 건조시킨 후, 170℃에서 2 분간 열경화시켰다. 이어서, 샘플의 백색도(whiteness)를 "datacolor international" (Switzerland)로부터의 장치 "datacolor 600"으로 측정된 백색도를 사용하여 Ganz에 따라 평가하였다.

표 3

[0140]

	사용량 (g/l)	Ganz에 따른 백색도
비교예 1	40	192
비교예 2	20	185
비교예 3	20	204
비교예 4	20	210
비교예 5	20	198
실시예 6	20	208
실시예 7	20	204
실시예 8	20	208
실시예 9	20	207
비교예 10	13	203
미처리	0	203

[0141] 본 발명에 따른 제제는 텍스타일 기재의 어떠한 황변도 초래하지 않았다. 본 발명에 따른 제제로 마무리한 기

재의 백색도는 미처리된 텍스타일의 백색도와 일치한다.

[0142] 알칼리 안정성

[0143] 도포액에서의 알칼리에 대한 에멀전의 안정성을 하기 기술한 시험에 따라 수행하였다.

[0144] 40 g/l의 농도에서 시험할 에멀전의 수성 용액 500 ml를 1000 ml 비커에 넣고, 수산화나트륨 용액(w(NaOH) = 10 %)을 사용하여 pH 12로 설정하였다. 이어서, 상기 액체를 블레이드(blade) 교반기를 사용하여 2000 rpm으로 20 분간 교반하였다. 이어서, 교반기를 끄고, 1 시간 후 상기 액체의 표면에 대해 침전 여부를 평가하였다.

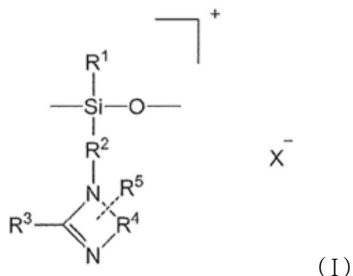
표 4

	1 시간 후 평가
비교예 1	심한(heavy) 침전
비교예 2	심한 침전
비교예 3	약한(light) 침전
비교예 4	침전 없음
비교예 5	심한 침전
실시예 6	침전 없음
실시예 7	침전 없음
실시예 8	침전 없음
실시예 9	침전 없음
비교예 10	약한 침전

[0146] 심지어 pH 12에서도, 본 발명에 따른 제제는 여전히 어떠한 침전 경향도 나타내지 않았다. 이러한 종류의 제제는 pH 값으로 안정적으로 분류될 수 있다.

[0147] 본 발명은 하기의 구현예들은 포함한다:

[0148] 1. 적어도 하나의 화학식 (I)의 구조 단위를 포함하는 폴리실록산:



[0149] 여기서,

[0151] R¹은 C₁₋₆ 알킬 또는 페닐이고,

[0152] R²는 C₁₋₆ 알킬이고,

[0153] R³는 선택적으로 하이드록시로 치환되고, 포화되거나 또는 적어도 일불포화된(monounsaturated) 선형 또는 분지형의 7 내지 29개의 탄소 원자, 바람직하게는 11 내지 25개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 모이어티이고,

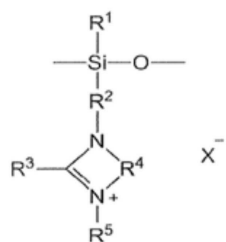
[0154] R⁴는 선택적으로 C₁₋₆ 알킬, C₁₋₆ 알콕시, 하이드록시 또는 아미노로 치환된 -C_aH_{2a}-이고,

[0155] R⁵는 포화되거나, 적어도 일불포화되거나, 또는 방향족인 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 모이어티이고, 선택적으로 S, O 및 N으로부터 선택된 헤테로원자를 포함하고, 선택적으로 치환되며, 또한 고리 구조 내의 2개의 질소 원자 중 1개와 함께 4차 암모늄 이온을 형성하고,

[0156] a는 2 또는 3이고, 및

[0157] X⁻는 유기 또는 무기 음이온이다.

[0158] 2. 제1 포인트에 있어서, 적어도 하나의 화학식 (Ia)의 구조 단위를 포함한 폴리실록산:



[0159] (Ia).

[0160] 3. 제1 포인트 또는 제2 포인트에 있어서, 상기 R¹은 C₁₋₆ 알킬이고, 바람직하게는 메틸인 폴리실록산.

[0161] 4. 상술한 포인트들 중 어느 하나에 있어서, 상기 R²는 -(CH₂)₃- 또는 -CH₂-CHCH₃-CH₂-인 폴리실록산.

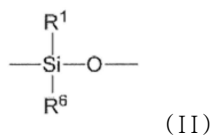
[0162] 5. 상술한 포인트들 중 어느 하나에 있어서, 상기 R³는 포화되거나 또는 적어도 일불포화된 지방산의 탄화수소 모이어티인 폴리실록산.

[0163] 6. 상술한 포인트들 중 어느 하나에 있어서, 상기 R⁴는 -CH₂-CH₂- 또는 -(CH₂)₃-이고, 바람직하게는 -CH₂-CH₂-인 폴리실록산.

[0164] 7. 상술한 포인트들 중 어느 하나에 있어서, 상기 R⁵은 C₁₋₆ 알킬이고, 바람직하게는 메틸, 에틸 또는 벤질인 폴리실록산.

[0165] 8. 상술한 포인트들 중 어느 하나에 있어서, 상기 화학식 (I)의 구조 단위는 상기 폴리실록산을 기준으로 0.1 내지 20 몰%, 바람직하게는 0.3 내지 10 몰%, 보다 바람직하게는 0.5 내지 5 몰%를 차지하는 폴리실록산.

[0166] 9. 상술한 포인트들 중 어느 하나에 있어서, 적어도 하나의 화학식 (II)의 구조 단위를 더 포함하는 폴리실록산:



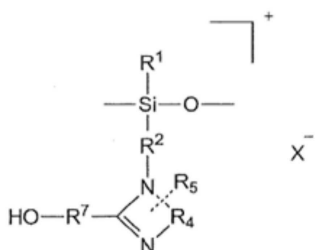
[0167] (II)

[0168] 여기서, R⁶는 C₁₋₁₀ 알킬 또는 페닐이다.

[0169] 10. 제9 포인트에 있어서, 상기 R⁶은 메틸, 에틸 또는 페닐인 폴리실록산.

[0170] 11. 상술한 포인트들 중 어느 하나에 있어서, 상기 화학식 (II)의 구조 단위는 상기 폴리실록산을 기준으로 80 내지 99.9 몰%, 바람직하게는 90 내지 99.7 몰%, 보다 바람직하게는 95 내지 99.5 몰%를 차지하는 폴리실록산.

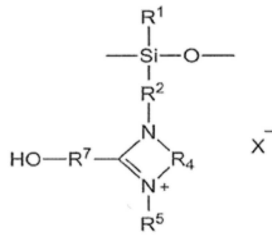
[0171] 12. 상술한 포인트들 중 어느 하나에 있어서, 적어도 하나의 화학식 (III)의 구조 단위를 더 포함하는 폴리실록산:



[0172] (III)

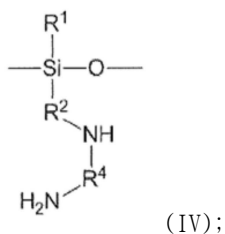
[0173] 여기서, R⁷은 C₂₋₆ 알킬 또는 C₃₋₆ 알케닐이다.

[0174] 13. 제12 포인트에 있어서, 화학식 (IIIa)의 구조 단위를 포함한 폴리실록산.



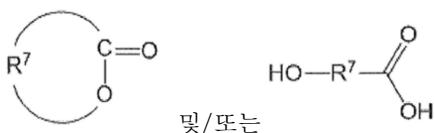
(IIIa).

- [0175]
- [0176] 14. 제12 포인트 또는 제13 포인트에 있어서, 상기 R^7 은 n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, n-펜틸, i-펜틸 또는 프로페닐이고, 바람직하게는 n-프로필인 폴리실록산.
- [0177] 15. 상술한 포인트들 중 어느 하나에 있어서, 상기 화학식 (III)의 구조 단위는 상기 폴리실록산을 기준으로 0 내지 4 몰%, 바람직하게는 0 내지 3 몰%, 보다 바람직하게는 0 내지 2 몰%를 차지하는 폴리실록산.
- [0178] 16. 상술한 포인트들 중 어느 하나에 있어서, 상기 폴리실록산은 각각의 경우에 R'_3SiO- 및 $-SiR'_3$ 에 의해 말단화되고, R' 은 C_{1-16} 알킬, C_{1-16} 알콕시 또는 $-OH$, 바람직하게는 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필 또는 $-OH$ 인 폴리실록산.
- [0179] 17. 제16 포인트에 있어서, 상기 R' 은 서로 독립적으로 메틸 또는 $-OH$ 인 폴리실록산.
- [0180] 18. 제16 포인트 또는 제17 포인트에 있어서, 상기 폴리실록산은 각각의 경우에 Me_3SiO- 및 $-SiMe_3$; Me_3SiO- 및 $-SiMe_2OH$; 또는 $HOMe_2SiO-$ 및 $-SiMe_2OH$;으로 말단화된 폴리실록산.
- [0181] 19. 상술한 포인트들 중 어느 하나에 있어서, 상기 폴리실록산의 총 질소 함량은 총 조성물을 기준으로 0.05 내지 6 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 3 중량%인 폴리실록산.
- [0182] 20. 상술한 포인트들 중 어느 하나에 있어서, 상기 폴리실록산에서 적어도 40 %, 바람직하게는 적어도 50 %, 보다 바람직하게는 적어도 60 %의 헤테로고리가 4차화된 폴리실록산.
- [0183] 21. 상술한 포인트들 중 어느 하나에 있어서, 상기 폴리실록산의 중량 평균 분자량은 2,000-100,000 g/mol, 바람직하게는 2,000-80,000 g/mol, 보다 바람직하게는 5,000-60,000 g/mol의 범위인 폴리실록산.
- [0184] 22. 제1 포인트 내지 제21 포인트 중 어느 하나에 따른 폴리실록산과 물 및/또는 유기 용매를 포함하는 제제.
- [0185] 23. 제22 포인트에 있어서, 상기 유기 용매는 할로겐화되거나 또는 할로겐화되지 않은 탄화수소, 알코올, 글리콜, 에테르, 에스테르, 케톤, 방향족 및 폴리옥시알킬렌으로부터 선택된 제제.
- [0186] 24. 제22 포인트 또는 제23 포인트에 있어서, 계면활성제, 무기 및/또는 유기 입자, 지방산 축합물, 폴리알킬렌 왁스, 플루오르화 폴리머 및/또는 실리콘을 더 포함한 제제.
- [0187] 25. 제1 포인트 내지 제21 포인트 중 어느 하나에 따른 폴리실록산의 제조 방법으로서,
- [0188] (i) 적어도 하나의 화학식 (IV)의 구조 단위를 포함하는 폴리실록산을 제공하는 단계



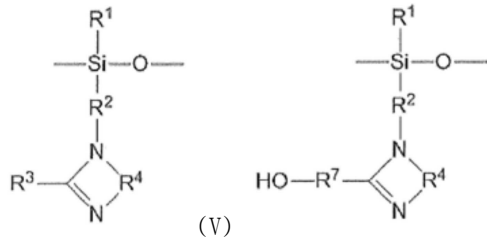
(IV);

- [0190] (ii) 상기 (i) 단계로부터의 상기 폴리실록산에서의 화학식 (IV)의 구조 단위를 R_3-COOH 및 선택적으로



및/또는

[0192] 와 반응시켜 화학식 (V) 및 선택적으로 화학식 (VI)의 구조 단위를 형성하는 단계



[0193]

[0194] (iii) 질소 원자들 중 적어도 일부를 4차화하는 단계;를 포함하는 폴리실록산의 제조 방법.

[0195] 26. 제25 포인트에 있어서, 상기 (iii) 단계에서의 4차화 비율은 상기 폴리실록산 중의 헤테로고리를 기준으로 적어도 40 %, 바람직하게는 적어도 50 %, 보다 바람직하게는 적어도 60 %인 폴리실록산의 제조 방법.

[0196] 27. 텍스타일의 마무리를 위한 제1 포인트 내지 제21 포인트 중 어느 하나에 따른 폴리실록산의 용도 또는 제22 포인트 내지 제24 포인트 중 어느 하나에 따른 제제의 용도.

[0197] 28. 물체의 소수성화를 위한 제1 포인트 내지 제21 포인트 중 어느 하나에 따른 폴리실록산의 용도 또는 제22 포인트 내지 제24 포인트 중 어느 하나에 따른 제제의 용도.