

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 680 943**

51 Int. Cl.:

C09D 183/08 (2006.01)

C08L 83/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.09.2014** **PCT/EP2014/070019**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.03.2015** **WO15040171**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.09.2014** **E 14771862 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.06.2018** **EP 3049488**

54 Título: **Polisiloxanos con grupos heterocíclicos cuaternizados**

30 Prioridad:

23.09.2013 DE 102013219046

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

11.09.2018

73 Titular/es:

RUDOLF GMBH (100.0%)

Altvaterstr. 58-64

82538 Geretsried, DE

72 Inventor/es:

DEHM, VOLKER;

DUSCHEK, GUNTHER;

HAYESSEN, RAINER;

SIELEMANN, DIRK y

TEICHERT, MARTIN

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 680 943 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Polisiloxanos con grupos heterocíclicos cuaternizados

La presente invención se refiere a polisiloxanos con grupos heterocíclicos cuaternizados en la cadena lateral, a su preparación y a su uso, en particular para el apresto de textiles y para la hidrofobización de objetos.

5 Polisiloxanos que contienen grupos amino son empleados desde hace tiempo como agentes de apresto de textiles. En el caso de los textiles tratados con ellos se obtienen buenos efectos de suavidad al tacto. Los efectos ventajosos de suavidad al tacto se atribuyen al hecho de que los grupos amino en la cadena lateral del polisiloxano tienen una afinidad por las fibras y mediante la orientación de la molécula de polímero que resulta de esto es la causa de una agradable suavidad al tacto. Los polisiloxanos son usualmente aplicados al textil como preparación líquida, por ejemplo en forma de emulsiones acuosas.

10 Una desventaja de las preparaciones que contienen polisiloxanos amino-funcionales es la inestabilidad a fluctuaciones del valor de pH de los baños de aplicación producidos. Así, en estos sistemas a valores elevados de pH, por ejemplo a un valor de pH >7, se observan precipitaciones del polisiloxano o bien una separación de fases. La inestabilidad de los sistemas es atribuida al diferente grado de protonización de los grupos amino. Si se presentan fluctuaciones del valor de pH en el curso del proceso de acabado textil, entonces ya no se puede garantizar una aplicación homogénea del agente de acabado textil. Precisamente en el proceso de acabado textil se llevan a cabo, sin embargo, muchas etapas de tratamiento en un medio fuertemente alcalino. En el caso de procesos de lavado no ejecutados con suficiencia pueden quedar cantidades residuales de sustancias alcalinas en el sustrato y ser arrastradas durante las siguientes etapas de acabado en los baños de tratamiento. En particular, en instalaciones con poco baño de tratamiento tales como, por ejemplo, en un fular, el valor del pH del baño de apresto puede ascender en muy poco tiempo a >9. Eventualmente se producen las fuertes precipitaciones mencionadas, con lo cual ya no es posible lograr un apresto uniforme, libre de manchas, del género textil.

15 Otra desventaja de los polisiloxanos amino-funcionales mencionados es su tendencia al amarilleamiento que aparece, en particular, en sustratos textiles blancos y de colores claros a temperaturas de secado por encima de 120 °C, así como después de una exposición prolongada del género aprestado a oxígeno del aire.

20 Existen, ciertamente, diferentes planteamientos que eliminan estas desventajas mediante modificaciones apropiadas de la estructura química del polisiloxano utilizado. Así, es posible reducir claramente la tendencia al amarilleamiento de los productos textiles aprestados mediante el reemplazo de las funciones amino en el polisiloxano utilizado mediante funciones amida o grupos amonio permanentemente cuaternizados. Mediante estas últimas se puede lograr, además, una estabilidad buena hasta muy buena a los valores de pH. No obstante, estas mejoras van acompañadas de una notable reducción del efecto de suavidad al tacto en el género textil aprestado.

25 Otra clase de sustancias que se emplea ampliamente como agente de suavidad al tacto para géneros textiles son productos de condensación de ácidos grasos (productos FSK, por sus siglas en alemán). Estos proceden de una reacción de condensación de ácidos grasos con largas cadenas de alquilo y uno o varios compuestos que contienen uno o más grupos amino y/o hidroxilo y contienen funciones de éster y/o amida y eventualmente funciones de amonio cuaternario (p. ej., en esterquats) o también heterociclos de imidazolinio cuaternizados. La suavidad al tacto resulta en estos productos mediante la acción recíproca de los radicales grasos largos y de grupos de anclaje afines al textil. Semejantes productos FSK, ciertamente, no son apropiados para conferir a los productos FSK una suavidad al tacto extraordinaria equiparable a lo que logran los polisiloxanos, pero los productos FSK tienen una amplia aplicación en el acabado textil no por último gracias a su nivel de precio comparativamente bajo. Existe el empeño, por lo tanto, de mejorar la suavidad al tacto de los productos FSK mediante la adición de polisiloxanos. Sin embargo, la preparación de mezclas de productos FSK y de organopolisiloxanos es problemática, en general, a causa de su incompatibilidad mutua. Se produce tanto en sustancias como en preparaciones una rápida disgregación, lo que impide la producción de productos compuestos estables, comparativamente favorables.

30 Se hicieron grandes esfuerzos para superar las desventajas arriba mencionadas.

El documento DE 10 2004 025 131 A1 describe organopolisiloxanos amino-funcionales que presentan átomos de nitrógeno derivatizados, permanentemente cuaternizados, que presentan, además de grupos amino no cuaternizados, grupos amonio alifáticamente cuaternizados.

35 En los documentos DE 10 2005 014 311 A1, DE 10 251 526 A1 y DE 10 251 524 A1 se dan a conocer compuestos copolímeros de poliamino y/o poliamonio-polisiloxano en los cuales están presentes en la cadena polimérica grupos amonio heterocíclicos cuaternizados, pero no en la cadena lateral.

El documento DE 10 051 258 A1 describe polisiloxanos cuaternarios con grupos amonio alifáticos que pueden contener grupos imidazolina cuaternizados terminales.

40 El documento DE 102 14 982 da a conocer polisiloxanos para el uso en coadyuvantes textiles. Los polisiloxanos contienen como característica esencial un grupo epóxido en la cadena lateral que puede reaccionar con grupos nucleófilos apropiados en la fibra textil y posibilitan de esta manera un enlace covalente. Los polisiloxanos descritos

en el documento DE 102 14 982, son apropiados, por lo tanto, solo para el apresto de fibras naturales tales como, p. ej., algodón. El enlace covalente del polisiloxano a la fibra contribuye a una mayor permanencia de lavado, pero menoscaba, no obstante, también el comportamiento de propiedades de la fibra aprestada en cuanto al comportamiento al tacto. Además existen consideraciones toxicológicas en el caso de una reacción incompleta de los grupos epóxido. Los polisiloxanos pueden contener, entre otros, también grupos imidazolinio cuaternizados que están unidos por medio de un enlazador hidroxifuncionalizado a la estructura de siloxano, cuya preparación está asociada, sin embargo, con una considerable inversión en tecnología de proceso.

Del documento DE 19 652 524 A1 se conocen organopolisiloxanos que portan grupos amonio cuaternario, en los cuales están presentes grupos amonio alifáticos cuaternizados en la cadena lateral.

El documento DE 10 004 321 A1 describe compuestos de organosilicio que poseen en la cadena lateral grupos amonio cuaternarios y grupos amino terciarios.

Los documentos WO 96/008499 y WO 96/06834 describen siliconas que contienen imidazolina, así como sales de ácidos de siliconas que contienen imidazolina. En el documento EP 707 029 se describen organopolisiloxanos que contienen grupos imidazolina.

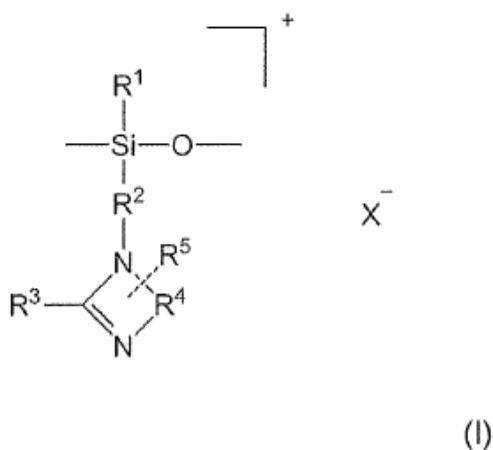
El documento DE 3 719 086 reivindica polisiloxanos dicuaternarios terminales

El documento WO 2004/041912 describe polisiloxanos con compuestos aromáticos heterocíclicos cuaternizados, cuya carga positiva está deslocalizada.

Por lo tanto, la misión consistía en proporcionar un polisiloxano mejorado que superara las desventajas del estado de la técnica.

Se encontró entonces que polisiloxanos, que contienen grupos heterocíclicos cuaternizados en la cadena lateral no exhiben casi una tendencia al amarilleamiento y presentan una estabilidad muy buena a los valores de pH. Además, confieren una excelente suavidad al tacto a los sustratos textiles. Mediante la incorporación del componente alquilo en el polisiloxano se incrementa además claramente la compatibilidad con los productos FSK, de manera que se hacen posibles preparaciones de los dos tipos de sustancias.

Un aspecto de la presente invención comprende, por lo tanto, un polisiloxano que comprende al menos una unidad constructiva de la fórmula (I)



en donde

R¹ es alquilo C₁₋₆ o fenilo,

R² es alquilenos C₁₋₆,

R³ es un radical hidrocarbonado saturado o al menos una vez insaturado, lineal o ramificado, con 7-29, preferiblemente 11-25 átomos de carbono, eventualmente sustituido con hidroxilo,

R⁴ es -C₆H_{2a}-, eventualmente sustituido con alquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, hidroxilo o amino,

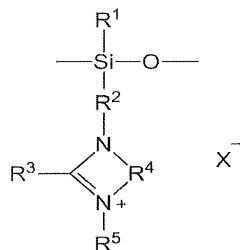
R⁵ es un radical hidrocarbonado saturado, al menos una vez insaturado o aromático con 1-20 átomos de carbono, que eventualmente contiene heteroátomos seleccionados de S, O y N, está eventualmente sustituido, y forma con uno de los dos átomos de nitrógeno en la estructura anular un ion de amonio cuaternario,

a es 2 o 3, y

X⁻ es un anión orgánico o inorgánico.

Los aniones X⁻ se derivan preferiblemente de ácidos inorgánicos u orgánicos. Como ejemplos de aniones inorgánicos se pueden mencionar cloruro, bromuro, yoduro y sulfato; se prefieren cloruro y sulfato, se prefiere más cloruro. Ejemplo de aniones orgánicos son metosulfato, tosilato y acetato; se prefieren metosulfato y tosilato.

- 5 En una forma de realización preferida, el polisiloxano de acuerdo con la invención comprende al menos una unidad constructiva de la fórmula (Ia)



(Ia)

R¹ es preferiblemente alquilo C₁₋₆, en particular metilo.

En una variante de realización preferida, R² es -(CH₂)₃- o -CH₂-CHCH₃-CH₂-.

- 10 R³ es preferiblemente un radical hidrocarbonado saturado o al menos una vez insaturado de un ácido graso, refiriéndose el radical hidrocarbonado de un ácido graso al radical que está unido al grupo ácido carboxílico (-COOH).

Ácidos grasos saturados preferidos son ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido margárico, ácido esteárico, ácido araquidónico, ácido behénico, ácido lignocérico o ácido cerótico; de manera particularmente preferida, ácido palmítico, ácido behénico, ácido láurico o ácido esteárico, de manera preferida en particular ácido esteárico y ácido behénico.

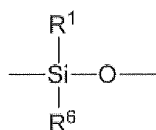
Ácidos grasos insaturados preferidos son, por ejemplo, ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido petroselinico, ácido oleico, ácido elaidínico, ácido vaccénico, ácido gadoleico, ácido icosénico, ácido cetoleico, ácido linólico, ácido alfa-linólico, ácido gama-linólico, ácido calendúlico, ácido punícico, ácido alfa-eleaoesteárico, ácido beta-eleaoesteárico, ácido araquidónico, ácido timnodónico, ácido clupanodónico, ácido cervónico, ácido vernólico o ácido ricínico, en particular ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido icosénico, ácido cetoleico, de manera particularmente preferida el ácido oleico y el ácido cetoleico.

R⁴ es preferiblemente -CH₂-CH₂- o -(CH₂)₃-, más preferiblemente -CH₂-CH₂-.

- 25 La cuaternización por R⁵ en la fórmula (I) tiene lugar en el nitrógeno en la posición 1 y/o 3. R⁵ es preferiblemente alquilo C₁₋₆, más preferiblemente metilo o etilo, o bencilo. R⁵ puede estar eventualmente sustituido, preferiblemente con alquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, hidroxi o amino.

La unidad constructiva de la fórmula (I) y/o (Ia) asciende preferiblemente a 0,1-20% en moles, más preferiblemente a 0,3-10% en moles y aun más preferiblemente a 0,5-5% en moles, referido al polisiloxano. La unidad constructiva según la fórmula (I) y/o (Ia) puede estar distribuida en el polisiloxano en forma estadística, alternante o en forma de bloques; la unidad constructiva de la fórmula (I) y/o (Ia) está presente en el polisiloxano preferiblemente en forma estadísticamente distribuida. Las unidades constructivas según la fórmula (I) y/o (Ia) dentro de la molécula de polisiloxano pueden ser iguales o diferentes en el marco de la definición precedente.

El polisiloxano conforme a la invención comprende, además, al menos una unidad constructiva de la fórmula (II)



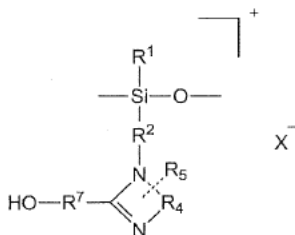
(II)

siendo R⁶ alquilo C₁₋₁₀ o fenilo. En una forma de realización preferida, R⁶ es metilo, etilo o fenilo, de mayor

preferencia metilo. R¹ está definido como arriba.

La unidad constructiva de la fórmula (II) supone preferiblemente 80-99,9% en moles, más preferiblemente 90-99,7% en moles, aun más preferiblemente 95-99,5% en moles, referido al polisiloxano. Las unidades constructivas de la fórmula (II) pueden estar distribuidas dentro de la molécula de polisiloxano de forma estadística, alternante o en forma de bloques, preferiblemente, la unidad constructiva de la fórmula (II) está estadísticamente distribuida en el polisiloxano. Las unidades constructivas según la fórmula (II) dentro de la molécula de polisiloxano pueden ser iguales o diferentes en el marco de la definición arriba mencionada.

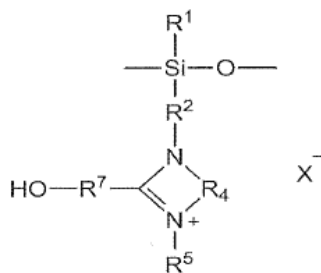
En una forma de realización preferida, el polisiloxano de acuerdo con la invención puede comprender, además, al menos una unidad constructiva de la fórmula (III).



(III)

siendo R⁷ alquilenos C₂₋₆ o alquenilenos C₃₋₆. R⁷ es más preferiblemente n-propileno, i-propileno, n-butileno, i-butileno, n-pentileno, i-pentileno o propenileno; se prefiere, en particular, n-propileno. R¹, R², R⁴ y R⁵ son como se ha definido anteriormente.

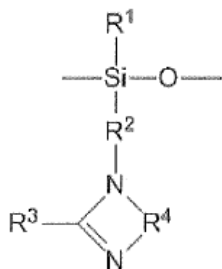
En una forma de realización preferida, el polisiloxano de acuerdo con la invención puede comprender al menos una unidad constructiva de la fórmula (IIIa).



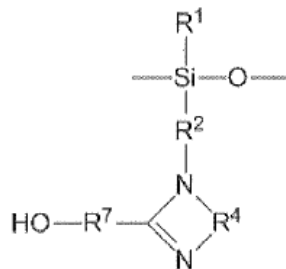
(IIIa)

La unidad constructiva de la fórmula (III) y/o (IIIa) supone preferiblemente 0-4% en moles, más preferiblemente 0-3% en moles, aún más preferiblemente 0-2% en moles, referido al polisiloxano. En otra forma de realización, el límite inferior de la unidad constructiva (III) y/o (IIIa) se encuentra en 0,001% en moles. La unidad constructiva según la fórmula (III) y/o (IIIa) puede estar distribuida en el polisiloxano en forma estadística, alternante o en forma de bloques, preferiblemente la unidad constructiva de la fórmula (III) y/o (IIIa) está presente estadísticamente distribuida en el polisiloxano. Las unidades constructivas según la fórmula (III) y/o (IIIa) dentro de la molécula de polisiloxano pueden ser iguales o diferentes en el marco de la definición arriba mencionada.

El polisiloxano de acuerdo con la invención puede comprender, además, también al menos una unidad constructiva de la fórmula (V) y eventualmente de la fórmula (VI),



(V)



(VI)

siendo R^1 a R^4 y R^7 como se define arriba, y pudiendo estar presentes, dependiendo del valor de pH ajustado también en forma de sales de un ácido.

En el polisiloxano, la unidad constructiva de la fórmula (V) supone preferiblemente 0-10% en moles, más preferiblemente 0-5% en moles referido al polisiloxano. La unidad constructiva de la fórmula (VI) está presente en el polisiloxano con preferiblemente 0-4% en moles, más preferiblemente con 0-2% en moles. En otra forma de realización, el límite inferior de las unidades constructivas de las fórmulas (V) y/o (VI) se encuentra en 0,001% en moles. Las unidades constructivas de las fórmulas (V) y/o (VI) pueden estar distribuidas en el polisiloxano en forma estadística, alternante o en forma de bloques. Preferiblemente, las unidades constructivas de la fórmula (V) y/o (VI) están presentes en la molécula de polisiloxano en forma estadísticamente distribuida.

En una forma de realización preferida, el polisiloxano comprende al menos una unidad constructiva de la fórmula (I) y/o (Ia), al menos una unidad constructiva de la fórmula (II) y eventualmente una unidad constructiva de la fórmula (III) y/o (IIIa).

En otra forma de realización, el polisiloxano comprende al menos una unidad constructiva de la fórmula (I) y/o (Ia), al menos una unidad constructiva de la fórmula (II) y una unidad constructiva de la fórmula (III) y/o (IIIa).

El polisiloxano de acuerdo con la invención termina preferiblemente en cada caso con $R'_3\text{SiO-}$ y $-\text{SiR}'_3$, siendo R' , independientemente uno de otro, alquilo C_{1-16} , alcoxi C_{1-16} u $-\text{OH}$, preferiblemente, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo u $-\text{OH}$, y de particular preferencia metilo u $-\text{OH}$.

El extremo $R'_3\text{SiO}$ está enlazado de forma covalente al átomo de silicio de una unidad constructiva terminal, mientras que el radical $-\text{SiR}'_3$ está enlazado de forma covalente al átomo de oxígeno de la otra unidad constructiva terminal.

En formas de realización particularmente preferidas, el polisiloxano termina con $\text{Me}_3\text{SiO-}$ y SiMe_3- ; $-\text{Me}_3\text{SiO}$ y $-\text{SiMe}_2\text{OH}$; o $\text{HOME}_2\text{SiO-}$ y $-\text{SiMe}_2\text{OH}$.

En una forma de realización particularmente preferida, el polisiloxano de la presente invención está libre de grupos epóxido.

El término "alquilo C_{x-y} " significa en cada caso un radical alquilo lineal o ramificado con x-y átomos de carbono; por ejemplo, alquilo C_{1-6} puede ser metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, n-pentilo, i-pentilo, n-hexilo o i-hexilo. El término "alquenilo C_{3-6} " significa un radical alquenilo con 3-6 átomos de carbono, lineal o ramificado, por ejemplo etenilo, n-propenilo, i-propenilo, n-butenilo, i-butenilo, n-pentenilo, i-pentenilo, n-hexenilo o i-hexenilo. El término "alcoxi C_{x-y} " significa una agrupación $-\text{O-}$ alquilo C_{x-y} .

El contenido total de nitrógeno del polisiloxano se encuentra preferiblemente en 0,05-6% en peso, preferiblemente en 0,1-3% en peso, referido a la composición total.

Preferiblemente, al menos 40%, más preferiblemente al menos 50% y aun más preferiblemente al menos 60% de todos los heterociclos en la molécula de polisiloxano están cuaternizados.

En una forma de realización preferida, el peso molecular medio ponderal M_w del polisiloxano es 2.000-100.000 g/mol, preferiblemente 3.000-80.000 g/mol, más preferiblemente 5.000-60.000 g/mol.

Otro aspecto de la invención es una preparación que comprende un polisiloxano de acuerdo con la invención y agua y/o un disolvente orgánico. Preferiblemente, las preparaciones comprenden, junto al polisiloxano de acuerdo con la invención, agua y un disolvente orgánico. Como disolventes orgánicos se utilizan preferiblemente hidrocarburos halogenados y no halogenados, alcoholes, glicoles, éteres, ésteres, cetonas, compuestos aromáticos, p. ej., benceno, fenol o xileno, y polioxialquilenos, en particular polietilenglicol y polipropilenglicol. Las preparaciones se presentan preferiblemente en forma de soluciones o en forma de emulsiones, en particular macroemulsiones o microemulsiones.

Las preparaciones pueden contener, además, todos los aditivos conocidos por el experto en la materia tales como, por ejemplo, emulsionantes, hidrótopos, ácidos orgánicos tales como, p. ej., ácido acético, partículas inorgánicas y/u orgánicas, condensados de ácidos grasos, ceras de polialquilenos, polímeros fluorados y/o siliconas. La proporción de los aditivos asciende preferiblemente a 0, 1, 2 o 5% en peso hasta 20, 25 o 30% en peso, referido a la preparación total.

Las preparaciones de acuerdo con la invención contienen preferiblemente al menos un emulsionante y/o al menos un hidrótopo, en particular al menos un emulsionante.

Como emulsionantes se pueden emplear emulsionantes aniónicos, catiónicos, no ionógenos o anfóteros, o mezclas de los mismos. Preferiblemente se utilizan productos de alcoxilación de alcoholes alifáticos con 6 a 22 átomos de carbono, que comprenden hasta 50 moles de unidades de óxido de alquilenos, en particular unidades de óxido de etileno y/u óxido de propileno. Los alcoholes pueden contener preferiblemente 8 a 16 átomos de carbono; pueden

ser saturados, lineales o, preferiblemente, ramificados, y pueden pasar a emplearse solos o en mezclas.

Los emulsionantes arriba mencionados a base de alcoholes alifáticos ramificados son particularmente preferidos por motivo de sus propiedades globales favorables. Ejemplos de ellos son etoxilatos del 2,6,8-trimetil-4-nonanol, alcohol isodecílico o alcohol isotridecílico, en cada caso con 2-50 moles, en particular 3-15 moles de unidades de óxido de etileno.

Los emulsionantes arriba mencionados son particularmente ventajosos en cuanto a una baja generación de espuma en los baños de aplicación cuando las unidades de óxido de alqueno están presentes en una distribución estadística, y preferiblemente en una distribución en forma de bloques.

Como hidrótopo se puede utilizar un alcohol polifuncional. Así, se pueden emplear, por ejemplo, dialcoholes con 2-10, preferiblemente 2-6, en particular 2-4 átomos de carbono por molécula. Muy apropiados son también sus monoéteres y diéteres así como los monoésteres o diésteres. Como hidrótopo particularmente preferido deben mencionarse butildiglicol, 1,2-propilenglicol y dipropilenglicol.

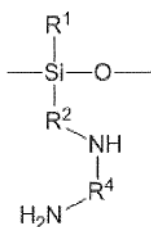
En una forma de realización preferida, las preparaciones de acuerdo con la invención pueden contener, además, polisiloxanos y/o productos FSK convencionales. Mezclas de este tipo son extraordinariamente homogéneas y estables y tienen una calidad de tacto fuertemente mejorada en comparación con productos FSK puros.

En una forma de realización preferida, la preparación de acuerdo con la invención contiene aproximadamente 3-80% en peso, preferiblemente 5-60% en peso y más preferiblemente 10-50% en peso del polisiloxano de acuerdo con la invención, referido a la preparación total.

Se encontró que géneros textiles aprestados con las preparaciones de acuerdo con la invención presentan, además, un efecto antiestático, así como una mejora de la aptitud de costura. Hilos aprestados con ellas muestran, además, un comportamiento notablemente mejorado en su aptitud para el tratamiento.

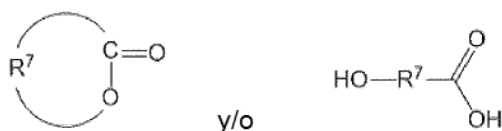
Las preparaciones de acuerdo con la invención se obtienen por métodos de mezcladura conocidos por el experto en la materia a temperaturas de, preferentemente, 10-80 °C. Así, polisiloxanos de acuerdo con la invención pueden formar emulsiones, por ejemplo, con la aplicación de fuerzas de cizallamiento moderadas a altas, p. ej., por medio de agitadores, ultraturrax o aparato de homogenización. La adición de un ácido, p. ej., ácido acético o ácido láctico, favorece en este caso, bajo determinadas circunstancias, considerablemente el proceso de la emulsión.

Otro aspecto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de un polisiloxano de acuerdo con la invención. Para ello, se proporciona un polisiloxano que comprende al menos una unidad constructiva de la fórmula (IV) (etapa (i))

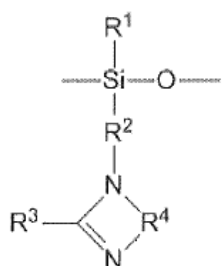


(IV)

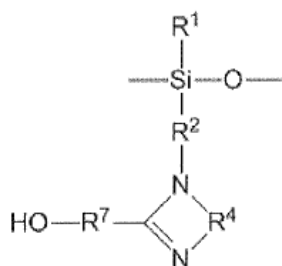
La unidad constructiva de la fórmula (IV) del polisiloxano proporcionado en la etapa (i) se hace reaccionar, a continuación, con R₃-COOH y eventualmente



en la etapa (ii) para dar unidades constructivas de la fórmula (V) y eventualmente (VI)



(V)



(VI)

En la etapa (iii) se cuaternizan, al menos parcialmente, los átomos de nitrógeno en las unidades constructivas de la fórmula (V) y eventualmente (VI).

En una forma de realización preferida, el polisiloxano proporcionado en la etapa (i) comprende unidades constructivas de la fórmula (IV) y unidades constructivas de la fórmula (II). En otra variante de realización, el polisiloxano proporcionado en la etapa (i) puede contener exclusivamente unidades constructivas de la fórmula (IV). En este caso, las unidades constructivas de la fórmula (II) se pueden introducir en el polisiloxano en una etapa posterior.

La reacción en la etapa (ii) tiene lugar preferiblemente a 120-230 °C. El agua liberada con ello puede eliminarse continuamente durante la reacción, eventualmente en presencia de un disolvente o agente de arrastre, p. ej., xileno.

La etapa (iii) se lleva a cabo preferiblemente con agentes de cuaternización conocidos por el experto en la materia tales como, p. ej., sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo, tosilato de metilo, cloruro de metilo o cloruro de benceno, preferiblemente en presencia de un disolvente, p. ej., butildiglicol, a temperaturas entre 10-80 °C.

En una forma de realización preferida, el grado de cuaternización de todos los heterociclos en la etapa (iii) se encuentra en al menos 40%, preferentemente en al menos 50%, de mayor preferencia en al menos 60%, referido a todos los heterociclos.

Otro objeto de la invención es el uso de los polisiloxanos de acuerdo con la invención o bien de las preparaciones de acuerdo con la invención para el apresto textil, por ejemplo en baños acuosos y baños de aplicación, eventualmente junto con otros agentes de preparación. Como agentes de preparación adicionales se pueden considerar, por ejemplo, productos químicos para el apresto inarrugable u otros productos que se llegan a aplicar habitualmente en baños de aplicación textiles.

Se ha demostrado que los polisiloxanos de acuerdo con la invención presentan una adhesión excelente a fibras tanto polares como no polares y, por consiguiente, garantizan una buena permanencia de lavado aún sin realizar una unión covalente con las fibras.

Así, con los polisiloxanos o las preparaciones de acuerdo con la invención se pueden tratar efectivamente, por ejemplo, tejidos, géneros de malla e hilos a base de fibras naturales tales como, por ejemplo, algodón o lana, pero también fibras sintéticas tales como, por ejemplo, viscosa, poliéster, poliamida, poliacrilonitrilo o poliolefina.

La concentración de las preparaciones de acuerdo con la invención en los baños de aplicación se selecciona de manera que los sustratos tratados contengan entre 0,1 y 5% en peso de los polisiloxanos de acuerdo con la invención, referido al peso del sustrato. Una aplicación preferida con las preparaciones o los polisiloxanos de acuerdo con la invención tiene lugar como aplicación forzosa mediante impregnación del sustrato con el baño de aplicación, seguido por exprimir en el fular y finalmente un paso de secado. Otras posibilidades de aplicación preferidas representan el método de estirado, aplicación por rociado, así como aplicación unilateral por medio de procedimientos de impresión o estampado.

Se ha de mostrado que los polisiloxanos de acuerdo con la invención y las preparaciones de acuerdo con la invención son apropiados de manera excelente como agentes de apresto textil para diferentes sustratos textiles. Así, no solo se pudo conservar o mejorar la suavidad al tacto, por ejemplo, en comparación con sustratos textiles convencionalmente aprestados, sino superar también las desventajas conocidas, descritas en el estado de la técnica, del amarilleamiento y de la inestabilidad al pH del baño de aplicación.

Otro objeto de la invención es el uso del polisiloxano de acuerdo con la invención o bien de la preparación de acuerdo con la invención para la hidrofobización de objetos. La hidrofobización de objetos puede tener lugar mediante revestimiento de la superficie del objeto. En este caso, pasan a emplearse métodos usuales tales como, p. ej., rociado, pintura, impresión, aplicación con rasqueta, inmersión, empapamiento, impregnación por impresión, etc. Alternativamente, el polisiloxano de acuerdo con la invención o bien la preparación de acuerdo con la invención se puede incorporar homogéneamente como aditivo al material de los objetos. La proporción de preparación o

polisiloxano debería ascender en este caso aproximadamente a 0,001-10% en peso, preferiblemente de 0,1-5% en peso, referido al material de la matriz.

La invención se explica con mayor detalle por medio de los siguientes Ejemplos.

EJEMPLOS

5 Ejemplo Comparativo 1 (no según la invención)

La preparación se compone de una macroemulsión acuosa que contiene 10% en peso de REWOQUAT W 90 DPG de la razón social EVONIK, que contiene como componente de principio activo metosulfato de 1-metil-2-nor-seboalquil-3-ácido graso de seboamidoetilimidazolinio.

Ejemplo Comparativo 2 (no según la invención)

- 10 La preparación se compone de una microemulsión acuosa que contiene 20% en peso de FINISH WR 301 de la razón social WACKER, un organopolisiloxano funcionalizado con aminoetilaminopropilo, 10% en peso de un alcohol isodecílico con 7 grupos de óxido de etileno y 0,4% en peso de ácido acético al 60%. El contenido total de nitrógeno del organopolisiloxano asciende a 0,39% en peso.

Ejemplo Comparativo 3 (no según la invención)

- 15 La preparación se compone de una microemulsión acuosa que contiene 20% en peso del organopolisiloxano funcionalizado con amido DC 8813 de la razón social DOW CORNING, 10% en peso de un alcohol isodecílico con 7 grupos de óxido de etileno y 0,4% en peso de ácido acético al 60%.

Ejemplo Comparativo 4 (no según la invención)

- 20 La preparación se compone de una microemulsión acuosa de un polisiloxano con funciones de nitrógeno cuaternizado en posición lateral, cuya preparación se describe en el documento DE 19 652 524, Ejemplo 1.

Ejemplo Comparativo 5 (no según la invención)

- 25 La preparación se compone de una macroemulsión acuosa que contiene 20% en peso de un polisiloxano, 8% en peso de un alcohol isodecílico con 7 grupos de óxido de etileno y 0,4% en peso de ácido acético al 60%. Para la preparación de la emulsión se mezclaron los componentes arriba mencionados a temperaturas entre 10-80 °C y se emulsionaron a continuación mediante adición en porciones de agua caliente entre 10-80 °C.

El polisiloxano utilizado se preparó como sigue:

- 30 Bajo una atmósfera de nitrógeno se dispuso un polisiloxano lineal, funcionalizado con aminoetilaminopropilo (162,2 g) con un contenido de nitrógeno básico titulable de 1,1% (correspondiente a 3% en moles de unidades de la fórmula (IV)) con ácido palmítico (14,6 g) y xileno (48,0 g) en un matraz de tres bocas con agitador KPG, termómetro interno, refrigerador de reflujo y separador de agua. La mezcla se calentó bajo agitación a 160 °C, se agitó durante 3 h a reflujo y con ello se eliminó en el separador de agua el agua de la reacción generada. Como control de la reacción se determinó el índice de acidez que era de 2,1 mg/g de KOH. A continuación se añadió caprolactona (1,19 g) y se agitó primeramente durante otras 2 h a reflujo. Después de haber separado el xileno por destilación, se aumentó la temperatura a 180 °C y se destiló a aproximadamente 20 mbar durante 1 h. Se tituló el nitrógeno básico del polisiloxano obtenido, que era de 0,50%. A esta mezcla de productos se añadió a temperatura ambiente butildiglicol (44,0 g), agua destilada (24,0 g) y ácido acético al 60% (3,1 g) y se agitó durante 5 min. Se obtuvo un aceite transparente amarillo de un polisiloxano con heterociclos no cuaternizados.

El polisiloxano preparado de esta manera tiene la composición indicada en la Tabla 1, siendo R¹ y R⁶ metilo, R² -(CH₂)₃-, R⁴ -(CH₂)₂-, R⁷ metilo, R³ -C₁₅H₃₁ y R⁵ -C₅H₁₁-.

40 Ejemplo 6 (según la invención)

La preparación se compone de una macroemulsión acuosa que contiene 20% en peso de un polisiloxano, 8% en peso de un alcohol isodecílico con 7 grupos de óxido de etileno y 0,4% en peso de ácido acético al 60%. Para la preparación de la emulsión se mezclaron los componentes arriba mencionados a temperaturas de 10-80 °C y, a continuación, se emulsionaron mediante la adición en porciones de agua caliente de 10-80 °C.

- 45 El polisiloxano utilizado se preparó como sigue:

- 50 Bajo una atmósfera de nitrógeno se dispuso un polisiloxano lineal, funcionalizado con aminoetilaminopropilo (162,2 g) con un contenido de nitrógeno básico titulable de 1,1% (correspondiente a 3% en moles de unidades de la fórmula (IV)) con ácido palmítico (14,6 g) y xileno (48,0 g) en un matraz de tres bocas con agitador KPG, termómetro interno, refrigerador de reflujo y separador de agua. La mezcla se calentó bajo agitación a 160 °C, se agitó durante 3 h a reflujo y con ello se eliminó en el separador de agua el agua de la reacción generada. Como control de la reacción

se determinó el índice de acidez que era de 2,1 mg/g de KOH. A continuación se añadió caprolactona (1,19 g) y se agitó primeramente durante otras 2 h a reflujo. Después de haber separado el xileno por destilación, se aumentó la temperatura a 180 °C y se destiló a aproximadamente 20 mbar durante 1 h. Se tituló el nitrógeno básico del polisiloxano obtenido, que era de 0,50%. A esta mezcla de productos se añadió a una temperatura de 90 °C

5 butildiglicol (36,0 g), agua destilada (24,0 g) y sulfato de dimetilo (8,0 g) y se agitó durante 2 h a 90 °C. Se determinó el nitrógeno básico del polisiloxano obtenido, que ascendió a 0,01 %. A esta mezcla se añadió ácido acético al 60% (3,1 g). Se obtuvo un aceite transparente amarillo de un polisiloxano con un grado de cuaternización de 99 % referido a los heterociclos.

10 El polisiloxano producido de esta manera tiene la composición indicada en la Tabla 1, siendo R¹ y R⁶ metilo, R² -(CH₂)₃-, R⁴ -(CH₂)₂-, R' metilo, R³ -C₁₅H₃₁, R⁷ -C₅H₁₁- y R⁵ metilo.

Ejemplo 7 (según la invención)

La preparación se compone de una macroemulsión acuosa que contiene 20% en peso de un polisiloxano, 8% en peso de un alcohol isodecílico con 7 grupos de óxido de etileno y 0,4% en peso de ácido acético al 60%. La emulsión se preparó como en el Ejemplo 6.

15 El polisiloxano utilizado se preparó como sigue:

Bajo una atmósfera de nitrógeno se dispuso un polisiloxano lineal, funcionalizado con aminoetilaminopropilo (183,2 g) con un contenido de nitrógeno básico titulable de 0,8% (correspondiente a 2,2% en moles de unidades de la fórmula (IV)) con ácido behénico (16,6 g) y xileno (49,0 g) en un matraz de tres bocas con agitador KPG, termómetro interno, refrigerador de reflujo y separador de agua. La mezcla se calentó bajo agitación a 160 °C, se agitó durante 3

20 h a reflujo y con ello se eliminó en el separador de agua el agua de la reacción generada. Como control de la reacción se determinó el índice de acidez que era de 3,6 mg/g de KOH. A continuación se añadió butirolactona (0,60 g) y se agitó primeramente durante otras 2 h a reflujo. Después de haber separado el xileno por destilación, se aumentó la temperatura a 180 °C y se destiló a aproximadamente 20 mbar durante 1 h. Se tituló el nitrógeno básico del polisiloxano obtenido, que era de 0,37%. A esta mezcla de productos se añadió entonces a una temperatura de

25 90 °C butildiglicol (37,0 g), agua destilada (25,0 g) y sulfato de dimetilo (4,1 g) y se agitó durante 2 h a 90 °C. Se determinó el nitrógeno básico del polisiloxano obtenido, que ascendió a 0,11 %. A esta mezcla se añadió ácido acético al 60% (3,0 g). Se obtuvo un aceite transparente amarillo de un polisiloxano con un grado de cuaternización de 62 % referido a los heterociclos.

30 El polisiloxano producido de esta manera tiene la composición indicada en la Tabla 1, siendo R¹ y R⁶ metilo, R² -(CH₂)₃-, R⁴ -(CH₂)₂-, R' metilo; R³ -C₂₁H₄₃, R⁷ -C₃H₇- y R⁵ metilo.

Ejemplo 8 (según la invención)

La preparación se compone de una macroemulsión acuosa que contiene 20% en peso de un polisiloxano, 8% en peso de un alcohol isodecílico con 7 grupos de óxido de etileno y 0,4% en peso de ácido acético al 60%. La emulsión se preparó como en el Ejemplo 6.

35 El polisiloxano utilizado se preparó como sigue:

Bajo una atmósfera de nitrógeno se dispuso un polisiloxano lineal, funcionalizado con aminoetilaminopropilo (168,6 g) con un contenido de nitrógeno básico titulable de 1,0% (correspondiente a 2,7% en moles de unidades de la fórmula (IV)) con ácido láurico (5,9 g), ácido esteárico (5,65 g) y xileno (51,0 g) en un matraz de tres bocas con agitador KPG, termómetro interno, refrigerador de reflujo y separador de agua. La mezcla se calentó bajo agitación a

40 160 °C, se agitó durante 3 h a reflujo y con ello se eliminó en el separador de agua el agua de la reacción generada. Como control de la reacción se determinó el índice de acidez que era de 2,9 mg/g de KOH. A continuación se añadió butirolactona (1,3 g) y se agitó primeramente durante otras 2 h a reflujo. Después de haber separado el xileno por destilación, se aumentó la temperatura a 180 °C y se destiló a aproximadamente 20 mbar durante 1 h. Se tituló el nitrógeno básico del polisiloxano obtenido, que era de 0,48%. A esta mezcla de productos se añadió entonces a una

45 temperatura de 90 °C butildiglicol (36,0 g), agua destilada (25,0 g) y sulfato de dimetilo (7,5 g) y se agitó durante 2 h a 90 °C. Se determinó el nitrógeno básico del polisiloxano obtenido, que ascendió a 0,01 %. A esta mezcla se añadió ácido acético al 60% (3,0 g). Se obtuvo un aceite transparente amarillo de un polisiloxano con un grado de cuaternización de 98 % referido a los heterociclos.

50 El polisiloxano producido de esta manera tiene la composición indicada en la Tabla 1, siendo R¹ y R⁶ metilo, R² -(CH₂)₃-, R⁴ -(CH₂)₂-, R' metilo; R³ una mezcla a base de -C₁₁H₂₃ y -C₁₇H₃₅, R⁷ -C₄H₉- y R⁵ metilo.

Ejemplo 9 (según la invención)

La preparación se compone de una macroemulsión acuosa que contiene 20% en peso de un polisiloxano, 8% en peso de un alcohol isodecílico con 7 grupos de óxido de etileno y 0,4% en peso de ácido acético al 60%. La emulsión se preparó como en el Ejemplo 6.

El polisiloxano utilizado se preparó como sigue:

Bajo una atmósfera de nitrógeno se dispuso un polisiloxano lineal, funcionalizado con aminoetilaminopropilo (196,0 g) con un contenido de nitrógeno básico titulable de 0,62% (correspondiente a 1,7% en moles de unidades de la fórmula (IV)) con ácido láurico (9,35 g) y xileno (41,0 g) en un matraz de tres bocas con agitador KPG, termómetro interno, refrigerador de reflujo y separador de agua. La mezcla se calentó bajo agitación a 160 °C, se agitó durante 3 h a reflujo y con ello se eliminó en el separador de agua el agua de la reacción generada. Como control de la reacción se determinó el índice de acidez que era de 4,2 mg/g de KOH. Después de haber separado el xileno por destilación, se aumentó la temperatura a 180 °C y se destiló a aproximadamente 20 mbar durante 1 h. Se tituló el nitrógeno básico del polisiloxano obtenido, que era de 0,30%. A esta mezcla de productos se añadió entonces a una temperatura de 90 °C butildiglicol (33,0 g), agua destilada (25,0 g) y sulfato de dimetilo (5,13 g) y se agitó durante 2 h a 90 °C. Se determinó el nitrógeno básico del polisiloxano obtenido, que ascendió a 0,02 %. A esta mezcla se añadió ácido acético al 60% (2,5 g). Se obtuvo un aceite transparente amarillo de un polisiloxano con un grado de cuaternización de 93 % referido a los heterociclos.

El polisiloxano producido de esta manera tiene la composición indicada en la Tabla 1, siendo R¹ y R⁶ metilo, R² -(CH₂)₃-, R⁴ -(CH₂)₂-, R' metilo; R³ -C₁₁H₂₃ y R⁵ metilo.

Ejemplo Comparativo 10 (no según la invención)

La preparación se compone de una emulsión acuosa, lechosa-transparente de un polisiloxano cuya preparación se describe en el documento DE 10214982, Ejemplo B.

Tabla 1: Composición de los Polisiloxanos utilizados en los Ejemplos

Ejemplo	(I) [%mol]	(II) [%mol]	(III) [%mol]	(V) [%mol]	(VI) [%mol]	Cuat. [%]
5 (Ej. Comp.)	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

El peso molecular medio ponderal del polisiloxano se encontraba en cada caso en aproximadamente 20,000 g/mol.

Ejemplos de aplicación

Evaluación del tacto

Secciones de un género de rizo de algodón blanqueado, ópticamente no aclarado, se aprestó con un baño acuoso de las preparaciones según los Ejemplos 1-10 y 0,5 g/l de ácido acético (al 60%) en un fular de laboratorio con una absorción en húmedo de 80% y se secó a continuación durante 2 min a 120 °C. A continuación, se realizó la evaluación del carácter de tacto de los tejidos de ensayo tratados con las emulsiones. Ésta se somete a criterios subjetivos, individualmente diferentes. Para obtener aun así resultados significativos, se requiere una evaluación por al menos 5 personas participantes en el ensayo. La evaluación de los resultados tuvo lugar según métodos estadísticos, siendo el grado de evaluación 1 el tacto más suave, más agradable, el grado de evaluación 5 el tacto más duro, de superficie menos lisa y desagradable dentro de la serie de ensayos.

	Cantidad utilizada en g/l	Evaluación dentro de la serie de ensayos
Ejemplo. Comparativo 1	40	3,3
Ejemplo. Comparativo 2	20	1,4
Ejemplo. Comparativo 3	20	3,5

	Ejemplo. Comparativo 4	20	2,1
	Ejemplo. Comparativo 5	20	1,7
	Ejemplo 6	20	1,3
	Ejemplo 7	20	1,2
5	Ejemplo 8	20	1,5
	Ejemplo 9	20	1,6
	Ejemplo. Comparativo 10	13	2,6
	Sin tratar	0	5

10 Las preparaciones de acuerdo con la invención confieren a los textiles aprestados con ellas una suavidad al tacto excelente en comparación con los agentes de suavidad al tacto comerciales.

Amarilleamiento

15 Secciones de un producto de mallas modales de algodón blanqueado, ópticamente no aclarado, se aprestaron con un baño acuoso de las preparaciones según los Ejemplos 1-10 y 0,5 g/l de ácido acético al 60% en un fular de laboratorio con una absorción en húmedo de 80% y se secó durante 2 min a 120 °C y, a continuación, se fijó térmicamente durante 2 min a 170°C. A continuación se midió el grado de blancura de las muestras según el brillo en el aparato medidor del grado de blancura "datacolor 600" de la razón social "datacolor international" (Suiza).

		Cantidad utilizada	Grado de blancura
		en g/l	según el brillo
	Ejemplo. Comparativo 1	40	192
20	Ejemplo. Comparativo 2	20	185
	Ejemplo. Comparativo 3	20	204
	Ejemplo. Comparativo 4	20	210
	Ejemplo. Comparativo 5	20	198
	Ejemplo 6	20	208
25	Ejemplo 7	20	204
	Ejemplo 8	20	208
	Ejemplo 9	20	207
	Ejemplo. Comparativo 10	13	203
	Sin tratar	0	203

30 Las preparaciones de acuerdo con la invención no producen un amarilleamiento del sustrato textil. El grado de blancura de los sustratos aprestados con las preparaciones de acuerdo con la invención corresponde al del textil sin tratar.

Estabilidad alcalina

35 La estabilidad de las emulsiones frente a álcalis en los baños de apresto se llevó a cabo de acuerdo con el ensayo que a continuación se describe:

40 500 ml de una solución acuosa de la emulsión por investigar se dispusieron con una concentración de 40 g/l en un vaso de precipitados de 1000 ml y se ajustó con una solución de hidróxido sódico (w(NaOH) = 10%) a un valor de pH de 12. A continuación, el baño se agitó durante 20 min con un agitador de paletas a 2000 revoluciones por minuto. A continuación se apagó el agitador y se evaluó la superficie del líquido después de 1 h en cuanto a precipitaciones.

Evaluación después de 1 hora

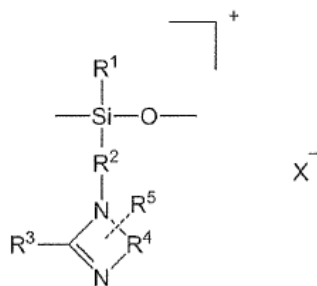
Ejemplo. Comparativo 1 fuertes precipitaciones

Ejemplo. Comparativo 2	fuertes precipitaciones
Ejemplo. Comparativo 3	ligeras precipitaciones
Ejemplo. Comparativo 4	no hay precipitaciones
Ejemplo. Comparativo 5	fuertes precipitaciones
5 Ejemplo 6	no hay precipitaciones
Ejemplo 7	no hay precipitaciones
Ejemplo 8	no hay precipitaciones
Ejemplo 9	no hay precipitaciones
Ejemplo. Comparativo 10	ligeras precipitaciones

- 10 Aun con valores de pH de 12, las preparaciones de acuerdo con la invención no exhiben todavía tendencias a precipitaciones. Preparaciones de este tipo se pueden clasificar como estables ante el valor de pH.

Los siguientes ejemplos de realización están comprendidos por la invención:

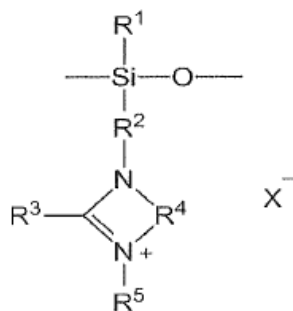
1. Polisiloxano, que comprende al menos una unidad constructiva de la fórmula (I)



(I)

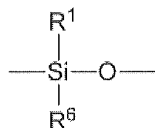
- 15 en donde
- R¹ es alquilo C₁₋₆ o fenilo,
- R² es alquileo C₁₋₆,
- 20 R³ es un radical hidrocarbonado saturado o al menos una vez insaturado, lineal o ramificado, con 7-29, preferiblemente 11-25 átomos de carbono, eventualmente sustituido con hidroxí,
- R⁴ es -C_aH_{2a}-, eventualmente sustituido con alquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, hidroxí o amino,
- 25 R⁵ es un radical hidrocarbonado saturado, al menos una vez insaturado o aromático con 1-20 átomos de carbono, que eventualmente contiene heteroátomos seleccionados de S, O y N, está eventualmente sustituido y forma con uno de los dos átomos de nitrógeno en la estructura anular un ion de amonio cuaternario,
- a es 2 - 3, y
- X⁻ es un anión orgánico o inorgánico.

2. Polisiloxano según el punto 1, que comprende al menos una unidad constructiva de la fórmula (Ia)



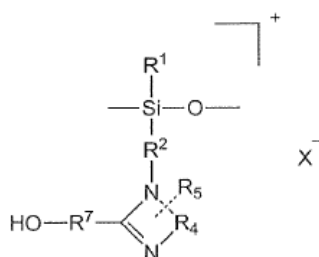
(Ia).

3. Polisiloxano según el punto 1 o 2, en donde R^1 es alquilo C_{1-6} , preferiblemente metilo.
4. Polisiloxano según uno de los puntos precedentes, en donde R^2 es $-(CH_2)_3-$ o $-CH_2-CHCH_3-CH_2-$.
5. Polisiloxano según uno de los puntos precedentes, en donde R^3 es un radical hidrocarbonado saturado o al menos una vez insaturado de un ácido graso.
6. Polisiloxano según uno de los puntos precedentes, en donde R^4 es $-CH_2-CH_2-$ o $-(CH_2)_3-$, preferiblemente $-CH_2-CH_2-$.
7. Polisiloxano según uno de los puntos precedentes, en donde R^5 es alquilo C_{1-6} , preferiblemente metilo, etilo o bencilo.
10. 8. Polisiloxano según uno de los puntos precedentes, en donde la unidad constructiva de la fórmula (I) supone 0,1-20% en moles, preferiblemente 0,3-10% en moles, más preferiblemente 0,5-5% en moles, referido al polisiloxano.
9. Polisiloxano según uno de los puntos precedentes, que comprende, además, al menos una unidad constructiva de la fórmula (II)



(II)

15. en donde
 R^6 es alquilo C_{1-10} o fenilo.
10. Polisiloxano según el punto 9, en donde R^6 es metilo, etilo o fenilo.
11. Polisiloxano según uno de los puntos precedentes, en donde la unidad constructiva de la fórmula (II) supone 80-99,9% en moles, preferiblemente 90-99,7% en moles, más preferiblemente 95-99,5% en moles, referido al polisiloxano.
20. 12. Polisiloxano según uno de los puntos precedentes, que comprende, además, al menos una unidad constructiva de la fórmula (III)

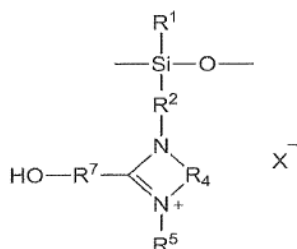


(III)

en donde

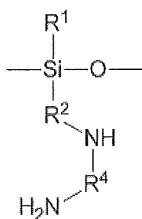
R⁷ es alquileo C₂₋₆ o alquilenilo C₃₋₆.

13. Polisiloxano según el punto 12, que comprende una unidad constructiva de la fórmula (IIIa)



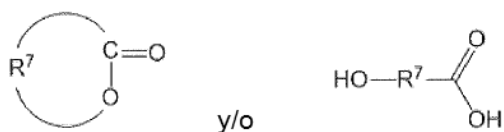
(IIIa).

- 5
14. Polisiloxano según el punto 12 o 13, en donde R⁷ es n-propileno, i-propileno, n-butileno, i-butileno, n-pentileno, i-pentileno o propenileno, preferiblemente n-propileno.
15. Polisiloxano según uno de los puntos precedentes, en donde la unidad constructiva de la fórmula (III) supone 0-4% en moles, preferiblemente 0-3% en moles, más preferiblemente 0-2% en moles, referido al polisiloxano.
- 10 16. Polisiloxano según uno de los puntos precedentes, en donde el polisiloxano termina en cada caso con R'₃SiO- y -SiR'₃, siendo R', independientemente uno de otro, alquilo C₁₋₁₆, alcoxi C₁₋₁₆ u -OH, preferiblemente, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo u -OH.
17. Polisiloxano según el punto 16, en donde R' es, independientemente uno de otro, metilo u -OH.
- 15 18. Polisiloxano según el punto 16 o 17, en donde el polisiloxano termina en cada caso con Me₃SiO- y SiMe₃-; -Me₃SiO y -SiMe₂OH; o HMe₂SiO- y -SiMe₂OH.
19. Polisiloxano según uno de los puntos precedentes, en donde el contenido total de nitrógeno del polisiloxano asciende a 0,05-6% en peso, preferiblemente a 0,1-3% en peso, referido a la composición total.
20. Polisiloxano según uno de los puntos precedentes, en donde al menos 40%, preferiblemente al menos 50%, más preferiblemente al menos 60% de los heterociclos en el polisiloxano están cuaternizados.
- 20 21. Polisiloxano según uno de los puntos precedentes, en donde el peso molecular medio ponderal del polisiloxano se encuentra en el intervalo de 2.000-100.000 g/mol, preferiblemente de 2.000-80.000 g/mol, más preferiblemente de 5.000-60.000 g/mol.
22. Preparación, que comprende un polisiloxano según una de los puntos 1 a 21 y agua y/o un disolvente orgánico.
- 25 23. Preparación según el punto 22, en donde el disolvente orgánico se selecciona de hidrocarburos halogenados y no halogenados, alcoholes, glicoles, éteres, ésteres, cetonas, compuestos aromáticos y polioxialquilenos.
24. Preparación según uno de los puntos 22 o 23, que comprende, además, un agente tensioactivo, partículas inorgánicas y/u orgánicas, condensados de ácidos grasos, ceras de polialquileo, polímeros fluorados y/o siliconas.
25. Procedimiento para la preparación de un polisiloxano según uno de los puntos 1 a 21, que comprende las etapas:
- 30 (i) proporcionar un polisiloxano que comprende al menos una unidad constructiva de la fórmula (IV)

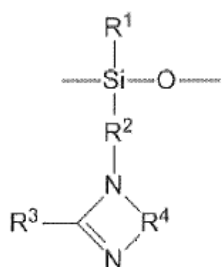


(IV)

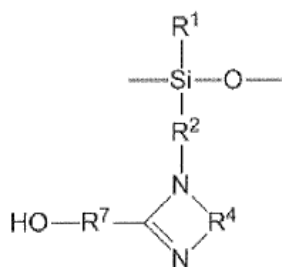
- (ii) reacción de la unidad constructiva de la fórmula (IV) en el polisiloxano de la etapa (i) con $R_3\text{-COOH}$ y eventualmente



5 para dar unidades constructivas de la fórmula (V) y eventualmente (VI)



(V)



(VI)

y

- (iii) cuaternización, al menos parcial, de los átomos de nitrógeno.

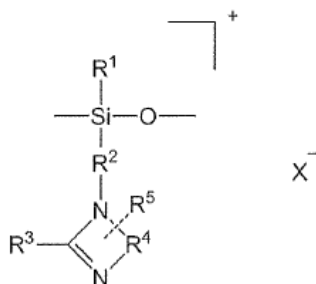
10 26. Procedimiento según el punto 25, en el que el grado de cuaternización en la etapa (iii) se encuentra en al menos 40%, preferiblemente en al menos 50%, más preferiblemente en al menos 60% referido a los heterociclos en el polisiloxano.

27. Uso del polisiloxano según uno de los puntos 1-21 o de una preparación según uno de los puntos 22-24 para el apresto textil.

15 28. Uso del polisiloxano según uno de los puntos 1-21 o de una preparación según uno de los puntos 22-24 para la hidrofobización de objetos.

REIVINDICACIONES

1. Polisiloxano, que comprende al menos una unidad constructiva de la fórmula (I)



(I)

en donde

- 5 R^1 es alquilo C_{1-6} o fenilo,
 R^2 es alquileo C_{1-6} ,
 R^3 es un radical hidrocarbonado saturado o al menos una vez insaturado, lineal o ramificado, con 7-29, preferiblemente 11-25 átomos de carbono, eventualmente sustituido con hidroxilo,
 R^4 es $-C_aH_{2a}-$, eventualmente sustituido con alquilo C_{1-6} , alcoxi C_{1-6} , hidroxilo o amino,
 10 R^5 es un radical hidrocarbonado saturado, al menos una vez insaturado o aromático con 1-20 átomos de carbono, que eventualmente contiene heteroátomos seleccionados de S, O y N, está eventualmente sustituido y forma con uno de los dos átomos de nitrógeno en la estructura anular un ion de amonio cuaternario,
 a es 2-3, y
 15 X^- es un anión orgánico o inorgánico,

en donde la unidad constructiva de la fórmula (I) supone preferiblemente 0,1-20% en moles, más preferiblemente 0,3-10% en moles, aún más preferiblemente 0,5-5% en moles, referido al polisiloxano.

2. Polisiloxano según la reivindicación 1, en donde R^1 es alquilo C_{1-6} , preferiblemente metilo.

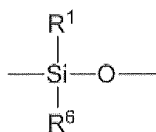
3. Polisiloxano según una de las reivindicaciones precedentes, en donde R^2 es $-(CH_2)_3-$ o $-CH_2-CHCH_3-CH_2-$.

- 20 4. Polisiloxano según una de las reivindicaciones precedentes, en donde R^3 es un radical hidrocarbonado saturado o al menos una vez insaturado de un ácido graso.

5. Polisiloxano según una de las reivindicaciones precedentes, en donde R^4 es $-CH_2-CH_2-$ o $-(CH_2)_3-$, preferiblemente $-CH_2-CH_2-$.

- 25 6. Polisiloxano según una de las reivindicaciones precedentes, en donde R^5 es alquilo C_{1-6} , preferiblemente metilo, etilo o bencilo.

7. Polisiloxano según una de las reivindicaciones precedentes, que comprende, además, al menos una unidad constructiva de la fórmula (II)



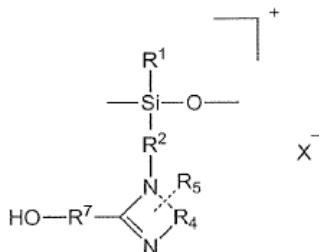
en donde

- 30 R^6 es alquilo C_{1-10} o fenilo,

en donde la unidad constructiva de la fórmula (II) supone preferiblemente 80-99,9% en moles, más preferiblemente

90-99,7% en moles, aún más preferiblemente 95-99,5% en moles, referido al polisiloxano.

8. Polisiloxano según una de las reivindicaciones precedentes, que comprende, además, al menos una unidad constructiva de la fórmula (III)



(III)

5 en donde

R⁷ es alquileo C₂₋₆ o alquenileno C₃₋₆,

en donde la unidad constructiva de la fórmula (III) supone preferiblemente 0-4% en moles, más preferiblemente 0-3% en moles, aún más preferiblemente 0-2% en moles, referido al polisiloxano.

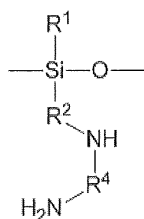
10 9. Polisiloxano según una de las reivindicaciones precedentes, en donde el polisiloxano termina en cada caso con R₃SiO- y -SiR₃, siendo R', independientemente uno de otro, alquilo C₁₋₁₆, alcoxi C₁₋₁₆ u -OH, preferiblemente, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo u -OH.

10. Polisiloxano según una de las reivindicaciones precedentes, en donde al menos 40%, preferiblemente al menos 50%, más preferiblemente al menos 60% de los heterociclos en el polisiloxano están cuaternizados.

15 11. Preparación, que comprende un polisiloxano según una de las reivindicaciones 1 a 10 y agua y/o un disolvente orgánico.

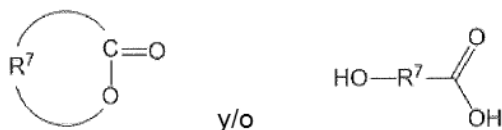
12. Procedimiento para la preparación de un polisiloxano según una de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende las etapas:

(i) proporcionar un polisiloxano que comprende al menos una unidad constructiva de la fórmula (IV)

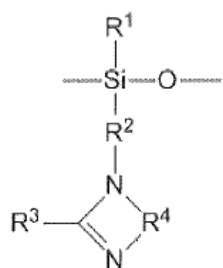


(IV)

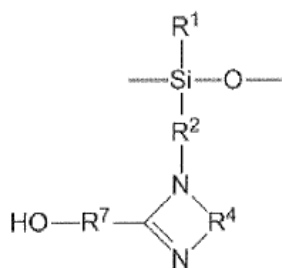
20 (ii) reacción de la unidad constructiva de la fórmula (IV) en el polisiloxano de la etapa (i) con R₃-COOH y eventualmente



para dar unidades constructivas de la fórmula (V) y eventualmente (VI)



(V)



(VI)

y

(iii) cuaternización, al menos parcial, de los átomos de nitrógeno.

5 13. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que el grado de cuaternización en la etapa (iii) se encuentra en al menos 40%, preferiblemente en al menos 50%, más preferiblemente en al menos 60% referido a los heterociclos en el polisiloxano.

14. Uso del polisiloxano según una de las reivindicaciones 1-10 o de una preparación según la reivindicación 11 para el apresto textil.

10 15. Uso del polisiloxano según una de las reivindicaciones 1-10 o de una preparación según la reivindicación 11 para la hidrofobización de objetos.