



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년06월11일

(11) 등록번호 10-1987825

(24) 등록일자 2019년06월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 77/46 (2006.01) *A61K 8/894* (2006.01)
A61K 8/90 (2006.01) *C08L 83/12* (2006.01)
D06M 15/647 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7013139
(22) 출원일자(국제) 2012년11월16일
심사청구일자 2017년11월08일
(85) 번역문제출일자 2014년05월16일
(65) 공개번호 10-2014-0095495
(43) 공개일자 2014년08월01일
(86) 국제출원번호 PCT/US2012/065496
(87) 국제공개번호 WO 2013/074912
국제공개일자 2013년05월23일
(30) 우선권주장
13/297,931 2011년11월16일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US5807956 A
US20050053570 A1

(73) 특허권자
모네티브 퍼포먼스 머티리얼즈 인크.
미합중국, 뉴욕 12188, 워터포드 허드슨 리버 로
드 260
(72) 발명자
듀소, 앤
미국 뉴욕 10591 태리타운 71 콧 레인
루, 닝
미국 뉴욕 10514 카파쿠아 25 해밀턴 드라이브
(74) 대리인
특허법인 동원

전체 청구항 수 : 총 26 항

심사관 : 김용원

(54) 발명의 명칭 **블록 ABA 실리콘 폴리알킬렌옥사이드 코폴리머, 이의 제조방법 및 이를 이용한 용품**

(57) 요약

본 발명에서 평균식 ABA {여기서, 두 A는 일반식 $R^5O(C_6H_{2a}O)_dY$ 의 폴리알킬렌옥사이드 단위 또는 지방족 개질 폴리알킬렌옥사이드 단위이고, B는 일반식 $[X(C_6H_{2a}O)_bR^2[SiO(R^1)_2]_cSi(R^1)_2R^2(OC_6H_{2a})_bX]$ 의 내부 폴리실록산 단위이고; 여기서, X 및 Y는 2차 또는 3차 아민 및 개환된 에폭사이드로부터 선택되는 2가의 유기기이나, 단 X가 개환된 에폭사이드이면, Y는 2차 아민 또는 3차 아민이고, Y가 개환된 에폭사이드이면, X는 2차 아민 또는 3차 아민 임}를 가지는 선형 트리-블록 코폴리머가 제공되고, 상기 평균식을 가지는 선형 트리-블록 코폴리머의 제조방법, 상기 코폴리머를 포함하는 퍼스널 케어 및 유연제 조성물, 특히 헤어 컨디셔너가 제공된다.

명세서

청구범위

청구항 1

하기 평균 식(1)을 가지는 선형 트리-블록 코폴리머:

ABA ... (1)

{여기서, 두 A는 하기 일반식 $R^5O(C_aH_{2a}O)_dY$ 의 폴리알킬렌옥사이드 단위 또는 지방족 개질 폴리알킬렌옥사이드 단위이고, B는 하기 일반식 $[X(C_aH_{2a}O)_bR^2[SiO(R^1)_2]_cSi(R^1)_2R^2(OC_aH_{2a})_bX]$ 의 내부 폴리실록산 단위이며:

위 일반식에서, R^1 은 1 내지 4의 탄소원자를 함유하는 알킬이고,

R^2 는 1 내지 30의 탄소원자를 함유하는 2가의 유기 모이어티이고,

단위 A 및 단위 B에서 각 a는 독립적으로 2 내지 4의 정수이고,

각 b는 독립적으로 0 또는 1 내지 100의 정수이고,

c는 1 내지 1000의 정수이며, R^5 는 식 $(C_nH_{2n+1})-$ (여기서, n은 1 내지 30), 또는 식 $(C_nH_{2n-1})-$ (여기서, n은 2 내지 30), 또는 식 $(C_nH_{2n-3})-$ (여기서, n은 4 내지 30)이고,

d는 0 또는 1 내지 100의 정수이되, 단 모든 b 값과 d값의 합이 1 내지 100의 정수인 것을 전제로 하며,

X 및 Y는 2차 또는 3차 아민 및 개환된 에폭사이드로부터 선택되는 2가의 유기기이나, 단 X가 개환된 에폭사이드이면, Y는 2차 아민 또는 3차 아민이고, Y가 개환된 에폭사이드이면, X는 2차 아민 또는 3차 아민임}.

청구항 2

제1항에 있어서, X나 Y로 표시되는 상기 개환된 에폭사이드는 지방족, 사이클로지방족 또는 방향족인, 코폴리머.

청구항 3

제1항에 있어서, X나 Y로 표시되는 상기 개환된 에폭사이드는 적어도 하나의 하이드록실기 및 에테르 링크결합을 함유하는, 코폴리머.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 개환된 에폭사이드는 다음으로 이루어진 군에서 선택되는, 코폴리머:

$-CH_2CH(OH)(CH_2)_vCH(OH)CH_2-$,

$-CH[CH_2OH](CH_2)_vCH[CH_2OH]-$,

$-CH_2CH(OH)(CH_2)_vCH[CH_2OH]-$,

$-(CH_2)_vOCH_2CH(OH)CH_2-$, 및

$-(CH_2)_vOCH_2CH(CH_2[OH])-$

(여기서, v는 2 내지 6의 정수임).

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 개환된 에폭사이드는 알킬렌 모이어티 내에 2 내지 20의 탄소원자를 함유하는 에폭시사이클로헥실 알킬렌 기로부터 유도되는, 코폴리머.

청구항 6

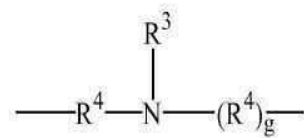
제5항에 있어서, 상기 에폭시사이클로헥실 알킬렌 기는 ω -(3,4-에폭시사이클로헥실) 알킬렌인, 코폴리머.

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 에폭시사이클로헥실 알킬렌 기는 β -(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸렌, β -(3,4-에폭시사이클로헥실)-3-메틸에틸렌, 및 β -(3,4-에폭시-4-메틸사이클로헥실)-3-메틸에틸렌으로 이루어진 군에서 선택되는, 코폴리머.

청구항 8

제1항에 있어서, X나 Y로 표시되는 상기 2차 또는 3차 아민은 하기 일반식을 가지는, 코폴리머:



(여기서, R^3 는 H, 1 내지 30의 탄소원자를 함유하는 알킬 또는 알케닐일 수 있고, R^4 는 2가의 알킬렌, 2가의 사이클로지방족 알킬렌 또는 2가의 아르알킬렌 기이고, 상기 2가의 기들 중 임의의 것은 헤테로원자를 포함할 수 있으며, g는 0 또는 1임).

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 R^3 는 메틸인, 코폴리머.

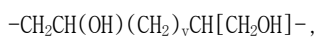
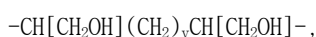
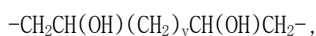
청구항 10

제8항에 있어서, 상기 R^4 는 10 보다 적은 탄소원자의 2가 알킬렌기인, 코폴리머.

청구항 11

제1항에 있어서,

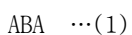
상기 R1은 메틸이고, a는 2 또는 3이고, 모든 b값과 d값의 합은 10 내지 50이고, c는 10 내지 100이며, 상기 개환된 에폭사이드는 다음으로부터 선택되는, 코폴리머:



(여기서, v는 2 내지 6의 정수임).

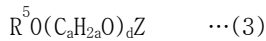
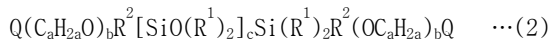
청구항 12

하기 일반식 (2)의 화합물과 하기 일반식 (3)의 화합물을 반응시키는 단계를 포함하여 구성되는, 하기 평균 식 (1)을 가지는 선형 트리-블록 코폴리머의 제조방법:



{여기서, 두 A는 하기 일반식 $\text{R}^5\text{O(C}_a\text{H}_{2a}\text{O)}_d\text{Y}$ 의 폴리알킬렌옥사이드 단위 또는 지방족 개질 폴리알킬렌옥사이드

단위이고, B는 하기 일반식 $[X(C_aH_{2a}O)_bR^2[SiO(R^1)_2]_cSi(R^1)_2R^2(OC_aH_{2a})_bX]$ 의 내부 폴리실록산 단위이며: 여기서, R^1 은 1 내지 4의 탄소원자를 함유하는 알킬이고, R^2 는 1 내지 30의 탄소원자를 함유하는 2가의 유기 모이머티이고, 단위 A 및 단위 B에서 각 a는 독립적으로 2 내지 4의 정수이고, 각 b는 독립적으로 0 또는 1 내지 100의 정수이고, c는 1 내지 1000의 정수이며, R^5 는 식 $(C_nH_{2n+1})-$ (여기서, n은 1 내지 30), 또는 식 $(C_nH_{2n-1})-$ (여기서, n은 2 내지 30), 또는 식 $(C_nH_{2n-3})-$ (여기서, n은 4 내지 30)이고, d는 0 또는 1 내지 100의 정수이되, 단 모든 b 값과 d값의 합이 1 내지 100의 정수인 것을 전제로 하며, X 및 Y는 2차 또는 3차 아민 및 개환된 에폭사이드로부터 선택되는 2가의 유기기이나, 단 X가 개환된 에폭사이드이면, Y는 2차 아민 또는 3차 아민이고, Y가 개환된 에폭사이드이면, X는 2차 아민 또는 3차 아민임},



(여기서, R^1 , R^2 , R^5 , a, b, c 및 d는 위에서 정의한 바와 같고, Q 각각과 Z는 1차 또는 2차 아민이거나, 또는 에폭시-함유 기이나, 단 Q가 1차 또는 2차 아민이면, Z는 에폭시-함유 기이고, Z가 1차 또는 2차 아민이면, Q는 에폭시-함유 기임).

청구항 13

제12항에 있어서, 일반식 (2)의 화합물이 하이드로실릴화 촉매의 존재 하에 일반식 (4): $H[SiO(R^1)_2]_cSi(R^1)_2H$ 의 α , ω -수소폴리실록산과 말단 올레핀 결합을 갖는 불포화 에폭사이드의 반응에 의해 제조되는, 방법.

청구항 14

제12항에 있어서, 상기 일반식 (3)의 화합물이 $R(OCH_2CH_2)_a[OCH(CH_3)CH_2]_bNH_2$ (여기서, R은 R^5 이고, a 및 b는 정의한 바와 같음)인, 방법.

청구항 15

제12항에서, 상기 일반식 (3)의 화합물이 제파민 M-600, 제파민 M-1000, 제파민 M-2005 및 제파민 XTJ-682로 이루어진 군에서 선택되는, 방법.

청구항 16

제12항에 있어서, 상기 일반식(2)의 화합물과 상기 일반식(3) 화합물의 반응이 상기 일반식(3) 화합물의 1 내지 20% 과량에서 수행되는, 방법.

청구항 17

제12항에 있어서, 상기 일반식(2)의 화합물과 상기 일반식(3) 화합물의 반응에 의한 반응생성물이 브론스테트 산의 직접 첨가에 의해 중화될 수 있고, 그리고/또는 불연성 용매로 용매 교환할 수 있는. 방법.

청구항 18

제1항의 코폴리머를 포함하여 구성되는 실리콘 조성물.

청구항 19

제1항의 코폴리머를 포함하여 구성되는 실리콘 네트워크 조성물.

청구항 20

제1항의 코폴리머를 포함하여 구성되는 퍼스널 케어 조성물.

청구항 21

클렌저, 바디 워시, 비누, 로션, 크림, 셰이빙 크림, 헤어 스프레이, 컨디셔너, 샴푸, 데오도란트. 모이스처라이저 및 썬블록 중의 어느 하나인, 제1항의 코폴리머를 포함하여 구성되는 퍼스널 케어 조성물.

청구항 22

모발, 화이버 및 텍스타일로 이루어진 군에서 선택되는 기질을 위한, 제1항의 코폴리머를 포함하여 구성되는 기질용 유연제 조성물.

청구항 23

제22항에 있어서, 상기 화이버가 면, 실크, 아마, 셀룰로오즈, 종이 및 울로 이루어진 군에서 선택되는 천연 화이버인, 유연제 조성물.

청구항 24

제22항에 있어서, 상기 화이버가 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리우레탄으로 이루어진 군에서 선택되는 합성 화이버인, 유연제 조성물.

청구항 25

제22항에 있어서, 상기 화이버가 글라스 화이버 또는 카본 화이버로 이루어진 군에서 선택되는 무기 화이버인, 유연제 조성물.

청구항 26

제1항의 코폴리머를 포함하여 구성되는 헤어 컨디셔너.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원과 발명자 및 출원인이 동일한, “아미노 관능 소수성 폴리머와 산기 함유 친수성 폴리머의 연합 생성물, 이의 제조방법 및 이를 이용한 용품(ASSOCIATION PRODUCT OF AMINO FUNCTIONAL HYDROPHOBIC POLYMERS WITH HYDROPHILIC POLYMERS CONTAINING ACID GROUPS, METHODS OF PREPARATION, AND APPLICATIONS FOR EMPLOYING THE SAME)”을 발명의 명칭으로 하는 2011. 11. 15일자 특허출원은 그 전체내용이 본 출원에 참조문헌으로 통합된다.

[0002] 본 발명은 내부 실리콘 단위들을 포함하여 구성되고, 폴리알킬렌옥사이드를 더 포함하여 구성되는 블록 ABA 실리콘 폴리알킬렌옥사이드 코폴리머에 관한 것이며, 여기서 상기 코폴리머는 상기 폴리알킬렌옥사이드 단위로 캐핑된다.

배경 기술

[0003] 헤어 케어 린스-오프 제품들(hair-care rinse-off products)은 사용이 간편하고 모발에 깔끔한 촉감(clean feel)을 남기기 때문에 모발을 컨디셔닝하고 빗질능력(combability)을 향상시키는데 통상적으로 사용되고 있다.

[0004] 고 분자량 비-가수분해성 선형 랜덤 블록 아미노실리콘-폴리알킬렌옥사이드 코폴리머가 처리된 화이버 및 텍스타일 기질의 촉각 특성들을 개선할 수 있다는 것이 당 분야에 알려져 있다. 그러나 상기한 타입의 기존 고 분자량 코폴리머는 증가한 점도 때문에 텍스타일 개선제 및 헤어 케어 및 스킨 케어용 컨디셔닝제로 상기 코폴리머를 취급(handling) 및 배합(formulation)하는데 문제가 있어 비실용적이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 따라서, 컨디셔닝, 광택개선 및 처리후 깔끔한 촉감을 동시에 제공하는 증점 수성 시스템을 갖는 것이 바람직하다.

과제의 해결 수단

- [0006] 본 발명은 하나의 구체예에서 하기 평균식(1)을 가지는 선형 트리-블록 코폴리머(linear tri-block copolymer)를 개시(開示)한다:
- [0007] $ABA \cdots (1)$
- [0008] 여기서 두 A는 일반식 $R^5 O(C_a H_{2a} O)_d Y$ 의 폴리알킬렌옥사이드 단위 또는 지방족 개질 폴리알킬렌옥사이드 단위이고, B는 일반식 $[X(C_a H_{2a} O)_b R^2 [SiO(R^1)_2]_c Si(R^1)_2 R^2 (OC_a H_{2a})_b X]$ 의 내부(internal) 폴리실록산 단위이다:
- [0009] 여기서, R^1 은 1 내지 약 4의 탄소원자를 함유하는 알킬이고, R^2 는 1 내지 약 30의 탄소원자, 구체적으로 1 내지 약 10의 탄소원자를 함유하는 2가의 유기 모이어티이고, 단위 A 및 단위 B에서 각 a는 독립적으로 약 2 내지 4의 정수이고, 각 b는 독립적으로 0 또는 1 내지 약 100의 정수이고, c는 1 내지 약 1000의 정수이며, R^5 는
- [0010] 식 $(C_n H_{2n+1})-$ (여기서 n은 1 내지 30), 또는 식 $(C_n H_{2n-1})-$ (여기서, n은 2 내지 30), 또는 식 $(C_n H_{2n-3})-$ (여기서, n은 4 내지 30)이고, d는 0 또는 1 내지 약 100의 정수이되, 단 모든 b 값과 d값의 합이 1 내지 약 100의 정수인 것을 전제로 하며, X 및 Y는 2차 또는 3차 아민 및 개환된 에폭사이드로부터 선택되는 2가의 유기기이나, 단 X가 개환된 에폭사이드이면, Y는 2차 아민 또는 3차 아민이고, Y가 개환된 에폭사이드이면, X는 2차 아민 또는 3차 아민이다.
- [0011] 본 발명은 또 하나의 구체예에서, 전술한 평균식(1)을 가지는 선형 트리-블록 코폴리머를 제조하는 방법을 개시한다. 상기 방법은 하기 일반식 (2)의 화합물과 하기 일반식 (3)의 화합물을 반응시키는 단계를 포함하여 구성된다:
- [0012] $Q(C_a H_{2a} O)_b R^2 [SiO(R^1)_2]_c Si(R^1)_2 R^2 (OC_a H_{2a})_b Q \cdots (2)$
- [0013] $R^5 O(C_a H_{2a} O)_d Z \cdots (3)$
- [0014] 여기서, R^1 , R^2 , R^5 , a, b, c 및 d는 위에서 정의한 바와 같고, Q각각과 Z는 1차 또는 2차 아민이거나, 또는 에폭시-함유 기이나, 단 Q가 1차 또는 2차 아민이면, Z는 에폭시-함유 기이고, Z가 1차 또는 2차 아민이면, Q는 에폭시-함유 기이다.
- [0015] 이에 더하여, 본 발명은 전술한 평균식 (1)의 선형 트리-블록 코폴리머를 포함하여 구성되는 다양한 퍼스널 케어 조성물 및 유연제(softener) 조성물을 개시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] **A. 코폴리머 구조**
- [0017] 본 발명의 선형 트리블록 코폴리머 ABA는 일반식: $R^5 O(C_a H_{2a} O)_d Y$ 의 폴리알킬렌옥사이드 단위 또는 지방족 개질 폴리알킬렌옥사이드 A 단위와, 일반식: $X(C_a H_{2a} O)_b R^2 [SiO(R^1)_2]_c Si(R^1)_2 R^2 (OC_a H_{2a})_b X]$ 의 폴리실록산 B 단위를 가지며, 상기 폴리알킬렌옥사이드 A 단위는 상기 선형 트리블록 코폴리머 구조를 캡핑한다.
- [0018] 전술한 바와 같이, R^1 은 1 내지 약 4의 탄소원자를 함유하는 알킬, 구체적으로 메틸이고, R^2 는 1 내지 30 탄소원자, 구체적으로 1 내지 약 10의 탄소원자, 보다 구체적으로 2 내지 약 6의 탄소원자를 함유하는 2가의 유기 모이어티이고, 단위 A 및 단위 B에서 각 a는 독립적으로 약 2 내지 약 4, 구체적으로 2 내지 3의 정수이고, 각 b는 독립적으로 0 또는 1 내지 약 100, 구체적으로 1 내지 약 8, 보다 구체적으로 1 내지 약 4의 정수이고, c는 1 내지 약 1000, 구체적으로 1 내지 약 500, 보다 구체적으로 1 내지 약 100의 정수이고, R^5 는 식 $(C_n H_{2n+1})-$ (여기서 n은 1 내지 30), 또는 식 $(C_n H_{2n-1})-$ (여기서, n은 2 내지 30), 또는 식 $(C_n H_{2n-3})-$ (여기서, n은 4 내지 30)이고, d는 0 또는 1 내지 약 100의 정수이되, 단 모든 b 값과 d값의 합이 1 내지 약 100, 구체적으로 10 내지 약 50의 정수인 것을 전제로 하며, X 및 Y는 2차 아민 또는 3차 아민 및 개환된 에폭사이드로부터 선택되는 2가의 유기기이나, 단 X가 개환된 에폭사이드이면, Y는 2차 아민 또는 3차 아민이고, Y가 개환된 에폭사이드이면, X는 2차 아민 또는 3차 아민이다.

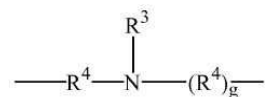
면, X는 2차 아민 또는 3차 아민이다.

[0019] ABA 반복 단위의 수가 증가하는 만큼 점도가 증가하기 때문에 ABA 반복 단위의 총 수는 고점성 물질을 취급하는 능력에 의해서만 제한된다. 하나의 구체예에서 ABA 반복 단위의 총 수는 선형 트리블록 구조에서 하나의 B 단위가 두 개의 A 단위에 의해 캡핑된 단 하나의 반복 단위다. 또 하나의 구체예에서, ABA 반복 단위의 총 수는 적어도 2이며, 약 1,000까지이다.

[0020] X나 Y로 표시되는 상기 개환된 에폭사이드는 지방족, 사이클로지방족, 또는 방향족일 수 있다. 상기 개환된 에폭사이드는 하이드록시기를 함유하며 에테르 링크결합(linkage)을 함유할 수도 있다. 바람직하게 개환된 에폭사이드는 다음으로부터 선택된다: $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})(\text{CH}_2)_v\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$, $-\text{CH}[\text{CH}_2\text{OH}](\text{CH}_2)_v\text{CH}[\text{CH}_2\text{OH}]-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})(\text{CH}_2)_v\text{CH}[\text{CH}_2\text{OH}]-$, $-(\text{CH}_2)_v\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$, 및 $-(\text{CH}_2)_v\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2[\text{OH}])-$ (여기서, v는 약 2 내지 약 6의 정수임).

[0021] 그 대신에, 상기 개환된 에폭사이드는 알킬렌 모이어티 내에 약 2 내지 약 20의 탄소원자를 함유하는 에폭시사이클로헥실 알킬렌 기로부터 유도될 수 있다. 하나의 구체예에서, 상기 에폭시사이클로헥실 알킬렌 기는 오메가-(3,4-에폭시사이클로헥실) 알킬렌이다. 다른 하나의 구체예에서, 상기 에폭시사이클로헥실 알킬렌 기는 베타-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸렌, 베타-(3,4-에폭시사이클로헥실)-3-메틸에틸렌, 및 베타-(3,4-에폭시-4-메틸사이클로헥실)-3-메틸에틸렌으로 이루어진 군에서 선택된다.

[0022] X나 Y로 표시되는 아민은 2차 또는 3차 아민이다. 보다 구체적으로, 상기 아민은 하기 일반식을 갖는 것일 수 있다:



[0023]

[0024] 여기서, R^3 는 H, 1 내지 약 30 탄소원자를 함유하는 알킬 또는 알케닐일 수 있고, 구체적으로 R^3 는 메틸이고, R^4 는 2가의 알킬렌, 2가의 사이클로지방족 알킬렌 또는 2가의 아르알킬렌 기이고, 구체적으로 1 내지 약 20의 탄소원자를 함유하는 것이며, 상기 2가의 기들 중 임의의 것은 헤테로원자를 포함할 수도 있으며, g는 0 또는 1이다. 하나의 특정 구체예에서, R^4 는 10 보다 적은 탄소원자의 2가 알킬렌이다. R^3 를 포함하여 구성되는 상기 모이어티들은 구체적으로 1 내지 약 20의 탄소원자를 포함하여 구성되며, 그 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 노나데실, 에이코실, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 페닐, 비페닐, 나프틸, 톨릴, 자일릴, 안트라실, 메톡시페닐, 상기한 것들의 이성체들 및 그 유사물이 있다.

[0025] 하나의 구체예에서 R^2 는 적어도 하나의 탄소원자를 가지며 하이드록시 치환기를 가질 수도 있고, 그리고/또는 에테르 링크결합을 포함할 수도 있는 2가의 탄화수소 기이다. 구체적으로 R^2 는 10 보다 적은 탄소원자를 함유한다. 하나의 특정 구체예에서, 특정 ABA 선형 트리블록 코폴리머의 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 및 R^5 는 서로 같거나 다를 수 있다.

[0026] 다른 하나의 구체예에서, $(\text{C}_a\text{H}_{2a}\text{O})$ 또는 $(\text{OC}_a\text{H}_{2a})$ 로 표시되는 폴리옥시알킬렌 블록은 랜덤 또는 블록 형태의 에틸렌 옥사이드 ($a=2$), 프로필렌 옥사이드 ($a=3$) 및 부틸렌 옥사이드 ($a=4$)로 구성될 수도 있다. 이러한 옥사이드들 사이의 비는 특별히 중요한 인자는 아니나, 얻어지는 선형 트리블록 코폴리머 ABA에 소망하는 용해도 파라미터가 요구되면 조정될 수도 있다.

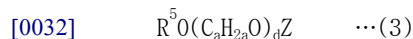
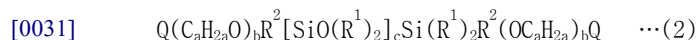
[0027] 본 발명의 선형 트리블록 코폴리머 ABA의 분자량은 에폭시 성분 대 아미노 성분 물비를 변화시키는 것에 의해, 폴리실록산 블록 (B 단위) 내의 옥시알킬렌 단위의 수와 실록시 기의 수를 변화시키는 것에 의해 수정될 수 있다. 고분자량을 갖는 물질을 생성시키는 것이 중요하지만, 소프트니스(softness) 및 내구성과 같은 용품에 필요한 특성이 폴리머의 분자량에 의존하기 때문에 비가교 구조, 즉 선형뿐인 분자를 산출하는 것도 필요하다.

[0028] 선형 트리블록 코폴리머의 특성들을 제어하는데 중요한 또 하나의 팩터는 분자 내의 상대적인 실리콘 함량, 즉 c 및 (b+d)의 값이다. 통상적으로 코폴리머는 실리콘 함량이 보다 높으면 소수성이 보다 크며, 따라서 수용성이 보다 작고, 그리고 소프트니스가 보다 양호하다. c 대 (b+d) 비의 값은 구체적으로 10:1 내지 1:10, 보다 구체

적으로 2:1이다.

[0029] B. 제조방법

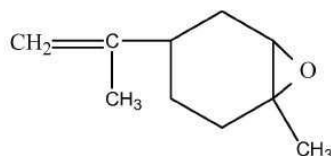
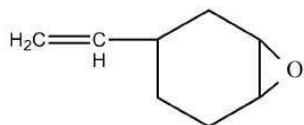
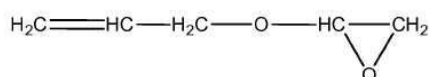
[0030] 본 발명의 선형 트리블록 코폴리머(들)는 하기 일반식(2)의 화합물과 하기 일반식(3)의 화합물을 반응시키는 것에 의해 제조된다:



[0033] 여기서, R^1 , R^2 , R^5 , a, b, c 및 d는 위에서 정의한 바와 같고, Q 각각과 Z는 1차 또는 2차 아민이거나, 에폭시-함유 기이나, 단 Q가 1차 또는 2차 아민이면, Z는 에폭시-함유 기이고, Z가 1차 또는 2차 아민이면, Q는 에폭시-함유 기이다. 상기 화합물들은 당 분야에 알려진 방법으로 제조될 수 있으며, 시중구입가능하다.

[0034] 하나의 본보기가 되는 방법에 있어서, 일반식 (4): $H[SiO(R^1)_2]_cSi(R^1)_2H$ 의 ω -수소폴리실록산이 알릴 글리시딜 에테르(비한정적 예임)과 같은 말단 올레핀 결합을 갖는 불포화 에폭사이드와, 예를 들어 헥사클로로백금산과 같은 하이드로실릴화 촉매(hydrosilation catalyst)의 존재 하에, 반응되어 에폭시-말단 블록킹된(blocked) 폴리실록산이 생성된다. 이러한 과정들은 미국 특허 제3,761,444호 및 영국특허 제1,213,779호에 나타난 바와 같이 당 분야에 알려져 있으며, 상기 두 특허의 내용들은 본 명세서에 참조문헌으로 통합된다.

[0035] 말단 올레핀기를 갖는 에폭사이드로 적합한 예들이 아래에 제시된다:



[0036] 제2 단계에서, (일반식 2의 것과 같은) 에폭시-말단 블록킹된 폴리실록산이 전술한 일반식(3)의 화합물과 같은 1차 또는 2차 아미노 기로 종결된 폴리알킬렌옥사이드와 반응된다. 이러한 아미노폴리알킬렌옥사이드들의 몇몇은 제파민(Jeffamine: 상표명) M-600, 제파민 M-1000, 제파민 M-2005 및 제파민 XTJ-682로 이루어진 군에서 선택되고, 식: $R(OCH_2CH_2)_a[OCH(CH_3)CH_2]_bNH_2$ (여기서, R은 R^5 이고, a 및 b는 정의한 바와 같음)을 갖는 것일 수도 있다.

[0037] 상기 제2 단계의 반응은 알코올 또는 알코올과 물의 혼합물과 같은 적당한 용매 중에서 환류하에 수행될 수 있다. 전형적으로, 에폭시-말단 블록킹된 폴리실록산은 상기 반응 용매 내 상기 아민의 용액에 첨가된다. 본 발명 구조체들을 제조하는 기타 방법들은 당 분야의 기술자에게 명백할 것이다.

[0038] 실제 적용에서, 상기 반응은 1 내지 20% 과량, 바람직하게 1 내지 10% 과량의 상기 아민 함유 종들로 행해진다. 과량의 아민이 상기한 코폴리머의 제조중에 사용됨에도 불구하고, 폴리실록산의 에폭시말단기는 용매, 물 또는 알코올과 부반응을 수행하여 대응하는 디올 또는 에테르 알코올을 형성할 수 있다.

[0039] 상기 제2 반응 후에, 선형 트리블록 코폴리머 용액은 아세트산, 시트르산 또는 타르타르산과 같은 브론스테트 산(Bronstedt acid)의 직접 첨가에 의해 중화될 수 있고, 그리고/또는 물, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜 및 디프로필렌글리콜 메틸 에테르와 같은 불연성 용매로 용매 교환을 행할 수 있다. 하나의 구체예에서, 선형 트리블록 코폴리머는 대기압하에 또는 감압하에 용매를 증류 제거하는 것에 의해 분리될 수 있고, 상기 코폴리

머의 분자량 및 에틸렌옥사이드 함량에 따라 점성 오일 또는 왁스가 될 수 있다.

[0040] C. 코폴리머 용도들

[0041] 본 발명의 선형 트리블록 코폴리머는 주로 기질(substrates), 특히 헤어, 화이버 및 텍스타일에 유연제(softeners)로 의도된 것이다. 본 발명의 선형 트리블록 코폴리머는 적용 편의상 순수 물질(neat)로 사용될 수 있지만, 보통 적당한 액체 매질에 용해된, 분산된 또는 에멀전화된 상태로 기질에 도포된다. 구체적으로, 본 발명의 선형 트리블록 코폴리머는 수성 용액, 에멀전 또는 현탁액 상태로 기질에 도포된다. 또한 이소프로판올과 같은 비수성 용매 내의 용액상태로, 또는 상기 코폴리머가 혼화가능한 액체 내의 용액상태로 도포될 수도 있다. 보다 바람직하게, 본 발명의 선형 트리블록 코폴리머는 수성 분산액 상태로 기질에 도포된다.

[0042] 본 발명 선형 트리블록 코폴리머의 수성 에멀전은 상기 코폴리머를 비이온성 계면활성제와 같은 에멀전화제 1종 이상과 조합하는 것에 의해 제조될 수 있고, 물로 소망하는 농도가 되게 희석될 수 있다. 이러한 에멀전에 통상적으로 사용되는 비이온성 계면활성제의 예로는 유니온 카바이드 케미칼스 앤 플라스틱스 컴퍼니 아이엔씨.(Union Carbide Chemicals and Plastics Co., Inc.)로부터 구입가능한 TERGITOL 계면활성제들이 있다.

[0043] 본 발명의 선형 트리블록 코폴리머에 적합한 수성 분산액은 소망하는 상기 코폴리머 레벨을 얻기 위하여, 예를 들어 이소프로판올, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 또는 디프로필렌글리콜 메틸 에테르와 같은 수혼화성 용매(water miscible solvent) 내 상기 선형 트리블록 코폴리머 용액과 물을 직접 블렌딩 또는 혼합하는 것에 제조될 수 있다.

[0044] 제조된 분산액, 에멀전 또는 용액은 임의 통상의 수단으로 기질에 도포될 수 있으며, 이러한 도포 수단의 예로는 화이버, 헤어, 또는 텍스타일 처리에 전형적으로 사용되는 분무, 침지, 키스 롤 도포(kiss roll application) 또는 기타 도포 방법이 있다. 본 발명의 선형 트리블록 코폴리머로 처리될 수 있는 기질의 예로 모발, 면, 실크, 아마, 셀룰로오스, 종이(티슈 종이 포함), 및 울과 같은 천연 화이버; 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리우레탄과 같은 합성 화이버; 글라스 화이버 또는 카본 화이버와 같은 무기 화이버를 들 수 있다. 본 발명의 선형 트리블록 코폴리머로 처리될 수 있는 식물 기질의 예로 상기한 화이버상 물질들 또는 이들의 혼합물로 제조된 직물을 들 수 있다.

[0045] 일반적으로, 상기한 분산액, 에멀전 또는 용액은 모발, 화이버, 또는 텍스타일 기질에 본 발명의 선형 트리블록 코폴리머가 건조 기질의 중량기준으로 5퍼센트 이하, 구체적으로 0.25 내지 2.5 퍼센트가 잔류하는 정도로 도포된다. 선택적으로, 모발 또는 텍스타일 기질을 처리하는데 사용되는 기타 통상의 첨가제들이 본 발명의 선형 트리블록 코폴리머와 함께 사용될 수 있으며, 그 비한정적인 예로는 부가적 계면활성제, 침착 폴리머(deposition polymers), 4급 컨디셔닝제(quaternary conditioning agents), 경화 레진(curing resins), 보존제(preservatives), 염료(dyes), 착색제(colorants), 처방제(formularies) 등이 있다.

[0046] 또한, 본 발명의 코폴리머를 포함하여 구성되는 조성물은 클렌저, 바디 워시, 비누, 로션, 크림, 셰이빙 크림, 헤어 스프레이, 컨디셔너, 샴푸, 데오도란트, 모이스처라이저, 썬블록(sunblock) 등을 포함하는 퍼스널 케어 제품에 사용될 수 있다.

[0047] 이러한 제품들에 본 발명의 코폴리머는 1종 이상의 음이온성 계면활성제, 1종 이상의 양쪽성 계면활성제, 1종 이상의 비이온성 계면활성제, 및/또는 1종 이상의 침착 폴리머 또는 증점제와 함께 배합될 수 있다.

[0048] 전형적인 샴푸 제제는 약 3 내지 약 30 중량 퍼센트의 음이온성 및/또는 양쪽성 계면활성제 성분, 및 약 0.1 내지 약 10 중량 퍼센트의 비이온성 계면활성제 성분과 0.1 내지 약 20 중량 퍼센트의 본 발명 코폴리머 1종 이상 및 물을 함께 포함하여 구성된다. 바람직하게 상기 제제는 또한 유효량, 약 0.1 내지 약 5 중량 퍼센트 정도의 증점제를 포함하여 구성된다. 적합한 증점제에는 예를 들어 소듐 알지네이트, 아라비아검, 폴리옥시에틸렌, 구아 검(guar gum), 하이드록시프로필 구아 검; 메틸 셀룰로오스, 메틸하이드록시프로필 셀룰로오스, 및 하이드록시프로필 셀룰로오스와 같은 셀룰로오스류; 하이드록시에틸아미로오스와 같은 전분 유도체, 메뚜기 콩 검(locust bean gum), 다당류 및 그 유사물이 포함된다.

[0049] 하나의 구체예에서 실리콘 조성물이 또한 제공된다. 구체적으로, 본 발명의 선형 트리블록 코폴리머를 포함하여 구성되는 실리콘 네트워크 조성물이 제공된다.

[0050] 하나의 특정 구체예에서, 본 발명의 선형 트리블록 코폴리머를 포함하여 구성되는 헤어 컨디셔너가 제공된다.

[0051] 본 발명의 장점들 및 주요 특징들은 하기 실시예들에서 보다 명백하게 될 것이다.

[0052] 실시예들

[0053] 본 발명의 선형 트리블록 코폴리머들은 모발 제품용 컨디셔닝제로서 성공적으로 적용되고 있으며, 레귤러 및 랜덤 블록 아미노-폴리실록산-폴리알킬렌옥사이드 코폴리머들 뿐만 아니라 종래의 아미노 실리콘들보다 놀랍게도 양호한 컨디셔닝 효과를 보여준다.

[0054] 선형 트리블록 코폴리머들의 제조:

[0055] 실시예 1-7은 다음과 같이 제조되었다.

[0056] 제1단계로, 에폭시-말단 블록킹된 폴리실록산이 다음과 같이 제조되었다: 교반기, 부가 깔때기 및 환류 콘덴서가 장치된 2-리터 4-목 플라스크에 일반식 $H[SiO(R^1)_2]_cSi(R^1)_2H$ 의 α, ω -수소실록산이 80℃로 가열되었다 (구조 및 투입량이 표 1에 제공됨). 상기 용기에 알릴 글리시딜 에테르 (투입량이 표 1에 제공됨)를 80℃에서 서서히 첨가한 후에 클로로백금산 (Pt로서 5 내지 10 ppm)이 첨가되었다. Si-H가 발효 시험관 테스트(Fermentation tube test)에서 검출되지 않을 때까지 온도가 80℃ 내지 90℃로 유지되었다. 과량의 알릴 글리시딜 에테르는 130℃ 및 20 mmHg에서 진공 스트리핑에 의해 제거되었다. 그 결과 얻어진 에폭시 유체는 0.5wt%의 셀라이트(Celite)와 혼합된 다음, 압력 필터를 통해 여과되었다. 생성물은 그 에폭시 함량으로 특징을 주었다.

표 1

[0057]

에폭시-말단 블록킹된 폴리실록산의 제조를 위한 투입량들					
c 값	Si-H 투입량(g)	알릴 글리시딜 에테르 투입량(g)	에폭시 유체의 지정	에폭시 함량 (meq/g)	에폭시 실록산의 명칭
50	1000	69.29	D50	0.51	I
100	1000	34.94	D100	0.29	II
380	1000	9.48	D380	0.07	III

[0058] 제2단계로, 식 $R(OCH_2)_a[OCH(CH_3)]_bNH_2$ 의 아미노-관능화 폴리머 (구체적인 구조는 표 2에 제시되고, 그 양은 표 3에 제시됨)와, 최종 폴리머의 50% 용액을 만들기 위해 충분한 양의 이소프로판올을 교반기, 부가 깔대기, 환류 콘덴서 및 써모커플이 장치된 4-목 플라스크에 투입되었다. 반응혼합물의 온도는 80℃로 조정되었고, 에폭시-말단 폴리실록산 (투입량은 표 3에 제공됨)을 부가 깔때기를 통해 첨가되었다. 적정으로 에폭시 관능성이 소진된 것으로 측정되었을 때 반응이 완료되었다.

표 2

[0059]

식 $R(OCH_2CH_2)_a[OCH(CH_3)CH_2]_bNH_2$ 를 갖는 아미노 개질 폴리머의 구조			
명칭	a	b	R
제파민 M-2070	31	10	-CH ₃
제파민 M-1000	19	3	-CH ₃
제파민 M-600	1	9	-CH ₃
제파민 M-2005	6	29	-CH ₃
제파민 XTJ-682	0	3	-C ₁₂ H ₂₅
올레일아민	0	0	-C ₁₈ H ₃₅

표 3

[0060]

ABA 코폴리머들의 제조를 위한 투입량들					
ABA 코폴리머	에폭시 실록산의 명칭	에폭시 폴리실록산의 투입량(g)	아미노 개질 폴리머	아미노 개질 폴리머의 투입량 (g)	ABA 코폴리머의 지정
D100	II	84.48	제파민 M-2070	50.00	실시예 1
D100	II	61.45	제파민 M-1000	18.00	실시예 2
D50	I	62.47	제파민 M-600	18.00	실시예 3
D380	III	274.29	제파민 M-2005	40.00	실시예 4
D100	II	110.34	제파민 XTJ-682	40.00	실시예 5
D380	III	137.14	제파민 XTJ-682	12.00	실시예 6
D380	III	102.86	올레일아민	2.00	실시예 7

[0061]

다양한 선형 트리블록 코폴리머들 (실시예 1 내지 7)의 헤어 컨디셔닝 특성들과 비교 실시예들의 헤어 컨디셔닝 특성들이 나란히 비교 시험되었다. 인간 모발이 실소프트(Silsoft: 상표명) A- 843 (비교 실시예 1), 실소프트 A-553 (비교 실시예 2), 아미노-말단 블록킹된 폴리실록산 (비교 실시예 3) 및 본 발명에 따르는 실시예 1 내지 7의 선형 트리블록 코폴리머로 처리되었다. 상기 폴리머 샘플들은 모두 헤어 컨디셔닝 용액을 만들기 위해 이소프로판올에 희석되었다. 각 컨디셔닝 용액은 0.035 wt%의 폴리머를 함유하였다. 컨디셔닝 용액으로 처리한 후 모발의 성과를 평가하기 위하여 빗질력(combing force) 측정이 행해졌다. 이러한 빗질력 시험 프로토콜 (combing force test protocol)은 플레토우 로드(plateau load)의 감소율(%)을 측정한다. 플레토우 로드는 가는 빗살 빗(fine teeth comb)으로 머릿단(hairtress)을 통해 빗질하는 데 요구되는 초기력(initial force)이다.

[0062]

머릿단 준비:

[0063]

단일 표백된 머릿단들(9 single bleached hair tresses 4g tresses) (길이 5인치)을 헤어 인터내셔널 아이엔 씨(Hair International Inc.)에서 구입하였다. 세척 전에 각 머릿단은 0.5% 수산화나트륨 용액에 1분 동안 침지 되고, 이어서 흐르는 수돗물로 행구어졌다. 다음, 각 머릿단은 표준 세척 프로토콜에 따라 1 ml의 10% 소듐 라 우일 에테르 설페이트(SLES) 용액으로 세척되고, 행구어졌다. 세척 후에, 젖은 머릿단들은 헤어 헬멧 내에서 수시간 동안 건조되고, 가는 빗살 빗으로 빗질된 다음, 빗질력 측정 전에 50% 상대습도의 인공기후실 (environmental chamber)에서 하룻밤 동안 유지되었다. 이와 같이 준비한 깨끗한 머릿단들이 후술하는 빗질력 프로토콜에 따라 기선 빗질력 (baseline combing force)을 측정하는데 사용되었다. 상기한 기선 측정 후에, 각각의 머릿단은 상기한 컨디셔닝 용액들(실시예 1 내지 7 및 비교 실시예 1 및 2) 중의 하나로 개별적으로 처리되었다. 컨디셔닝 용액은 피펫으로 각 머릿단의 양 사이트에 균일하게 분배되었으며, 이때 각 머릿단에서 폴리머의 부하량은 250 ppm이었다. 각 머릿단은 각 사이트에 컨디셔닝 용액 절반이 처리되었고, 상기 머릿단에서 폴리머의 부하량은 250 ppm이었다. 처리된 머릿단은 50℃ 오븐 내에서 하룻밤 동안 건조된 다음, 빗질력 측정 전에 50% 상대습도의 인공기후실(environmental chamber)에서 하룻밤 동안 유지되었다.

[0064]

건조 빗질력 측정:

[0065]

상기 빗질력 측정은 다이아스트론(Diastron) 빗질력 장치에서 수행되었다. 이때 상기 장치는 50% 상대습도에서 평형을 이루도록 제어된 습도실 내에 배치된다. 자동 빗질 속도는 500 mm/min로 설정되었다. 측정은 각 머릿단에 대해 6회 반복되었고, 1차 측정결과는 버렸다. 측정결과는 표 4에 요약되어있다.

표 4

[0066]

손상된 모발에서 얻은 빗질력 측정 데이터					
처방	처리안됨		처리됨		
합성 예	평균 플레토우 로드 (g)	표준편차	평균 플레토우 로드 (g)	표준편차	감소율 (%)
실시예 1	54.3	5.2	20.1	6.3	63.8

실시예 2	118.1	12.0	62.4	18.1	47.2
실시예 3	59.6	10.6	23.2	7.6	61.0
실시예 4	113.8	12.6	43.4	11.6	61.9
실시예 5	110.6	11.1	64.2	17.0	42.0
실시예 6	104.1	9.7	44.8	13.7	57.0
실시예 7	42.9	7.8	19.7	7.7	54.0
비교실시예 1	51.9	26.6	34.2	2.9	34.0
비교실시예 2	117.0	27.1	77.5	12.5	33.8
비교실시예 3	194.3	19.0	119.0	26.3	38.8

[0067] 본 발명에 따르는 선형 트리블록 코폴리머(실시예 1 내지 7)를 함유하는 컨디셔닝 용액으로 처리된 모발은 종래의 말단 아미노실리콘 (비교 실시예 3), 랜덤 블록 (AB)_n 아미노-폴리실록산-폴리알킬렌옥사이드 코폴리머 실소프트 A553 (비교 실시예 2) 및 레귤러 블록 (AB)_n 아미노-폴리실록산-폴리알킬렌옥사이드 코폴리머 실소프트 A843 (비교 실시예 3)와 비교된 플래토우 로드에서 현저한 감소를 통해 관찰된 바와 같이 빗질능력 (combability)에서 상당한 개선을 보여주었다.

[0068] 본 발명이 특정 구체예를 참조하여 설명되어 있지만, 당 분야의 기술자는 다양한 변화들이 만들어질 수 있고, 본 발명의 범위를 벗어남이 그 구성요소들에 대하여 균등물들이 치환될 수도 있다는 것을 이해할 것이다. 본 발명은 본 발명을 구현하기 위한 최선의 모드로서 설명된 특정 구체예들로 제한되지 않고, 본 발명은 수반하는 청구항들의 범위내에 속하는 모든 구체예들을 포함하는 것을 의도한 것이다. 본 명세서에서 참고한 모든 인용문헌들은 참조문헌으로서 본 명세서에 분명히 통합되는 것이다.