

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 특허공보(B1)**

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>

C08G 77/14

C08G 77/06

D06M 15/65

(45) 공고일자 1988년05월26일

(11) 공고번호 특 1988-0000854

(21) 출원번호

특 1985-0005875

(65) 공개번호

특 1986-0001838

(22) 출원일자

1985년08월14일

(43) 공개일자

1986년03월22일

(30) 우선권주장

P3431075 1984년08월23일 독일(DE)

(71) 출원인

와커-헤미 지엠베하 한스 스탁 에리히 프란케

독일연방공화국 8000 뮌헨 22 프린즈레겐텐 스트라세 22

(72) 발명자

찰 훈

독일연방공화국 디-8263 버가우센 쇼펜 하우에르베그 9  
루돌프 카우프만

독일연방공화국 디-8263 버가우센 바거 스트라세 5

(74) 대리인

정우훈, 박태경

**심사관 : 김능규 (책자공보 제1399호)****(54) Si-결합수소 및 SiC-결합에폭시기를 가진 유기 폴리실록산 조성을 및 그 제조방법.****요약**

내용 없음.

**영세서**

[발명의 명칭]

Si-결합수소 및 SiC-결합에폭시기를 가진 유기 폴리실록산 조성을 및 그 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 유기폴리실록산, 특히 실리콘-결합수소 및 SiC-결합에폭시기를 가진 유기폴리실록산 조성을 및 그 제조방법에 관한 것이다.

본 발명을 좀더 자세히 말하면 Si-결합수소 및 SiC-결합에폭시기를 가진 유기폴리실록산 조성을과 그 제조방법, 특히 발유성(撥油性)과 발수성(撥水性)(repellency)을 섬유에 주어 섬유를 처리하는 조성을의 제조방법에 관한 것이다.

종래에는 섬유를 수용성 에멀존과 처리하여 그 섬유에 발수성과 발유성을 주었다.

예로서, 미국특허 제 4,004,059호(발명자 : Deiner 등)에서는 하나의 알킬기에 대하여 적어도 탄소 원자수 4개가 있는 퍼플루오로 알킬기를 가진 폴리머와, 올레핀과 SiC-결합수소가 있는 유기폴리실록산의 부가생성물을 포함하는 수용성 에멀존으로 섬유를 임프리그네이션(imprég nation)시키는 기술에 대해서 기재되어 있다.

여기서, 그 부가생성물은 알킬기에서 탄소원자수가 평균7개 이상으로 그 처리섬유에 발유성(oil repellency)과 발수성(water repellency)을 준다.

래디컬(radical)하나에 대해서 비시널 에폭시기(vicinal epoxy group)하나가 있는 SiC-결합 1가 유기래디컬과 아랄킬래디컬(aralkyl radicals)을 가진 유기폴리실록산에 대해서는 미국특허 제 4,046,930호(발명자 JOHNSON 등)에 기재되어 있다.

그러나, 이 특허에서는 본 발명에서 설명하는 유기실록산단위(organosiloxane unit)가 있는 유기폴리실록산에 대해서 기재되어 있지 않다.

따라서, 본 발명의 목적은 Si-결합수소원자와 SiC-결합에폭시기가 있는 유기폴리실록산의 조성을 제공하는데 있다.

본 발명의 다른 목적은 유기용매를 동시에 사용하지 않고 수중에서 유화시킬수 있는 Si-결합수소원자를 가진 유기폴리실록산의 조성을 제공하는데 있다.

본 발명의 또다른 목적은 %가 높은 유기폴리실록산을 포함하는 안정성 있는 수용성 에멀존을 제공하는데 있다.

본 발명의 또하나의 다른목적은 Si-결합수소원자와 SiC-결합에폭시기가 있는 유기폴리실록산의 조성을의 제조방법을 제공하는데 있다.

본 발명의 또다른 하나의 목적은 처리된 섬유에 발수성 및 발유성(water and oil repellency)을 주는 상기 조성물을 제공하는데 있다.

본 발명의 또다른 하나의 목적은 퍼플루오로 알킬기를 가진 폴리머와 결합할 때 처리된 섬유에 발수성과 발유성을 주는 유기폴리실록산을 제공하는데 있다.

다음의 구체적 설명에서 명백해지는 바와 같이, 앞서 설명한 목적은 본 발명에 따라 일반식



$R_2SiO$  의 단위로 정지되며, 일반식  $RR^1SiO$  단위 20~90mol%, 일반식  $RR^2SiO$  단위 3~30mol%, 일반식  $RHSiO$  단위 3~30mol%, 일반식  $RHSiO$  단위 3~60mol%, 일반식  $R_2SiO$  단위 0~60mol%로 구성된 유기 폴리실록산 조성물을 제공함으로써 달성된다.

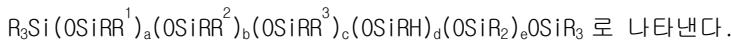
여기서, 총 %는 100mol%로 되게 한다.

위 일반식에서, R은 래디컬 하나에 대해서 탄소원자수 1~4개의 같거나 다른 알킬기 또는 페닐기이고,  $R^1$ 은 래디컬 하나에 대해서 탄소원자수가 적어도 6개인 같거나 다른 알킬레이터이며,  $R^2$ 는 같거나 다른 아랄킬기 또는 알킬레이티드 아랄킬기,  $R^3$ 는 래디컬 하나에 대해서 적어도 하나의 비시널에폭시기(vicinal epoxy group)가 있는 같거나 다른 SiC-결합 1가 유기래디컬이다.



이들의 유기폴리실록산은 일반식  $R_3SiO$  및  $RHSiO$ 의 단위, 선택적으로는 일반식  $R_2SiO$ 의 단위를 포함하는 유기폴리실록산을, 지방족 C=C 결합에 Si 결합수소를 부가시킴을 촉진하는 촉매의 존재하에서 말단 C=C 결합, 1분자당 적어도 하나의 비시널에폭시기, 1분자당 적어도 6개의 탄소원자수를 가진 적어도 하나의 알켄 및 적어도 하나의 아랄켄을 가진 유기화합물과 반응시켜 제조한다.

본 발명의 유기폴리실록산은 일반식



여기서, 각각의 R,  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$ 은 위에서와 같고,  $a=0.2m \sim 0.9m$ ,  $b=0.03m \sim 0.3m$ ,  $c=0.03 \sim 0.3m$ ,  $d=0.03 \sim 0.6m$ ,  $e=0m \sim 0.6m$ 이며, 위에서  $a+b+c+d+e=m=8 \sim 1000$ 의 정수이다.

본 발명의 유기폴리실록산은 1분자에 대하여 평균 10~1000의 실리콘원자를 갖는 것이 바람직하다.

위 일반식으로 나타낸 실록산단위외에 다른 실록산단위도 존재시킬 수 있다.



이와 같이 다른 실록산단위의 예로는 일반적으로 존재할 뿐이나 불순물로서 일반식  $RSiO$  ( $R$ 은



위와 같음)과  $SiO$ 의 단위가 있다.



그러나,  $RSiO$  단위가 있는 상기 특정의 일반식의 실록산단위보다 다른 실록산 단위의 양은 대부분 전체 유기실록산단위 1 mol% 가 바람직하다.

그 메틸기는 R로 나타낸 바람직한 래디컬이다.

R로 나타낸 알킬기의 다른 예로는 에틸기, n-프로필기, 이스프로필기, n-부틸기 및 Sec-부틸기가 있다.

ROI 폐닐기일 경우 이들은 일반식  $RSiO$ 의 단위에만 존재하는 것이 바람직하다.

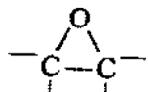
$R^1$ 으로 나타낸 알킬기는 하나의 래디컬당 대부분 탄소원자수 20개를 포함하는 것이 바람직하다.

$R^1$ 으로 나타낸 알킬기의 예로는 n-헥실기, 헥틸기, 2-에틸헥실기, n-데실, n-도데실기, n-테트라데실기, n-펜타데실 및 옥타데실기가 있다.

$R^2$ 으로 나타낸 알킬기는 시클로헥실기 및 메타시클로헥실기 등 시클기(cyclic radicals)일 수도 있다.

$R^2$ 로 나타낸 알킬레이티드 아랄킬기는 래디컬 하나에 대해서 모두 8~20개의 탄소원자수를 갖는 것이 바람직하다.

$R^2$ 로 나타낸 바람직한 아랄킬기는 2-페닐-프로필기이다.  $R^2$ 로 나타낸 다른 알킬레이티드 아랄킬기의 예로는 2-(2-메틸페닐) 에닐기 및 2-(4-메틸페닐)에틸기가 있다. 적어도 하나의 비시널 에폭시기,



즉 다음식의 에폭시기 를 가진  $R^3$ 로 나타낸 유기래디컬은 탄소, 수소 및 에폭시-산소원자, 또는 탄소, 수소 및 에폭시-산소원자 및 에테르-산소원자 및/또는 카르보닐-산소원자를 구성되는 것이 바람직하다.  $R^3$ 로 나타낸 래디컬은 래디컬 하나에 대해서 대부분 20개의 탄소원자수를 포함하는 것이 바람직하다.

그  $R^3$ 기는 다음식의 래디컬이 바람직하다.



위식에서  $n$ 은 3-6의 정수이다.

$n$ 이 3일때가 더 바람직하다.

$R^3$ 로 나타낸 래디컬의 다른예에는 3, 4-에폭시-시클로헥실-6-메틸-3, 4-에폭시시클로헥실, 3, 4-에폭시시클로헥실-1-에틸, 6-메틸-3, 4-에폭시-시클로헥실, 3-옥사트리시클로 [3, 2, 1, 0<sup>2, 4</sup>]-옥탄-6-프로필, 7-부틸-3-옥사트리시클로 [3, 2, 1, 0<sup>2, 4</sup>]-옥탄-6-프로필, 7-부틸-3-옥사트리시클로 [3, 2, 1, 0<sup>2, 4</sup>]-옥탄-6-메틸, 9, 10-에폭시스테아릴, p-(2, 3-에폭시부틸)페닐 및 3-(2, 3-에폭시부틸)시클로헥실기 및 다음식의 래디컬이 있다.



$$\frac{1}{2}$$

본 발명은 또 일반식  $R_3SiO$  및  $RHSiO$ 의 단위, 선택적으로는 일반식  $R_2SiO$ 의 단위를 포함한 유기 폴리실록산과, 1분자당 적어도 하나의 비시널 에폭시기(vicinal epoxy group)를 가지며, 탄소, 수소 및 에폭시-산소원자 및 선택적으로 에테르-산소 및/또는 카르보닐-산소원자로 구성되고 말단 탄소-탄소 이중결합을 가진 유기화합물을 지방족 탄소-탄소 이중결합에 Si-결합수소를 부가시키는 반응을 촉진하는 촉매의 존재하에서 반응시켜 Si-결합수소 및 SiC-결합에폭시기를 가진 유기폴리실록산을 제조하는 방법에 관한 것이다.

1분자당 적어도 하나의 에폭시기를 가진 위에서 설명한 타입의 유기화합물과 반응시킨 유기폴리실록산은 또 다음식으로 나타낼수 있다.

$R_3Si(ORiRH)_{m-f}(OSiR_2)_fOSiR_3$  위식에서 각각 R 및 m은 위에서와 같고, f는 0(zero) 또는 1-0.6<sup>m</sup> 이다.

위식에서 나타난 유기폴리실록산은 Si-결합수소그룹-원자당 0.035-0.54몰에서 분자당 적어도 하나의 에폭시기를 가지며, Si-결합수소그룹-원자당 0.25-0.91몰에서 분자당 적어도 6개의 탄소원자가 있는 최소한 하나의 알켄(alkylated)을 가지며, Si-결합수소 그룹-원자당 0.035-0.54몰에 적어도 하나의 선택적으로 알킬레이티드된(alkylated)아랄켄을 가진 유기화합물과 반응시킨다. 이 유기화합물에는 에폭시드기, 알켄 및 아랄켄이 포함되어 있고 그 아랄켄은 선택적으로 알킬레이트 할수 있어 Si-결합수소그룹-원자당 0.97몰 까지 전체량으로 하여 사용된다. 물론, 다음식의 화합물은 특정의 유기폴리실록산 제조에 있어 본 발명의 방법에 사용되는 적어도 하나의 에폭시기를 포함하는 화합물로서 특히 바람직하다.



적어도 하나의 에폭시기를 포함하는 이와 같은 화합물의 예로는 1-알릴-3, 4-에폭시시클로헥산이 있다. 분자당 적어도 6개의 탄소원자가 있는 알켄의 예로는 n-헥센-1, n-헵тен-1, 2-에틸헥센-6, n-데센(decene)-1, n-도데센-1, n-테트라데센-1, n-펩타데센-1 및 n-옥타세센-1, 시클로헥산 및 메틸시클로헥산이 있다. 아랄켄의 바람직한 예로는 알파-메틸-스티렌이 있다. 본 발명의 조성물의 제조방법에 있어서는 Si-결합수소를 지방족 C-C 이중결합에 부가시키는 반응을 촉진시킬수 있는 어떠한 촉매라도 사용할 수 있다.

이와 같은 촉매의 한예로는  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  가 있다.

본 발명의 조성물의 제조방법은 반응물질과 촉매에 불활성인 용매중에서 실시하는 것이 바람직하다.

적당한 용매의 한예로는 1013Hpa(abs.)에서 온도 80-110°C의 비등범위(bolling range)를 가진 알칸 혼합물이 있다.

특정의 유기폴리실록산을 제조하는 본 발명의 방법은 부가 반응을 촉진할수 있는 촉매의 존재하에서 지방족 탄소-탄소 이중결합에 Si-결합수소를 부가시키는 반응을 미리 실시하는 어떠한 온도나 압력에서도 실시할수 있다.

상기 조성물의 제조방법은 70-150°C의 온도와 대기압, 즉 1020hPa 또는 약 1020hPa에서 실시하는 것이 바람직하다. 일단 그 조성물 제조방법이 완료되면 그 촉매는 예로서 Si-결합수소의 분리제거를 방지하기 위하여 활성탄소를 첨가한 다음 여과함으로써 그 유기폴리실록산에서 제거시키는 것이 바람직하다.

동일하게, 그 용매는 그 유기폴리실록산을 제조하여 그 촉매를 그 유기폴리실록산에서 제거시킨 다음 증발제거시키는 것이 바람직하다.

본 발명은 또 섬유에 알킬기당 탄소원자가 적어도 3개인 퍼플루오로알킬기를 가진 폴리머와, 일반식

$\frac{1}{2} R_3SiO$  의 말단 단위를 가지며, 일반식  $PR^1SiO$  단위 20-90mol%, 일반식  $PR^2SiO$  단위 3-30mol%, 일반식  $PR^3SiO$  단위 3-30mol%, 일반식  $RHSiO$  단위 3-60mol%, 일반식  $R_2SiO$  단위 0-60mol%를 포함하는 유기 폴리실록산을 동시에 처리하여 구성시키는 발유성 및 발수성을 섬유에 주도록 섬유를 처리하는 방법에 관한 것이다.

위 일반식에서 각각의  $R$ ,  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$ 는 위에서 설명한 바와 같으며 그 선택한 총 %는 100mol%와 같다. 위에서 설명한 유기폴리실록산은 상기 유기실록산과, 기(group)당 적어도 탄소원자 4개가 있는 퍼플루오로 알킬기를 가진 폴리머의 총량을 기준으로 하여 50-150 wt%로 사용된다.

본 발명의 유기폴리실록산과 기(group)당 적어도 탄소원자 3개인 퍼플루오로 알킬기를 가진 폴리머를 동시에 처리함으로써 동시에 발유성 및 발수성을 주는 섬유는 석면폼(asbestos foam) 또는 유리 섬유, 특히 절연제로 사용되는 섬유를 비롯하여 석면등의 무기섬유이다.

본 발명의 유기폴리실록산과 기(group)당 탄소원자가 적어도 3개인 퍼플루오로알킬기를 가진 폴리머를 동시에 처리함으로써 동시에 발유성 및 발수성을 주는 섬유로는 천연 및 합성의 유기섬유가 있다.

이와 같은 섬유의 예로는 케라틴(keratin), 특히 양모(wool), 면(cotton), 레이온, 헴프(hemp), 천연실크, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리아미드, 셀룰로오스 및 적어도 상기 2종의 섬유 혼합으로 된 섬유가 있다.

본 발명의 처리방법은 특히 셀룰로오스를 포함하거나 셀룰로오스로된 섬유를 처리하는데 유용하다.

이들 섬유는 의류 제품 또는 그 제품 일부를 비롯하여 플리스(fleeces), 드레드(thread), 얀(yarns), 매트(meats), 직물(fabrics), 편직텍스타일(knitted textiles)의 형태가 있다.

본 발명의 유기폴리실록산과 기(group)당 탄소원자를 적어도 3개가 있는 퍼플루오로알킬기를 가진 폴리머를 섬유에 발유성 및 발수성을 주도록 하는 동시 처리는 액체를 섬유에 처리하는데 적합한 방법으로 실시할 수 있다.

그 유기폴리실록산과 퍼플루오로알킬기를 가진 폴리머는 에어로졸 팩(aerosol pack), 롤링(rolling) 또는 패딩(padding)에서 스프레이(spraying)하는 것을 비롯하여 침지(immersion), 스프리딩(spreasing), 파우어링(pouring), 스프레이에 의해 섬유에 처리할 수 있다.

미국특허 제 4,004,059호(발명자 Deiner 등)에 기재된 바와 같이 알킬기당 적어도 3개의 탄소원자를 가진 퍼플루오로 알킬기를 포함하는 어떠한 폴리머라도 섬유에 발유성 및 발수성을 주는 본 발명의 처리방법에 사용할 수 있다.

미국특허 제 4,004,059호의 기술적 요지와 대비하여 볼때 본 발명의 유기폴리실록산은 유기용매가 알킬기당 적어도 탄소원자가 3개 있는 퍼플루오로 알킬기를 가진 폴리머와 혼합하기전에 그 유기용매를 적어도 제거하는 것이 바람직하다. 섬유에 발유성 및 발수성을 주도록하는 본 발명의 처리방법에서, 본 발명의 유기폴리실록산과 알킬기당 적어도 3개의 탄소원자가 있는 퍼플루오로 알킬기를 가진 폴리머를 수용성 에멀존에서 그 섬유에 처리하는 것이 바람직하다.

또, 알킬기당 적어도 3개의 탄소원자가 있는 퍼플루오로 알킬기를 가진 폴리머를 미국특허 제 4,004,059호(Deiner 등)에 기술되어 있는 바와 같이 수중에서 유화시킬수 있다. 그러나, 본 발명의 유기폴리실록산은 유기용매를 동시 사용하지 않으나, 비이온, 음이온 또는 양이온계 유화제로 수중에서 유화시키는 것이 바람직하다.

그 유기폴리실록산은 본 발명의 유기폴리실록산과 물의 총중량을 기준으로 하여 20-65wt%, 더 바람직하게는 35-50wt%로 하여 수용성 에멀존중에 존재시키는 것이 바람직하다.

비이온계 유화제의 예로는 노닐페놀, 폴리글리콜에테르, t-부틸페놀, 폴리글리콜 에테르, 폴리옥시에틸렌 이소트리데실 및 폴리에틸렌글리콜 트리메틸노닐 에테르, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 헥사스 테아레이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 올레이트 및 디메틸 실록산/에틸렌 옥시드 블록 코폴리머(block copolymers)등의 알카놀, 폐놀 또는 알킬페놀의 폴리글리콜 에테르가 있다.

음이온계 유화제의 예로는 알칼벤젠 술포네이트 및 소듐 알킬 아릴 폴리에틸렌 글리콜 술포네이트가 있다. 양이온계 유화제의 예로는 테트라알킬 암모늄 클로리드 등의 테트라알킬암모늄 염, 예로서 헥사데실 트리메틸 암모늄 클로리드, 또 다음식의 산아미드-에틸렌 옥시드 부가물  $R^4CONH(CH_2CH_2O)qH$ 와 다음식의 아민-에틸렌옥시드 부가물  $R^4NH(CH_2CH_2O)qH$ 가 있다.

위식에서  $R^4$ 는 래디컬당 6-30의 탄소원자가 있는 알킬래디컬이며, q는 1-30의 정수이다. 그 아민-에

틸렌 옥시드 부가물은 또 염산등의 무기산 또는 아세트산등의 저분자량의 유기산을 가진 이들의 염으로 존재할 수 있다.

양이온계 유화제가 바람직하다.

유화제는 유화되는 유기폴리실록산의 종량을 기준으로 하여 2-15wt%, 더 바람직하게는 5-10wt%로 사용하는 것이 바람직하다.

고속 교반기등 수용성 에멀존을 제조하는데 적합한 어떠한 장치라도 본 발명의 에멀존 제조에 사용할 수 있다.

섬유에 발유성 및 발수성을 동시에 주도록 하는 본 발명의 처리방법에서, 직물 가공물질(textile finishing substances)등의 추가물질은 본 발명의 유기폴리실록산, 알킬기당 적어도 3개의 탄소원자가 있는 퍼플루오로 알킬기를 가진 폴리머 및 물과 유화제등 어멜존 제조에 선택적으로 사용되는 물질을 선택적으로 사용할 수 있다.

이와 같은 직물 가공물질에는 동시에 발유성과 발수성을 주는 섬유가 셀룰로오스로 되어 있거나 또는 셀룰로오스 섬유를 포함하는 섬유혼합(fiber mixture)인 경우에 특히 예로서 징크니트레이트(zinc nitrate) 혼합물중의 디메틸률 디히드록시에틸렌 우레아(IMDHEU : Dimethylol dihydroxy ethylene Urea)등 "방추가공제"(Crease-resistant finishes)가 있다.

#### [실시예 1]

클라이센헤드(claisen head), 교반기, 환류냉각기, 온도계, 적가깔때기(dropping funnel) 및 가스유입관을 장치한  $2\text{ l}$  용 플라스크내에,  $25^\circ\text{C}$ 에서 점도  $23\text{mm}^2\text{S}^{-1}$ 의 트리메틸실록시 말단 메틸하드로겐-폴리실록산  $300\text{g}$ 을  $1013\text{hpa}(\text{abs.})$ 에서 비등범위  $80^\circ\text{C}-110^\circ\text{C}$ 인 알칸혼합물  $240\text{ml}$ 에서 약  $105^\circ\text{C}$ 로 질소가스하에 가열하였다.

질소가스의 흐름을 차단시킨다음, 알파-메틸스티렌  $88.5\text{g}$ 과 이소프로피놀에 용해한 1wt%의  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  용액  $0.47\text{ml}$ 로된 혼합물을 교반하면서 20분간에 걸쳐 그 플라스크의 내용물에 가하여 약  $105^\circ\text{C}$ 로 유지하였다.

$\text{CH}_2-\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  57.0g 과, n-도데센-1  $630\text{g}$ 과 이소프로파놀에 용해한 1wt%의  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  용액  $1.0\text{ml}$ 로된 혼합물을 100분간에 걸쳐 교반하면서  $90^\circ\text{C}$ 에서 위에서 얻어진 혼합물에 가하였다.

$90^\circ\text{C}$ 에서 30분간 더 교반한다음 위 에폭시화합물  $15\text{g}$ 과 이소프로파놀에 용해한 1wt%의  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  용액  $0.12\text{ml}$ 로된 혼합물을 4분간에 걸쳐 교반하면서 위에서 얻어진 혼합물에 가하였다.

플라스크의 내용물은 1시간 환류하에서 가하였다.

그 내용물의 온도는  $135-138^\circ\text{C}$ 이었다.

$1\text{hpa}(\text{abs.})$ 에서  $150^\circ\text{C}$ 까지 비등시킨 플라스크의 내용물은 증발 제거하였다.

$25^\circ\text{C}$ 에서 점도  $1077\text{mm}^2\text{S}^{-1}$ 의 맑고 약간 갈색의 오일을 얻었다.

트리메틸실록산 단위사이의 체인(chain)은 Si-결합수소와 에폭시드기의 정량과 NMR-스펙트럼을 기준으로 하여 다음 조성물을 가진다.

메틸도데실 실록산단위 73.2%,

메틸-2-페닐프로필 실록산단위 11.8 mol%,

다음식의 단위 9.1 mol%,



메틸하드로겐실록산 5.9mol%,

#### [실시예 2]

클라이센헤드(claisen head), 교반기, 환류냉각기, 온도계, 적가깔때기 및 가스 유입관을 설치한  $2\text{ l}$  용 플라스크내에서 디메틸 실록산단위 50mol% 와 메틸하드로겐 실록산 단위 50mol%를 임의의 분산상태로 구성시키고  $25^\circ\text{C}$ 에서 점도가 약  $30\text{mm}^2\text{S}^{-1}$ 인 트리메틸실록시 말단 유기폴리실록산  $743.8\text{g}$ 을  $1013\text{hpa}(\text{abs.})$ 에서  $80-110^\circ\text{C}$ 의 비등범위를 가진 알칸혼합물  $205\text{ml}$ 에 약  $105^\circ\text{C}$ 로 질소가스하에서 가열시켰다.

그리고, 질소가스의 흐름을 차단시킨다음 알파-메틸스티렌  $52.5\text{g}$ 과, 이소프로파놀에 용해한 1wt%  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  용액  $0.133\text{ml}$ 로된 혼합물을 12분간에 걸쳐 교반하면서 플라스크의 내용물에 가하고 온도 약  $105^\circ\text{C}$ 로 유지하였다.

그 다음 약  $105^\circ\text{C}$ 에서 30분간 더 계속해서 교반시켰다. 그리고, n-도데센-1399g과 이소프로파놀에서 용해시킨 1wt%  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  용액  $0.24\text{ml}$ 를 포함하는 혼합물을  $120^\circ\text{C}$ 에서 약 75분간에 걸쳐 교반하면서 위에서 얻어진 혼합물에 가하였다.

실시예 1의 식을 가진 에폭시화합물 63.3g과 이소프로파놀에 용해한 1wt%  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  용액 0.051ml가 포함되어 있는 혼합물을 교반하면서 약 15분간에 걸쳐 위에서 얻어진 혼합물에 가하였다.

그 다음 그 플라스크의 내용물을 120°C에서 30분간 더 교반하고 활성탄을 가하였다.

그 플라스크의 내용물을 여과하면서 계속 가온(加溫)하였다. 휘발성 성분 1hpa(abs.)에서 120°C까지 보일링(boiling)하여 증발 제거하였다.

25°C에서 점도  $190mm^2 \cdot S^{-1}$ 와 120°C에서 굴절률 1.4339를 가진 투명한 무색오일을 얻었다.

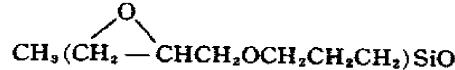
프리메틸실록산 단위사이의 체인은 Si-결합수소와 에폭시기의 정량과 NMR-스펙트럼을 기준으로 한다는 조성을 가진다.

디메틸실록산 단위 50mol%,

메틸도데실 실록산단위 20.2mol%,

메틸-2-페닐프로필실록산 단위 4.1mol%,

다음식 화합물의 단위 5.0mol%,



메틸 하드로겐 실록산단위 20.7mol%,

### [실시예 3]

클라이센 헤드(claisen head), 교반기, 환류, 냉각기, 온도계, 적가깔때기 및 가스유입관을 장치한 2ℓ 용 플라스크에서 25°C에서 점도  $23mm^2 \cdot S^{-1}$ 의 트리메틸실록시 말단 메틸하드로겐 폴리실록산 300g을 1013hpa(abs.)에서 80°C-110°C의 비등범위를 가진 알칸혼합물 240ml 중에서 질소가스하에 약 105°C로 가열하였다.

질소가스를 차단시킨다음, 알파-메틸스티렌 88.5g과 이소프로파놀에 용해한 1wt%  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  용액 0.47ml를 포함한 혼합액을 20분간에 걸쳐 교반하면서 그 플라스크내의 내용물에 가하였다.

그 플라스크의 내용물 온도를 약 115°C로 증가시켰다. 그리고, 140°C에서 15분간 더 추가로 계속 교반하고, 반면에 n-도덴센-1630g과 이소프로파놀에 용해한 1wt%  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  용액 0.8ml를 포함한 혼합물을 약 115분간에 걸쳐 약 108-140°C의 온도에서 교반하면서 위에서 얻어진 혼합물에 가하였다.

140°C에서 30분간 더 교반시킨다음, 실시예 1에 나타낸 식의 에폭시화합물 62.7g과 이소프로파놀에 용해한 1wt%  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  용액 0.55ml로 구성된 혼합물을 온도 120°-140°C에서 25분간에 걸쳐 위에서 얻어진 혼합물에 가하였다.

그 다음 그 플라스크의 내용물을 1시간 동안 120-140°C의 온도에서 교반하였다.

그 플라스크의 내용물중 휘발성분을 1hpa(abs.)에서 약 150°C까지 비등시켜 증발제거하였다.

그리고 활성탄을 그 플라스크내 잔유물에 가하고 여과하였다. 25°C에서 점도  $1094mm^2 \cdot S^{-1}$ 의 맑고 약간 황색을 띤 오일을 얻었다.

Si-결합수소와 에폭시기의 정량과 NMR-스펙트럼을 기준으로 하여 트리메틸실록산 단위사이의 체인은 다음 조성을 가진다.

메틸도데실 실록산 단위 84.3mol%,

메틸-2-페닐 프로필실록산 단위 7.5mol%,

다음식의 단위 4.4mol%,



메틸하드로겐 실록산 단위 3.8mol%,

다음 실시예에서는 에멀존을 제조하기 위하여 고속교반을 하였다.

다음 실시예에서 모든부(part)와 %는 특별한 경우를 제외하고 중량으로 나타낸다.

### [실시예 4]

실시예 1에 따라 제조한 유기풀리실록산 약 35부를 헥사데실 트리메틸암모늄 클로리드 3부 및 물 3부와 혼합하였다. 물 59부를 첨가시켜 위 혼합물에서 에멀존을 제조하였다. 면 35%와 폴리에스테르 65%로 된 직물을 다음과 같이 조성된 에멀존에 침지하였다.

미국 특허 제 2,803,615호(Ahlbrecht 등)실시예 8에 의해 제조된 퍼플루오로알킬기를 포함하는 폴리머에멀존 30g/1, 위에서 제조한 유기풀리실록산 에멀존 20g/1, 물(에멀존에 존재한 물에 부가)

950g/1, 그 다음 그용액 100%를 흡수할때까지 짰다(squeeze).

그리고 이와 같이 침지시킨 직물을 150°C에서 10분간 가열하였다.

이와같이 침지시킨 직물은 보드럽고 촉감이 좋았다. 그 발유성(oil-repellency)은 AATCC 118-1966에 의해 테스트하였고, 그 발수성(water-repellency)은 "스프레이테스트(spray test)" (AATCC 22-1967)에 의해 테스트 하였다.

이와 같이 하여 다음값이 얻어졌다.

국내 세탁기내에서 (60°C)

세탁회수	0	3
발 유 성	5	4
발 수 성	100	100

그 촉감은 세탁전후에 걸쳐 거의 동일하다.

[실시예 5]

실시예 2에 의해 제조된 유기폴리실록산 약 35부를 헥사데실 트리메틸 암모늄 클로리드 3부 및 물 3부와 혼합하였다. 이 혼합물에 물 59부를 첨가시켜 에멀존을 제조하였다. 면(cotton) 35%와 폴리에스테르 65%로된 직물을 다음과 같이 조성된 에멀존에 침지하였다.

미국특허 제 2,803,615호 실시예 8에 의해 제조된 퍼플루오로알킬기를 포함하는 폴리머에멀존 30g/1, 위에서 제조된 유기폴리실록산 에멀존 15g/1, 45% DMDHEU 용액 50g/1, 추가수(additional water) 900a/1, 그 다음 그용액 100%를 흡수할때까지 짰다(squeeze). 그리고, 이와 같이 침지시킨 직물을 150°C에서 10분간 가열하였다.

이와 같은 방법으로 하여 얻어진 침지된 직물은 보드럽고 촉감이 좋았다. 다음값은 발유성과 발수성 테스트를 하여 얻었다.

국내 세탁기에서 (60°C)의

세탁회수	0	3
발유성(AATCC 118-1967)	6	5
발수성(AATCC 22-1967)	100	100

촉감은 세탁전후에 걸쳐 거의 동일하다.

[실시예 6]

실시예 3에 의해 제조한 유기폴리실록산 약 35부를 헥사데실 트리메틸암모늄 클로리드 3부 및 물 3부와 혼합하였다. 이 혼합물에 물 59부를 첨가시켜 에멀존을 제조하였다. 폴리아미드 직물을 다음과 같이 구성된 에멀존에 침지하였다. 미국특허 제 2,803,615호 실시예 8에 따라 제조한 퍼플루오로알킬기를 포함하는 폴리머에멀존 25g/1, 위에서 설명한 공정에 따라 제조한 유기폴리실록산 에멀존 950g/1, 추가수(additional water) 950ap/1, 그다음 그용액 100%를 흡수할때까지 짰다(squeeze). 그리고 이와 같이 침지시킨 직물을 150°C에서 10분간 가열하였다.

이와 같은 방법으로 하여 얻어진 그 침지시킨 직물은 보드럽고 촉감이 좋았다.

다음값은 발유성 및 발수성 테스트에 의해 얻었다.

국내 세탁기에서 (60°C)의 세탁회수	0	3
발유성(AATCC 118-1966)	6	5
발수성(AATCC 22-1967)	100	90-100

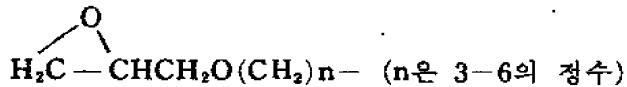
그 촉감은 세탁전후가 거의 동일하다

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

$$\frac{1}{2}$$

일반식  $R_3SiO$ 의 단위로 정지되고 일반식  $RR^1SiO$ 의 단위 20-90mol%, 일반식  $RR^2SiO$ 의 단위 3-30mol%, 일반식  $RR_3SiO$ 의 단위 3-30mol%, 일반식  $R_2SiO$ 의 단위 0-60mol%,로 구성함을 특징으로 한 유기폴리실록산 조성물. 위식에서, R은 래디컬당 탄소원자수 1-4의 알킬기로 구성된 그룹(group)에서 선택되고,  $R^1$ 은 래디컬당 탄소원자수 6-20을 가진 알킬기,  $R^2$ 은 래디컬당 탄소원자수 8-20의 아랄킬기와 알킬 레이티드 아랄킬기로된 그룹(group)에서 선택되며,  $R^3$ 는 다음식의 래디컬이다.

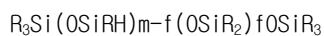


### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 유기폴리실록산은 분자당 평균 10-1000의 실리콘원자를 가짐을 특징으로 한 상기 유기폴리실록산 조성물.

### 청구항 3

오르가노 폴리실록산 조성물을 제조하는 방법에 있어서, 아래에 나타낸 일반식의 유기폴리실록산을, 말단지방족 탄소-탄소 2중결합과, Si-결합수소 그람-당량당 0.035-0.54 mol량의 분자당에 대하여 적어도 하나의 에폭시기와, Si-결합수소 그람-당량량 0.23-0.91mol량의 분자에 대하여 적어도 탄소원자 6개를 가진 적어도 하나의 알켄과 Si-결합수소 그람-원자당 0.035-0.54mol량의 적어도 하나의 아랄켄을 가진 유기화합물에서 분자당 적어도 하나의 에폭시기와, 상기 알켄 및 상기 아랄켄을 포함하고 Si-결합수소의 그람-원자당 0.97 몰의 총량으로 하는 유기화합물과, Si-결합수소를 지방족 탄소-탄소 이중결합에 부가반응을 촉진시키는 촉매로 반응시킴을 특징으로 한 상기 유기폴리실록산 조성물의 제조방법.



위식에서,  $R$ 은 래디컬당 탄소원자수 1-4의 알킬기로된 그룹에서 선택되며,  $R_2$ 는  $2 \times R$ ,  $R_3$ 는  $3 \times R$ 을 나타낸다.  $m$ 은 8-1000의 수,  $f$ 는 0 또는 1-0.6 $m$ 이다.

### 청구항 4

제3항에 있어서, 상기 알켄은 알킬레이티드 알켄임을 특징으로 한 상기 제조방법.

### 청구항 5

제3항에 있어서, 상기 알랄켄은 알킬레이티드 아랄켄임을 특징으로 한 상기 조성물의 제조방법.

### 청구항 6

제3항에 있어서, 상기 유기화합물은 에테르-산소원자, 카르보닐-산소원자 및 이들의 혼합물로 된 그룹(group)에서 선택된 원자를 포함함을 특징으로한 상기 조성물의 제조방법.

### 청구항 7

제3항에 있어서, 상기 유기폴리실록산은 다음식의 단위를 포함함을 특징으로 하는 상기 조성물의 제조방법.



위식에서,  $R$ 은 탄소원자수 1-4의 알킬기로된 그룹에서 선택함.

### 청구항 8

$$\frac{1}{2}$$

다음식  $\text{R}_3\text{SiO}$ 의 단위로 정지되는 유기폴리실록산 조성물과, 알킬기당 적어도 3개의 탄소원자를 가진 퍼플루오로 알킬기를 가진 폴리머를 구성한 혼합물을 제조하여 일반식  $\text{RR}^1\text{SiO}$ 의 단위 20-90mol%, 일반식  $\text{RR}^2\text{SiO}$ 의 단위 3-30mol%, 일반식  $\text{RR}^3\text{SiO}$ 의 단위 3-30mol%, 일반식  $\text{RHSiO}$ 의 단위 3-60mol%, 일반식  $\text{R}_2\text{SiO}$  단위 0-60mol%로 구성하고 그 조성물을 섬유에 처리하여 발유성 및 발수성을 동시에 주도록 함을 특징으로 한 상기 조성물의 처리방법. 위식에서,  $R$ 은 래디컬당 탄소원자수 1-4의 알킬기로된 그룹에서 선택되고,  $R^1$ 은 래디컬당 탄소원자수 6-20의 알킬기이며,  $R^2$ 는 래디컬당 탄소원자수 8-20의 아랄킬기과 알킬레이티드 아랄킬기로 된 그룹에서 선택되며,  $R^3$ 는 다음식의 래디컬이다.



$n$ 은 3-6의 정수이다.