



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년01월11일

(11) 등록번호 10-1817088

(24) 등록일자 2018년01월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D06M 13/325 (2006.01) *D06P 3/06* (2006.01)
D06M 101/36 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-7005552
 (22) 출원일자(국제) 2011년08월02일
 심사청구일자 2016년04월12일
 (85) 번역문제출일자 2013년03월04일
 (65) 공개번호 10-2015-0080962
 (43) 공개일자 2015년07월13일
 (86) 국제출원번호 PCT/GB2011/051460
 (87) 국제공개번호 WO 2012/017233
 국제공개일자 2012년02월09일
 (30) 우선권주장
 1012948.4 2010년08월02일 영국(GB)
 1016644.5 2010년10월04일 영국(GB)
 (56) 선행기술조사문헌
 US20070044255 A1*
 KR100583550 B1*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 신터 파인 케미칼스 리미티드
 영국 엠1 5에이엔, 랭커셔, 맨체스터, 옥스포드 스트리트, 피터 하우스, 포미그라네이트 컨설팅 리미티드 내
 (72) 발명자
 알렌, 워릭 제임스 다비드
 영국, 글로스터셔 지엘20 8디엔, 튜크스베리, 세번 드라이브, 밀러 코트, 씨/오 노벨 폴리머 솔루션스 리미티드
 롤프, 제임스, 레오나드
 영국, 글로스터셔 지엘20 8디엔, 튜크스베리, 세번 드라이브, 밀러 코트, 씨/오 노벨 폴리머 솔루션스 리미티드
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 최덕규

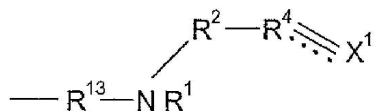
전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 이명선

(54) 발명의 명칭 단섬유 가공방법

(57) 요약

본 발명은 하기 구조식(I)의 기를 포함하는 고분자 전구체를 제공하고;



(I)

상기식에서 R^2 및 R^3 는 독립적으로 $(\text{CR}^7\text{R}^8)_n$, CR^9R^{10} , $\text{CR}^7\text{R}^8\text{CR}^9\text{R}^{10}$, 또는 $\text{CR}^9\text{R}^{10}\text{CR}^7\text{R}^8$ 이고 (여기서 n 은 0.1 또는 2, R^7 및 R^8 은 독립적으로 수소, 할로젠 또는 하이드로카르빌임), R^9 및 R^{10} 의 어느 하나는 수소이고, 다른 하나는 전자 끄는 기(electron withdrawing group)이고, 또는 R^9 및 R^{10} 은 모두 전자 끄는 기이고,

R^4 및 R^5 는 독립적으로 CH 또는 CR^{11} 이고 (여기서 R^{11} 은 전자 끄는 기임),

상기 점선은 화학결합(bond)의 존재 또는 부재를 나타내는 것으로, X^1 은 상기 화학결합이 부재할 때 CX^2X^3 이고 상기 화학결합이 존재할 때는 CX^2 이고, Y^1 은 상기 화학결합이 부재할 때 CY^2Y^3 이고 상기 화학결합이 존재할 때는 CY^2 이며, X^2 , X^3 , Y^2 및 Y^3 는 독립적으로 수소, 불소 또는 다른 치환체이고, R^1 은 수소, 할로젠, 니트로, 또는 하이드로카르빌이고, 선택적으로 관능기 또는 $-\text{R}^3-\text{R}^5=\text{Y}^1$ 으로 치환되거나 삽입되고, R^{13} 은 C(O) 또는 S(O)₂이고,

상기 고분자 전구체로 단섬유를 코팅하고; 그리고

상기 단섬유 상에 고분자 코팅을 생성하도록 상기 고분자 전구체를 중합하는; 단계로 이루어지는 단섬유 가공방법을 제공한다.

(72) 발명자

더피, 안드레아

영국, 글로스터셔 지엘20 8디엔, 튜크스베리, 세번
드라이브, 밀러 코트, 씨/오 노벨 폴리머 솔루션스
리미티드

홀록스, 니콜라스

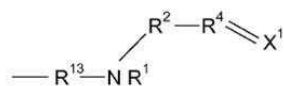
영국, 글로스터셔 지엘20 8디엔, 튜크스베리, 세번
드라이브, 밀러 코트, 씨/오 노벨 폴리머 솔루션스
리미티드

명세서

청구범위

청구항 1

하기 구조식(I)의 기를 포함하는 고분자 전구체를 제공하고;



(I)

상기 식에서, R¹은 수소, 할로젠, 니트로, 또는 하이드로카르빌이고, 선택적으로 관능기, 또는 $\text{---R}^3\text{---R}^5\text{=Y}^1$ 으로 치환되거나 삽입되고,

R² 및 R³는 독립적으로(CR⁷R⁸)_n, CR⁹R¹⁰, CR⁷R⁸CR⁹R¹⁰, 또는 CR⁹R¹⁰CR⁷R⁸이고(여기서 n은 0, 1 또는 2), R⁷ 및 R⁸은 독립적으로 수소, 할로젠 또는 하이드로카르빌이고, R⁹ 및 R¹⁰ 중 어느 하나는 수소이고, 다른 하나는 전자 끄는 기(electron withdrawing group)이고, 또는 R⁹ 및 R¹⁰은 모두 전자 끄는 기이고,

R⁴ 및 R⁵는 독립적으로 CH 또는 CR¹¹이고(여기서 R¹¹은 전자 끄는 기임),

X¹은 CX²X³이고,

Y¹은 CY²Y³이고,

X², X³, Y² 및 Y³는 독립적으로 수소, 불소 또는 다른 치환체이고,

R¹³은 C(O) 또는 S(O)₂ 이고;

상기 고분자 전구체로 단섬유를 코팅하고;

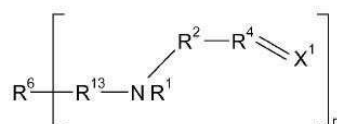
상기 단섬유 상에 고분자 코팅을 생성하도록 상기 고분자 전구체를 중합하고; 그리고

상기 단섬유를 낮은 표면에너지 일라스토머(low surface energy elastomer)로 접촉시키는;

단계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 단섬유를 낮은 표면에너지 일라스토머에 결합하는 가공방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 고분자 전구체가 하기 구조식(II)의 화합물인 것을 특징으로 하는 방법:

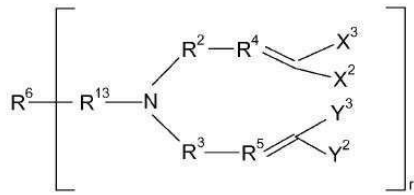


(II)

상기 식에서 r은 1이상의 정수이고 R⁶은 하나 이상의 연결기로서, 선택적으로 치환된 하이드로카르빌기, 과할로알킬기(perhaloalkyl group), 실록산기, 아마이드, 또는 부분중합체인 함유 반복단위임.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 고분자 전구체는 하기 구조식(III)의 화합물인 것을 특징으로 하는 방법:



(III)

청구항 4

제2항 또는 제3항에 있어서, R^6 은 관능기로 선택적으로 치환되거나 삽입된 직쇄 또는 분지쇄 하이드로카르빌기인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 직쇄 또는 분지쇄는 아민성분, C(O), 또는 COOH 중에서 하나 이상으로 삽입되거나 치환된 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 고분자 전구체는 R^6 이 아민성분으로 삽입되는 직쇄 또는 분지쇄 하이드로카르빌인 단량체, 또는 상기 단량체의 예비 중합에 의해 제조된 예비고분자인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

제5항에 있어서, 상기 고분자 전구체는 R^6 이 COOH 말단기로 치환된 직쇄 또는 분지쇄 하이드로카르빌인 단량체, 또는 상기 단량체의 예비 중합에 의해 제조된 예비고분자인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

제4항에 있어서, 상기 고분자 전구체는 R^6 이 C_1 내지 C_{30} 을 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬기인 단량체, 또는 상기 단량체의 예비 중합에 의해 제조된 예비고분자인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

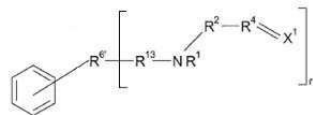
제4항에 있어서, 상기 고분자 전구체는 R^6 이 C_1 내지 C_{30} 을 갖는 부분 또는 과할로겐화(per-halogenated) 직쇄 또는 분지쇄 알킬기인 단량체, 또는 상기 단량체의 예비 중합에 의해 제조된 예비고분자인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

제6항에 있어서, 상기 고분자 전구체는 R^{13} 이 CO이고 R^6 이 우레아 구조를 형성하도록 하나 이상의 아민 성분으로 종결된 단량체, 또는 상기 단량체의 예비 중합에 의해 제조된 예비고분자인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16

제2항에 있어서, 상기 고분자 전구체가 하기 구조식(VII)의 단량체 또는 상기 단량체의 예비중합에 의해 제조된 예비고분자인 것을 특징으로 하는 방법:



(VII)

상기 식에서 R^6 은 선택적으로 관능기로 치환되거나 삽입되는 직쇄 또는 분지쇄 하이드로카르빌기이고, r 은 2 이상의 정수임.

청구항 17

삭제

청구항 18

제1항 내지 제3항, 및 제16항의 어느 한 항에 있어서, 상기 단섬유가 아라미드 섬유, 나일론 섬유, 또는 폴리에스터 섬유인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 단섬유를 가공하는 방법과 이 목적에 적합한 단량체들과 관련된 중합체들에 관한 것으로 특히, 이에 한정되지는 않으나, 중합체 재료와의 결합을 증진하기 위한, 그리고 그 위에 염료를 고정시키기 위한 단섬유의 고착 증진에 관한 것이다

배경 기술

[0002] 직물들은 물론 다양한 상업적, 기술적 용응에 사용되는 흔하고 극히 중요한 구조물이다. 새롭고 개선된 용응 분야들을 제공하기 위하여 이들 용응들의 범위를 확장하고 직물의 성질들을 개선하기 위한 필요가 상존한다. 이것이 넓은 의미에서 본 발명의 목적이다. 추가적으로, 본 발명의 발명자들은 직물 용응 및/또는 성질들의 개선이 매우 바람직하지만 아직 가능하지는 않았던 2개의 보다 특정한 분야들을 파악하였다. 직물을 중합체 재료에 효과적으로 결합하는 것은 매우 바람직하겠지만 전통적으로 그것은 매우 어려웠다. 직물을 고무 및 다른 탄성중합체들과 같은 저표면에너지(low surface energy) 중합체체 결합을 시도하는 데 있어서 특별한 어려움에 직면해 왔다. 상당히 중요한 또 다른 분야는 염료를 직물에 고착시키는 데 관한 것인데, 좋은 고착이 염색견뢰도(color fastness)를 향상시키는 데 매우 바람직하다. 또 다른 문제는 염색 또는 다른 코팅 공정에 의한 폴리아라미드(이하 '아라미드'라 함) 섬유의 처리에 관련되는데, 아라미드 섬유에 대한 고착을 달성하는 것은 매우 어렵기 때문이다. 아라미드 섬유들은 탁월한 충격 흡수 성질 및 강도로 잘 알려져 있고, 보호복과 같은 다양한 관련 용응 분야에 사용된다. 아마도 아라미드 섬유의 가장 널리 알려진 상업적 사례는 케블라(RTM)일 것이다.

[0003] 본 발명은 적어도 그 구체예들 중에서 위에서 거론된 문제들과 필요들과 욕구들을 따른다.

발명의 내용

해결하려는 과제

과제의 해결 수단

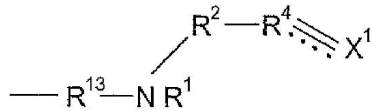
발명의 효과

도면의 간단한 설명

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0004] 발명의 첫째 측면에 따르면 다음과 같은 단계들로 이루어지는 단섬유 처리 방법을 제공한다.

[0005] 하기 구조식(I)의 기를 포함하는 고분자 전구체를 제공하고;



(I)

[0007] 상기 식에서 R^2 및 R^3 는 독립적으로 $(\text{CR}^7\text{R}^8)_n$, CR^9R^{10} , $\text{CR}^7\text{R}^8\text{CR}^9\text{R}^{10}$, 또는 $\text{CR}^9\text{R}^{10}\text{CR}^7\text{R}^8$ 이고 (여기서 n 은 0, 1 또는 2, R^7 및 R^8 은 독립적으로 수소, 할로젠 또는 하이드로카르빌임), R^9 및 R^{10} 중 어느 하나는 수소이고, 다른 하나는 전자 끄는 기(electron withdrawing group)이고, 또는 R^9 및 R^{10} 은 모두 전자 끄는 기이고, 그리고

[0008] R^4 및 R^5 는 독립적으로 CH 또는 CR^{11} 이고 (여기서 R^{11} 은 전자 끄는 기임),

[0009] 상기 점선은 화학결합(bond)의 존재 또는 부재를 나타내는 것으로, X^1 은 상기 화합결합이 부재할 때 CX^2X^3 이고 상기 화학결합이 존재할 때 CX^2 이고, Y^1 은 상기 화학결합이 부재할 때 CY^2Y^3 이고 상기 화학결합이 존재할 때 CY^2 이며, X^2 , X^3 , Y^2 및 Y^3 는 독립적으로 수소, 불소 또는 다른 치환체이고, R^1 은 수소, 할로젠, 니트로, 또는 하이드로카르빌이고, 선택적으로 관능기 또는 $\text{---R}^3 - \text{R}^5 \equiv \text{Y}^1$ 으로 치환되거나 삽입되고, R^{13} 은 C(O) 또는 S(O)₂이고,

[0010] 상기 고분자 전구체로 단섬유를 코팅하고; 그리고

[0011] 상기 단섬유 상에 고분자 코팅을 생성하도록 상기 고분자 전구체를 중합하는;

[0012] 단계로 이루어진다.

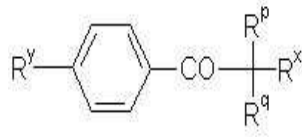
[0013] 중합 코팅은 고착 증진의 목적으로 바람직하게 사용될 수 있는데, 예를 들면, 단섬유를 중합체 재료 또는 하나 또는 그 이상의 염료에 고착시키는 것을 증진하는 것을 들 수 있다. 그런데 중합 코팅은 다른 목적들을 위해서도 사용될 수 있다. 예를 들면, 고분자 전구체는, 중합 코팅이 첨가제를 단섬유에 결합시키는 접합체로 사용되는 경우에, 하나 또는 그 이상의 첨가제들을 포함하는 제제의 일부가 될 수 있다. 또 다르게는, 중합 코팅은 그 자체로 보호 특성과 같은 유용한 성질들을 제공할 수 있다.

[0014] 여기에서 그 내용의 전부가 참조로 사용되는 국제 공개 제W02000/06610호, 제W02000/06533호, 제W02000/06658호, 제W02001/40874호 등은 넓은 범위의 디에닐 유형 중합체들과, 관련되는 단량체들, 그리고 중합체와 단량체를 제조하는 방법들을 공개한다. 이 공개문서들에서 기술된 중합체들 중 어떤 것들은 본 발명에서 사용될 수도 있는 중합체들에 해당된다. 그렇지만, 이들 공개문헌들은 다양한 목적으로 단섬유들이 코팅될 수도 있다는 것을 제안 조차도 하지 않는다.

[0015] 의문을 없애기 위하여, '고분자 전구체'란 용어는 단량체와 그리고 하나 또는 그 이상의 단량체들의 부분 또는 예비 중합에 의하여 얻어진 예비 중합체들을 가리키는 것을 포함한다.

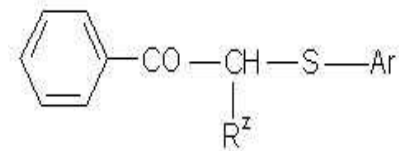
[0016] 바람직하게, 고분자 전구체는 자외선 방사에 노출시킴으로써 중합된다. 다른 중합 방법은 열의 적용(적외선 방사의 형태일 수 있음)을 포함하는데, 필요한 경우 개시제가 있을 때 화학적 개시제와 같은 다른 종류의 개시제의 적용에 의해 또는 전자 빔을 사용한 개시에 의한 것일 수 있다. 여기에서 사용되는 "화학적 개시제"란 용어는 자유 라디칼 개시제와 기술 분야에서 이해되고 있는 것과 같은 양이온 또는 음이온 개시제와 같은 이온 개시제와 같은 중합을 개시할 수 있는 화합물을 가리킨다. 단량체가 자외선 방사에 노출됨으로써 중합될 수 있는 한 구체예에 있어서, 중합은 자발적으로 또는 적합한 개시제가 있는 가운데 일어날 수 있다. 바람직한 개시제로는

2,2-아조비스이소부티로니트릴(AIBN), 벤조페논 특히 아세토 페논과 같은 방향성 케톤, 디클로로아세토편 또는 트리클로로아세토편과 같은 염화 아세토편, 이르가큐어 651(Irgacure 651)이라는 상표로 판매되는 디메토옥시아세토편과 같은 디알콕시바세토편, 다로큐어 1173 (Darocure 1173)이라는 상표로 판매되는 디메틸하이드로옥시아세토편과 같은 디알킬하이드로아세토편, 하기 식의 화합물과 같이 치환된 디알킬하이드록시아세토편 알킬 에테르



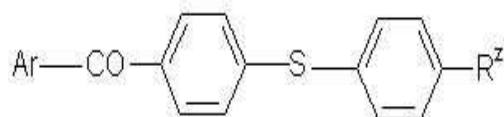
[0017]

[0018] (R^y 는 알킬, 그리고 특히 2,2-디메틸이고, R^x 는 클로로와 같은 하이드록실 또는 할로젠이고, R^p 와 R^q 는 알킬 또는 클로로와 같은 할로젠으로부터 독립적으로 선택됨. 클로로는 예를 들어 "다로큐어 1116(Darocure 1116)"과 "트리곤널 P1(Trigonal P1)"등의 상표로 판매됨), "이그라큐어 184 (Irgacure 184)"라는 상표로 판매되는 1-벤조일사이클로헥사놀-2, 벤조인 또는 벤조인 아세테이트와 같은 유도물질, 벤조인 알킬 에테르 특히 벤조인 부틸 에테르, 디메톡시벤조인 또는 디옥시벤조인과 같은 디알콕시벤조인, 디벤질 케톤, 아킬옥심("퀀타큐 PDO(Quantaqure PDO)"라는 상표로 판매되는)의 메틸 또는 에틸 에스테르와 같은 아킬옥심 에스테르, 아킬포스포옥사이드, 디알킬포스포네이트와 같은 알킬포스포네이트, 예를 들면 하기 식의 케토설파이드



[0019]

[0020] (R^z 는 알킬이고, Ar은 아릴 그룹), 4,4-디알킬벤조일설파이드와 같은 디벤조일 디설파이드, 디페닐디치오카보네이트, 벤조페논, 4,4-비스(N,N-디알킬아미노) 벤조페논, 플루오린, 티오잔톤, 벤질, 또는 하기 식의 화합물



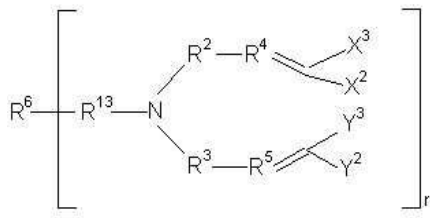
[0021]

[0022] (Ar은 페닐과 같은 아릴 그룹, R^z 는 "스피드큐어 BMDS(Speedcure BMDS)" 라는 상표로 판매되는 메틸과 같은 알킬)이 있다.

[0023] 여기에서 사용되는 "알킬"이란 용어는 직쇄 또는 분지쇄 알킬 그룹으로 적합하게 20개까지 그리고 바람직하게 6개까지의 탄소 원소를 포함하고 있는 것을 가리킨다. "알케닐" 그리고 "알키닐"이란 용어는 예를 들어 2-20개까지의 탄소 원자, 예를 들면 2개에서 6개까지의 탄소 원자들을 포함하는 불포화된 직쇄 또는 분지쇄들을 가리킨다. 쇠(chain)들은 각각 단일, 이중, 또는 삼중 결합들을 포함할 수 있다. 덧붙여, "아릴"이란 용어는 페닐 또는 나프틸과 같은 방향족을 가리킨다.

[0024] 탄소와 수소 원자들을 포함하는 어떤 구조라도 "하이드로카르빌"이란 용어로 지칭한다. 예로서, 이들은 페닐 또는 나프틸, 사이클로알킬, 사이클로알케닐, 또는 사이클로알킬닐과 같은 알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴 등이 될 수 있다. 적합하게 그들은 20개까지, 그리고 바람직하게 10개까지의 탄소 원자들을 포함한다. "헤테로실릴"이란 용어는 방향성 또는 비방향성 고리들을 포함하는데, 예를 들면 4개에서 20개까지, 적합하게 5개에서 10개까지의 고리 원자들을 포함하고, 그 중 적어도 하나는 산소, 황, 또는 질소와 같은 헤테로원자이다. 그러한 그룹들의 예는 퓨릴, 티에닐, 피롤릴, 파이롤리디닐, 이미다졸릴, 트리아졸릴, 티아졸릴, 테트라졸릴, 옥사졸릴, 이소자졸릴, 피라졸릴, 피리디닐, 피리미디닐, 피라지닐, 피리다지닐, 트리아지닐, 퀴놀리닐, 이소퀴놀리닐, 퀴노잘리닐, 벤즈티아졸릴, 벤즈옥사졸릴, 벤조티에닐 또는 벤조퓨릴이 있다.

[0025] "관능기"란 용어는 할로젠, 시아노, 니트로, 옥소, $C(O)_nR^a$, OR^a , $S(O)_lR^a$, NR^bR^c , $OC(O)NR^bR^c$, $C(O)NR^bR^c$, $OC(O)NR^bR^c$, $-NR^7C(O)_nR^6$, $-NR^aCONR^bR^c$, $-C=NOR^a$, $-N=CR^bR^c$, $S(O)_lNR^bR^c$, $C(S)_nR^a$, $C(S)OR^a$, $C(S)NR^bR^c$ 또는 $-NR^bS(O)_lR^a$



(III)

r은 1 또는 그 이상의 정수이고, R⁶는 하나 또는 그 이상의 결합 그룹, 선택적으로 치환된 하이드로카르빌 그룹, 과할로젠(perhaloalkyl) 그룹, 실록산 그룹, 아마이드, 또는 반복되는 단위들을 포함하는 부분 중합체 (partially polymerised chain)이다.

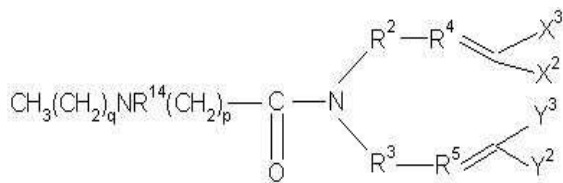
구조식 (II)와 (III)에서 r이 1인 경우, 화합물은 R⁶ 그룹의 성질에 따라 즉시 중합되어 다양한 형태의 중합체를 형성한다. 바람직하게는 r이 1 또는 2이다.

구조식 (II)의 화합물에서 r이 1보다 큰 경우, 중합의 결과는 중합체 네트워크이다. 이들 중합체들의 중합에 대해 그 성질들은 R⁶ 그룹의 정확한 성질, 존재하는 체인 터미네이터(chain terminator)의 양, 그리고 채택된 중합 조건들 등에 따라 그 성질이 선택될 수 있는 네트워크가 형성된다. 브릿지 그룹(bridging group)의 예들은 WO 제2000/06610호에서 찾을 수 있다.

바람직하게 r은 1, 2, 3, 또는 4이다.

바람직하게 R⁶는 관능기들로 선택적으로 치환된 또는 삽입된 직쇄 또는 분지쇄(branched chain) 하이드로카르빌 그룹을 포함한다. 바람직하게, 직쇄 또는 분지쇄 하이드로카르빌은 하나 또는 그 이상의 아민기 C(0) 또는 COOH로 삽입되거나 치환된다.

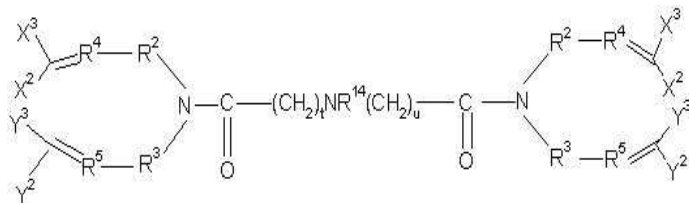
다른 구체예에서, 고분자 전구체는 R⁶가 아민기로 삽입된 직쇄 또는 분지쇄 하이드로카르빌이거나 상기의 단량체의 예비중합에 의해 얻어진 예비중합체인 단량체이다. 이러한 유형의 예비중합체는 단섬유를 중합체 재료에 고착시키는 것을 증진하고, 산성 염료들을 직물섬유에 고착시키는 것을 증진하는데 매우 바람직하다. 바람직하게, 단량체는 고리형 그룹으로 선택적으로 삽입된 1개에서 30개까지의 탄소 원소들을 가지는 직쇄 또는 분지쇄 알킬 그룹이다. 특히 바람직한 구체예에서 단량체는 구조식 (IV)의 화합물이다.



(IV)

상기 식에서, R¹⁴은 H 또는 C_sH_{2s+1}이고, p는 1 내지 10, q는 0 내지 10, 그리고 s는 1 내지 10이다.

다른 바람직한 구체예에서, 단량체는 구조식 (V)의 화합물이다.

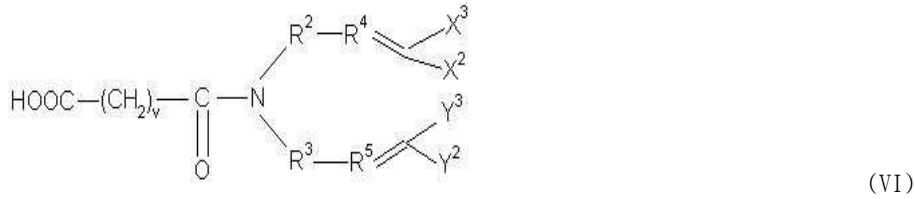


(V)

상기 식에서, t와 u는 독립적으로 1 내지 10, 그리고 R¹⁴은 H 또는 C_sH_{2s+1}이고 이 때 s는 1 내지 10이다.

다른 바람직한 구체예에서, 고분자 전구체는 R⁶가 COOH 말단기로 치환된 직쇄 또는 분지쇄 하이드로카르빌 그룹 또는 상기의 단량체의 예비 중합에 의해 얻어진 예비고분자이다. 단량체는 고리형 그룹으로 선택적으로 삽입된 1개에서 30개까지의 탄소 원소들을 가지는 직쇄 또는 분지쇄 알킬 그룹일 수 있다. 바람직하게, 단량체는 구조

식 (VI)의 단량체이다.



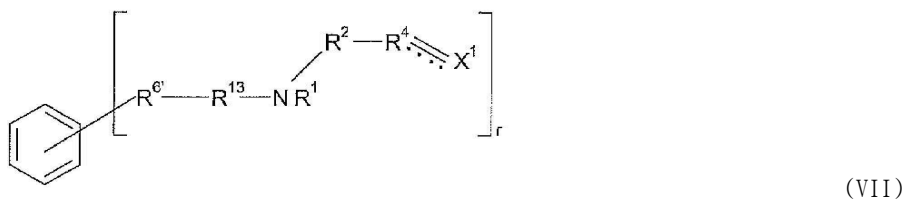
상기 식에서, v 는 1 내지 20이다.

다른 구체예에서, 고분자 전구체는 R^6 가 1개에서 30개까지의 탄소 원자들을 가진 직쇄 또는 분지쇄 알킬 그룹이거나 또는 상기 단량체의 예비 중합에 의해 얻어진 예비고분자이다. 이 유형의 고분자 전구체는 단섬유 및 중합체 재료들과의 고착을 증진하는데 바람직하다.

또 다른 구체예에서, 고분자 전구체는 R^6 가 1개에서 30개까지의 탄소 원자들을 가진 부분적으로 과할로젠화된 직쇄 또는 분지쇄 알킬 그룹이거나 또는 상기 단량체의 예비중합에 의해 얻어진 예비고분자이다. 이 유형의 고분자 전구체는 염료의 단섬유 고착을 증진하는데 바람직하게 사용될 수 있다. 바람직하게, 알킬 그룹은 과할로젠화되었다. 알킬 그룹은 플루오린화된 것이 바람직하고, 가장 바람직하게는 과플루오린화된 것이다.

또 다른 구체예에서, 고분자 전구체는 R^{13} 가 CO이고, R^6 가 하나 또는 그 이상의 우레아 구조를 형성하는 아민기에서, 또는 상기 단량체의 예비 중합에 의해 얻어진 예비고분자에서 종료한다.

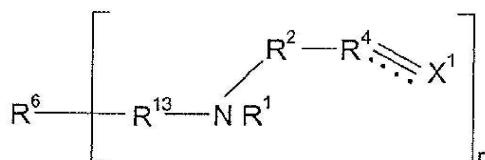
또 다른 구체예에서, 고분자 전구체는 구조식 (VII)의 단량체이다.



상기 식에서, $\text{R}^{6'}$ 는 관능기들로 선택적으로 치환되거나 삽입된 직쇄 또는 분지쇄 하이드로카르빌 그룹(r 은 1 또는 2의 정수)이거나 또는 상기 단량체의 예비중합에 의해 얻어진 예비중합체이다. 바람직하게, r 은 2 또는 3이다. 이 유형의 예비중합체들은 단섬유들을 중합체 재료들에 고착시키는 것을 촉진하고, 염료를 직물섬유에 고착시키는 것을 증진하는데 바람직하게 사용될 수 있다.

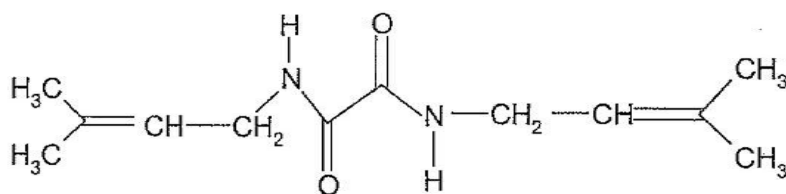
고분자 전구체의 중합 단계는 호모폴리머(homopolymr)를 제조할 수 있다.

그렇지 않으면, 고분자 전구체의 중합 단계는 고분자 전구체가 하나 또는 그 이상의 고분자 전구체와 혼합된 공중합체를 제조할 수 있다. 다른 고분자 전구체는 여기에 기재된 구조식들 중 어느 것에도 따를 수 있다. 그렇지 않으면, 공단량체는 화합물들의 다른 종류일 수 있다. 단량체는 가교제로서 공중합될 수 있다. 이들 구체예에서, 고분자 전구체는 다음 구조식의 화합물과 반응할 수 있다.



상기 식에서 R^1 , R^2 , R^4 , R^{13} , X^1 은 구조식 (I)과 관련하여 정의한 바와 같고, r 은 2 또는 그 이상의 정수이며, R^6 는 원자가 r 의 브릿지 그룹 또는 결합이다. 바람직하게, r 은 2이다. 구조식 (XI)의 화합물의 사용은 고분자 전구체가 $-\text{R}^3-\text{R}^5-\text{Y}^1$ 그룹을 포함하지 않을 때 특히 이점이 있다. 그러나, $-\text{R}^3-\text{R}^5-\text{Y}^1$ 그룹을 포함하는 고분자 전구체의 구체예는 또한 식 (XII)의 화합물과 반응할 수도 있다.

[0061] 가교제는 구조식 (XIII)의 화합물일 수 있다.



[0062] (XIII)

[0063] 가교제의 다른 예시로는 N,N,N,N-테트라알릴에탄디아미드, 및 2,2',2'',2'''-(에탄-1,2-디일비스(아자네트리일)테트라키스(N,N-디알릴아세타미드)를 포함한다.

[0064] 단량체 또는 공단량체는 고분자 전구체를 생산하기 위하여 예비중합될 수 있다. 전형적으로 열개시제가 사용되고, 주변 온도보다 높은 온도에서 예비중합이 수행된다.

[0065] 단섬유는 인조섬유일 수 있다. 본 발명에 따라 처리될 수 있는 인조 섬유의 예는 아라미드, 나일론, 그리고 폴리에스테르이다. 그러므로 처리된 단섬유들은 아라미드, 나일론, 또는 폴리에스테르 섬유들을 포함할 수 있다. 단섬유들은 전체가 아라미드 섬유로 구성될 수도 있고, 아라미드 섬유와 다른 종류의 섬유가 최소한 하나 섞인 것을 포함할 수도 있다. 아라미드 섬유들은 메타-아라미드 섬유 및/또는 파라-아라미드 섬유일 수 있다. 바람직한 아라미드 섬유들의 예는 케블라(RTM), 커멜(RTM), 그리고 트와론(RTM)이 있다. 아라미드 섬유와 다른 종류의 섬유의 혼합물은 비스코스 섬유와 함께 다양한 아라미드 섬유의 혼합물을 포함하고, 방열 비스코스 섬유일 수 있다. 50% 아라미드 및 50% 방열 비스코스와 같은 혼합 또는 파라-아라미드, 레이온, 그리고 폴리벤즈이미다졸 섬유의 혼합 등과 같은 혼방이 사용될 수 있다.

[0066] 천연 섬유의 처리 또한 본 발명의 범위 안에 있다.

[0067] 그 방법은 단섬유의 염색에 사용될 수 있고, 단섬유를 적어도 하나의 염료와 접촉시키는, 중합체 코팅이 염료의 단섬유 고착을 증진하는 추가적인 단계를 포함할 수 있다. 아라미드 단섬유가 이 방식으로 염색될 수 있는 것은 매우 이점이 있다.

[0068] 염료는 산성 염료 또는 염기성 염료일 수 있다. 산성 염료 또는 염기성 염료에의 고착은 하나 또는 그 이상의 고분자 전구체 내에서의 적합한 관능기의 공급에 의해 바람직하게 향상될 수 있다. 예로서, 아민기는 산성 염료와 관련하여 바람직하게 사용될 수 있고, 카르복실 치환기는 염기성 염료와 관련하여 바람직하게 사용될 수 있다. 어떤 특정한 이론이나 추측에 얽매지 않고, 이들 관능기들의 존재는 관능기들과 염료 사이에 결합 또는 다른 상호작용이 일어나도록 해 준다고 믿어진다. 다른 유형의 염료들의 사용은 본 발명의 범위 안에 있다. 더욱이, 본 발명은 관능기와 염료간의 결합이나 상호작용에 한정되지 않는다. 예를 들면, 염료들은 코팅의 중합 구조 안으로의 확산과 같은 다른 메커니즘들을 통하여 단섬유에 남을 수 있다는 것이 예견된다.

[0069] 다른 경우에 있어서, 바인더에 포함되어 있는 안료와 같은 적어도 하나의 물질은 고분자 코팅이 단섬유에 바인더 및/또는 상기 물질의 고착을 증진시키는 역할을 한다. 바인더 및 유용한 물질은 거래업계에 알려져 있는 것이 사용된다. 예를 들어, 카본 블랙이 안료로서 사용될 수 있다. 하나 또는 그 이상의 염료를 포함하는 바인더를 사용하는 것이 가능하다.

[0070] 단섬유는 또한 민무늬의 채색되지 않은 것일 수 있다. 선택적으로 더 바람직하게, 고분자 코팅 아래의 단섬유는 하나 또는 하나 이상의 초별염색의 빛 흡수물질(pre-colouring light absorbing substances)에 의해 초별 염색이 될 수 있다. 이러한 초별염색의 빛 흡수물질은 고분자 코팅의 코팅단계에 앞서 단섬유에 처리가 된다, 그러므로 초별염색의 빛 흡수물질은 고분자 코팅의 바로 아래에 위치하게 된다. 초별염색된 단섬유의 사용의 이점은 염료나 안료와 같은 염색물질이 고분자 코팅 위로 고착되는 일련의 단계에 대한 복잡성과 비용을 감소시키는 것이다. 본 발명의 고분자 코팅은 민무늬의 채색되지 않은 단섬유 뿐만 아니라 초별염색된 단섬유에도 잘 고착될 수 있다.

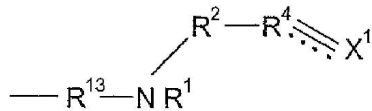
[0071] 단섬유의 처리는 단섬유를 고분자 물질에 연결하는 것일 수 있고, 이 고분자 물질을 상기 단섬유에 접촉하는 추가 단계를 포함할 수 있다. 그러므로 고분자 코팅은 상기 단섬유를 고분자 물질에 고착되는 것을 증진시키는 역할을 한다. 비록 단섬유가 이러한 방식으로 다양한 고분자 물질에 고착될 수 있다 할지라도, 특히 낮은 표면에너지의 고분자 물질의 고착에 사용하는 데에 이점이 있다. 바람직한 실시예로서, 고분자 물질은

엘라스토머이다. 오해의 여지가 없도록, 이 엘라스토머는 천연 고무 및 합성고무에 관련된 것을 모두 포함한다. 단섬유는 전통적으로 고착이 어려운 실리콘 고무, 불소-실리콘 고무, 불소탄소 고무 또는 에틸렌 프로필렌 고무 (EPDM)와 같은 다양한 엘라스토머에 고착될 수 있다.

[0072] 전통적으로, 단섬유는 높은 온도 및/또는 압력의 조건하에서 고분자와 접촉할 수 있다.

[0073] 이러한 방식에서, 합성구조는 고분자 물질에 연결된 단섬유를 가진 형태를 가질 수 있다. 단섬유는 고분자 물질로부터 형성된 호스 또는 벨트에 고착될 수 있다. 강화고무 압력 호스가 생산될 수 있다. 다른 응용 사례로는 타이어 및 에어쿠션이 있다.

[0074] 본 발명의 제2 특징에 따르면, 고분자 코팅을 가진 단섬유나 섬유가 제공되고 이 고분자 코팅은 하기 화학식 (I)의 기를 포함하는 고분자 전구체를 중합하여 형성된 고분자를 포함한다.



[0075] (I)

[0076] 상기 식에서 R^2 및 R^3 는 독립적으로 $(\text{CR}^7\text{R}^8)_n$, CR^9R^{10} , $\text{CR}^7\text{R}^8\text{CR}^9\text{R}^{10}$, 또는 $\text{CR}^9\text{R}^{10}\text{CR}^7\text{R}^8$ 이고 (여기서 n 은 0.1 또는 2, R^7 및 R^8 은 독립적으로 수소, 할로젠겐 또는 하이드로카르빌임), R^9 및 R^{10} 중 어느 하나는 수소이고, 다른 하나는 전자 끌는 기(electron withdrawing group)이고, 또는 R^9 및 R^{10} 은 모두 전자 끌는 기이고, 그리고

[0077] R^4 및 R^5 는 독립적으로 CH 또는 CR^{11} 이고 (여기서 R^{11} 은 전자 끌는 기임),

[0078] 상기 점선은 화학결합(bond)의 존재 또는 부재를 나타내는 것으로, X^1 은 상기 화학결합이 부재할 때 CX^2X^3 이고 상기 화학결합이 존재할 때 CX^2 이고, Y^1 은 상기 화학결합이 부재할 때 CY^2Y^3 이고 상기 화학결합이 존재할 때 CY^2 이며, X^2 , X^3 , Y^2 및 Y^3 는 독립적으로 수소, 불소 또는 다른 치환체이고, R^1 은 수소, 할로젠겐, 니트로, 또는 하이드로카르빌이고, 선택적으로 관능기 또는 $\text{---R}^3 - \text{R}^5 \equiv \text{Y}^1$ 으로 치환되거나 삽입되고, R^{13} 은 C(O) 또는 S(O)₂이다.

[0079] 반면에 상기 언급된 본 발명과 달리, 상기 또는 이하의 명세서 및 청구항에 나타나 있는 특징을 가진 일종의 특허성 있는 조합(combination) 또는 서브컴비네이션(sub-combination)으로 확장이 된다. 예를 들어, 본 발명의 상기 제1 특징의 구성성분은 본 발명의 상기 제2 특징의 구성성분과 결합될 수 있다.

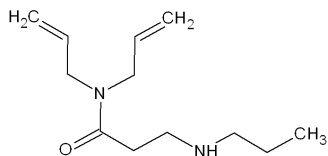
[0080] 특별한 언급이 없다면, 이하에 모든 퍼센트의 표시는 중량%를 나타낸다.

[0081] 실시예 1 - N,N-디알릴-3-(프로필아미노)프로판아미드 및 N,N,N,N-테트라알릴에탄디아미드를 사용한 실리콘 및 불소 엘라스토머에 대한 m-아라미드의 고착 증진

[0082] N,N-디알릴-3-(프로필아미노)프로판아미드 및 N,N,N,N-테트라알릴에탄디아미드의 혼합물(중량비 9:1)에 열개시제(Vazo 67, DuPont, 전체 단량체 혼합물에 대한 5 중량%)를 넣고, 완전히 용해될 때까지 혼합하였다. 그 후, 이 혼합물은 점성이 있는 황색 오일을 생성하기 위하여 일정하게 혼합하면서 70° C에서 8 시간 동안 유지되었다. 황색 오일에 광개시제(시바 이르가큐어(Ciba Irgacure)819, 2 중량%)를 넣고 완전하게 혼합하였다.

[0083] 그 후, 이 제제는 평방미터당 약 5 그램의 코팅중량으로 m-아라미드 옷감(DuPont Nomex) 스트립의 각각의 측면 상에 적용되었다. 이 코팅은 각각의 층이 적층된 후 철이 도핑된 수은 벌브를 사용한 200W/cm UV원에 의해 연속적으로 경화되었다.

[0084] 불소-엘라스토머, 및 개시제 또는 다른 경화제를 포함하는 실리콘 화합물의 스트립은 고착이 증진된 직물의 각 측면에 놓였다. 그리고 나서 불소-엘라스토머 및 실리콘 고무를 경화시키기 위해서, 그리고 직물과 이들의 화학 결합을 위해서, 약 190° C 및 65 내지 80 psi에서, 15 분 동안 처리되었다.



[0085]

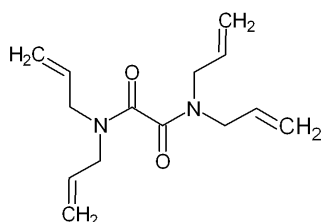
[0086] N, N-디알릴-3-(프로필아미노)프로판아미드

[0087] N, N-디알릴-3-(프로필아미노)프로판아미드의 합성

[0088] 3-브로모프로피오닐클로라이드 및 디클로로메탄의 혼합물(1:1 v/v)이 10° C 이하에서 2 시간 동안 일정하게 혼합하면서 다소 과량의 디알릴아민 및 디클로로메탄(DCM)의 혼합물에 드롭방식으로 첨가되었다. 그후, 희석된 HCl 및 디클로로메탄에 세척되고, 유기 분율이 유지되었다. DCM 내에서 생성 용액은 실리카(60A)를 사용한 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제되고, DCM은 황색 액체인 3-브로모-N,N-디알릴프로필아미드 중간체의 수율을 향상시키기 위하여 제거되었다. 수율은 70%였다.

[0089] 상기 3-브로모-N,N-디알릴프로필아미드 중간체 (30 g, 129 몰)는 THF에 추가되었다(1:1 v/v). 그후, 1-프로필아민 (43.1 g, 0.730 몰), 탄산칼륨 (90 g, 0.652 몰) 및 THF (133.6 g, 1.850몰)이 혼합된 환류 혼합물에 2 시간 동안 드롭방식으로 투입하였다. 환류 혼합물은 1 시간 동안 일정하게 혼합되면서 냉각되었다.

[0090] 냉각된 반응 혼합물은 물(400 ml)로 세척하고, 탄산칼륨을 용해시켰다. 그리고 옮겨진 황색의 유기 상단층이 맑아질 때까지 두었다. 이 층은 후에 다시 물로 세척하고, 분리하여, 황색 액체인 N, N-디알릴-3-(프로필아미노)프로판아미드 생성물을 얻을때까지 건조시켰다. 수율은 최대 65%였다.



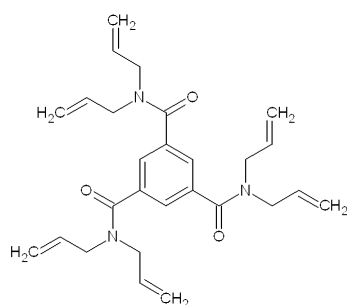
[0091]

[0092] N, N, N, N-테트라알릴에탄디아미드

[0093] N, N, N, N-테트라알릴에탄디아미드의 합성

[0094] 깨끗하고, 건조된 옥사로일 클로라이드(C10OCCOOC1)(200 몰)을 건조된 디클로로메탄 200 ml와 함께 3구 둥근바닥(RB) 플라스크에 넣었다. 깨끗하게 정제된 디알릴아민 400 몰)을 트리에틸아민(400 몰)에 넣고, 건조된 디클로로메탄에 추가적으로 희석하였다(1:1 v/v). 그리고 적하병(dropping funnel)에 넣고 상기 반응 플라스크에 넣었다. 질소 가스 다른 2구를 통해 베셀을 이용하여 추출한다. HCl 생성물을 중화시키기 위하여, 잔여 가스는 CaCO₃ 용액을 통해 거품으로 되었다. 그후, 반응용기는 염의 물/얼음 배치에 넣고, 냉각시킨다. 디알릴아민 /트리에틸아민/DCM은 산성 클로라이드 용액에 연속적인 마그네틱 혼합을 이용하여 드롭방식으로 투입되었다. 온도는 관찰되고, 5 내지 10° C 사이에서 유지된다. 디알릴아민 및 트리에틸아민의 적하는 3 시간 후 정지되고, 반응은 한 시간 동안 혼합되었다.

- [0095] 에틸 아세테이트 및 알루미늄을 사용한 박층 크로마토그래피가 출발 물질과 생성물을 비교하면서 이 반응을 관찰하기 위하여 사용되었다. 아이오딘은 플레이트를 발생하게 하기 위하여 사용되고, 반응 생성물은 출발 물질보다 더욱 용리된 점으로 보일 수 있다.
- [0096] 아민 클로라이드 및 과량의 디알릴아민을 제거하기 위하여, 반응 리큐르는 3M의 HCl로 세척되었다. 단량체는 DCM 분율을 유지하고, 분리 편셀을 사용하여 제거되었다. 두번의 세척에 100ml의 HCl가 사용되었다. 그후 용매가 회전증발기에서 제거되었다.
- [0097] 생성물은 디클로로메탄에 투입되고(1:1 v/v), 용리액(eluent)으로 디클로로메탄과 함께 실리카 겔(Merck, 크로마토그래피의 그레이드 60) 컬럼을 통과하였다.
- [0098] 실시예 2 - N, N-디알릴-3-(프로필아미노)프로판아미드 및 N,N,N',N'-테트라알릴에탄디아미드를 사용한 EPDM 고무에 대한 m-아라미드의 고착 증진
- [0099] 실시예 1에서 사용된 동일한 제제 코팅방법이 직물 m-아라미드 섬유와 함께 사용되었다. 그러나 EPDM 고무 화합물의 두 장의 시트 사이에 대신 두었다. 이 m-아라미드 섬유는 증가된 압력(45 내지 75 psi) 및 온도(190° C)에서 15 분 동안 EPDM과 화학결합이 되었다.
- [0100] 실시예 3 - 벤젠-1,3,5-트리카르복실산-트리스-N,N-디알릴아미드 및 2,2',2'',2'''-(에탄-1,2-디일비스(아잔트리일))테트라키스(N,N-디알릴아세트아미드)를 사용한 실리콘 고무 및 불소 엘라스토머에 대한 m-아라미드의 고착 증진
- [0101] 벤젠-1,3,5-트리카르복실산-트리스-N,N-디알릴아미드 및 2,2',2'',2'''-(에탄-1,2-디일비스(아잔트리일))테트라키스(N,N-디알릴아세트아미드)의 혼합물이 각각 9:1의 중량비로 제조되었다. 광개시제(시바 이르가큐어(Ciba Irgacure) 127)를 단량체 혼합물 전체 중량에 대하여 3%로 넣고, 혼합물의 가열을 유지하면서 용해시켰다. 그후, 이러한 제제는 평방미터당 약 10 그램의 코팅중량으로 m-아라미드 옷감(DuPont Nomex) 스트립의 각각의 측면 상에 적용되었다. 이 코팅은 각각의 층이 적층된 후 철이 도핑된 수은 별브를 사용한 200W/cm UV원에 의해 연속적으로 경화되었다.
- [0102] 불소-엘라스토머, 및 개시제 또는 다른 경화제를 포함하는 실리콘 화합물의 스트립은 고착이 증진된 직물의 각 측면에 놓였다. 그리고 나서 불소-엘라스토머 및 실리콘 고무를 경화시키기 위해서, 그리고 직물과 이들의 화학결합을 위해서, 약 175° C에서, 25 분 동안 40톤 업-스트로킹 프레스(up-stroking press) 하에서 가공되었다.

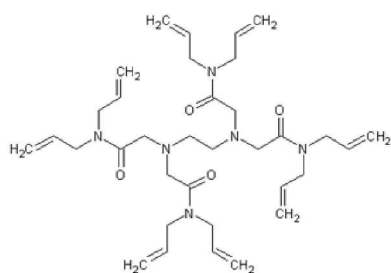


[0103]

[0104] 벤젠-1,3,5-트리카르복실산-트리스-N, N-디알릴아미드

[0105] 벤젠-1,2,4-트리카르복실산-트리스-N, N-디알릴아미드의 합성

[0106] N,N-디알릴아민 (128.26 g, 1.32 몰) 및 디클로로메탄 (106.0 g, 1.248 몰)의 혼합물은 펀넬(funnel)에 넣고, 그리고 계속 저으면서 디클로로메탄 (530.0g, 6.24몰)과 1,3,5-트리메조일클로라이드(53.1g, 0.200 몰)의 냉각된 혼합물이 담긴 반응 용기에 75분에 걸쳐 드립 방식으로 첨가하였다. 디알릴아민 용액을 첨가하는 동안 10° C 이하의 온도로 유지하였고, 그리고 나서 계속 저으면서 또 다른 60분 동안 실온으로 되돌려 놓았다. 상기 유기 반응 생성물은 디알릴아민 의 염산 염을 제거하기 위해서 과량의 물(1x600ml 및 2x300ml)로 세척하였다. 뒤이어 MgSO₄로 건조하였다. 고체는 여과하여 걸러지고, 그리고 상기 용매는 진공 상태에서 제거되었다. 그후, 상기 원료 생성물(crude product)은 실리카 컬럼 및 용리체로서 디클로로메탄을 사용한 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 정제되었다. 상기 디클로로메탄은 열은 황색의 점성을 가진 생성물을 얻기 위해서 진공 상태에서 다시 제거되었다. 수율은 60.2%였다.



[0107]

[0108] 2,2',2'',2'''-(에탄-1,2-디일비스(아잔트리일))테트라키스(N,N-디알릴아세트아미드)

[0109] 2,2',2'',2'''-(에탄-1,2-디일비스(아잔트리일))테트라키스(N,N-디알릴아세트아미드) 의 합성

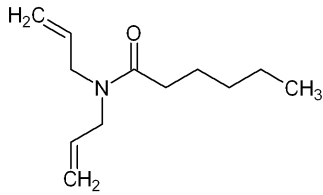
[0110] 4-디메틸아미노 피리딘 (0.5 g), 디사이클로헥실카르보디이미드 (103.0 g), 에틸렌디아민 테트라아세트산 (36.0g), 디알릴아민 (53.0g) 및 디클로로메탄 (250g)의 혼합물을 반응 용기에 넣고, 그리고 약 120° C에서 120 시간 동안 일정하게 저으면서 유지되었다. 그후, 반응에서 생성된 우레아를 포함하는 고체는 여과에 의해 제거되고, 그리고 진공상태에서 아민 및 용매의 제거가 이루어졌다. 불순물 제거 후, 깨끗하고, 점성이 있는 오일이 65%까지 획득되었다.

[0111] 실시예 4 - N,N-디알릴 헥산아미드 및 N,N,N',N'-테트라알릴에탄디아미드를 사용한 실리콘 고무 및 불소엘라스토머에 대한 폴리(에스테르) 직물의 고착 증진

[0112]

[0113] N,N-디알릴 헥산아미드 및 N,N,N',N'-테트라알릴에탄디아미드가 혼합물(중량비 9:1)에 열 개시제(Vazo 67, DuPont)를 전체 혼합물에 대해 초기 1 중량%로 넣고, 각 반응시간 후 1%씩 증가시켜, 전체 8 시간의 반응시간 동안 70° C로 반응온도를 유지하면서 5%가 될 때까지 투입하였다. 점성이 있는 황색 오일이 생성되었다. 광개시제(시바 이르가큐어(Ciba Irgacure)819)를 전체 용액에 대하여 2 중량%로 넣고, 완전하게 혼합하였다. 그후 이 제제는 평방미터 당 약 5 그램의 코팅중량으로 편물 폴리(에스테르) 섬유 스트립의 각각의 측면 상에 UV 경화와 함께 적용되었다. UV 경화는 각각의 층이 적층된 후에 연속적으로 수행되었다.

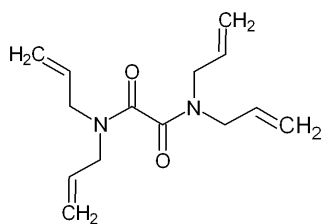
- [0114] 불소-엘라스토 및 실리콘 화합물의 스트립은 고착이 증진된 층과 함께 코팅된 편물 폴리(에스테르) 섬유에 놓였다. 그리고 나서 불소-엘라스토머 및 실리콘 고무를 경화시키기 위해서, 그리고 직물과 이들의 화학 결합을 위해서, 약 190° C 및 45 내지 75 psi에서, 25 분 동안 처리되었다.



- [0115]
[0116] N,N-디알릴 헥산아미드

- [0117] N,N-디알릴헥산아미드의 합성

- [0118] 디알릴아민 (>99%, 70.85 g), 디클로로메탄 (265.0 g) 및 트리에틸아민 (>98%, 73.4g)의 혼합물은 헥삼오일 클로라이드(>98%, 96.15 g) 및 디클로로메탄 (530.0g)의 혼합물에 195 분 동안 온도를 0 내지 10° C로 유지하면서 드립 방식으로 첨가하였다. 그 다음 이 반응 용기는 추가적으로 60 분 동안 혼합을 유지하면서 상온에서 데워졌다. 생성된 반응 리큐어는 HCl (3M, 600ml)로 세척되고, 유기상이 분리되어 무수 MgSO₄로 건조되었다. 여과 후, 디클로로메탄을 포함하는 휘발성 물질이 진공상태에서 제거되었고, 원료 생성물은 용리제로서 실리카 및 에틸 아세테이트를 사용한 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 추가적으로 정제되었다. 황색 오일의 수율 64%를 달성하기 위하여 에틸 아세테이트는 진공상태에서 생성물로부터 제거되었다.



- [0119]
[0120] N, N, N' N'-테트라알릴에탄디아미드

- [0121] 실시예 5 - N,N-디알릴-2-(부틸디알릴카르바모일메틸아미노)아세트아미드 및 N,N-디알릴-3-(프로필아미노)프로판아미드로 구성된 고착 증진층을 사용하여 m-아라미드 섬유에 대한 산성염료의 고착 증진

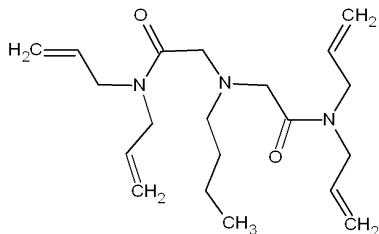
- [0122] N,N-디알릴-2-(부틸-디알릴카르바모일메틸아미노)아세트아미드(74.4 g) 및 N,N-디알릴-3-(프로필아미노)프로판아미드 (18.6 g)의 혼합물은 열개시제(DuPont Vazo67, 5.0 g)를 넣어서 일정하게 혼합한 후 70° C에서 예열되었다. 이 반응 혼합물은 점성이 있는 액체를 생성하기 위하여 광개시제(시바 이르가큐어(Ciba Irgacure)819, 2.0 g)를 넣어서 혼합물에 완전히 용해시킨 후 70° C에서 10 시간 동안 연속적으로 혼합하였다.

- [0123] 그 후, 이 제제는 평방미터당 약 20 그램의 코팅중량으로 역방향 롤러 방법을 사용하여 m-아라미드 섬유에 코팅되고, 칼륨이 도핑된 수은 벌브를 사용한 200W/cm의 UV 램프로 경화하였다.

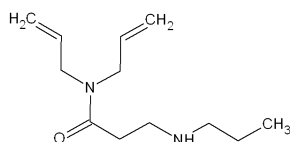
- [0124] 가공된 직물의 산성 염색은 용액 안에 산성 염료를 포함하는 날염 풀을 기반으로 한 물을 적용하여 수행되었다. 상기 풀은 상기 직물에 자유로이 적용될 수 있다. 그 다음 130° C에서 60 분 동안 염색된 직물을 가열하고, 뒤이어 180° C에서 5분 동안 가열하였다. 염색된 직물을 식힌 후에는 알칼리성 탄산칼륨 용액(pH 10)으로 세척하

고, 물로 행구고 그리고 나서 건조하였다.

- [0125] 그렇지 않으며, 상기 가공된 직물은 수용액(예를 들면, 에시드 그린 25(acid green 25)의 5% 농도) 내에서 단순히 산성 연료로 처리되고, 10 분 동안 70° C에서 가열되었다. 그후, 이 샘플은 물로 세척하고, 알칼리성 탄산 칼륨 용액(pH 10)으로 세척하고, 물로 행구고 그리고 나서 건조하였다.



- [0126]
- [0127] N,N-디알릴-2-(부틸-디알릴카르바모일메틸아미노) 아세트아미드



- [0128]
- [0129] N,N-디알릴-3-(프로필아미노)프로판아미드

- [0130] N,N-디알릴-2-(부틸-디알릴카르바모일메틸아미노) 아세트아미드의 합성

- [0131] 클로로아세틸 클로라이드(>98%, 212 g, 1.883 몰) 및 디클로로메탄(397.5 g, 4.680 몰)을 반응 용기에 넣고, 5° C까지 냉각시켰다. N,N-디알릴아민(깨끗하게 정제된 것, 402.57 g, 4.143 몰)을 아이클로로메탄(397.5 g, 4.680 몰)에 넣고, 이 혼합물을 온도를 10° C 이하로 유지하고 여러 시간동안 일정하게 혼합하면서 클로로아세틸 클로라이드 혼합물에 드립방식으로 첨가하였다. 그후 이 반응 혼합물은 상온으로 옮겨서 물(1.51)로 세척하였다. 상기 유기상은 다시 물로 세척하여 분리하였다. 황색 오일의 수율을 향상시키기 위하여 용액 및 휘발성 물질은 진공상태에서 유기상으로부터 제거되고, 에틸 아세테이트 용리제 및 에틸 아세테이트를 사용한 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 추가적으로 정제되었다. 황색 오일의 수율을 향상시키기 위하여 진공상태에서 용리제를 제거하였다. 수율은 최대 78%였다.

- [0132] N,N-디알릴-2-클로로아세트아미드(86.75 g, 0.500 몰), 트리에틸아민(154.38 g, 1.500 몰) 및 테트라하이드로퓨란(222.25 g, 3.082 몰)은 15 분 동안 일정하게 혼합하면서 드립방식으로 첨가된 1-부틸아민(99%, 18.29 g, 0.250 몰)과 함께 반응 플라스크에 충전되었다. 반응 온도는 환류가 될 때까지 상승되었고, 4 시간 동안 유지되었다. 그후, 이 반응은 상온에서 냉각되고, 반응 리큐르로부터 트리에틸아민 염산 염이 정제되었다. 진공상태에서 용매가 제거된 후, 생성물을 디클로로메탄 (200ml)에 넣고, 물 (300ml)로 두번 세척하였다. 상기 유기상을 분리하고, 마그네슘 설페이트로 건조한 후 정제하였다. 그후, 옅은 황색 오일의 수율을 향상시키기 위하여 진공상태에서 용매를 제거하였다. 수율은 최대 88%였다.

- [0133] N, N-디알릴-3-(프로필아미노)프로판아미드의 합성

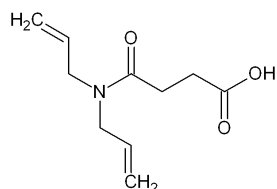
- [0134] 3-브로모프로피오닐클로라이드 및 디클로로메탄의 혼합물(1:1 v/v)이 10° C 이하에서 2 시간 동안 일정하게 혼합하면서 다소 과량의 디알릴아민 및 디클로로메탄(DCM)의 혼합물에 드립방식으로 첨가되었다. 그후, 희석된 HCl 및 디클로로메탄에 세척되고, 유기 분율이 유지되었다. DCM 내에서 생성 용액은 실리카(60A)를 사용한 컬럼

크로마토그래피에 의해 정제되고, DCM은 3-브로모-N,N-디알릴프로필아미드 중간체의 수율을 향상시키기 위하여 제거되었다. 수율은 70%였다.

- [0135] 상기 3-브로모-N,N-디알릴프로필아미드 중간체(30 g, 129 몰)는 THF에 추가되었다(1:1 v/v). 그후, 1-프로필아민(43.1 g, 0.730 몰), 탄산칼륨(90 g, 0.652 몰) 및 THF(133.6 g, 1.850몰)이 혼합된 환류 혼합물에 2 시간 동안 드롭방식으로 투입하였다. 환류 혼합물은 1 시간 동안 일정하게 혼합되면서 냉각되었다.
- [0136] 냉각된 반응 혼합물은 물(400 ml)로 세척하고, 탄산칼륨을 용해시켰다. 그리고 옮겨진 황색의 유기 상단층이 맑아질때까지 두었다. 이 층은 후에 다시 물로 세척하고, 분리하여, 황색 액체인 N, N-디알릴-3-(프로필아미노)프로판아미드 생성물을 얻을때까지 건조시켰다. 수율은 최대 65%였다.
- [0137] 실시예 6 - 벤젠-1,3,5-트리카르복실산-트리스-N, N-디알릴아미드로 구성된 고착 증진층을 사용하여 m-아라미드 섬유에 대한 산성염료의 고착 증진
- [0138] 벤젠-1,3,5-트리카르복실산-트리스-N, N-디알릴아미드는 광개시제(ITX, 3 중량%) 및 아민 상승제(4-디메틸아미도벤조에이트, 2 중량%)와 혼합하였다. 그리고, 평방미터당 20 그램의 코팅 중량으로 m-아라미드 섬유에 역방향 롤러방법을 적용하였다. 이것은 철 도핑된 수은 벌브를 사용한 집속 200W/cm UV 램프하에서 경화되었다.
- [0139] 가공된 직물의 산성 염색은 용액 안에 산성 염료를 함유하는 날염 풀을 기반으로 한 물을 적용하여 수행되었다. 상기 풀은 상기 직물에 자유로이 적용될 수 있다. 그 다음 130° C에서 60분 동안 상기 염색된 직물을 가열하고, 뒤이어 180° C에서 5분 동안 가열하였다. 염색된 직물을 식힌 후에는 알칼리성 탄산칼륨 용액(pH 10)으로 세척하고, 물로 행구고 그리고 나서 건조하였다.
- [0140] 벤젠-1,3,5-트리카르복실산-트리스-N, N-디알릴아미드의 합성
- [0141] N,N-디알릴아민(>99%, 128.26g, 1.32 몰)과 디클로로메탄(106.0g, 1.248 몰)의 혼합물은 펀넬(funnel)에 넣고, 그리고 계속 저으면서 디클로로메탄 (530.0g, 6.24몰)과 1,3,5-트리메조일클로라이드(53.1g, 0.200 몰)의 냉각된 혼합물이 담긴 반응 용기에 75분에 걸쳐 드롭방식으로 첨가하였다. 디알릴아민 용액을 첨가하는 동안 10° C 이하의 온도로 유지하였고, 그리고 나서 계속 저으면서 또 다른 60분 동안 실온으로 되돌려 놓았다. 상기 유기 반응 생성물은 디알릴아민 의 염산 염을 제거하기 위해서 과량의 물(1x600ml 및 2x300ml)로 세척했다. 뒤이어 무수 MgSO₄로 건조했다. 고체는 여과하여 걸러지고, 그리고 상기 용매는 진공 상태에서 제거되었다. 그후, 상기 원료 생성물(crude product)은 실리카 컬럼 및 용리제(eluent)로서 디클로로메탄을 사용한 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 정제되었다. 상기 디클로로메탄은 옅은 황색의 점성을 가진 생성물을 얻기 위해서 진공 상태에서 다시 제거되었다. 수율은 60.2%였다.
- [0142] 염기성 염료는 비슷한 방식으로 적용될 수 있고, 그리고 부분 단량체 구조식으로서 산성기(acid group)가 존재할 때 향상된 염색을 보여줄 수 있다.
- [0143] 실시예 7 - 4-(디알릴아미노)-4-옥소부탄산 및 N, N, N', N'-테트라알릴에탄디아미드로 구성된 고착 증진층을 사용한 m-아라미드 섬유에 대한 염기성 염료의 고착 증진
- [0144] 4-(디알릴아미노)-4-옥소부탄산 및 N, N, N', N'-테트라알릴에탄디아미드의 혼합물은 각각 3:1의 중량비로 제조

되었다. 이 광개시제에 시바 이르가큐어 819(Ciba Irgacure 819)를 전체 단량체 대비 3 중량%로 첨가하였고, 완전히 용해될때까지 저었다. 이 제제는 그후 평방미터당 약 20 그램의 코팅 중량으로 역방향 롤러 방법을 사용한 m-아라미드 섬유 상에 코팅되었다. 그리고 갈륨이 도핑된 수은 벌브를 사용하여 집속 120W/cm UV 광원하에서 경화되었다.

[0145] 그후 상기 가공된 섬유는 70° C에서 10분 동안 물과 베이직 블루(basic blue) 26 (3 중량% 용액)의 용액 안에 섬유가 이머전(immersion)되어 염색되었다. 뒤이어 물은 아세트산 용액으로 섬유를 세척하고, 물로 행구고 그리고 따뜻한 공기로 건조하였다.

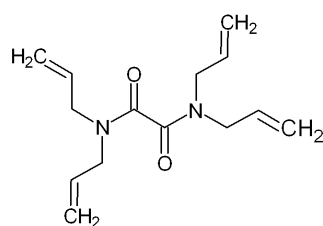


[0146]

[0147] 4-(디알릴아미노)-4-옥소부탄산

[0148] 4-(디알릴아미노)-4-옥소부탄산의 합성

[0149] 디클로로메탄(50ml)과 디알릴아민(>99%, 24.5g)를 포함한 용액은 계속 저으면서, 디클로로메탄(200ml)에 숙신산 무수물(>98%, 25.3g)을 포함한 용액에 1시간에 걸쳐 드랍 방식으로 첨가되었다. 상기 디알릴아민이 첨가되는 동안에 온도는 10 내지 20° C 유지되었고, 반응 동안에 계속 저었다. 모든 디알릴아민이 첨가된 후에, 반응은 30분 동안 진행되었다. 후에 상기 혼합물은 HCl(100ml, 3 몰)로 한번 세척되고, 포화 탄산칼륨 용액(200ml)으로 한번 세척되고, 그리고 나서 물 (200ml)로 두 번 세척하였다. 유기상(organic phase)은 MgSO₄로 건조되고, 걸러지고, 그리고 용매는 얇은 황색 오일을 얻기 위해서 진공 상태에서 제거되었다.



[0150]

[0151] N, N, N' N'-테트라알릴에탄디아미드

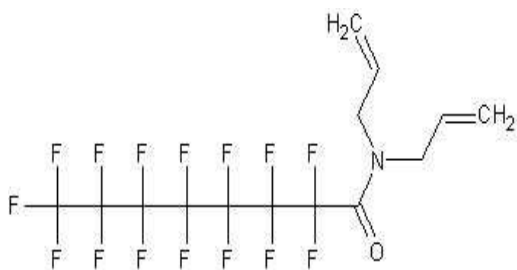
[0152] 실시예 8

[0153] N, N-디알릴-2-(부틸디알릴카르바모일메틸아미노)아세트아미드 및 N, N-디알릴-3-(프로필아미노)프로판아미드의 공중합체로 구성된 고착 증진층을 사용하여 나일론 6,6 섬유에 대한 산성 염료의 고착 증진

[0154] N, N-디알릴-2-(부틸-디알릴카르바모일메틸아미노)아세트아미드(56.0 g) 및 N, N-디알릴-3-(프로필아미노)프로판아미드(14.0g)의 혼합물은 75° C로 예열되었다. 이 혼합물에 N, N-디알릴-2-(부틸-디알릴카르바모일메틸아미노) 아세트아미드(21.6g) 및 N,N-디알릴-3-(프로필아미노)프로판아미드(5.4g)와 열개시제(DuPont Vazo 67, 3.0g)의 용액은 질소 분위기 하에서 계속 저으면서, 75° C의 온도를 유지하고, 10시간에 걸쳐, 첨가되었다. 10 시간의 반응시간 후에, 상기 용액은 냉각시키고 그리고 광개시제인 2-이소프로필 티오잔톤(thioxanthone)(ITX) (2.0g) 및 상승제(synergist)인 에틸 4-(디메틸아미노) 벤조에이트(EDB)(3.0g)을 첨가하였다. 두 첨가제는 완전

히 용해되었고, 그리고 사용하기 전에 단량체 혼합물에 혼합하였다.

- [0155] 이 제제는 그후 평방미터당 약 20 그램의 코팅 중량으로 역방향 롤러 방법을 사용한 나일론 6,6 섬유 상에 코팅되었다. 그리고 갈륨이 도핑된 수은 벌브를 사용한 200W/cm UV 램프하에서 경화되었다.
- [0156] 가공된 직물의 산성 염색은 용액 안에 산성 염료를 함유하는 날염 풀을 기반으로 한 물을 적용하여 수행되었다. 상기 풀은 상기 직물에 자유로이 적용될 수 있다. 뒤이어 130° C에서 60분 동안 상기 염색된 직물을 가열하고, 뒤이어 180° C에서 5분간 가열하였다. 염색된 직물을 식힌 후에 알칼리성 탄산칼륨 용액(pH 10)으로 세척하고, 물로 행구고 그리고 나서 건조하였다.
- [0157] 실시예 9 - N, N-디알릴-2-(부틸-디알릴카르바모일메틸아미노)아세트아미드로 만든 고분자로 구성된 고착 증진층을 사용한 m-아라미드 섬유에 대한 산성염료의 고착 증진
- [0158] N, N-디알릴-2-(부틸-디알릴카르바모일메틸아미노)아세트아미드(70.0 g)은 75° C로 예열되고, 후에 N, N-디알릴-2-(부틸-디알릴카르바모일메틸아미노)아세트아미드(27.0 g)와 열개시제(DuPont Vazo 67, 3.0 g)의 혼합물은 질소분위기 하에서, 계속 저으면서, 75° C가 유지되는 온도에서 10시간에 걸쳐 첨가되었다. 10시간의 반응 시간이 지난 후에, 상기 용액은 냉각시키고, 그리고 광개시제인 2-이소프로필 티오잔톤(thioxanthone)(ITX)과 상승제인 에틸 4-(디메틸아미노) 벤조에이트(EDB)(3.0 g)을 첨가하였다. 두 첨가제는 완전히 용해되었고, 그리고 사용하기 전에 단량체 혼합물 안에서 혼합되었다.
- [0159] 이 제제는 그후 평방미터당 약 10 그램의 코팅 중량으로 역방향 롤러 방법을 사용한 m-아라미드 섬유 상에 코팅되었다. 그리고 철 도핑된 수은 벌브를 사용한 200W/cm UV 램프 하에서 경화되었다.
- [0160] 가공된 직물의 산성 염색은 용액 안에 산성 염료를 함유하는 날염 풀을 기반으로 한 물을 적용하여 수행되었다. 상기 풀은 상기 직물에 자유로이 적용될 수 있다. 뒤이어 130° C에서 60분 동안 상기 염색된 직물을 가열하고, 뒤이어 180° C에서 5분간 가열하였다. 염색된 직물을 식힌 후에 알칼리성 탄산칼륨 용액(pH 10)으로 세척하고, 물로 행구고 그리고 나서 건조하였다.
- [0161] 실시예 10 - N, N-디알릴-3-(프로필아미노)프로판아미드, 벤젠-1,3,5-트리카르복실산-트리스-N, N-디알릴아미드 및 불소화된 단량체, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-펜타데카플로로-N,N-디(프로프-2-엔-1-일)옥탄아미드의 혼합물을 사용한 실리콘 고무 및 불소 엘라스토머에 대한 폴리(아라미드) 직물의 고착 증진
- [0162] N, N-디알릴-3-(프로필아미노)프로판아미드 (85.5 중량%), 벤젠-1,3,5-트리카르복실산-트리스-N,N-디알릴아미드 (9.5 중량%), 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-펜타데카플로로-N,N-디(프로프-2-엔-1-일)옥탄아미드 (2 중량%) 및 광개시제 이르가큐어(Irgacure) 127 (3 중량%, Ciba SC) 의 혼합물은 평방미터당 약 10 그램의 코팅 중량인 m-아라미드 천(DuPont Nomex)의 스트립(strip)의 각 측면 상에 적용되었다. 각 층이 철 도핑된 수은 벌브를 사용한 집속 200W/cm UV 광원을 사용하여 증착된 후에, 코팅은 순차적으로 경화되었다.
- [0163] 불소-엘라스토머의 스트립 및 개시제 또는 다른 경화제를 포함하는 실리콘 화합물은 고착이 증진된 직물의 각 측면에 놓였다. 그리고 나서 불소-엘라스토머 및 실리콘 고무를 경화시키기 위해서, 그리고 직물과 이들을 화학 결합을 위해서, 약 175° C에서, 25 분 동안 40톤 업-스트로킹 프레스(up-stroking press) 하에서 가공되었다.



[0164]

[0165]

2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-펜타데카플로로-*N,N*-디(프로프-2-엔-1-일)옥탄아미드

[0166]

2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-펜타데카플로로-*N,N*-디(프로프-2-엔-1-일) 옥탄아미드의 합성

[0167]

퍼플루오르옥타노일 클로라이드(20.0 g) 및 디클로로메탄(1.6 g)의 혼합물은 디알릴아민(9.88g, >99%) 및 디클로로메탄(1.72 g)의 혼합물에 저으면서, 1시간에 걸쳐 드랍 방식으로 첨가되었고, 0° C로 냉각되었다.

[0168]

상기 반응은 추가 시간동안 계속 저음으로써 실온에서 따듯하게 이루어졌다. 상기 생성물은 물 (500 ml)로 두 번 세척하였고, 뒤이어 매우 낮은 점도의 오렌지-황색 액체 (수율 79%)를 얻기 위해서 진공 상태에서 디클로로메탄이 제거되었다.