

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.³

C08G 65/32

C07F 7/18

(45) 공고일자 1984년01월28일

(11) 공고번호 특 1984-0000038

(21) 출원번호

특 1980-0002020

(22) 출원일자

1980년05월23일

(65) 공개번호

특 1983-0002833

(30) 우선권주장

074, 188 1979년09월10일 미국(US)

(71) 출원인

에스더블류에스 실리콘즈 코오프레이슨 레오나드 브렛츠 브루너
미합중국 49221 미시간주 아드리안

(72) 발명자

유겐 레이 마아틴

미합중국 49265 미시간주 온스테드 스프링빌 하이웨이 8023

(74) 대리인

김서일

심사관 : 김학수 (책자공보 제902호)**(54) 실릴화 폴리에에테르 조성물의 제조방법****요약**

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

실릴화 폴리에에테르 조성물의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본원 발명은 실릴화 폴리에에테르 조성물의 제조방법에 관한 것이다.

이제까지 부드럽고 명주 같은 내구성의 직물을 얻기 위하여 직물원료물질을 수산기가 말단에 위치한 오르가노폴리실록산, 교차결합제 및 촉매를 함유하는 조성물로 처리하여 왔다(버릴에 특허된 미국특허 제3,876,459호 및 리차아드슨에 특허된 미국특허 제3,770,489호 참조). 이와 같은 오르가노폴리실록산에 의한 처리는 예기한 목적에 매우 효과적이었으나 그 반면에 그것은 또한 처리된 물질에 대하여 어느 정도의 바람직하지 못한 특성을 주워 왔다. 예를 들면 오르가노폴리실록산으로 처리된 직물원료물질은 쉽게 때묻는 경향을 갖는다. 게다가, 오르가노폴리실록산은 이것으로 처리된 직물원료물질에 대하여 소수성(疎水性)을 부여하게 되어 처리된 물질의 안락성을 저감시키는 경향이 있다. 또한 게다가 오르가노폴리실록산은 일반적으로 애멀젼 형태로 직물원료물제에 적용되며, 이 애멀젼은 적용중에 분리되는 경향이 있기 때문에 불균일한 코오팅 결과를 가져오게 한다. 그리고 이와 같은 피복된 직물원료물질에 대하여 염색 또는 인쇄등과 같은 더한층의 처리를 하게 될 때에는, 직물원료 물질위의 오르가노폴리실록산의 불균일한 분포는 직물원료물질의 인쇄 및 염색의 질에 대하여 간섭하게 된다.

오르가노폴리실록산의 또 다른 불리점은 그것들은 일반적으로 1개 구성분보다 더 많은 구성분을 요하며, 그리고 일단 구성분이 혼합되어지면 결과 성분은 제한적 안정성을 가지게 되는 점이다.

직물원료물질에 대하여 열룩제거성을 주기 위하여 사용되는 실리콘함유 물질에 관하여는 핏트맨등에 특허된 미국특허 제3,716,517호 및 제3,716,518호에 설명되어 있다. 이 실리콘 함유물질은 소유성(疎油性)을 부여할 수 있는 최소한 1개의 단량체와 친수성을 부여할 수 있는 최소한 1개의 단량체를 공중합 함으로써 제조된다. 이 소유성 단량체는 3~18개의 퍼풀루오리네이티드(Perfluorinated) 탄소원자를 가진 말단에 자리잡은 퍼풀루오로알킬 그루우프를 함유하는 실란이다. 상기 친수성 단량체는 그 속에서 알킬렌 그루우프가 2~6개의 탄소원자를 함유하는 2개이상의 알킬렌옥사이드 그루우프를 가진 실란이다. 이 친수성 단량체들은, 염기의 존재하에서, 알킬부로마이드와 반응시킴으로써 모노에에테르화된 폴리알킬렌옥시글리코올을 해당 알릴에에테르로 변환시킨 후에, 이 중간체 반응생성물을 백금촉매의 존재하에서 실란함유수소와 반응시킴으로써 제조된다.

에에테르 결합을 함유하는 단량체를 생성하기를 소망할시에는 모노에에테르화된 폴리에틸렌옥시 글리코올은 아크릴로일 클로라이드와 함께 에스테르화되고, 그 후에 이 결과 생성 중간체에 대하여 수소함유실란 및 백금 촉매를 첨가한다.

상기한 친수성 단량체를 제조함에 있어서, 하나의 주성분은 상업적인 양으로 용이하게 입수할 수 없는 말단에 자리잡은 불포화폴리에에테르이다.

이 말단에 자리잡은 불포화폴리에에테르는 모노에에테르화 폴리알킬렌 옥시 글리코올과 알릴클로라이드를 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 게다가 또한, 핏트맨등에 의하여 설명된 실리콘 화합물을 에스테르 그루우프를 함유하지만 본원 발명에 의한 실릴화(Silylated) 폴리에에테르는 아민 또는 에스테르-아미드

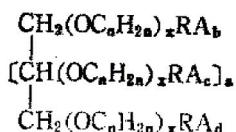
또는 에스테르 암모늄 또는 디에스터 결합을 함유한다.

그러므로 본원 발명의 이점(利點)중의 하나는 본원 발명에 의한 실리화 폴리에에테르는 폴리옥시알킬렌 글로코올 및 아미노기능(機能)실란과 같은 용이하게 입수될 수 있는 물질을 사용하는 점이다. 본원 발명에 의한 실릴화 폴리에에테르의 또 다른 이점은 교차결합되어 이것으로 처리된 직물원료 물질위에 친수성피복을 형성하는 점이다. 이 친수성은 인체의 발한(發汗)작용을 감소시킴으로써 직물원료물질의 안락성을 향상시켜준다. 또한 게다가 본원 발명에 의한 실릴화 폴리에에테르는 이것으로 처리된 직물원료 물질에 대하여 유연성(柔軟性)을 주기 때문에 아미노플래스트(aminoplast)로 처리된 직물원료물질에 주어진 조잡성(粗雜性)을 상쇄하여 준다. 또한, 본원 발명에 의한 실릴화 폴리에에테르는 아미노 플래스트수지(樹脂)까지 확장되어 어떤 적용에 있어서는 아미노플래스트수지를 대치할 수도 있다는 사실이 발견되었다.

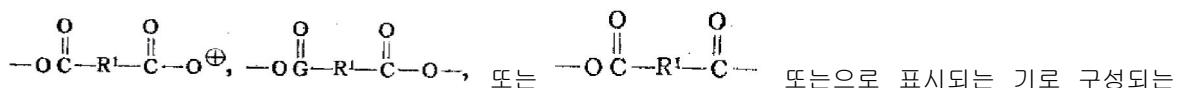
그러므로 본원 발명의 목적은 실릴화 폴리에에테르를 제공하는데 있으며, 또한 부드럽고 명주같은 얼룩 재침전 저항성이 양호한 특성을 부여하기 위하여 직물원료물질에 적용될 수 있는 실릴화 폴리에에테르를 제공하는 것이 본원 발명의 또 다른 목적이다. 또한, 본원 발명의 또 다른 목적은 친수성 특성을 부여하기 위하여 직물원료물질에 적용될 수 있는 실릴화 폴리에에테르를 제공하는 것이며, 또한 수용성이고 직물원료 물질에 적용전 및/또는 후에 분리되지 않는 실릴화 폴리에에테르를 제공하는데 있다. 본원 발명의 또 하나의 목적은 직물원료물질을 처리하는데 사용되는 단일성분의 수용성이 안정성의 실리콘 함유조성물을 제공하는데 있다.

상술한 본원 발명의 목적들은 다음과 같은 방법에 의하여 달성될 수 있는데, 일반적으로 하기 구조식의 실릴화 폴리에에테르를 마련하므로써 달성될 수 있다.

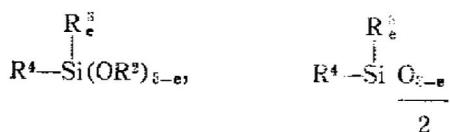
구조식



식중, 최소한 1개의 R은 $-\text{NH}_2$ (基), 암모늄기 또는 하기 구조식,



식 $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ || \quad || \\ -\text{O}-\text{C}-\text{R}^1-\text{C}-\text{O}-\text{H}$,의 기로 구성되는 그루우프로부터 선택되며, R^1 은 $-(\text{CH}_2)_y$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, 로 구성되는 그루우프로부터 선택되는 2가의 탄화수소기이거나, 또는 C_6H_4 , C_6H_8 및 C_{10}H_6 로 구성되는 그루우프로부터 선택되는 시클릭기(基)이고, 그리고 A는 하기 구조식,

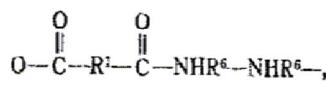
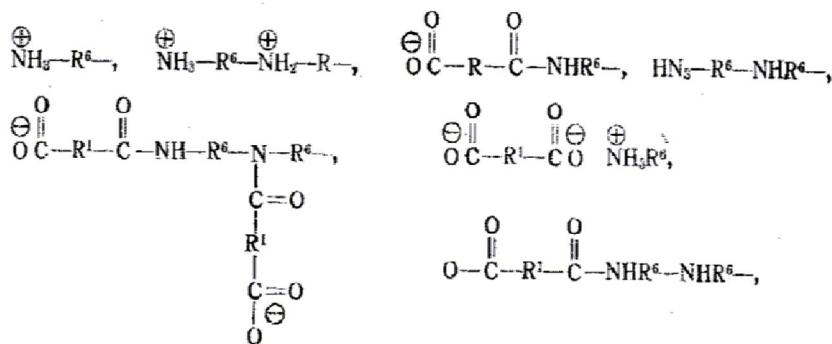


의 양이온 또는 음이온 기와 하기 구조식

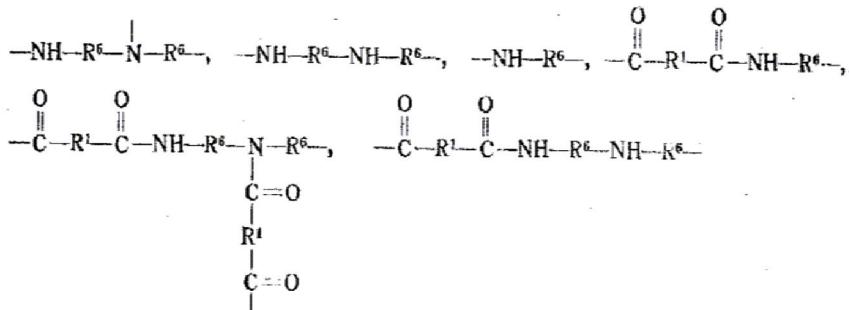


의 비(非)이온기로 구성되는 그루우프로부터 선택된 기를 함유하는 실리콘이며, 여기에서 R^2 및 R^3 은 동일하거나 또는 다를 수 있으며, 1-18개의 탄소원자를 가진 1가(1價)의 탄화수소기이고, R^4 는 하기 구조

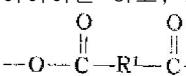
식,



으로부터 선택된 수소, 탄소, 산소 및 질소원자로 구성된 실리콘에 결합된 이온기이며, R^5 는 하기 구조식

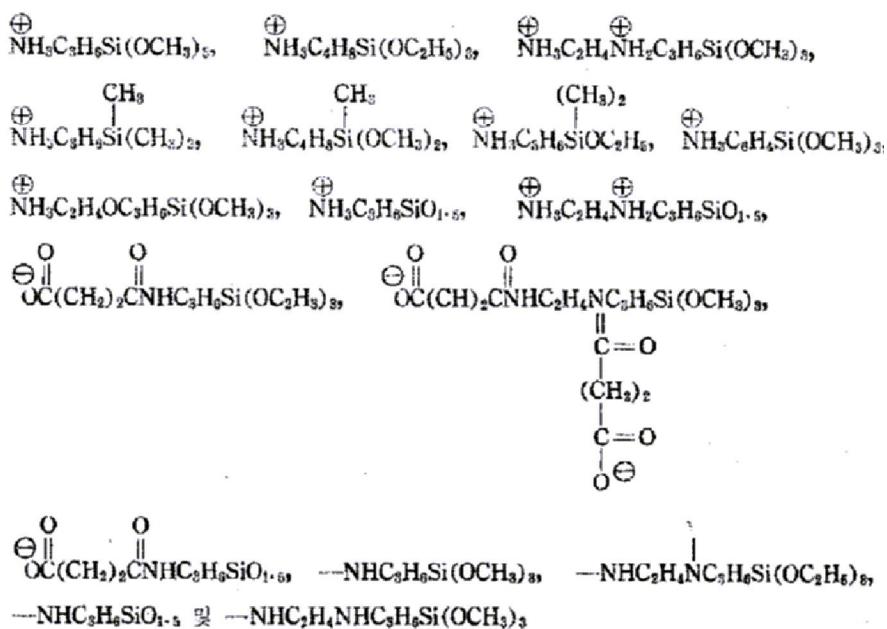


으로 구성된 그루우프로부터 선택된 탄소, 수소, 산소 및 질소로 구성되는 비이온기이고, 그리고 ROI- R^5 기일시에는 R^5 는 2가의 탄화수소기이며, 그리고 R^6 은 포화 2가 탄화수소기, 산소가 에에테르 결합 형태로 된 2가 하이드록카르보녹시기 및 불포화 2가 탄화수소기로 구성된 그루우프로부터 선택된 1-10개의 탄소원자를 가진 실리콘원자에 결합된 기이며, 여기에서, A의 불만족원자는 R에 의하여 충족되며, 그리고 A가 2가의 기일때에는 R대 A의 비율은 1:20이고, ROI 양이온일 시에는 A는 음이온이 되어야 하며, ROI 음이온일 시에는 A는 양이온이 되어야 하고, ROI 비이온일 시에는 A는 비이온이 되어야 하며 a는 0~4이고, b,c 및 d는 각기 0~1이며, b,c 및 d의 합계수는 최소한 10이어야만 하고, 그리고 b, c 또는 d가 0



일시에는 R은 수산기 또는 하이드로카야보녹시기 또는 구조식, ---O---C---R¹---C---OH의 기가 아니면 아 니되며, e는 0~2이고, n은 2, 3 또는 4이며, x는 최소한 1~600(가급적으로 10~250)이고, y는 0~80이다. 상기 실릴화 폴리에에테르류는 직물원료물질위에 친수성피복을 형성하기 위하여 직물원료물질에 적용되어질 수 있다.

A로 표현되는 기를 함유하는 실리콘의 적당한 예를 들면 하기와 같다.



상기 구조식에 있어서의 실리콘원자의 불만족원자는 실로콘-산소-실리콘 결합에 의하여 충족되어진다. 1~18개의 탄소원자를 가진 R로 표현되는 적당한 하이드로카야보녹시는 메톡시, 에톡시, 프록시, 부톡시,

옥토시, 도데록시 및 옥타데록시기 등이다. 1~10개의 탄소원자를 가진 2가의 탄화수소기인 R¹으로 표현되는 적당한 기는 메틸렌, 에틸렌, 트리메틸렌, 테트라메틸렌, 펜타메틸렌, 헥사메틸렌, 옥사메틸렌 및 대카메틸렌기 등이다.

R^1 으로 표현되는 2가의 시클릭기는 페닐렌, 나프테닐렌 및 시클로헥세닐렌기 등이다.

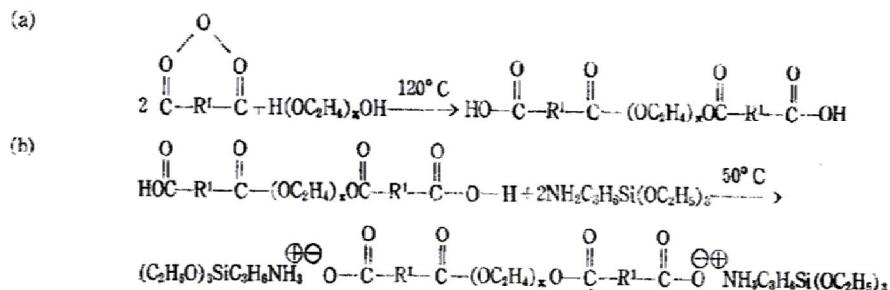
R^2 및 R^3 으로 표현되는 1가의 탄화수소기는 알킬기, 예를 들면, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸 헥실, 옥틸, 데실, 도데실 및 육타데실기이며, 아릴기는 예를 들면, 페닐기이고, 알카릴기는 툴릴, 키실릴 및 에틸페닐기 등이며, 시클로알킬기는 시클로부틸, 시클로헥실, 시클로데실기 등이 있고, 아랄킬기는 벤질, 2-페닐에틸, 2-페닐프로필 등이다.

R^6 으로 표현되는 적당한 2가의 기는 에틸렌, 헥사메틸렌, 옥타메틸렌 및 구조식, $(C_2H_4O)_m(CH_2)_z$, $(C_3H_6O)_m(CH_2)_z$ 및 $(C_4H_8O)_m(CH_2)_z$ 의 기를 함유하는 하이드로카야보녹시 등이며, 상기 식중 m 은 1~50이고, z 는 1~10개의 탄소원자를 가진 에틸렌옥사이드, 트리메틸렌옥사이드, 테트라메틸렌옥사이드 및 그 중합체 및 공중합체와 비닐렌, 프로페닐렌, 부테닐렌, 헥세닐렌 등과 같은 알킬렌기 등이다.

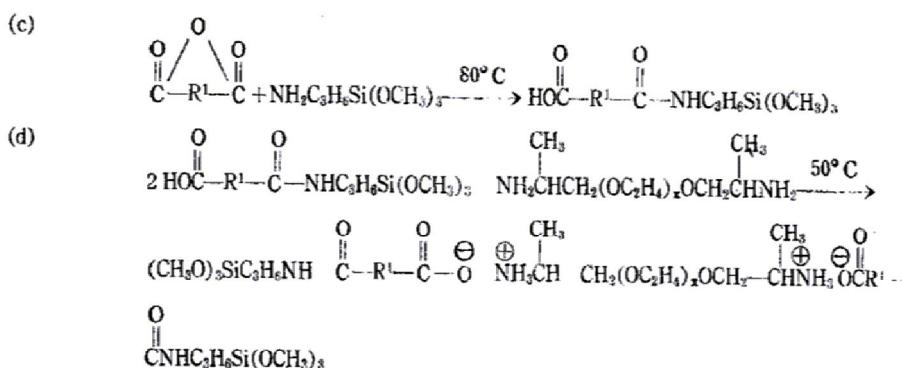
본원 발명에 의한 실릴화 폴리에에테르는 몇몇 다른 방법으로 제조될 수 있는데 그 중에서 1부 방법에 관한 설명은 아래와 같다.

실릴화 폴리에테르를 제조하기 위한 방법은 옥사알킬렌글리코올 또는 그 중합체를, 80~185°C의 온도 하에서, 모노시클릭앤헬이드라이드와 반응시킴으로써 반(半)에스테르를 형성하고, 이 반에스테르를, 0~110°C의 온도 하에서, 실리콘원자 1개당 최소한 1~3의 알콕시기를 가진 실란과 반응함으로써 이루어진다.

상기 반응의 방정식은 아래와 같다.



본원 발명에 의한 실릴화에테르를 제조하기 위한 두번째의 방법은 아미노기능(機能)실란을, 25~110°C의 온도하에서, 모노시클릭 앤하이드라이드와 반응시킴으로써 카르실산기능실란을 형성한 후에 상기 결과 생성실란을, 0~110°C의 온도하에서, 아민이 말단에 위치한 옥시알킬렌중합체 또는 그 공중합체와 반응시킴으로써 이루어지며, 이 반응방정식은 아래와 같다.

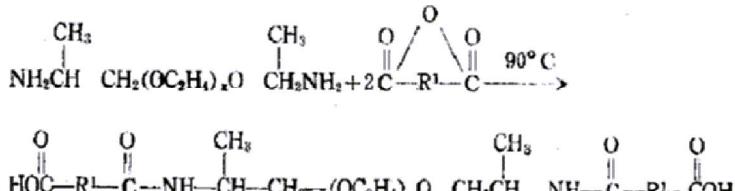


상기 실릴화 폴리에에테르의 제조방법에 있어서, 만약 방정식, (b) 및 (d)에 있어서의 반응물이 약 115 °C까지 가열될시에는 결과 반응생성물은 암모늄이 된다. 아미노결합이 소망될시에는, 반응생성물은 115 °C의 온도까지 가열된다. 그러나 부생물(副生物) 및 물이 실리콘원자위의 알콕시 그루우프를 가수분해하게 될 것이며, 이것에 의하여 교차 결합조직이 형성하게 된다.

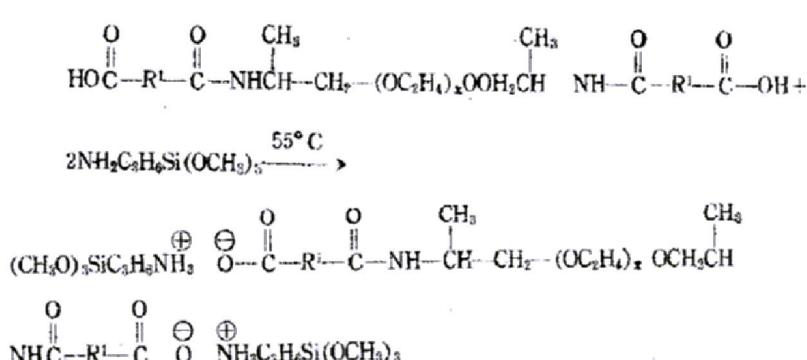
실릴화 폴리에에테르를 제조하기 위한 세번째의 방법은 아민이 말단에 위치한 옥시알킬렌 중합체 또는 그 공중합체를 시클릭 앤하이드라이드와 반응시킴으로써 카르복실산 기능중합체를 형성한 후에, 상기 카르복실산 기능중합체를, 0~110°C의 온도하에서, 아미노기능실란과 반응함으로써 이루어지며, 이 반응식

은 아래와 같다.

(e)

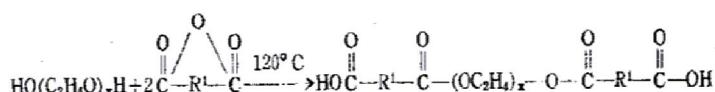


(f)

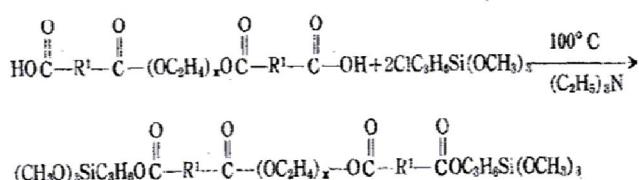


실릴화 폴리에에테르를 제조하기 위한 제4의 방법은, 옥시알킬렌글리코올 또는 그 공중합체를 시클릭엔하이드라이드와 반응시킨 후에, 상기 반응생성물인 카르복실산 중합체를, 80~150°C로 트리에틸아민의 존재하에, 할로알킬알콕시-실란과 반응시킴으로써 이루어지며, 이 방정식은 아래와 같다.

(g)

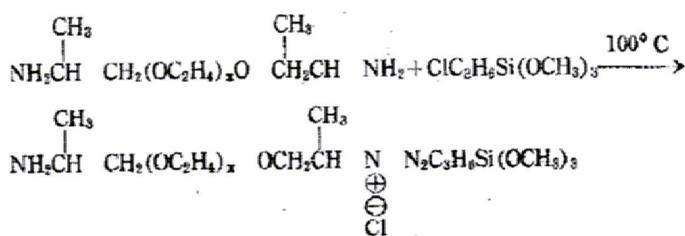


(h)

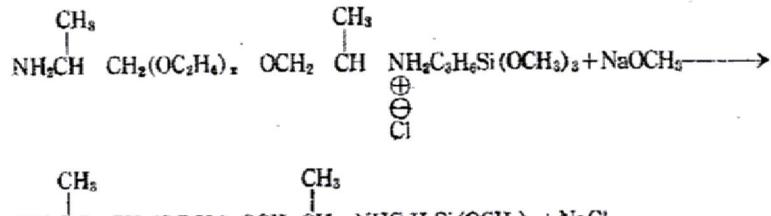


실릴화 폴리에에테르를 제조하기 위한 제5의 방법은, 아민이 말단에 위치한 옥시알킬렌중합체 또는 그 공중합체와 할로알킬알콕시실란을 반응시킨 후에 상기 반응생성물을, 약 80~150°C의 온도에서, 소듐 알콕사이드와 반응시킴으로써 이루어지며, 이 방법에 의한 방정식은 아래와 같다.

(i)



(j)



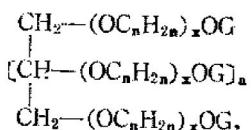
식중 R 및 X는 상기한 바와 동일하다.

본원 발명에 의한 실릴화 폴리에에테르는 상기 시클릭엔하이드라이드 대신에 10개의 탄소원자를 가진 디카르복실산을 사용함으로써 또한 제조될 수 있다.

디카르복실란이 사용될 시에는, 티탄산염, 알칼리금속수산화물 및 무기산과 같은 에스테르화 촉매를 사용하는 것이 유리하다.

사용하기에 적당한 디카르복실산은 수산(蘇酸), 마론산, 호박산, 글루탈산, 아디핀산, 피덴린산, 수베린산, 아젤라인산 및 세바신산 등이다.

본원 발명에 의한 조성물을 만들기 위하여 사용되는 옥시알킬렌 글리코올 및 그 공중합체는 이 기술분야에 잘 알려져 있다. 이 글리코올중합체 및 공중합체 하기 구조식으로 표시된다.

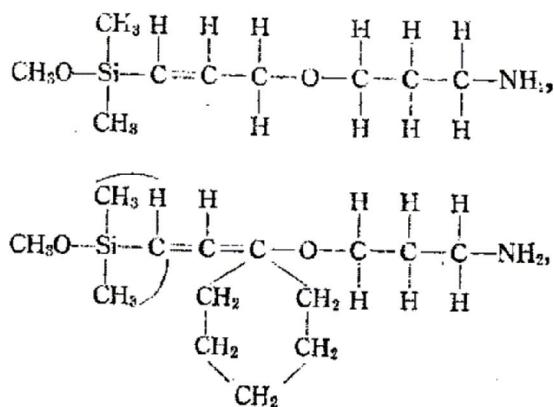


식중, G는 수소 또는 1-18개의 탄소원자를 가진 알킬기이며, 여기에서 최소한 1개의 G는 수소이어야만 하고, n은 2, 3 또는 4이며, X는 최소한 1에서 600까지, 바람직하기로는, 10에서 250 까지이다.

일반적으로, 이들 중합체는 각종 알코올을 이니시에이터(initiator)로서 사용하여 에틸렌옥사이드 및 프로필렌옥사이드의 후모중합 또는 공중합에 의하여 제조된다. 상기 알코올류는 글리세린, 메타놀, 에틸렌글리코올, 에타놀, t-부타놀 등이다.

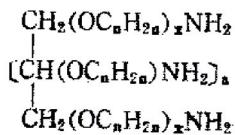
본원 발명에 의한 조성물을 제조하기 위하여 사용되는 시클리언하이드라이드의 적당한 예를 들면 아래와 같다. 즉 무수호박산, 무수말레인산, 1, 2-시클로헥사네디카르복실릭 앤하이드라이드, 1-시클로헥센-1, 2-디카르복실릭 앤하이드라이드, 3-시클로헥센-1, 2-디카르복실릭 앤하이드라이드, 4-시클로헥센-1, 2-디카르복실릭 앤하이드라이드, 1, 8-나프탈릭애시드앤하이드라이드, 1, 8-나프탈릭에시드앤하이드라이드 및 무수포탈산 등이다.

본원 발명에 의한 조성물을 제조하기 위하여 사용되는 적당한 아미노기능실란에는, 예를 들면, 베타-아미노프로필트리메톡시실란, 감마-아미노프로필트리메톡시실란, 메틸-베타-(아미노에틸)-감마-아미노프로필디메틸옥시실란, 오메가-아미노헥실트리부록시실란, 베타-(아미노에톡시)프로필트리메톡시실란, 베타-(아미노에톡시)헥실트리메톡시실란, 베타(아미노프로록시)부틸트리부록시실란.



등이 포함된다.

본원 발명에 의한 조성을 제조용으로 적당한 아민이 말단에 위치한 옥시알킬렌 호모중합체 및 공중합체는 하기 일반구조식을 가진 것들이다.



식중, a , n 및 x 는 상기와 같다.

최소한 1개의 OC_3H_6 그루우프가 존재하며, 아민그루우프가 OC_3H_6 그루우프에 결합되는 것이 바람직하다.

이들 중합체는 말단의 할로알킬그루우프를 가진 해당옥시알킬렌 호모풀리머 또는 공중합체의 아민화(化)를 이룩함으로써 합성되어질 수 있다. 할로알킬이 말단에 위치한 중합체는 옥시알킬렌 글리코올 또는 그 공중합체를 할로겐화인과 반응시킴으로써 제조될 수 있다.

본원 발명에 의한 실릴화 폴리에에테르 제조에 있어서 사용될 수 있는 할로알킬실란은 하기 구조식으로 표시된다.



식중, R^2 , R^3 및 e는 상기와 같으며, R^7 은 1-18개의 탄소원자를 가진 2가의 탄화수소기이고, 그리고 X는 영소, 취소 및 요오드 등과 같은 할로겐이다.

R^7 로 표시되는 적당한 2가의 탄화수소기는 에틸렌, 트리메틸렌, 테트라메틸렌, 헥사메틸렌, 옥타메틸렌, 도데카메틸렌, 헥사데카메틸렌 및 올타데카메틸렌기 등이다.

더욱 명확하게 말하면 사용될 수 있는 적당한 할로알킬실란은 클로로프로필트리메톡시실란, 클로로프로필메틸디메톡시실란, 클로로프로필디메틸에톡시실란, 브로모프로필트리에톡시실란, 요도부틸메틸디메톡시실란 및 브로모부틸디메톡시실란 등이다.

교차 결합조직은 대응아미드를 형성하기 위하여 상기 이온염을 가열함으로써 형성되며, 부생물로서 형성된 물은 실리콘원자에 결합된 알콕시그루우프를 가수분하여 그것의 교차결합을 일으킨다.

상기 반응에 있어서, 아민 또는 폴리에에테르 또는 실란에 결합된 하이드록실그루우프에 대한 시클릭엔하이드라이드의 몰(mole)비율은 광범위하게 달라질 수 있다. 예를 들면, 아민 또는 하이드록실 그루우프에 대한 시클릭엔하이드라이드의 몰비율은 0.17 : 1 내지 1.25 : 10이며, 분자당 최소한 1개의 아민 또는 하이드록시그루우프가 시클릭엔하이드라이드와 반응된다는 조건하에서 아민 또는 하이드록실 그루우프에 대한 시클릭엔하이드라이드의 몰비율은 0.33 : 1 내지 1.1 : 10이 바람직하다.

뒤이어 일어나는 폴리에에테르의 실릴화(silylation)에 있어서는, 시클릭 앤하이드라이드와 상기 하이드록실그루우프와의 반응에 의하여 형성된 카르복실산의 실란 또는 폴리에에테르에 결합된 실란 또는 아민그루우프에 대한 몰비율은 0.17 : 1 내지 1.25 : 1인데, 상기 몰비율은, 분자당 최소한 1개의 카르복실산기가 개개의 아민그루우프를 위하여 존재하여 암모늄염 또는 대응아미드 또는 에스테르가 형성된다는 조건하에서의 몰비율이다.

본원 발명에 의한 실릴화 폴리에에테르는 직물원료물질에 어떤 특성을 부여하기 위하여 지금까지 사용해온 다른 물질과 함께 혼합되어 직물원료물질 원료물질에 적용될 수 있다. 실릴화 폴리에에테르와 결합되어 사용될 수 있는 기타 물질은, 예를 들면, 윤활제, 처리된 섬유에 대하여 마모저항성을 부여하는 작용약제, 비정적(非靜的) 윤활제, 직포연화제, 방화제, 얼룩저항물질 및 직포의 접은 자국을 방지하는 작용약제 등이다.

상기 접은 자국방지제는, 예를 들면, 요소-포름알데히드수지, 델라민-포름알데히드수지와 같은 아미노플래스트수지 및 촉매로서 염화마그네슘 및 질산아연을 함유하는 디메틸을 디하이드록시에틸렌이다. 기타의 접은 자국 방지수지는 폐놀포름알데히드수지 및 하이드록시에틸메타크릴레이트이다.

본원 발명에 의한 실릴화폴리에에테르는 농축형태 또는 수용액 또는 물속에서 또는 디-n-부틸에에테르, 방향족 탄화수소, 및/또는 염소화 탄화수소와 같은 유기용제 속에서 분산된 형태로서 적용될 수 있다.

이들 실릴화 폴리에에테르는 여러가지의 두드러진 특성을 지니고 있다. 예를 들면, 그것들은 물에 용해되도록 제조될 수 있다. 또한 유화제 또는 부산제의 도움 없이도 용이하게 유화 또는 분산된다.

물속에서 용해 또는 분산되는 실릴화 폴리에에테르의 양은 광범위하게 달라질 수 있다. 일반적으로, 수용액 또는 분산속에 존재하는 실릴화 폴리에에테르의 양은 약 0.25 내지 99%의 범위인데, 가급적으로 약 1~60%인 것이 더 좋으며, 더욱 바람직하게는 실릴화 폴리에에테르 및 용제의 중량을 기초로 한 약 2~50%이다.

본원 발명에 의한 실릴화 폴리에에스테르는 모든 직물원료물질에 대하여 적용될 수 있으며, 바람직하게는, 지금까지 오르가노폴리실록산이 적용되어온 유기직물원료물질에 대하여 적용된다. 이와 같은 직물원료물질은, 예컨대, 양모, 목면, 레이온, 대마, 생사, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리에스터, 폴리우레탄, 폴리아미드, 셀룰로오스아세테이트, 폴리아크릴로니트릴 섬유 및 이들 섬유의 혼합체이다. 이 직물원료물질은 인조섬유 또는 단(單)섬유로 구성된다.

본원 발명에 의한 실릴화 폴리에에테르는 만약 소망한다면, 분무, 침액(浸液), 피복 및 윤내기와 같은 이 기술분야에 공지된 방법에 의하여, 또는 본원 발명에 의한 실릴화 폴리에에테르 및 기타 물질과 함께 포화된 염기를 가로질러 글라이딩(gliding)함에 의하여 직물원료물질에 적용될 수 있다.

일반적으로, 고체첨가는 0.025~20%의 범위내이며, 바람직하게는, 시초의 직물원료물질의 양을 기초로하여 약 0.05~10%이다.

직물원료물질은 처리된 후에, 상승된 온도(약 50~200°C)로 잠시동안(약 3~15분간)로 건조된다.

처리된 직물원료물질은 본원 발명에 의한 경화된 조성물의 건조중량을 기준으로 하여 약 0.025~10중량%이다.

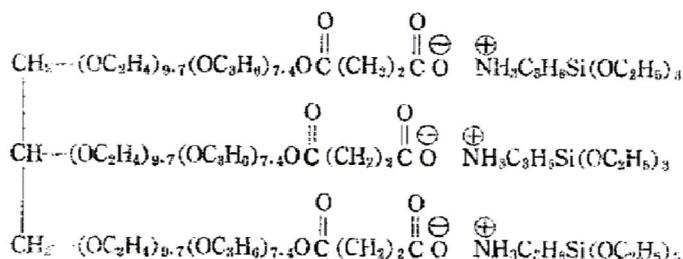
본원 발명에 의한 실릴화 폴리에에테르로 처리된 직물원료물질은, 연화성(軟化性)등과 같은 종전기술에 의한 직물원료물질에 공통적인 모든 특성이 외에 또한 영속성의 친수성 및 얼룩저항성 등과 같은 부가적인 특성을 지닌다.

본원 발명의 특정실시양태를 더한층 설명하기 위하여 하기 실시예를 들면, 이 실시예에서의 모든 부(部)는, 달리 명시되지 않는 한, 중량으로 표시된다.

[실시예 1]

약 1 : 1의 옥시프로필렌 대 옥시에틸렌의 중량비를 가진 약 500부(0.19몰)의 옥시에틸렌-옥시프로필렌트리올 공중합체와 약 2600의 분자량 및 약 50부(0.5몰)의 부스호박산을 함유하는 혼합물을 100°C의 온도로 6시간동안 저소기압에서 가열한 후에, 온도를 150°C로 증가하여 추가로 7시간 동안 가열한다. 시료를 채취하여 앤하이드라이드 그루우프의 존재여부를 확인하기 위하여 적외선 분석을 한 결과 생성물에서 앤하이드라이드 그루우프가 검출되지 않았다. 상기 반응생성물을 60°C까지 냉각시킨 후에 이 생성물에 대하여 약 110.5부(0.5몰)의 아미노프로필트리에톡시실란을 첨가하고서 2시간동안 혼합하였다. 그후에

핵자기공명 및 적외선분석결과 하기 구조식을 가진 생성물임을 나타냈다.



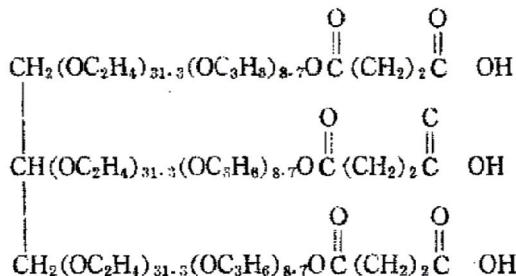
이 생성물은 수용성호박색 액체이었으며, 중합체와 수용액은 증발되자 무른 고무와 같은 박막을 형성하였다.

[실시예 2]

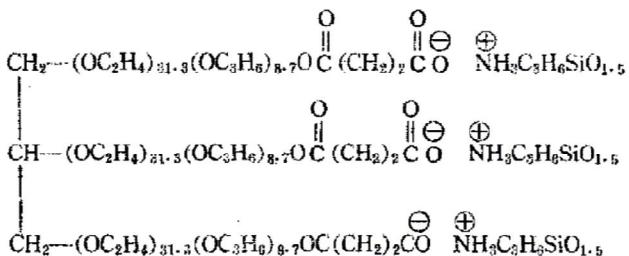
약 5,660의 분자량을 가진 약 3.6 : 1의 옥시프로필렌단위 대 옥시에틸렌의 몰비율을 가진 약 2,000부(0.35몰)의 옥시에틸렌옥시프로필렌트리올 공중합체와 약 106.1부(1.06몰)의 무수호박산을 함유하는 혼합체를 18시간 동안 약 175°C의 온도하에서 가열하였다. 상기 결과 반응생성물은 25°C에서 4,168CS의 점도를 나타냈다. 핵자기공명 분석결과 기능 그루우프의 몰비율은 하기와 같다.

기능그루우프	몰비율
C ₃ H ₆ O	1.0
C ₂ H ₄ O	3.88

산 함량은 g당 약 0.58밀리등가(等價)의 산(이론치는 g당 0.5밀리등가)으로 밝혀졌으며, 상기 생성물은 하기 구조식으로 표현된다.

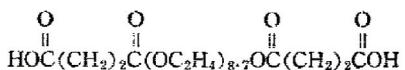


약 900부의 상기 생성물을 1시간 동안, 약 90.1부의 아미노프로필트리에톡시실란과 혼합하였다. 반응은 약간 발열반응임이 관찰되었다. 결과 반응생성물은 25°C에서 24,460CS의 점도를 가진 흑생지푸라기 색깔의 액체이었으며, 그것은 수용성이고, 그리고 물이 실온에서 증발하도록 방치되었을때에 중합체의 수용액은 무른 고무와 같은 박막을 형성하였다. 상기 교차결합생성물은 하기 구조식을 가지며, 이 구조식에서 실리콘원자의 불만 즉 원자는 산소결합을 통하여 다른 실리콘원자에 의하여 충족된다.



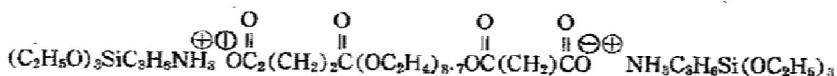
[실시예 3]

400의 분자량을 가진 약 400부의 폴리에틸렌과 200부의 무수호박산을 함유하는 혼합체를 교반하면서 175°C까지 가열하였다. 그후 90°C까지 냉각하였으며, 시료를 채취하여 적외선분석을 한 결과 하기 구조식을 생성물이 얻어졌다.



상기 결과 생성물에 대하여 약 442부의 3-아미노프로필트리에톡시실란을 첨가하고, 두시간 동안 90°C까지 가열한후에 실온이 되도록 냉각하였다. 핵자기공명 및 적외선 분석결과 하기 구조식을 가진 생성물임

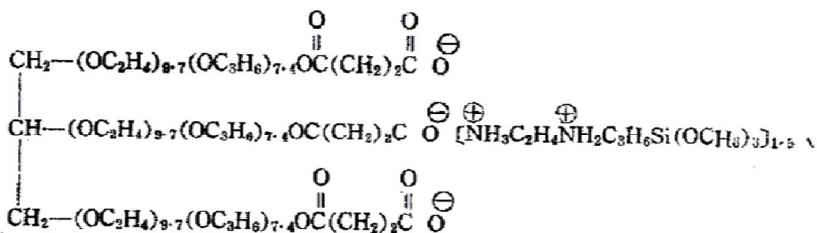
을 나타냈다.



상기 생성물은 수용성이며 정성의 호박색 액체였으며, 실온에서 수분이 증발되도록 방치하였을 때에 중합체의 수용액은 무른 고무와 같은 박막을 형성하였다. 상기 생성된 교차결합 박막은 물에서 불용성이었다.

[실시예 4]

옥시프로필렌 대 옥시에틸렌의 몰비율이 약 1 : 1인 약 2600분자량을 가진 100부(0.38몰)의 옥시에틸렌 옥시프로필렌중합체와 약 150.3부(1.5몰)의 무수호박산을 함유하는 혼합체를 12시간 동안 170°C까지 가열한 후에, 이 반응생성물을 실온이 되도록 냉각하였다. 그후 이 반응 생성물에 대하여 약 166.5부(0.75몰)의 2-아미노에틸-3-아미노프로필트리메톡시실란을 첨가하고 1시간 동안 혼합하였으며, 이 첨가 혼합 조작동안 온도를 50°C까지 상승시켰다. 25°C의 온도에서 23,584CS의 정도를 가진 지푸라기 색깔의 액체가 얻어졌다. 핵자기공명 및 적외선 분석결과 하기 구조식을 가진 생성물임을 나타냈다.

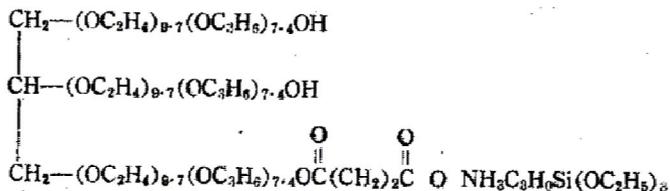


상기 생성물은 수용성이며, 증발에 의하여 수분을 수용액으로 부터 제거하였을 시에 무른 고무와 같은 박막이 형성되었다.

[실시예 5]

2,600의 분자량을 가진 약 650부(0.25몰)의 옥시에틸렌-옥시프로필렌트리올 공중합체와 약 25부(0.25몰)의 무수호박산을 함유하는 혼합체를 170°C까지 가열하였다. 상기 반응생성물을 실온으로 냉각한 후에, 여기에 약 55.3부(0.25몰)의 아미노프로필트리메톡시실란을 교반하면서 첨가하였다.

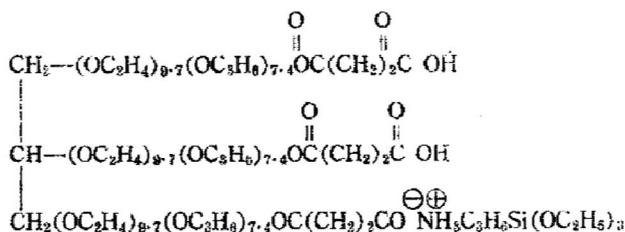
약간의 발열반응이 관찰되었으며, 핵자기공명 및 적외선분석결과 하기 구조식을 가진 생성물임을 나타냈다.



상기 생성물은 25°C에서 3,118CS의 정도와 pH 7.57을 지녔었다. 실온에서 수분이 증발되도록 방치하였을 시에 생성물의 수용액은 경화되어 젤라틴모양의 박막을 형성하였다.

[실시예 6]

약 2600의 분자량을 가진 약 1300부(0.5몰)의 옥시에틸렌-옥시프로필렌트리올 공중합체와 약 150부의 무수호박산을 함유하는 혼합체를 실시예 2에서 설명된 절차에 따라 가열한 후에, 상기 반응생성물을 실온으로 냉각한 후에 약 110.5부(0.5몰)의 아미노프로필트리메톡시실란을, 교반해 가면서, 첨가하였다. 약간의 발열반응이 관찰되었으며, 핵자기공명 및 적외선 분석결과 하기 구조식을 가진 생성물임이 밝혀졌다.

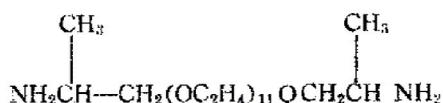


상기 생성물은 g당 0.6밀리등가(等價)의 산함유량을 갖고 있음이 발견되었다.

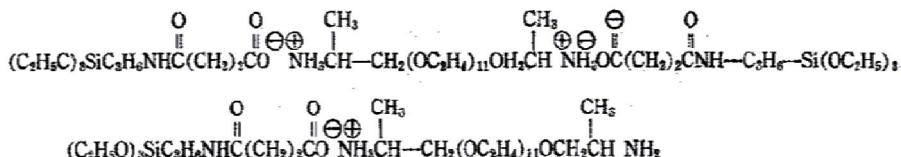
[실시예 7]

약 222부의 아미노프로필트리메톡시실란과 약 100부의 무수호박산이 함께 혼합되었으며, 이 혼합물은 발열반응에 의하여 약 110°C까지 가열되었다. 2시간동안 혼합물을 교반한 후에, 실온까지 냉각하였다. 521.9CS의 정도와 g당 2.7밀리등가(이론치는 3.1)의 산 함유량을 가진 맑은 황색액이 얻어졌다. 적외선분석결과, 무수호박산이 반응하고 카르복실란 그루우프를 함유하는 실란이 형성되었음을 나타냈다.

약 75부의 상기반응생성물과 약 139.8부의 하기 구조식을 가진 아민이 말단에 위치한 폴리에에테르를 함께 혼합하였다.

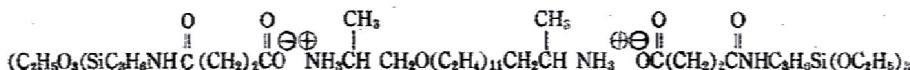


상기 반응혼합물의 온도는 50°C까지 증가되었다. 2시간 동안 반응물을 교반한 후에 주위온도까지 냉각하였다. 25°C의 온도에서 764.7CS의 점도를 가진 맑은 황색액이 얻어졌다. 이 조성물의 일부분은 물에 용해된 후에, 화덕내에서 182°C 온도하에 증발되었다. 액상(液相) 및 무른고무로 구성된 불균일계(不均一系) 박막이 형성되었으며, 모든 폴리에에테르분자는 실릴화되지 않았다. 이 생성물은 불반응아민의 종단에 위치한 폴리에에테르와 하기 구조식의 실릴화 폴리에에테르로 이루어진다.



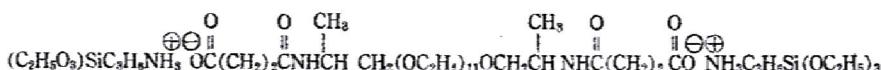
[실시예 8]

약 100부의 실시예 7의 절차에 따라 제조된 카르복실산 그루우프를 함유하는 실란과, 약 93.6부의 실시예 7의 아민이 종단에 위치한 폴리에에테르를 반응용기내에서 혼합하였다. 발열반응결과 반응온도는 약 45°C까지 증가하였다. 25°C의 온도에서 5,039CS의 점도를 가진 황색의 약간 맑지 않은 액체가 얻어졌다. 반응혼합물의 일부분은 무에 용해되고, 수분은 172°C의 온도로 화덕내에서 증발되었다. 고무모양의 박막이 얻어졌으며, 실릴화는 완전히 이루어졌음을 나타냈다. 이 반응생성물은 하기구조식으로 표현된다.



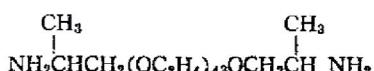
[실시예 9]

약 187.2부의 실시예 7의 아민이 종단에 위치한 폴리에에테르와 62부의 무수호박산을 반응용기내에서 함께 혼합하였다. 반응온도는 발열반응의 결과 약 110°C까지 증가하였다. 25°C의 온도에서 14,310CS의 점도 및 g당 2.6밀리등가의 산함유량을 가진황색액이 얻어졌다. 적외선 분석결과 카르복실산 그루우프가 형성되었음을 나타냈다. 약 124.6부의 결과 생성된 카르복실산 그루우프를 함유하는 중합체는 약 69부의 아미노프로필트리에톡시실란과 혼합되었으며, 상기 반응이 발열반응 결과 반응물의 온도는 75°C까지 증가하였다. 25°C에서 23,814CS의 점도를 가진 황색액이 얻어졌으며, 이 조성물은 물에 용해되고, 수분은 172°C의 온도로 화덕내에서 증발됨으로써 고무모양의 박막이 형성되었다. 이것은 실릴화되었음을 나타낸다. 이 생성물은 하기 구조식으로 표현된다.

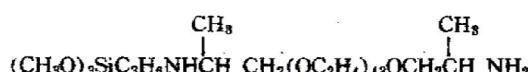


[실시예 10]

약 19.9부의 3-클로로프로필 트리메톡시실란, 100부의 메타놀, 및 200부의 하기 구조식을 가진 아민이 종단에 위치한 옥시에틸렌-옥시프로필렌 공중합체를 함유하는 혼합체를 4시간동안 반응용기에서 환류하였다.



4시간후에, 25%소듐 메톡사이드 및 75%메타놀로 구성되는 약 21.6부의 용액을 첨가하였다. 상기 반응 용기는 주위온도까지 냉각되고, 부생물 소듐클로라이드는 여과에 의하여 제거되었다. 융점이 42°~45°C의 범위이고, 1.06%의 원소의 실리콘함량을 가진 맑은 황색밀납이 얻어졌으며, 이 조성물은 하기 구조식으로 표현된다.



[실시예 11]

약 100.1부의 무수호박산 및 750의 분자량을 가진 375부의 폴리옥시프로필렌글리코올을 함유하는 혼합체를 반응용기내에서 170°C까지 가열한 후에, 50°C까지 냉각시켰다. 약 221부의 아미노프로필트리에톡시실란을 첨가하고 2시간 동안 교반하였다. 25°C의 온도하에서 11,373CS의 점도를 가진 황색액이 얻어졌다. 상기 생성물의 일부분을 물에 첨가되었으며, 이 혼합체는 2상(相)으로 용이하게 분리되었다. 수분은 172°C의 온도하에 화덕내에서 증발되고, 무른 고무모양의 박막이 얻어졌으며, 폴리에에테르가 실릴화되

었음을 나타냈다.

[실시예 12]

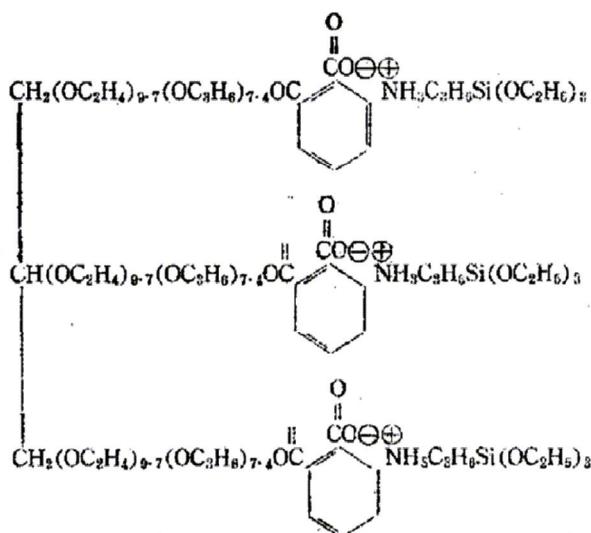
약 106.1부의 무수호박산과 1000부의 옥시에틸렌-옥시프로필렌 트리올공중합체(6,360의 분자량을 가지며, 옥시프로필렌대 옥시에틸렌의 몰비율이 7 : 3인)를 함유하는 혼합체를 반응용기내에서, 18시간 동안 175°C의 온도하에서 가열하였다. 반응생성물은 25°C의 온도에서 4,168CS의 점도와 g당 0.58밀리등가(이론치는 0.5)의 산 함량을 가진 황색액이 얻어졌다.

약 258.6부의 상기 생성물을, 29.8부의 클로로프로필트리메톡시실란, 15.2부의 트리에틸아민 및 100부의 툴루엔과 함께 혼합하여 9시간 동안 환류시켰다. 트리에틸아민 하이드로클로라이드로 확인된 백색고체 생성물은 여과에 의하여 제거되었다.

휘발분은 진공으로 제거되어, 25°C에서 29,347CS의 점도를 가진 갈색의 태피(taffy)모양의 액체가 산출되었다. 상기 결과 생성물의 일부분은 물에 용해되고, 수분은 172°C의 온도하에 화덕내에서 증발되었다. 무른고무모양의 박막이 형성되었는데, 이것은 실리화생성물이 얻어졌음을 나타낸다.

[실시예 13]

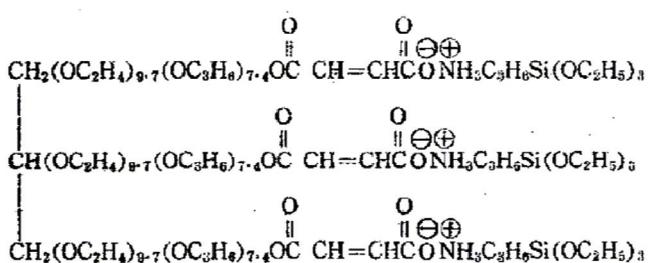
무수호박산 대신에 74부의 무수푸발산이 사용된 것을 제외하고는, 실시예 1의 절차가 반복되었다. 25°C의 온도에서 17,887CS의 점도를 가진 호박색 액체가 얻어졌으며, 결과 생성물은 하기 구조식으로 표현된다.



상기 생성물이 가수분해될 때에 푸른 고무모양의 박막이 형성된다.

[실시예 14]

무수호박산 대신에 19부의 무수말레인산이 사용된 것을 제외하고는, 실시예 1의 절차가 반복되었다. 25°C에서 84,470CS의 점도를 가진 호박색액체가 얻어졌으며, 결과 생성물은 하기 구조식으로 표시된다.



상기 생성물이 가수분해될 때에 무른 고무 모양의 박막이 형성된다.

[비교실시예 V₁]

실시예 12의 카르복실산 함유 옥시에틸렌-옥시프로필렌공중합체를 물에 용해한후에, 172°C의 온도로 수분을 증발하였다.

유사한 실험에서, 실시예 12의 글리코올 기능 옥사에틸렌-옥시프로필렌 공중합체를 물에 용해한후에 172°C의 온도로 증발시켰다. 상기 양쪽시험에서 모두 액체생성물이 얻어졌다. 이를 실험은 교차결합 조직을 형성하기 위하여는 폴리에에테르가 실릴화되어져야 함을 나타낸다.

[실시예 15]

다크론(Dacron) 및 면포의 혼합물을 함유하는 직물은 하기 방법에 의하여, 본원 발명에 의한 실릴화 폴리에에테르로 처리된다. 즉, 실시예에서 제조된 각종 조성물의 0.7중량%와 하기 용액의 전체중량을 기초로 한 1.7중량%의 디메틸디하이드록시 에틸렌요소를 함유하는 수용액내에 상기 직물을 침척한후에, 직물을

인공통풍(通風)화덕내에서 70°C의 온도로 2시간 동안 건조한다. 직물의 친수성 특성은 AATCC시험방법 39-1977 "습윤성"에 설명된 절차에 의하여 평가된다. 그후에 각 직물을 1회 세탁하여, 직물의 특성을 재평가하였다. 이들 시험결과는 하기표 1에 기재된 바와 같다.

[비교시험 V₂]

다크론-면포의 혼합물을 함유하는 직물을, 실시예 15에서 설명된 절차에 따라, 1.7%의 디메틸 디하이드록시에틸렌을 함유하는 수용액으로 처리하였다. 이 처리된 직물은 뱃惚하고 감촉이 좋지 않았으며, 시험 결과는 하기표에 기재된 바와 같다.

[표 1]

습윤시간(초)

실시예번호	시초	1회 세탁					2회 세탁					3회 세탁					4회 세탁					5회 세탁					실시예번호	시초	1회 세탁				
		세	타	세	타	세	타	세	타	세	타	세	타	세	타	세	타	세	타	세	타	세	타	세	타	세	타	세	타	세	타		
1	4	5	7	7	9	11		13		13	8	9	12	13																			
2		4	5	7	7	8		14		8	7	10	11	11																			
4	4	7	10	12	14	24		비교실시예 V ₂		10	11	—	—	—																			

[실시예 16]

다크론이 실시예에서 설명된 조성물의 수용액 중량을 기초로하여 5중량%를 함유하는 수용액으로 처리된 것을 제외하고는 실시예 15의 절차가 반복되었다. 디메티올 디하이드록시 요소는 수용액에 포함되지 않았다. 시험결과는 하기표와 같다.

실시예번호	시초습윤시간	1회세탁후의 습윤시간	실시예번호	시초습윤시간	1회세탁후의 습윤시간
—	10분	10분	10	6초	20초
7	2초	35초	14	3초	3초
8	2초	17초			

상기표는 각 조성물이 처리된 직물에 대하여 친수성 특성을 부여하여, 1회 세탁후에 직물이 보드라운 명주 같은 특성을 갖게됨을 나타낸다.

[실시예 17]

솜, 양모, 나이론, 및 레이온 등을 포함한 기타직물들은 실시예 15에서 설명된 절차에 따라 실시예 1의 조성물로 처리됨으로써, 직물은 친수성 특성을 갖게되고 보드라운 명주 같은 특성을 지니게 된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

본문에 상술한 바와 같이, 옥시알킬렌 글리코올 또는 아민이 말단에 위치한 옥시알킬렌중합체로 구성된 그루우프에 선택된 화합물을 80~185°C의 온도에서 히드록시 그루우프 또는 아민그루우프대 시클릭앤하이드라이드의 몰비율을 0.33 : 1~1.1 : 1로 하여, 시클릭 앤하이드라이드와 반응시킨후에, 상기 반응결과 생성물을, 0~110°C의 온도하에 실리콘원자에 결합된 1~3알콕시 그루우프를 가진 아미노기능실란과 반응시킴으로써 이루어지는 실릴화 폴리에에테르 조성물의 제조방법.