

Ausschliessungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

ISSN 0433-6461

(11) **202 171**

Int.Cl.³ 3(51) C 08 G 65/34
C 08 G 65/48

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 08 G/ 2315 831
(31) 170.297

(22) 08.07.81
(32) 18.07.80

(44) 31.08.83
(33) US

(71) siehe (73)
(72) MARTIN, EUGENE R.; US;
(73) SWS SILICONES CORP; ADRIAN, US
(74) INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN 59109/11/20 1020 BERLIN WALLSTR. 23/24

(54) ESTERHALTIGE SILYIERTE POLYETHER

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von silylierten Polyethern für die Behandlung von textilen Materialien aus Wolle, Baumwolle, Kunstseide, Hanf, Naturseide und Kunstfasern. Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von neuartigen Mitteln, die textilen Materialien einen weichen, seidigen Griff und schmutzabweisende sowie hydrophile Eigenschaften verleihen. Erfindungsgemäß werden silylierte Polyether der Formel a) hergestellt, wobei mindestens ein R ein Radikal der Formel b) ist und durch Esterbildung mit dem Polyether verbunden ist und die restlichen R-Gruppen aus der Gruppe Hydroxyl-, Hydrokarbonoxyradikalen mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen und einem Radikal der Formel c) ausgewählt werden. R¹ ist ein bivalentes Kohlenwasserstoffradikal, ausgewählt aus der Gruppe $(-\text{CH}_2)_y$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, A ist ein siliziumhaltiges Radikal, beispielsweise der Formel d) worin R² ein monovalentes und R³ ein bivalentes Kohlenwasserstoffradikal mit jeweils 1 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeuten und e 0 bis 2 ist. Formeln a) bis d)

231583 1

Berlin, den 12.2.1982

AP C 08 G/231 583/1

59 109/11

-1-

Verfahren zur Herstellung von silylierten Polyethern

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf silylierte Polyether, und dabei insbesondere auf ein Verfahren zur Herstellung silylierter Polyether. Darüber hinaus bezieht sich diese Erfindung auf textile Materialien, die mit silylierten Polyethern beschichtet sind, sowie ein Verfahren zur Beschichtung dieser Materialien.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bislang sind textile Materialien mit Zusammensetzungen aus einem hydroxylbegrenzten Organopolysiloxan, einem Vernetzungsmittel und einem Katalysator behandelt worden, um ihnen einen weichen, seidigen und haltbaren Griff zu verleihen (siehe US-PS Nr. 3 876 459 nach Burrill und Nr. 3 770 489 nach Richardson). Wenngleich sich auch die Behandlung mit diesen Organopolysiloxanen für den beabsichtigten Zweck als sehr wirkungsvoll erwies, so verlieh sie den behandelten Materialien allerdings auch bestimmte unerwünschte Eigenschaften. Beispielsweise neigen die mit Organopolysiloxanen behandelten textilen Materialien zu rascherer Verschmutzung. Darüber hinaus zeigen Organopolysiloxane die Tendenz, den mit ihnen behandelten textilen Materialien wasserabweisende Eigenschaften zu verleihen, was wiederum die Tragebehaglichkeit mindert. Weiterhin werden Organopolysiloxane den textilen Materialien generell in Form von Emulsionen appliziert, und diese Emulsionen neigen bei der Aufbringung zum Separieren, was in einer

231583 1

12.2.1982

AP C 08 G/231 583/1

59 109/11

- 2 -

uneinheitlichen Beschichtung zum Ausdruck kommt. Werden diese beschichteten textilen Materialien dann einer weiteren Behandlung, wie etwa Färben oder Bedrucken, ausgesetzt, dann beeinträchtigt die unebene Verteilung der Organopolysiloxane auf der Oberfläche der textilen Materialien die Druck- und Farbqualität des Materials. Ein weiterer Nachteil der Organopolysiloxane besteht darin, daß sie generell mehr als eine Komponente erfordern, und sind die Komponenten erst einmal gemischt, dann besitzt die resultierende Zusammensetzung nur eine begrenzte Stabilität.

Silikonhaltige Stoffe, die zur Behandlung von textilen Materialien mit dem Ziel der Erzeugung von schmutzabweisenden und schmutzfreigebenden Eigenschaften dieser Textilien verwendet worden sind, werden in den US-PS 3 716 617 und 3 716 518 nach Pittmann et al. beschrieben. Die Herstellung dieser silikonhaltigen Materialien erfolgt durch Kopolymerisation von mindestens einem zur Verleihung von ölabweisenden Eigenschaften fähigen Monomer mit mindestens einem zur Verleihung von hydrophilen Eigenschaften fähigen Monomer. Bei dem ölabweisenden Monomer handelt es sich um ein Silan mit einer endständigen Perfluoralkylgruppe von 3...18 perfluorierten Kohlenstoffatomen. Das hydrophile Monomer ist ein Silan mit zwei oder mehr Alkylenoxidgruppen, in denen die Alkylengruppen 2...6 Kohlenstoffatome enthalten. Diese hydrophilen Monomere werden durch Umwandeln eines monoveretherten Polyalkylenoxyglykols in den entsprechenden Allylether hergestellt, indem das Polyalkylenoxyglykol in Anwesenheit einer Base mit Allylbromid zur Reaktion gebracht wird und anschließend dieses Zwischenprodukt mit

231583 1

- 3 -

12.2.1982

AP C 08 G/231 583/1

59 109/11

einem silanhaltigen Wasserstoff in Anwesenheit eines Platinkatalysators reagiert. Wird die Herstellung von Monomeren mit einer Esterbindung gewünscht, dann wird das monoveretherte Polyethylenoxyglykol mit Akryloylchlorid verestert, anschließend wird dem so erzeugten Zwischenprodukt ein wasserstoffhaltiges Silan und ein Platin-katalysator zugesetzt.

Bei der Zubereitung der oben beschriebenen hydrophilen Monomere werden als ein essentieller Bestandteil endständig ungesättigte Polyether gebraucht, deren Beschaffung in handelsüblichen Mengen Schwierigkeiten bereitet. Diese endständig ungesättigten Polyether können durch Reagieren von monoveretherten Polyalkylenoxyglykolen mit Allylchlorid hergestellt werden. Des weiteren enthalten die von Pittmann et al. beschriebenen Silikonverbindungen eine Estergruppe, wohingegen die silylierten Polyether der vorliegenden Erfindung Diesterbindungen enthalten.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von neuartigen Mitteln zum Beschichten von Textilien, insbesondere einer stabilen Einkomponenten-Zusammensetzung, die den textilen Materialien einen weichen, seidigen Griff und schmutzabweisende sowie hydrophile Eigenschaften verleiht.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Verbindungen mit den gewünschten Eigenschaften und Verfahren zu ihrer Herstellung aufzufinden.

231583 1

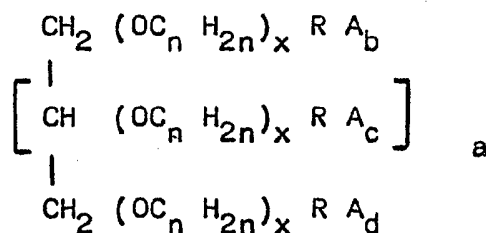
12.2.1982

AP C 08 G/231 583/1

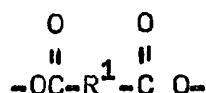
59 109/11

- 4 -

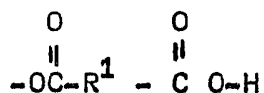
Erfindungsgemäß werden silylierte Polyether der allgemeinen Formel



hergestellt, worin mindestens ein R aus jener Gruppe ausgewählt wurde, welche aus



besteht, bei der die Radikale mittels eines Esters an den Polyether gebunden sind und sich die verbleibenden R-Gruppen aus Hydrokarbonoxyradikalen mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen, Hydroxylradikalen oder einem Radikal der Formel



zusammensetzen, R^1 ist ein bivalentes Kohlenwasserstoffradikal aus jener Gruppe, die sich aus $-(\text{CH}_2)_y$ oder $-\text{CH}=\text{CH}-$ zusammensetzt, oder es ist ein zyklisches Radikal aus der Gruppe der C_6H_4 , C_6H_8 und C_{10}H_6 ; A steht für ein silikonhaltiges Radikal aus der Gruppe kationischer oder

231583 1

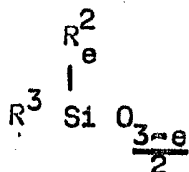
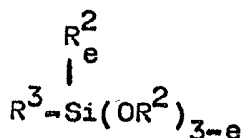
- 5 -

12.2.1982

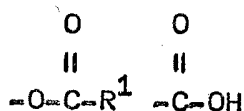
AP C 08 G/231 583/1

59 109/11

anionischer Radikale der Formel



in der R^2 einander gleich oder ungleich sein kann und ein monovalentes Kohlenwasserstoffradikal mit 1...18 Kohlenstoffatomen darstellt; R^3 ist ein bivalentes Kohlenwasserstoffradikal mit 1...18 Kohlenstoffatomen, a ist eine Zahl von 0...4; b , c und d stehen jeweils für Null oder 1, wobei die Summe von b , c und d mindestens = 1 sein muß, und wenn b , c oder d = 0 ist, dann muß es sich bei R um ein Hydroxyl- oder ein Hydrokarbonoxyradikal oder aber ein Radikal der Formel



handeln; e ist eine Zahl von 0 bis 2, n ist 2, 3 oder 4, x steht für mindestens 1 bzw. für eine Zahl bis zu 600 (vorzugsweise 10...250) und y entspricht einer Zahl von 0...8. Mit diesen silylierten Polyethern können textile Materialien behandelt werden, um diesen hydrophile Appreturen zu verleihen.

231583 1

- 6 -

12.2.1982

AP C 08 G/231 583/1

59 109/11

Es ist einer der Vorzüge der vorliegenden Erfindung, daß es für deren silylierte Polyether leicht zu beschaffender Stoffe, wie etwa der Polyoxyalkylenglykole und der Haloalkylsilane, bedarf. Ein weiterer Vorteil der silylierten Polyether der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß sich diese silylierten Polyether zur Bildung von hydrophilen Beschichtungen auf den damit behandelten textilen Materialien vernetzen. Die hydrophile Eigenschaft verbessert den Tragekomfort der textilen Materialien durch Aufnehmen von Körperschweiß. Darüber hinaus verleihen die silylierten Polyether der vorliegenden Erfindung den mit ihnen behandelten textilen Materialien eine Weichheit, welche den durch die Behandlung mit Aminoplastharzen hervorgerufenen steifen Griff von textilen Materialien aufhebt. Somit hat sich auch gezeigt, daß die silylierten Polyether der vorliegenden Erfindung den Gebrauch von Aminoplastharzen ausweiten, in bestimmten Anwendungsfällen aber auch ersetzen können.

Die erfindungsgemäß hergestellten silylierten Polyether können textilen Materialien zur Verleihung eines weichen, seidigen Griffes sowie zur Verleihung von schmutzabweisenden Eigenschaften und zur Verleihung hydrophiler Eigenschaften appliziert werden.

Ein weiterer Vorteil dieser Erfindung ist die Bereitstellung silylierter Polyether, die wasserlöslich sind und vor und/oder während der Aufbringung auf textile Materialien nicht separieren. Weiterhin ist es besonders vorteilhaft, daß aus den erfindungsgemäß hergestellten silylierten Polyethern wasserlösliche, stabile silikonhaltige Einkomponenten-Zusammensetzungen zur Behandlung textiler Materialien hergestellt werden können.

231583 1

- 7 -

12.2.1982

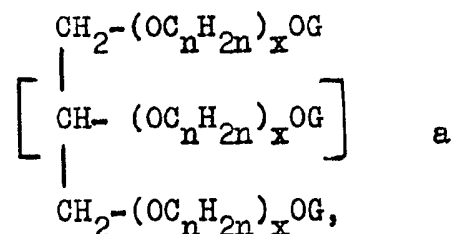
AP C 08 G/231 583/1

59 109/11

Die silylierten Polyether der vorliegenden Erfindung
können durch Reagieren eines Oxyalkylenglykols oder eines
Kopolymers desselben

mit einer Dikarbonsäure oder einem zyklischen Anhydrid derselben bei einer Temperatur von ungefähr 80...185°C sowie anschließendes Reagieren des erhaltenen Karbonsäurepolymers mit einem Haloalkylalkoxysilan bei einer Temperatur von etwa 50...185°C hergestellt werden. Wenn gewünscht, kann ein Säureakzeptor wie beispielsweise Triethylamin benutzt werden.

Die zur Herstellung der Zusammensetzungen dieser Erfindung verwendeten Oxyalkylenglykole und deren Kopolymere sind der Fachwelt wohl bekannt. Diese Glykolpolymere und Kopolymere können durch die nachstehende Formel veranschaulicht werden:



in der G für Wasserstoff oder ein Alkylradikal mit 1...18 Wasserstoffatomen steht und in der mindestens ein G Wasserstoff sein muß; a ist oben bereits definiert worden; n steht für 2, 3 oder 4, x ist eine Zahl von mindestens 1 bzw. bis zu 600 - vorzugsweise aber von 10...250. Allgemein werden diese Polymere durch die Homopolymerisation oder Kopolymerisation von Ethylenoxid und Propylenoxid unter Verwendung verschiedener Alkohole als Initiatoren erzeugt. Beispiele für derartige Alkohole sind Glyzerin, Methanol, Ethylenglykol, Ethanol, t-Butanol und dergleichen.

Geeignete Beispiele für zyklische Anhydride, die zur Zubereitung der Zusammensetzungen gemäß vorliegender Erfindung verwendet werden können, umfassen Sukzinsäureanhydrid, Glutakonsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, 1,2-Zyklohexandikarbonsäureanhydrid, 1-Zyklohexen-1,2-dikarbonsäureanhydrid, 3-Zyklohexen-1,2-dikarbonsäureanhydrid, 4-Zyklohexen-1,2-dikarbonsäureanhydrid, 1,8-Naphthansäureanhydrid und Phthalsäureanhydrid.

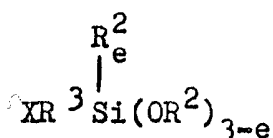
Werden Dikarbonsäuren verwendet, dann kann es von Vorteil sein,

231583 1

- 9 -

Veresterungskatalysatoren wie etwa Titanate, Alkalimetallhydroxide oder Mineralsäuren heranzuziehen. Geeignete Beispiele für Dikarbonsäuren mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen, welche verwendet werden können, sind Oxalsäure, Malonsäure, Sukzinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Suberinsäure, Azelainsäure und Sebazinsäure.

Die Haloalkylalkoxysilane, welche zur Präparation der silylierten Polyether verwendet werden können, lassen sich durch die Formel



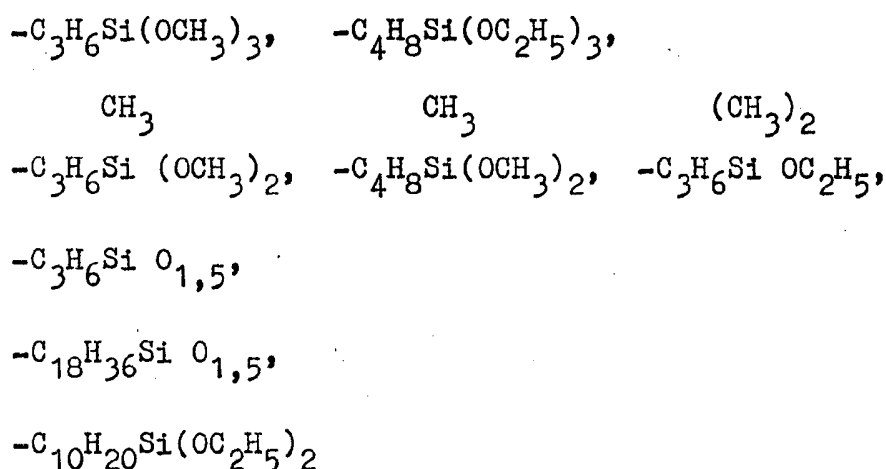
darstellen, in welcher R^2 , R^3 und e die oben bereits genannten Bedeutungen tragen, X entspricht einem Halogen wie etwa Chlor, Brom oder Jod.

Im besonderen umschließen die zur Verwendung geeigneten Haloalkylalkoxysilane Chlorpropyltrimethoxysilan, Chlorpropylmethyldimethoxysilan, Chlorpropyldimethylethoxysilan, Brompropyltriethoxysilan, Iodbutylmethyldimethoxysilan, Brombutylethyldimethoxysilan und dergleichen.

In den obigen Reaktionen kann das Mol-Verhältnis des zyklischen Anhydrids oder der Dikarbonsäure zu den dem Polyether angelagerten Hydroxylgruppen in einem weiten Bereich variiert werden. Beispielsweise kann das Mol-Verhältnis von zyklischem Anhydrid oder Dikarbonsäure zu Hydroxylgruppe von 0,17 : 1 bis zu 1,25 : 1 variieren, wobei sich das bevorzugte Verhältnis von zyklischem Anhydrid oder Dikarbonsäure zu den Hydroxylgruppen zwischen 0,33 : 1 und 1,1 : 1 bewegt; dies jedoch unter der Voraussetzung, daß mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül mit dem zyklischen Anhydrid oder der Dikarbonsäure in Reaktion geht.

In der darauffolgenden Silylation der Polyether kann das Mol-Verhältnis des durch die Reaktion von zyklischem Anhydrid mit den obengenannten Hydroxylgruppen gebildeten Karbonsäureradikals zu den dem Silan angelagerten Haloalkylradikalen zwischen 0,17 : 1 und 1,25 : 1 variieren.

Geeignete Beispiele für die durch A dargestellten silikonhaltigen Radikale sind



Die freien Valenzen der Silikonatome in den obigen Formeln werden durch Silikon-Sauerstoff-Silikon-Bindungen abgedeckt.

Geeignete Beispiele für die oben durch R bezeichneten Hydrokarbonoxy-Radikale mit 1...18 Kohlenstoffatomen sind Methoxy-, Ethoxy-, Propoxy-, Butoxy-, Oktoxy-, Dodekoxy- und Oktadekoxy-Radikale. Beispiele für die durch R¹ bezeichneten geeigneten bivalenten Kohlenwasserstoffradikale mit 1...10 Kohlenstoffatomen sind Methylen-, Ethylen-, Trimethylen-, Tetramethylen-, Pentamethylen-, Hexamethylen-, Oktamethylen- und Dekamethylen-Radikale. Beispiele für durch R¹ gekennzeichnete Arylradikale sind Phenylen-, Naphthylen- und Zylohexenylen-Radikale.

Geeignete Beispiele für monovalente Kohlenwasserstoffradikale, die durch R² dargestellt sind, umfassen Alkylradikale wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Hexyl-, Oktyl-, Dezyl-, Dodezyl- und Oktadezyl-Radikale; Aryl-Radikale wie z.B. das Phenyl-

Radikal; Alkaryl-Radikale wie z.B. Toly-, Xylyl-, und Ethylphenyl-Radikale; Zykloalkyl-Radikale wie z.B. Zyklobutyl-, Zyklohexyl- und Zyklohexyl-Radikale; Aralkyl-Radikale wie z.B. Benzyl-, 2-Phenylethyl- und 2-Phenylpropyl-Radikale.

Geeignete Beispiele für die durch R^3 repräsentierten bivalenten Kohlenwasserstoffradikale sind Ethylen-, Trimethylen-, Tetramethylen-, Hexamethylen-, Oktamethylen-, Dodekamethylen-, Hexadecamethylen- und Oktadecamethylen-Radikale.

Die silylierten Polyether der vorliegenden Erfindung können textilen Materialien unter Beigabe anderer Substanzen appliziert werden, die bislang verwendet wurden, um textilen Materialien bestimmte Eigenschaften zu verleihen. Derartige andere Substanzen, die in Kombination mit den silylierten Polyethern verwendet werden können, sind Schmelzmittel, Mittel zur Verbesserung der Abriebfestigkeit der behandelten Fasern, Mittel zur Verbesserung des Geruches der behandelten Materialien, antistatische Schmelzmittel, Gewebe-Weichmacher, Mittel zur Herabsetzung der Brennbarkeit, schmutzabweisende Substanzen und Zusätze zur Erzielung von Knitterfestigkeit. Beispiele für Mittel zur Erlangung von Knitterfestigkeit sind Aminoplastharze wie etwa Harnstoff-Formaldehydharze, Melamin-Formaldehydharze und Dimethyloldihydroxyethylen-Harnstoff, welche Magnesiumchlorid und Zinknitrat als Katalysatoren enthalten können. Andere Harze zur Erlangung von Knitterfestigkeit sind Phenol-Formaldehydharze und Hydroxyethylmethakrylatharze.

Die silylierten Polyether der vorliegenden Erfindung können in konzentrierter Form, als wässrige Lösung, als wässrige Dispersion, oder aufgelöst in organischen Lösungsmitteln wie etwa Di-n-butyl-ether, aromatischen Kohlenwasserstoffen und/oder chlorierten Kohlenwasserstoffen appliziert werden.

Diese silylierten Polyether besitzen eine Reihe außerordentlicher Eigenschaften. Beispielsweise können sie so zubereitet werden,

daß sie in Wasser löslich sind. Desweiteren können sie derart zubereitet werden, daß sie sich in Wasser nicht lösen, aber ohne Hilfe eines emulgierenden oder dispergierenden Stoffes leicht in Wasser emulgiert oder dispergiert werden können.

Die Menge der in Wasser aufgelösten oder dispergierten silylierten Polyether kann in einem weiten Bereich variieren. Generell kann der Anteil des in einer wäßrigen Lösung oder in einer Dispersion anwesenden silylierten Polyethers zwischen 0,25 und 99%, vorzugsweise zwischen etwa 1 und 60 % und noch besser zwischen etwa 2 und 50 % liegen, wobei es sich hier um Masse-% auf der Basis der Masse von silyliertem Polyether und Lösungsmittel handelt.

Die silylierten Polyether der vorliegenden Erfindung und - wenn gewünscht - andere Substanzen können sämtlichen textilen Materialien und dabei vorzugsweise organischen textilen Materialien appliziert werden, denen Organopolysiloxane bereits bisher appliziert worden sind bzw. hätten appliziert worden sein können. Beispiele für derartige textile Materialien sind Wolle, Baumwolle, Kunstseide, Hanf, Naturseide, Polypropylen, Polyethylen, Polyester, Polyurethan, Polyamid, Zelluloseazetat, Polyakrylonitril-Fasern sowie Gemische dieser Fasern. Die textilen Materialien können aus Stapelfasern oder Monofilfasern bestehen.

Die silylierten Polyether der vorliegenden Erfindung sowie - wenn gewünscht - andere Substanzen können den textilen Materialien durch jedwede im Fachgebiet geläufige Applikationsart wie etwa Aufsprühen, Eintauchen, Beschichten, Aufschäumen, Satinieren oder durch Hindurchziehen der Fasern durch einen mit den silylierten Polyethern der vorliegenden Erfindung und - wahlweise - anderen Substanzen gesättigten Grundstoff vermittelt werden.

Generell beläuft sich der Feststoff-Zusatz auf 0,025...20 Masse-% und vorzugsweise auf etwa 0,05...10 Masse-%, basierend auf der Masse des ursprünglichen textilen Materials.

231583 1 13 -

12.2.1982

AP C 08 G/231 583/1

59 109/11

Nachdem das textile Material behandelt worden ist, wird es bei erhöhter Temperatur - z. B. von etwa 50...200 °C - über eine kurze Zeitspanne hinweg - z. B. über 3...15 min - getrocknet.

Das behandelte textile Material sollte die ausgehärtete Zusammensetzung der Erfindung in einem Anteil von etwa 0,025...10 Masse-% (auf Trockenmassebasis) enthalten.

Die mit den silylierten Polyethern der vorliegenden Erfindung behandelten textilen Materialien besitzen alle die den neuesten konkurrierenden Produkten eigenen Merkmale, wie etwa weichen Griff sowie die zusätzlichen Eigenschaften, hydrophil und schmutzabweisend zu sein.

Ausführungsbeispiel

Spezielle Verkörperungen der vorliegenden Erfindung werden im einzelnen in den nachstehenden Beispielen erläutert, in denen sich alle Mengenangaben - sofern nicht anders vermerkt - auf Masseanteile beziehen.

Beispiel 1

(a) Ein Gemisch aus etwa 106,1 Teilen Sukzinsäureanhydrid und 2000 Teilen Oxyethylen-Oxypropylentriol-Kopolymer mit einer relativen Molekülmasse von 6360 wird bei einem Masseverhältnis von Oxyethylen zu Oxypropylen von 7 : 3 in einem Reaktionsgefäß 18 h lang bei 175 °C gehalten. Bei dem entstehenden Produkt handelt es sich um eine gelbe Flüssigkeit mit einer Viskosität von 4168 cSt bei 25 °C und einem Säuregehalt von 0,58 Milliäquivalent pro Gramm (theoretisch 0,5).

231583 1

- 13a -

12.2.1982

AP C 08 G/231 583/1

59 109/11

(b) Etwa 258,6 Teile des obigen Produktes werden mit 29,8 Teilen Chlorpropyltrimethoxysilan, 15,2 Teilen Trimethylamin und 100 Teilen Toluol vermischt und 9 h lang unter Rückflußbedingungen gekocht. Durch Filtration wird ein weißes festes Nebenprodukt entfernt, welches sich als Triethylaminhydrochlorid herausstellt.

Die leichtflüchtigen Bestandteile werden sodann unter Vakuum

ausgedämpft und ergeben eine braune Flüssigkeit von 29347 cSt Viskosität bei 25°C. Eine Teilmenge des so erhaltenen Produktes wird in Wasser aufgelöst, das Wasser wird sodann in einem Trockenschrank bei 172°C verdampft. Es bildet sich ein mürber gummiartiger Film, das silylierte Folgeprodukt.

Beispiel 2

(a)

Eine Mischung aus ungefähr 106,1 Teilen Sukzinsäure und 2000 Teilen Oxyethylen-Oxypropylentriol-Kopolymer (rel. Molekülmasse: 6360; Masseverhältnis Oxyethylen zu Oxypropylen 7 : 3), 0,1 Teil Schwefelsäure und 500 Teilen Xylen wird am Rückflußkühler erhitzt, das Wasser-Nebenprodukt wird in einem Dean-Stark-Gefäß gesammelt. Das Xylen wird unter Vakuum (1 Torr) bei einer Temperatur von bis etwa 150°C beseitigt. Bei dem entstehenden karbonsäurefunktionellen Polyether handelt es sich um eine gelbe Flüssigkeit mit einem Säuregehalt von etwa 0,59 Milliäquivalent pro Gramm (theoretisch 0,5).

Ungefähr 258,6 Teile des im obigen Schritt (a) hergestellten Produktes werden mit 29,8 Teilen Chlorpropyltrimethoxysilan, 15,2 Teilen Triethylamin und 100 Teilen Toluol vermischt sowie über 9 h hinweg unter Rückflußbedingungen gekocht. Das entstehende Flüssigprodukt mit einem weißen festen Niederschlag wird gefiltert. Der weiße feste Niederschlag wird als Triethylaminhydrochlorid identifiziert.

Die leichtflüchtigen Bestandteile werden nun unter Vakuum (1 Torr) entfernt; als Ausbeute erscheint ein Produkt ähnlich dem silylierten Polyether aus Beispiel 1.

Beispiel 3

Die Vorgehensweise von Beispiel 1 wird wiederholt, jedoch werden anstelle des Sukzinsäureanhydrids 155 Teile Phthalsäureanhydrid eingesetzt. Eine Teilmenge des entstehenden Produktes wird in Wasser aufgelöst, dann wird das Wasser in einem Trockenschrank

231583 1

-15-

bei 172°C abgedampft. Es bildet sich ein bröcklig-gummiartiger Film.

Beispiel 4

Die Verfahrensweise aus Beispiel 1 wird wiederholt, wobei allerdings anstelle des Sukzinsäureanhydrids 105 Teile Maleinsäureanhydrid eingesetzt werden. Eine Teilmenge des entstehenden Produktes wird in Wasser aufgelöst, das Wasser wird in einem Trockenschrank bei 172°C verdampft. Gewonnen wird dadurch ein bröcklig-gummiartiger Film.

Vergleichsbeispiel V₁

Etwa 258,6 Teile Oxyethylen-Oxypropylentriol-Kopolymer (relative Molekülmasse 6360, Masseverhältnis Oxyethylen zu Oxypropylen 7 : 3) werden über eine Stunde hinweg bei Zimmertemperatur mit 29,8 Teilen Chlorpropyltrimethoxysilan vermischt. Das so erhaltene Gemisch wird mit Wasser versetzt, das Wasser wird bei 172°C im Trockenschrank verdampft. Es entsteht ein flüssiger Film, der das Fehlen des Vernetzens anzeigt.

Beispiel 5

Ein textiles Gewebe aus einer Mischung von Dacron und Baumwolle (65/35) wird mit den silylierten Polyethern der vorliegenden Erfindung behandelt, indem das Gewebe in wäßrige Lösungen eingetaucht wird, welche 0,7 Masse-% der in den einzelnen Beispielen hergestellten Zusammensetzungen sowie 1,7 Masse-% Dimethyoldihydroxyethylenharnstoff enthalten, wobei die Masse-%-Angaben auf der Gesamtmasse der Lösung basieren. Das Gewebe wird dann für 2 min bei 170°C in einem zwangsbelüfteten Trockenschrank getrocknet. Die hydrophilen Eigenschaften des Gewebes werden gemäß AATCC Testmethode 39-1977 "Benetzbarkeit: Bewertung der" gemessen. Danach wird jedes Gewebe gewaschen, und die Eigenschaften werden erneut bewertet. Tabelle I zeigt die Ergebnisse dieser Tests.

231583 1

-16-

Tabelle I

Beispiel Nr.	Anfangs- wert	Benetz-Zeit (sek)				
		1 Wäsche	2 Wäschen	3 Wäschen	4 Wäschen	5 Wäschen
1	5	6	8	8	10	11
2	4	7	8	8	11	12
3	7	8	11	12	12	13
4		13	8	9	12	13
Vergl.- Beispiel V ₂		10	11	--	--	--

Vergleichsbeispiel V₂

Ein textiles Gewebe aus einer Mischung von Dacron und Baumwolle (65/35) wird entsprechend der in Beispiel 5 beschriebenen Verfahrensweise mit einer wäßrigen Lösung von 1,7 % Dimethyldihydroxyethylenharnstoff behandelt. Das so behandelte Gewebe hat einen rauhen steifen Griff. Das Ergebnis dieses Tests ist in der obenstehenden Tabelle enthalten.

Beispiel 6

Die Verfahrensweise von Beispiel 5 wird wiederholt, wobei allerdings ein Dacron-Gewebe mit 5 Masse-%igen wäßrigen Lösungen der in den Beispielen beschriebenen Zusammensetzungen behandelt wird (die Prozentangabe bezieht sich auf die Masse der Lösungen). Der Dimethyldihydroxyethylenharnstoff wird aus den wäßrigen Lösungen herausgehalten. Die nachstehende Tabelle zeigt die Resultate dieser Tests.

231583 1

-17-

Beispiel Nr.	Anfangs- Benetzzeit	Benetzzeit nach 1 Wäsche
Unbehandelt	10 min	10 min
1	3 sek	20 sek
2	4 sek	22 sek
3	5 sek	30 sek
4	4 sek	25 sek

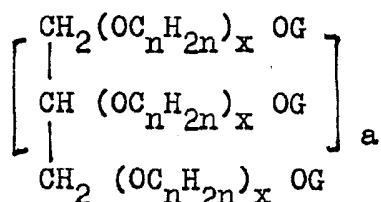
Die obige Tabelle läßt erkennen, daß jede der Zusammensetzungen dem damit behandelten Gewebe hydrophile Eigenschaften auch nach einer Wäsche verleiht, wobei das Gewebe einen weichen, seidigen Griff aufweist.

Beispiel 7

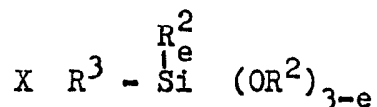
Gewebe einschließlich Baumwolle, Wolle, Nylon und Kunstseide werden mit der Zusammensetzung aus Beispiel 1 entsprechend der in Beispiel 5 beschriebenen Verfahrensweise behandelt. Die behandelten Gewebe weisen hydrophile Eigenschaften auf und besitzen einen weichen, seidigen Griff.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von silylierten Polyethern, gekennzeichnet durch die Reaktion eines Oxyalkylen-glykols der Formel



mit einer Verbindung mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen, ausgewählt aus der Gruppe, die aus einer Dikarbonsäure und einem zyklischen Anhydrid besteht; bei einer Temperatur von 80 bis 185 °C und die sich anschließende Reaktion des sich ergebenden Produktes mit Haloalkyl-alkoxysilan der Formel



bei einer Temperatur von 50 bis 185 °C, wobei G aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Wasserstoff und einem Alkylradikal mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen besteht unter der Bedingung, daß wenigstens ein G Wasserstoff ist, R² ein einwertiges Kohlenwasserstoffradikal mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen darstellt, R³ ein zweiwertiges Kohlenwasserstoffradikal mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, X Halogen, a eine Zahl von 0 bis 4, e eine Zahl von 0 bis, n = 2, 3 oder 4, und x eine Zahl von mindestens 1 bis 600 ist.

2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Reaktion in Gegenwart eines Säureakzeptors durchgeführt wird.

231583 1

¹⁹
~~-2-~~

3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Molverhältnis des zyklischen Anhydrids oder der Dikarbonsäure zu den mit dem Oxyalkylenglykol verbundenen Hydroxylgruppen im Bereich von 0,17 : 1 bis 1,25 : 1 liegt.
4. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Reaktion in Anwesenheit eines organischen Lösungsmittels durchgeführt wird.
5. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Haloalkylalkoxysilan Chlorpropyltrimethoxysilan ist.