(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.[6]
C08G 77/00

(11) 공개번호 특1999-0077653
(43) 공개일자 1999년10월25일

(21) 출원번호 10-1999-0007409
(22) 출원일자 1999년03월06일

(30) 우선권주장 98104144K 1998년03월06일 러시아(RU)
(71) 출원인 다우 코닝 코포레이션 맥켈러 로버트 루이스
미국 미시간주 미들랜드다우 코닝 도레이 실리콘 캄파니 리미티드
일본국 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1-1-3
(72) 발명자 크레이 스티븐 이.
영국 설리 씨에프64 5티에이취 마인헤드 애브뉴 18
(74) 대리인 이병호

심사청구 : 없음

(54) 과분지된중합체

요약

본 명세서에는 화학식 1의 매크로모노머(macromonomer) 및 이의 제조방법이 기재되어 있다.

화학식 1

A_x L B_y

위의 화학식 1에서,

A는 알케닐 함유 그룹 또는 알키닐 함유 그룹이고,

B는 화학식 -OSiR_2H의 SiH 함유 그룹이며,

x 및 y 중의 하나는 1이고 다른 하나는 2 또는 3이고,

L은 화학식(R_2SiO)$_n$의 폴리실록산 잔기를 포함하는 스페이서 그룹이며,

R은 서로 독립적으로 알킬 그룹, 할로알킬 그룹 또는 아릴 그룹이고,

n은 3 이상의 정수이다.

또한, 본 명세서에는 위에서 언급한 바와 같은 매크로모노머를 VIII족 금속을 포함하는 촉매와 접촉시킴을 포함하는, 과분지된 중합체의 형성방법 및 이렇게 하여 수득한 중합체가 기재되어 있다.

색인어

과분지, 매크로모노머, 할로알킬, 중합체, 실록산

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 과분지된 중합체(hyperbranched polymers) 및 매크로모노머의 중합에 의한 이의 제조방법에 관한 것이다. 과분지된 중합체는 SiH 함유 표면, 알케닐 함유 표면 또는 알키닐 함유 표면을 갖는 폴리실록산이다. 과분지된 중합체는 구상 형태를 취하는 경향이 있는 매우 고도로 분지된 중합체 종류이다.

스타버스트™(Starburst™) 덴드리머(수지상 중합체)로 표시되는, 수 많은 종류의 과분지된 중합체가 공지되어 있다. 이들 과분지된 중합체는 직쇄 중합체와 통상의 분지된 중합체보다 분자 단위당 작용 그룹 밀도가 더 높다. 과분지된 중합체의 다른 특징적 양태는 이들이 여러 개 발생되는 경우, 분자간 간격을 보유한다는 것이다. 이들 특성은 계면활성제, 겔화제, 약물 운반 시스템, 중합체성 흡수제 등으로서의 잠재적 용도를 암시한다.

실록산 결합을 과분지된 중합체 형태로 도입시켜 폴리실록산의 일부 특성을 갖는 과분지된 중합체를 제

공하는 것이 바람직한 것으로 간주되었다. 여러 가지 폴리실록산계 과분지된 중합체가 이미 제안된 바 있다. SiH 함유 표면, 알케닐 함유 표면 또는 알키닐 함유 표면을 갖는 과분지된 실록산 중합체가 유망시되어 왔다. 그러나, SiH 전구체의 불안정성, 가교결합을 방지하기 위한 반응 조절에서의 어려움 및 보관 중의 부반응을 방지하는 데 있어서의 어려움을 포함하는 여러 가지 요인으로 인하여, SiH 표면을 갖는 과분지된 중합체를 제조하는 데 어려움이 있다. 예를 들면, 일본 공개특허공보 제03-263,431호에는, SiCl 그룹과 SiOH 그룹의 축합 및 SiH 그룹의 가수분해를 포함하는 다단계 반응을 반복함으로써, SiH-작용성 폴리실록산 덴드리머를 합성하는 방법이 기재되어 있다. 그러나, 이 방법은 복잡한 합성 공정과 전체 수율이 낮음으로 인하여, 거대 규모의 산업적 생산에는 부적합하다.

문헌[참조: Organometallic News, 40-42 (1993)]에는, 다작용성 클로로실란을 염산의 존재하에 1,1,3,3-테트라메틸디실록산과 반응시켜 SiCl의 염소 원자를 디메틸실록시 그룹으로 대체함으로써, SiH-작용성 폴리실록산 덴드리머를 합성하는 방법이 제안된 바 있다. 이들 합성 방법은 각각의 단계에서 단리와 정제를 수행하는 다단계 반응이기 때문에, 특정 구조를 가지며 분자량 분포가 좁은 덴드리머를 생산하는 이점을 제공한다. 그러나, 이들은 목적하는 덴드리머를 생산하기 위하여 수 많은 반응 공정을 반복해야 하며 전체 수율이 낮으며, 이런 특징들은 거대 규모의 산업적 생산에 매우 부적합하게 한다.

과분지된 폴리(실록시실란)은 문헌[참조: Mathias and Carothers, J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 4043-4044]에 기재되어 있다. 백금 하이드로실란화 촉매를 사용하여 화학식 $Vi(CH_2)Si(OSiMe_2H)_3$의 단량체(여기서, Vi는 비닐이고, Me는 메틸이다)를 중합시킨다. 생성된 SiH 표면을 갖는 과분지된 중합체는 알릴페닐에테르로 캡핑시켜 안정화할 수 있다. 대조적으로, 문헌[참조: J. Inorg. Organomet. Polym. 4(1), 61-77 (1994)]에는, 비닐트리스(디메틸실록시)실란 또는 트리스(비닐디메틸실록시)실란을 분자간 하이드로실릴화 반응에 의해, SiH 작용성 과분지된 폴리실록산 또는 Si-비닐 작용성 과분지된 폴리실록산을 수득하는 1단계 방법이 제안되어 있다. 그러나, 이 방법은 분자량 분포가 좁고 특정 구조를 갖는 덴드리머를 제공할 수 없다. 이 방법에 있어서, 규소 결합된 수소와 비닐의 밀접한 근접성으로 인하여, 반응의 완결이 상당히 의심스러울 정도로 하이드로실릴화 반응의 전개와 관련하여 입체 장애가 증가한다. 또한, 이러한 방법으로는 실에틸렌실록산 구조를 갖는 중합체가 수득되기 때문에, 폴리실록산의 특성이 과분지된 중합체 형태에 발생할 수 없었다.

발명이 이루고자하는 기술적 과제

본 발명자들은, 말단 알케닐 함유 그룹(들) 또는 알키닐 함유 그룹(들)과 말단 SiH 함유 그룹(들)과의 사이에 폴리실록산 잔기를 포함하는 매크로모노머로부터 과분지된 중합체를 제조할 수 있음을 밝혀내었다. 실록산 스페이서의 존재는 선행 기술의 비가요성 실란형 물질(inflexible silane-type material)보다 바람직하다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 화학식 1의 매크로모노머를 제공한다.

화학식 1

$A_xL\ B_y$

위의 화학식 1에서,

A는 알케닐 함유 그룹 또는 알키닐 함유 그룹이고,

B는 화학식 $-OSiR_2H$의 SiH 함유 그룹이며,

x 및 y 중의 하나는 1이고, 다른 하나는 2 또는 3이고,

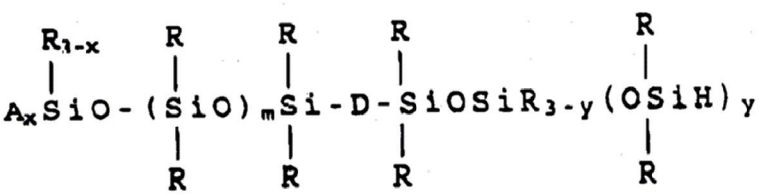
L은 화학식 $(R_2SiO)_n$의 폴리실록산 잔기를 포함하는 스페이서 그룹이며,

R은 서로 독립적으로 알킬 그룹, 할로알킬 그룹 또는 아릴 그룹이고,

n은 3 이상의 정수이다.

화학식 2의 매크로모노머가 바람직하다.

화학식 2



위의 화학식 2에서,

A 및 R은 위에서 정의한 바와 같고,

D는 산소원자, 및 탄소수가 2 이상이고 지방족 불포화도가 없는 2가 탄화수소 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택되며,

m은 0 이상의 정수이고,

x 및 y는 1, 2 또는 3이며,

단 x가 1인 경우, y는 2 또는 3이고, y가 1인 경우, x는 2 또는 3이다.

지방족 불포화 유기 그룹은, 예를 들면, 알케닐(예: 비닐, 부테닐 및 헥세닐), 알케닐옥시알킬(예: 알릴옥시에틸), 메타크릴옥시프로필 및 4-비닐페닐이 바람직하다. A는 탄소원자를 2 내지 6개 함유하는 저급 알케닐 그룹 또는 저급 알키닐 그룹이 바람직하다. A는 비닐 또는 알릴이 바람직하며, 단 알릴 그룹의 불포화는 말단(즉, 그룹의 유리 말단)이다. 합성의 용이성과 경제성으로 인하여, 비닐이 특히 바람직하다.

R은 각각, 예를 들면, 알킬(예: 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸 또는 헥실), 아릴(예: 페닐, 톨릴 또는 크실릴) 또는 아르알킬(예: 벤질 및 펜에틸)이다. 1가 할로겐화 알킬 그룹 또는 1가 할로겐화 아릴 그룹의 예는 트리플루오로프로필이다. R은 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬 그룹, 탄소수 1 내지 6의 할로알킬 그룹 및 페닐로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것이 바람직하다. R의 경우, 메틸이 특히 바람직하다.

D는 산소원자, 및 탄소수가 2 이상이며 지방족 불포화도가 없는 2가 탄화수소 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. D의 예는 에틸렌, 메틸메틸렌, 프로필렌, 부틸렌 및 헥실렌이다. D는 에틸렌이 바람직하다.

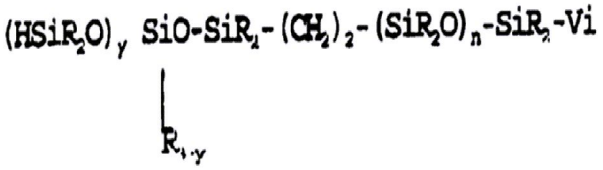
x 및 y의 값은 매크로모노머가 하나의 분자쇄 말단에 지방족 불포화 유기 그룹 1개와 다른 분자쇄 말단에 디오가노하이드로겐실록시 그룹을 2 또는 3개 갖도록 하는 값 또는 이와 반대가 되도록 하는 값이다.

소문자 m은 0 이상의 정수, 바람직하게는 0 내지 1,000, 더욱 바람직하게는 0 내지 200, 가장 바람직하게는 1 내지 100, 특히 바람직하게는 10 내지 100이다.

스페이서 그룹 L은 단독으로 폴리실록산 그룹일 수 있거나, 1개 이상의 폴리실록산 잔기와 1개 이상의 기타 쇄(예: 탄소쇄)와의 공중합체일 수 있다. 폴리실록산 잔기가 실록산 단위를 10 내지 100개 포함하는 것이 바람직하다.

본 발명에 따르는 바람직한 매크로모노머는 화학식 3이다:

화학식 3



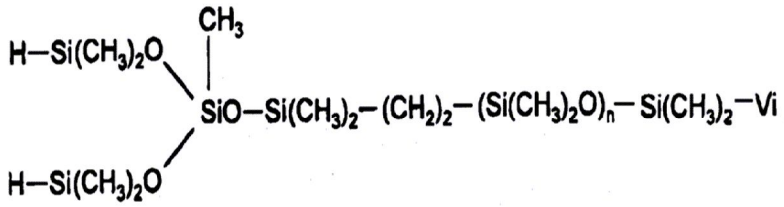
위의 화학식 3에서,

y는 2 또는 3이고,

Vi는 비닐이다.

본 발명에 따르는 특히 바람직한 매크로모노머는 화학식 4이다.

화학식 4



위의 화학식 4에서,

n은 바람직하게는 10 내지 100이다.

또한, 본 발명은 화학식 5의 화합물(a)와 화학식 6의 화합물(b)를 반응시킴을 포함하는, 위에서 정의한 바와 같은 매크로모노머의 제조방법을 제공한다.

화학식 5

A_xL^1P

화학식 6

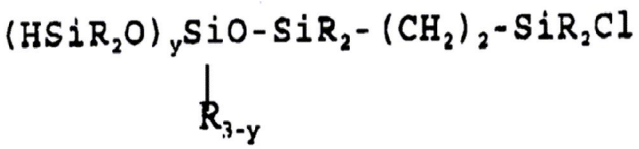
QL^2B_y

위의 화학식 5 및 화학식 6에서,

P 및 Q 중의 하나는 할로겐이고 다른 하나는 알칼리 금속이며,

L^1 및 L^2는 스페이서 그룹으로, 이들 하나 이상은 단위 화학식 R_2SiO의 폴리실록산 잔기를 포함한다.

본 발명에 따르는 매크로모노머의 제조방법에 있어서, P 또는 Q로 표시되는 할로겐은 염소가 바람직하고, P 또는 Q로 표시되는 알칼리 금속은 리튬이 바람직하다. 바람직한 양태에 있어서, 화학식



의 화합물을 화학식 $Li(OSiR_2)_n$-Vi의 화합물과 반응시킨다.

특히 바람직한 양태에 있어서, y는 2이고, 화학식$(HSiR_2O)_3SiR$의 화합물을 백금 촉매의 존재하에서 화학식 $ViSiR_2Cl$의 화합물과 반응시켜 화학식$(HSiR_3O)_2$ $Si(R)O-SiR_2-(CH_2)_2-SiR_2Cl$의 화합물을 형성시킨다.

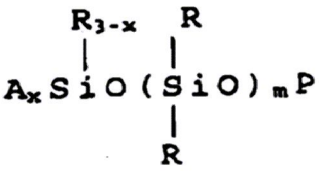
바람직하게는, 화학식 $ViSiR_2OLi$의 화합물을 화학식$(R_2SiO)_3$의 화합물과 목적하는 값인 n을 수득하도록 예정된 비율로 반응시켜 화합물 $Li(OSiR_2)_n$-Vi를 형성시킨다.

이 반응은 용매없이 수행될 수 있지만, 적합한 유기 용매의 존재하에서 수행되는 것이 바람직하다. 적합한 유기 용매의 예는 특히, 방향족 탄화수소(예: 벤젠, 톨루엔 및 크실렌), 지방족 탄화수소(헥산 및 헵탄), 에테르(예: 테트라하이드로푸란 및 디에틸 에테르), 케톤(예: 아세톤 및 메틸 에틸 케톤), 에스테르(예: 에틸 아세테이트 및 부틸 아세테이트), 염소화 탄화수소(예: 사염화탄소, 트리클로로에탄 및 클로로포름), 디메틸포름아미드 및 디메틸설폭사이드이다.

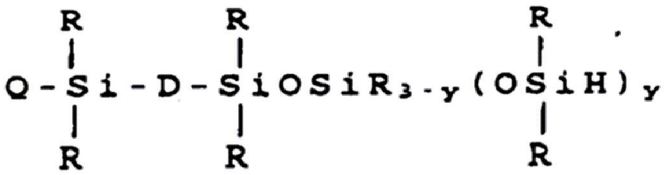
화합물(a)와 화합물(b)와의 반응은 촉매의 부재하에서 수행되지만, 소량의 산성 화합물(예: 트리플루오로아세트산, 트리메틸클로로실란 또는 염화 암모늄)이 또한 촉매로서 첨가되어 반응 속도를 상승시킬 수 있다.

본 발명의 매크로모노머의 다른 제조방법은 화학식 7의 화합물(a')와 화학식 8의 화합물(b')를 반응시킴을 포함한다.

화학식 7



화학식 8



위의 화학식 7 및 화학식 8에서,

A, D, P, R, Q, m 및 y는 위에서 정의한 바와 같다.

P와 Q의 경우, 할로겐 원자는 염소가 바람직하고, 알칼리 금속은 리튬이 바람직하다.

또한, 본 발명은 위에서 정의한 바와 같은 매크로모노머를 VIII족 금속을 포함하는 촉매와 접촉시킴을 포함하는, 과분지된 중합체의 형성방법을 제공한다. 과분지된 중합체는 알케닐 함유 그룹 또는 알키닐 함유 그룹과 SiH 함유 그룹 과의 하이드로실릴화 반응에 의해 매크로모노머로부터 유도된다.

매크로모노머의 제조와 매크로모노머의 중합반응에서 사용될 수 있는 VIII족 금속을 포함하는 촉매는 하이드로실란화 반응에서 사용하는 데 적합한 촉매와 같다. 적합한 촉매의 예는 루테늄, 로듐, 팔라듐, 오스뮴, 이리듐 및 백금이다. 바람직하게는, 촉매는 백금 화합물 또는 착화합물이다. 적합한 백금 화합물 및 착화합물은 클로로백금산, 백금 아세틸아세토네이트, 백금 할로겐화물과 불포화 화합물(예: 에틸렌, 프로필렌, 오가노비닐실록산 및 스티렌)과의 착화합물, 헥사메틸이백금, $PtCl_2$, $PtCl_3$, $PtCl_4$, 및 $Pt(CN)_3$을 포함한다.

과분지된 중합체가 SiH 표면을 갖는 경우, 휘발성 SiH 함유 화합물을 가하거나, 비혼화성 질소 함유 극성 용매를 사용하여 백금 함유 화합물을 추출함으로써 안정화시킬 수 있다. 휘발성 SiH 함유 화합물은 트리메틸실란 또는 테트라메틸디실록산일 수 있다. 용매는 테트라메틸에틸렌디아민, 폴리에틸렌폴리아민 또는 아세토니트릴일 수 있다.

본 발명자들은, 본 발명에 따르는 매크로모노머로부터 안정한 과분지된 중합체 시스템을 제조할 수 있음을 밝혀내었다. 과분지된 중합체의 안정성을 향상시키기 위하여, 촉매 농도 최소화와 반응 혼합물 희석에 대해 조절하는 것이 바람직하다. 반응이 완결된 경우, VIII족 금속(예: 백금) 촉매를 탈활성화시키거나, 저분자량 SiH 화합물을 가하는 것이 바람직하다.

본 발명에 따르는 매크로모노머는 VIII족 금속(예: 백금) 촉매를 사용하여 효과적으로 중합시킬 수 있다. 알케닐 그룹 또는 알케닐 그룹 1개와 SiH 그룹 2 또는 3개를 갖는 매크로모노머의 경우, 수 시간 후에 알케닐 그룹 또는 알키닐 그룹의 100%가 전환될 수 있다. 반응 생성물의 분자량은 여러 가지 요인, 특히 용액 중의 매크로모노머의 종류, 용액 중의 매크로모노머의 농도 및 용액 중의 촉매의 농도에 좌우된다. 다음 실시예에서 비교적 작은 매크로모노머인 MM-1의 경우, n-헥산 중의 매크로모노머 50% 용액을 사용한 실험은 비닐 그룹의 완전 전환 및 SiH 그룹의 50% 전환을 나타내며 생성물의 분자량이 매크노모노머의 분자량과 일치함을 나타낸다. 이는, 폐환 공정에 의해서만 설명될 수 있다. 분자량 범위가 15,000 내지 30,000인 벌크식 가용성 중합체가 수득된다.

보다 큰 매크로모노머(다음 실시예에서 MM-2 및 MM-3)의 경우, 벌크식 반응은 가교결합된 비가요성 생성물이 수득되는 방향으로 진행될 수 있다. 용액 중합법의 경우, 비닐 그룹이 완전 전환된 후에 이들 매크노모노머는 둘 다 가용성 중합체를 생성시킨다. 가교결합을 일으키는 가장 가능한 부반응은 작용성 그룹과 백금 촉매와의 상호반응에 따른 재편성이다. 본 발명자들은, 촉매 농도를 감소시킴으로써 비닐 그룹이 완전 전환되는 경우에 완전 가용성 생성물을 수득할 수 있음을 밝혀내었다.

이렇게 하여 본 발명자들은, 본 발명의 매크로모노머계 과분지된 H-작용성 폴리디메틸실록산과 유사한 생성물을 합성할 수 있었다. 수득한 중합체는 투명하며 서서히 이동하는 액체이다. 초기 매크로모노머의 크기에 따라서, 수득한 중합체의 고유 점도는 0.15 내지 0.65 ㎗/g이고 분자량은 15,000 내지 800,000이다.

용매 부재하에 또는 적합한 유기 용매 속에서 부가 반응을 수행할 수 있다. 유기 용매의 특정예는 방향족 탄화수소(예: 벤젠, 톨루엔 및 크실렌), 지방족 탄화수소(예: 헥산 및 헵탄), 에테르(예: 테트라하이드로푸란 및 디에틸 에테르), 케톤(예: 아세톤 및 메틸 에틸), 에스테르(예: 에틸 아세테이트 및 부틸 아세테이트), 염소화 탄화수소(예: 사염화탄소, 트리클로로에탄 및 클로로포름), 디메틸포름아미드 및 디메틸설폭사이드이다. 이러한 첨가 반응은 실온에서 수행될 수 있지만, 50 내지 20 ℃에서 수행되는 것이 바람직하다.

지방족 불포화 그룹 A 1개와 SiH 그룹 2 또는 3개를 갖는 매크로모노머의 경우, 수 시간 후에 지방족 불포화 그룹이 100% 전환될 수 있다. 반응 생성물의 분자량은 여러 가지 요인, 특히 용액 중의 매크로모노머의 종류, 용액 중의 매크로모노머의 농도 및 용액 중의 촉매의 농도에 좌우된다. 지방족 불포화 그룹 A 1개와 SiH 그룹 2 또는 3개를 갖는 매크로모노머를 중합시켜 SiH 표면을 갖는 과분지된 중합체를 형성시킨다.

또한, 본 발명은 과분지된 중합체를 안정화시키는 방법에 관한 것이다. 과분지된 중합체를 안정화시키기 위하여, 촉매 농도 최소화와 반응 혼합물 희석에 대해 조절하는 것이 바람직하다. 반응이 완결된 경우, VIII족 금속(예: 백금) 촉매를 탈활성화시키거나, 저분자량 SiH 화합물을 가하는 것이 바람직하다.

다음 실시예로 본 발명을 예시하고자 한다.

실시예 1

다음 반응식 1에 따라서, 수소 작용성 트리실록시메틸실란을 백금 촉매의 존재하에 톨루엔 중의 비닐클로로디메틸실란과 반응시켜 중간체(1)을 수득한다:

반응식 1

$(HSiMe_2O)_3SiMe + ViSiMe_2Cl \rightarrow (HSiMe_2O)_2SiMe\text{-}OSiMe$

$_2$-$(CH_2)_2SiMe_2Cl$

다음 반응식 2에 따라서, 리튬비닐실라노에이트를 96% 톨루엔과 4% 디메틸포름아미드와의 용매 혼합물 속에서 사이클릭트리실록산과 반응시켜 중간체(2)를 형성시킨다:

반응식 2

$ViSiMe_2OLi + (Me_2SiO)_3 \rightarrow Vi(Me_2SiO)_n$-Li

중간체(2)에서 값 n은 이 단계에서 반응물의 양의 비율로 조절할 수 있다. 이어서, 다음 반응식 3에 따라, 중간체(1)(103mmol)과 중간체(2)(85mmol)를 15시간에 걸쳐서 염화리튬을 제거하면서 96% 톨루엔과 4% 디메틸포름아미드와의 혼합물 220g 속에서 함께 반응시킨다:

반응식 3

(I) + (II) → $(HSiMe_2O)_2SiMe$-$OSiMe_2$-$(CH_2)_2$-(SiMe

$_2O)_n$-$SiMe_2Vi$

다음 표 1에 기재되어 있는 바와 같은 특성을 갖는 매크로모노머 3개를 제조한다:

[표 1]

매크로모노머 매개 변수

매크로모노머	n	M_{bulk}	M_{GPC}	Mw/Mn	M_{NMR}
MM-1	10	1046	1120	1.16	1192
MM-2	50	4006	4310	1.07	5480
MM-3	100	7706	7720	1.03	7940

IR 분광분석 및 NMR 분광분석과 GPC로 매크로모노머를 분석한다.

샘플은 분자량 분포가 좁고, 분자량의 경우 계산치와 실험치와의 상관 관계가 양호하였다.

실시예 2

매크로모노머의 벌크식 부가중합

Pt-촉매 PC072(Pt $1.5 \cdot 10^{-3}$% 질량)의 용액 10㎖를 아르곤하에서 주사기를 통하여 플라스크 속의 매크로모노모 MM-1 20g($2 \cdot 10^{-2}$mol)에 가한다. 이어서, ^{1}H NMR 분석용의 시료를 수집한다. 실온에서 24시간 내에 반응이 완결된다. 기체 투과 크로마토그라피(GPC)로 분석한 결과, 단일형(monomodal) 분자량 분포가 검출된다. 5% 헥산 용액을 에탄올로 침전시킨 후, MM이 약 15,000인 중합체를 80% 수득한다.

실시예 3

매크로모노머의 용액식 부가중합

Pt-촉매 PC072(Pt $2 \cdot 10^{-3}$% 질량)의 용액 10㎖를 아르곤하에서 주사기를 통하여 매크로모노머 MM-2 20g($5 \cdot 10^{-3}$mol)의 30% 헥산 용액에 가한다. ^{1}H NMR-스펙트럼의 데이타에 의하면, 실온에서 24시간 내에 반응이 완결된다. GPC로 분석한 결과, 약 35,000의 값에서 곡선의 최대치를 갖는 단일형 분자량 분포가 확인된다.

위의 실시예 2와 실시예 3의 공정에 따라서, 추가의 부가중합 공정을 수행하여 다음 표 2에 기재되어 있는 결과를 수득한다:

[표 2a]

부가중합 공정의 결과

실시예	매크로모노머 농도 질량%	촉매 질량 %	반응시간 h	비닐 그룹의 전환율 %	GPC 데이타에 의한 몰량	고유점도 [O], dl/g	유효시간 h
4	MM-1 25	Pt $2*10^{-3}$	48	100	1000	0,085	-"-
5	-"- -"-	-"-	72	100	1000	-	-"-
6	-"- 벌크	-"-	72	100	15000	--	-"-
7	-"- 벌크	$1,5*10^{-3}$	24	100	15000	-	-"-
8	-"- 33	$1,5*10^{-3}$	240	100	1000	-	-"-
9	MM-2 25	Pt $2*10^{-3}$	48	100	35000	0,48	~ 200
10	-"- 30	$2*10^{-4}$	96	0	-	-	-
11	-"- 벌크	$2*10^{-4}$	72	100	겔	-	-
12	-"- 벌크	$2*10^{-4}$	24, HSiMe, 첨가	100	10000	-	겔이 아님

[표 2b]

13	-"- 34	$1,5*10^{-3}$	48	100	3500	-	~ 200
14	-"- -"-	-"-	48, HSiMe, 첨가	-"-	-"-	-	겔이 아님
15	-"- 30	$2*10^{-4}$	72	100	12000	0,19	~ 300
16	-"- 벌크	$1,5*10^{-3}$	24	100	겔	-	-
17	MM-3 벌크	Pt $2*10^{-3}$	24	100	겔	-	-
18	-"- 벌크	$2*10^{-4}$	24	100	겔	-	-
19	-"- 30	$2*10^{-3}$	48	100	80000	0,64	~ 100
20	-"- 5	$3*10^{-3}$	48	100	-"-	-	~ 용액 중에서 1000
21	-"- 10	-"-	48	100	-"-	-	~ 200
22	-"- 25	-"-	48	100	-"-	-	~ 100
23	-"- 3	$1,5*10^{-3}$	48	100	80000	-	용액 중에서 겔이 아님
24	-"- 3	$0,6*10^{-3}$	48	100	80000	-	용액 중에서 겔이 아님
25	-"- 28	$1,5*10^{-3}$	48	100	-"-	-	~ 100

[표 2c]

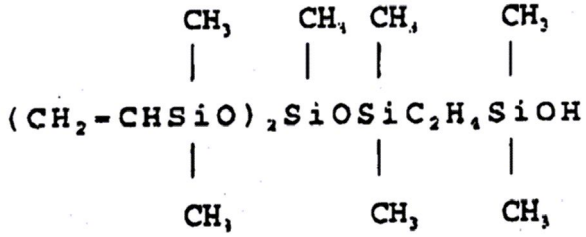
26	-"- 28	$1,5*10^{-3}$	48, $HSiMe_3$ 첨가	100	-"-	-	겔이 아님
27	-"- 28	$1,5*10^{-3}$	48, TMEDA로 세척	100	-"-	-	겔이 아님
28	-"- 28	$1,5*10^{-3}$	48, PEPA로 세척	100	-"-	-	겔이 아님
29	-"- 30	$3*10^{-4}$	48	100	70000	0,64	100

TMEDA: 테트라메틸에틸렌디아민

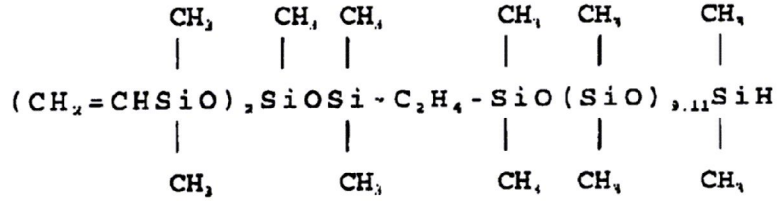
PEPA: 폴리에틸렌폴리아민

실시예 4

중탄산나트륨 34.8g(0.41mol)과 물 100ml를 교반기가 구비되어 있는 4구 플라스크에 도입시켜 수용액을 제조한다. 이어서, 아세톡시실에틸렌실록산의 톨루엔 용액과 5ml 디에틸아민을 첨가한다. 40℃로 가열한 후, 반응물을 150분 동안 교반한다. 교반한 후에 반응 혼합물을 GLC로 분석한 결과, 출발 아세톡시실에틸렌실록산의 피크가 사라졌음이 확인되며, 이는 반응이 완결되었음을 나타낸다. 반응 혼합물을 분리 추출하고, 물로 세척한 다음, 용매를 증류시켜 반응 생성물을 79.5g 수득한다. 이렇게 하여 수득한 화합물을 GLC로 분석한 결과, 순도가 98.0%(수율: 96.3%)인 화학식



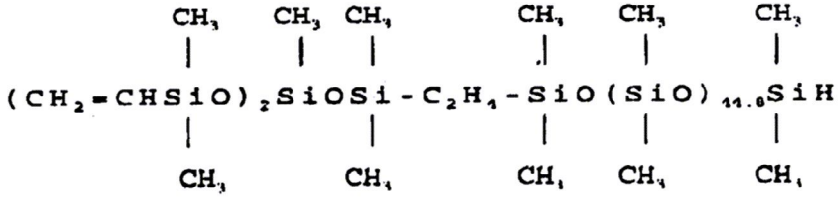
의 실록산올 화합물임이 확인된다. 헥사메틸사이클로트리실록산 307.8g(1.4mol)과 톨루엔 350ml를 교반기가 구비되어 있는 4구 플라스크 속에 넣고, 가열하여 공비 건조를 수행한다. 위에서 제조한 실란올 화합물 168.7g(0.40mol)을 별도의 교반기가 구비되어 있는 4구 플라스크 속에 넣고, 당해 반응 시스템을 빙수를 사용하여 냉각시키면서, n-부틸리튬 중의 1.68mol/l n-헥산 용액 3.0ml(5.0mmol)를 교반하면서 첨가한다. 이 반응 시스템에 위에서 건조시킨 헥사메틸사이클로트리실록산의 톨루엔 용액을 첨가하고, 이어서 아세토니트릴 20.0g과 디메틸포름아미드 20.0g을 첨가한다. 이어서, 반응 시스템을 30℃에서 190분 동안 교반한다. 교반한 후에 반응 혼합물을 GLC로 분석한 결과, 헥사메틸사이클로트리실록산 전환율이 81%임이 확인되며, 이를 근거로 하여 반응이 완결된 것으로 간주한다. 이어서, 디에틸아민을 41.5g(0.57mol) 첨가하고, 디메틸클로로실란을 47.3g(0.50mol) 첨가함으로써, 반응이 정지된다. 실온에서 밤새 교반한 후, 30mL 메탄올을 첨가하고, 이어서 60분 동안 추가로 교반한다. 이어서, 용매를 증류시키고, 침전된 염 부산물을 멸균 여과로 제거하여 중합체를 433.1g 수득한다. 이 중합체를 NMR로 분석한 결과, 화학식



의 오가노폴리실록산형 중합체(수율: 98.0%)임이 확인된다.

실시예 5

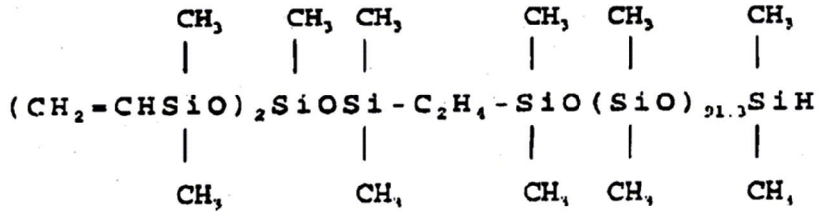
헥사메틸사이클로트리실록산을 300.9g(1.4mol) 사용하고, 반응물을 30℃에서 300분 동안 교반하면서 실시예 4를 반복한다. 교반한 후에 반응 혼합물을 GLC로 분석한 결과, 헥사메틸사이클로트리실록산 전환율이 81%임이 확인되며, 이를 근거로 하여 반응이 완결된 것으로 간주한다. 이어서, 디에틸아민을 7.8g(0.11mol) 첨가하고, 디메틸클로로실란을 9.5g(0.10mol) 첨가함으로써, 반응이 정지된다. 실온에서 밤새 교반한 후, 20mL 메탄올을 첨가하고, 이어서 60분 동안 추가로 교반한다. 이어서, 용매를 증류시키고, 침전된 염 부산물을 멸균 여과로 제거하여 중합체를 255.6g 수득한다. 이 중합체를 NMR로 분석한 결과, 화학식



의 오가노폴리실록산형 중합체(수율: 92.0%)임이 확인된다.

실시예 6

헥사메틸사이클로트리실록산 297.2g(1.3mol), 실시예 4에서 제조한 실록산올 화합물 17.0g(40mmol)을 사용하고, n-부틸리튬 중의 1.68mol/l n-헥산 용액 0.3ml(0.5mmol)를 교반하면서 첨가하고, 반응물을 30℃에서 180분 동안 교반하면서 실시예 4를 반복한다. 디에틸아민을 3.7g(51mmol) 첨가하고, 이어서 디메틸클로로실란을 4.7g(0.50mol) 첨가함으로써, 반응이 정지된다. 용매를 증류시키고, 침전된 염 부산물을 멸균 여과로 제거하여 중합체를 255.6g 수득한다. 이 중합체를 NMR로 분석한 결과, 화학식



의 오가노폴리실록산형 중합체(수율: 95.4%)임이 확인된다.

발명의 효과

말단 알케닐 함유 그룹(들) 또는 알키닐 함유 그룹(들)과 말단 SiH 함유 그룹(들)과의 사이에 폴리실록산 잔기를 포함하는 매크로모노머로부터 과분지된 중합체를 제조함으로써, 선행 기술의 불요성 실란형 물질과 관련된 문제점을 해결할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

화학식 1의 매크로모노머.

화학식 1

A_x L B_y

위의 화학식 1에서,

A는 알케닐 함유 그룹 또는 알키닐 함유 그룹이고,

B는 화학식 $-OSiR_2H$의 SiH 함유 그룹이며,

x 및 y 중의 하나는 1이고 다른 하나는 2 또는 3이고,

L은 화학식$(R_2SiO)_n$의 폴리실록산 잔기를 포함하는 스페이서 그룹이며,

R은 서로 독립적으로 알킬 그룹, 할로알킬 그룹 또는 아릴 그룹이고,

n은 3 이상의 정수이다.

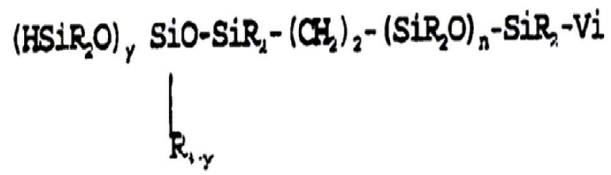
청구항 2

제1항에 있어서, x가 1이고, y가 2 또는 3인 매크로모노머.

청구항 3

제1항에 있어서, 화학식 3의 매크로모노머.

화학식 3



위의 화학식 3에서,

y는 2 또는 3이고,

Vi는 비닐이며,

n은 10 내지 100이다.

청구항 4

화학식 5의 화합물과 화학식 6의 화합물을 반응시킴을 포함하는, 제1항에 따르는 매크로모노머의 제조방법.

화학식 5

A_xL^1P

화학식 6

QL^2B_y

위의 화학식 5 및 화학식 6에서,

P 및 Q 중의 하나는 할로겐이고 다른 하나는 알칼리 금속이며,

L^1 및 L^2는 스페이서 그룹으로, 이들 하나 이상은 단위 화학식 R_2SiO의 폴리실록산 잔기를 포함한다.

청구항 5

제4항에 있어서, 화학식 $Li(OSiR_2)_n$-Vi의 화합물이, 화학식$(HSiR_2O)_3SiR$의 화합물이 VIII족 금속 촉매의 존재하에 화학식 $ViSiR_2Cl$의 화합물과 반응함으로써 형성된 화학식$(HSiR_2O)_2$ Si(R)O-SiR_2-$(CH_2)_2$-SiR_2Cl의 화합물과 반응하는 방법.

청구항 6

제1항에 따르는 매크로모노머를 VIII족 금속을 포함하는 촉매와 접촉시킴을 포함하는, 과분지된 중합체의 형성방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 트리메틸실란 또는 테트라메틸디실록산으로부터 선택된 휘발성 Si-H 함유 화합물을 첨가함으로써 중합체가 안정화되는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 테트라메틸에틸렌디아민, 폴리에틸렌폴리아민 및 아세토니트릴로부터 선택된 비혼화성 질소 함유 극성 용매를 사용하여 VIII족 금속 함유 화합물을 추출함으로써 중합체가 안정화되는 방법.

청구항 9

알케닐 함유 그룹 또는 알키닐 함유 그룹과 SiH 함유 그룹과의 하이드로실란화 반응에 의해 제1항에 따르는 매크로모노머로부터 유도된 단위를 포함하는 과분지된 중합체.