

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)**(11) 공개번호** 10-2021-0087834
(43) 공개일자 2021년07월13일

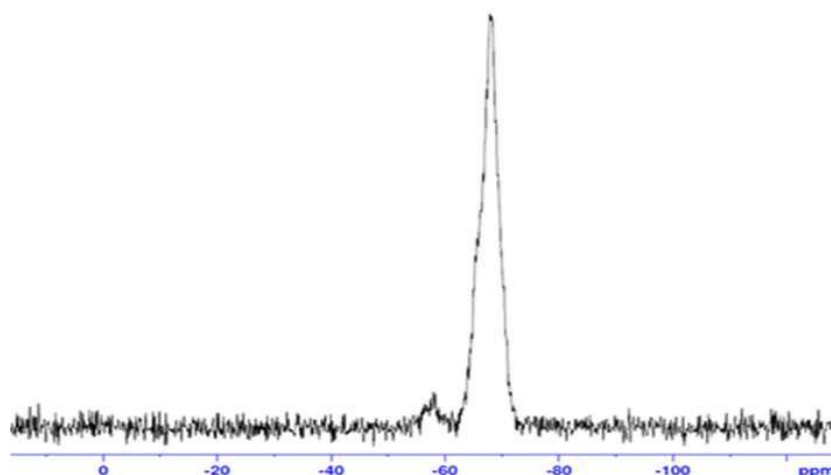
(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 77/06 (2006.01) C08G 77/08 (2006.01)
C08G 77/18 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 77/06 (2013.01)
C08G 77/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0001044
(22) 출원일자 2020년01월03일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
계명대학교 산학협력단
대구광역시 달서구 달구벌대로 1095, 계명대학교
산학협력관 201호(신당동)
(72) 발명자
배재영
대구광역시 달서구 와룡로 169 월드마크웨스트엔
드 102동 602호
이종탁
대구광역시 북구 구암서로 22 그린빌4 401동 804
호
문한준
부산광역시 북구 모분재로 62, 502호 (구포동, 신
생빌라)
(74) 대리인
김일환

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 선택적으로 분자량 조절이 가능한 사다리형태의 폴리실세스퀴옥산 제조방법**(57) 요약**

본 발명은, (a) 용매와 실란의 가수분해를 위한 H₂O를 혼합한 함수 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 (a) 단계에서 제조한 혼합용액에 실란의 중합반응을 진행시키기 위한 촉매로써 약염기를 띄는 물질을 첨가하는 단계; 및 (c) 상기 (b) 단계에서 합성한 혼합용액에 폴리실세스퀴옥산의 전구물질인 [3-(Methacryloyloxy)propyl]trimethoxysilane 실란을 첨가하는 단계;를 포함하는 선택적으로 분자량 조절이 가능한 사다리 형태의 폴리실세스퀴옥산 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도2

(52) CPC특허분류

C08G 77/18 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1425132352
부처명	중소벤처기업부
과제관리(전문)기관명	중소기업기술정보진흥원
연구사업명	2018년 산학협력 기술개발사업(첫걸음) 2차
연구과제명	자동차용 seal에 적용가능한 PSSQ_HNBR 복합체 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	(주)금강씨엠피
연구기간	2019.01.01 ~ 2019.11.30

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 용매와 실란의 가수분해를 위한 H_2O 를 혼합한 함수 용액을 제조하는 단계;
- (b) 상기 (a) 단계에서 제조한 혼합용액에 실란의 중합반응을 진행시키기 위한 촉매로써 약염기를 띄는 물질을 첨가하는 단계; 및
- (c) 상기 (b) 단계에서 합성한 혼합용액에 폴리실세스퀴옥산의 전구물질인 [3-(Methacryloyloxy)propyl]trimethoxysilane 실란을 첨가하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리실세스퀴옥산 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계에서 상기 용매로는 THF, Methanol, MEK 상기 용매 중 어느 하나 또는 이들의 조합으로 사용하는 것을 특징으로 하는 폴리실세스퀴옥산 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계에서, 상기 촉매로는 K_2CO_3 또는 1M NaOH 용액을 사용하여 pH를 7~8 사이로 조절하는 것을 특징으로 하는 폴리실세스퀴옥산 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 (c) 단계에서, 상기 전구물질의 농도는 부피비로 용매 : 실란 = 1 : 0.6 ~ 1.3 범위 내의 비율과, 무게비로 촉매 : 실란 = 1 : 20 ~ 72 범위 내로 정하여 합성하는 것을 특징으로 하는 폴리실세스퀴옥산 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 (c) 단계에서, 교반 시간은 36시간 이상 120시간 이하 범위에서 조절하여 합성을 진행하는 것을 특징으로 하는 폴리실세스퀴옥산 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명을 폴리실세스퀴옥산 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 선택적으로 분자량 조절이 가능한 사다리 형태의 폴리실세스퀴옥산 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근 유기물 또는 무기물의 복합구조를 가지는 새로운 복합재료를 개발하기 위하여 많은 연구가 진행되고 있다.

[0004] 이러한 복합재료에서 가장 중요한 핵심은 유기고분자와 무기고분자간의 상용성인데, 상용성이 우수하면 구조적 안정성으로 인하여 열적, 전기적 특성 등이 개선이 되기 때문에 최근 실리콘계 주사슬에 유기관능기를 쉽게 도입할 수 있는 고내열성 폴리실세스퀴옥산(PSSQ, PolySisesquioxane)이 각광을 받고 있다.

[0005] 도 1은 PSSQ의 다양한 구조를 나타낸 도면으로, 가령 PSSQ는 cage 구조, Random 구조, ladder 구조를 가진다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 한국공개특허 10-2012-0017133호(2012.02.28. 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 전술한 요구를 반영한 것으로, 선택적으로 분자량 조절이 가능한 사다리 형태의 폴리실세스퀴옥산 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 이를 위해, 본 발명은, (a) 용매와 실란의 가수분해를 위한 H_2O 를 혼합한 함수 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 (a) 단계에서 제조한 혼합용액에 실란의 중합반응을 진행시키기 위한 촉매로써 약염기를 띄는 물질을 첨가하는 단계; 및 (c) 상기 (b) 단계에서 합성한 혼합용액에 폴리실세스퀴옥산의 전구물질인 [3-(Methacryloyloxy)propyl]trimethoxysilane 실란을 첨가하는 단계;를 포함하는 선택적으로 분자량 조절이 가능한 사다리 형태의 폴리실세스퀴옥산 제조방법을 제공한다.

[0010] 또한, 상기 (a) 단계에서 상기 용매로는 THF, Methanol, MEK 상기 용매 중 어느 하나 또는 이들의 조합으로 사용하는 것을 특징으로 한다.

[0011] 또한, 상기 (b) 단계에서, 상기 촉매로는 K_2CO_3 또는 1M NaOH 용액을 사용하여 pH를 7~8 사이로 조절하는 것을 특징으로 한다.

[0012] 또한, 상기 (c) 단계에서, 상기 전구물질의 농도는 부피비로 용매 : 실란 = 1 : 0.6 ~ 1.3 범위 내의 비율과, 무게비로 촉매 : 실란 = 1 : 20 ~ 72 범위 내로 정하여 합성하는 것을 특징으로 한다.

[0013] 또한, 상기 (c) 단계에서, 교반 시간은 36시간 이상 120시간 이하 범위에서 조절하여 합성을 진행하는 것을 특징으로 한다.

[0014]

발명의 효과

[0015] 본 발명은, 합성하는 사다리 형태 폴리실세스퀴옥산의 분자량을 교반시간을 통하여 분자량(Mw) 700 ~ 6000 선택적으로 조절할 수 있게 한다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 폴리실세스퀴옥산의 다양한 구조를 나타낸 도면이다.

도 2는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 선택적으로 분자량 조절이 가능한 폴리실세스퀴옥산의 NMR 결과를 나타낸 그래프이다.

도 3은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 선택적으로 분자량 조절이 가능한 폴리실세스퀴옥산의 XRD 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 이하에서 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명한다.
- [0020] 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 사다리 형태(ladder-type) 폴리실세스퀴옥산 합성 과정을 살펴보면 다음과 같다.
- [0021] 즉, 본 발명에서는 [3-(Methacryloyloxy)propyl]trimethoxysilane을 사용하여 Ladder-type 폴리실세스퀴옥산을 합성하며, 전체적인 합성과정은 다음과 같다.
- [0022] 첫 번째, 합성을 위한 용매와 실란의 가수분해를 위한 H₂O를 혼합한 함수 용액을 제조한다. 이때 사용 할 수 있는 용매로는 THF, Methanol, MEK 상기 용매 중 한 가지 혹은 혼합하여 사용 가능하다.
- [0023] 두 번째, 첫 번째에서 제조한 혼합용액에 실란의 중합반응을 진행시키기 위한 촉매로써 약염기를 띄는 물질을 투입하여 준다. 이때 사용하는 촉매로는 K₂CO₃ 또는 1M NaOH 용액을 사용하여 pH를 약 7~8 사이로 조절하여 준다.
- [0024] 세 번째, 상기 순서에서 합성한 혼합용액에 폴리실세스퀴옥산의 전구물질인 [3-(Methacryloyloxy)propyl]trimethoxysilane 실란을 투입하여 준다. 이 때 투입하는 전구물질의 농도는 부피비로 [용매 : 실란 = 1 : 0.6 ~ 1.3] 범위 내의 비율과 무게비로 [촉매 : 실란 = 1 : 20~72] 범위 내로 정하여 합성 할 72시간, 96시간, 108시간, 120시간 별로 합성을 진행하고 이 후 잔여물과 불순물 제거과정 및 건조과정을 위 방법과 동일하게 진행한다. 합성된 Ladder-type 폴리실세스퀴옥산의 분자량은 Gel permeation chromatography를 통해 분석하여 교반 시간 별 분자량을 확인한다.
- [0026] 이어, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 선택적으로 분자량 조절이 가능한 사다리 형태 폴리실세스퀴옥산 합성 과정을 살펴보면 다음과 같다.
- [0027] 즉, 합성하는 Ladder-type 폴리실세스퀴옥산의 분자량을 조절은 교반시간을 통하여 Mw 700 ~ 6000 까지 선택적으로 조절이 가능하다. 교반시간에 따른 분자량조절 방법은 다음의 표 1과 같다.

표 1

[0028]

교반 시간	Mn	Mw
24	713	780
36	1250	1380
48	1508	1625
72	1550	1960
96	2389	3876
108	2797	5042
120	3021	5117
132	-	-

- [0029] 표 1은 교반시간 별로 분자량을 나타낸 결과이다.
- [0030] 표 1을 참조하면, 전구물질을 Drodwise 기법을 통하여 투입한 후 교반시간을 24시간, 36시간, 48시간, 72시간, 96시간, 108시간, 120시간 별로 합성을 진행하고, 이후 잔여물과 불순물 제거과정 및 건조과정을 위 방법과 동일하게 진행한다.
- [0031] 이때, 합성된 Ladder-type 폴리실세스퀴옥산의 분자량은 Gel permeation chromatography를 통해 분석하여 교반 시간 별 분자량을 확인한다.
- [0032] 이에 따르면, 교반시간이 증가함에 따라 합성된 폴리실세스퀴옥산의 분자량도 함께 증가하는 것을 확인 할 수 있었다. 120 시간 이후 결과에서 합성물의 Gelation 반응이 진행됨을 확인하였다. 이의 원인을 분자량의 과대한 증가로 판단하였고 생성물이 gel형태로 수득 될 경우 이후 소재 활용도가 현저히 낮아지기 때문에 분자량증가의 한계점으로 판단하여 GPC 분석을 진행하지 않았다. 이 결과를 토대로 최대 교반시간을 120 시간으로 정하였다.

- [0034] 도 2는 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 합성된 선택적으로 분자량 조절이 가능한 사다리 형태의폴리실세스퀴

옥산의 NMR 결과를 나타낸 그래프이다.

[0035] 도 2를 참조하면, 24시간 동안 교반하여 합성한 폴리실세스퀴옥산을 분석한 결과, 약 59ppm 과 68ppm 의 명확한 T^2 , T^3 peak를 통하여, 폴리실세스퀴옥산의 구조가 사다리형태(Ladder type)으로 합성이 되었음을 확인할 수 있다.

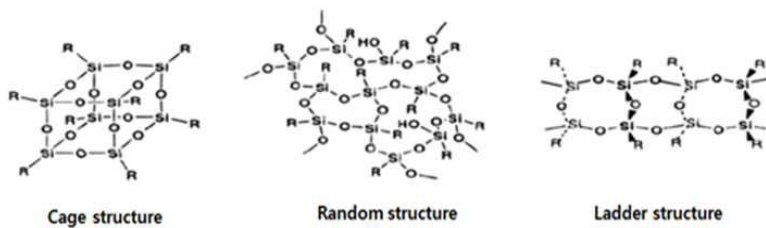
[0036] 도 3은 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 합성된 선택적으로 분자량 조절이 가능한 사다리 형태의 폴리실세스퀴옥산의 XRD 결과를 나타낸 그래프이다.

[0037] 도 3을 참조하면, 24시간 동안 교반하여 합성한 폴리실세스퀴옥산을 분석한 결과에 따르면, 측저역과 2θ 가 약 8° 부근과 21° 부근에 각 실록산 백본드 피크와 사다리 형태의 사슬 간 피크가 관측됨을 통해 합성된 폴리실세스퀴옥산이 사다리형태로 합성되었다는 것을 알 수 있다.

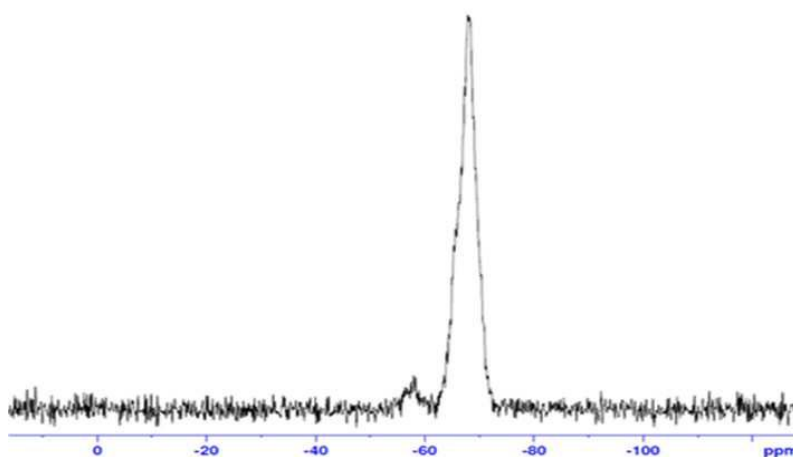
[0039] 상기한 바와 같은, 본 발명의 실시예들에서 설명한 기술적 사상들은 각각 독립적으로 실시될 수 있으며, 서로 조합되어 실시될 수 있다. 또한, 본 발명은 도면 및 발명의 상세한 설명에 기재된 실시예를 통하여 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 실시예가 가능하다. 따라서, 본 발명의 기술적 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의해 정해져야 할 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

