

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0078965

(43) 공개일자 2024년06월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 77/06 (2006.01) C08G 77/20 (2006.01)

C08G 77/24 (2006.01) C08L 83/04 (2006.01)

C08L 83/08 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08G 77/06 (2013.01)

C08G 77/20 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0161738

(22) 출원일자 2022년11월28일

심사청구일자 2022년11월28일

(71) 출원인

계명대학교 산학협력단

대구광역시 달서구 달구벌대로 1095, 계명대학교
산학협력관 201호(신당동)

(72) 발명자

배재영

대구광역시 수성구 달구벌대로 2435

고한산

경상북도 문경시 매봉4길 15, 106-401(대동타운)

이종탁

대구시 북구 구암로 17, 한양수정아파트 216-605

(74) 대리인

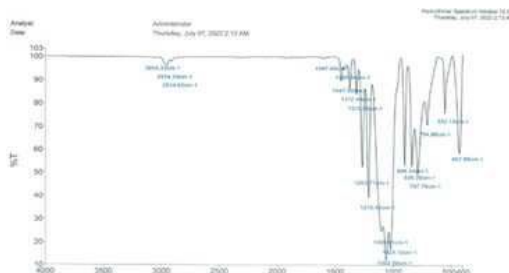
특허법인지담

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 비닐기가 도입된 불소 실리콘 레진, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 실리콘 레진 조성물

(57) 요약

본 발명은, 비닐기가 도입된 불소 실리콘 레진, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 실리콘 레진 조성물에 관한 것으로, 낮은 다분산지수(PDI)를 갖는 비닐기가 도입된 불소 실리콘 레진의 손쉬운 제조방법을 제공할 수 있다.

대표도 - 도1

(52) CPC특허분류

C08G 77/24 (2013.01)

C08L 83/04 (2013.01)

C08L 83/08 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415179822
과제번호	20011100
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	소재부품기술개발
연구과제명	불소 변성 실리콘 기반 액형 고품 불소 실리콘 탄성 중합체 및 반도체 산업용 불소
실리콘 기능화및 부품 개발	
기 여 율	1/1
과제수행기관명	(주)에이치알에스
연구기간	2022.01.01 ~ 2022.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

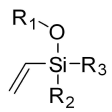
하기 화학식 1로 표시되는 모노알콕시실란, 하기 화학식 2로 표시되는 디알콕시실란, 하기 화학식 3으로 표시되는 트리알콕시실란을 동시에 가수분해하는 단계;

상기 가수분해하는 단계에서 수득한 실리콘 레진의 중간체를 축합중합하는 단계; 및

상기 축합중합하는 단계에서 수득한 반응물을 가열하는 단계;

를 포함하는 실리콘 레진의 제조방법

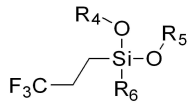
(화학식 1)



상기 화학식 1에 있어서,

R_1 및 R_2 는 C_{1-10} 의 치환 또는 비치환 알킬기이고,

(화학식 2)

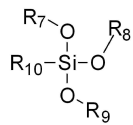


상기 화학식 2에 있어서,

R_4 및 R_5 는 C_{1-10} 의 치환 또는 비치환 알킬기이고,

R_6 는 수소 및 C_{1-10} 의 치환 또는 비치환 알킬기이고,

(화학식 3)



상기 화학식 3에 있어서,

R_7 내지 R_9 는 C_{1-10} 의 치환 또는 비치환 알킬기이고,

R_{10} 은 C_{1-10} 의 플루오로알킬기이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 모노알콕시실란은 디메틸메톡시비닐실란, 디메틸에톡시비닐실란, 디메틸프로폭시비닐실란, 디메틸부톡시비닐실란, 디에틸메톡시비닐실란, 디에틸에톡시비닐실란, 디에틸프로폭시비닐실란, 디에틸부톡시비닐실란으로 구성된 군으로부터 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 실리콘 레진의 제조방법

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 화학식 2로 표시되는 디알콕시실란은 디메톡시(3,3,3-트리플루오로프로필)실란, 디메톡시(메틸)(3,3,3-트리플루오로프로필)실란, 디메톡시(에틸)(3,3,3-트리플루오로프로필)실란, 디메톡시(프로필)(3,3,3-트리플루오로프로필)실란, 디메톡시(t-부틸)(3,3,3-트리플루오로프로필)실란, 디메톡시(헥실)(3,3,3-트리플루오로프로필)실란, 디메톡시(헵틸)(3,3,3-트리플루오로프로필)실란, 디메톡시(옥틸)(3,3,3-트리플루오로프로필)실란으로 구성된 군으로부터 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 실리콘 레진의 제조방법

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 화학식 3으로 표시되는 트리알콕시실란은 트리메톡시(3,3,3-트리플루오로프로필)실란, 트리에톡시(3,3,3-트리플루오로프로필)실란, 트리메톡시(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트리데카플루오로옥틸)실란, 트리에톡시(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트리데카플루오로옥틸)실란, (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,10,10,10-헵타데카플루오로-9(트리플루오로메틸)데실트리메톡시실란, (2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-헵타데카플루오로노닐(트리에톡시)실란으로 구성된 군으로부터 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 실리콘 레진의 제조방법

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 가수분해하는 단계는 상기 화학식1로 표시되는 모노알콕시실란, 상기 화학식 2로 표시되는 디알콕시실란, 및 상기 화학식3으로 표시되는 트리알콕시실란이 1:1:2 내지4의 몰 비(mol rate)의 범위 내에서 수행하는 것을 특징으로 하는 실리콘 레진의 제조방법

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 가수분해하는 단계는 pH 2 내지 3의 산용액을 첨가하는 것을 특징으로 하는 실리콘 레진의 제조방법

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 가수분해하는 단계는 60 내지 100 ℃ 온도에서 4 내지 7 시간 수행하는 것을 특징으로 하는 실리콘 레진의 제조방법

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 가수분해하는 단계는, 산용액을 세척하는 단계 및 수분을 제거하는 단계를 더 추가적으로 수행할 수 있는 것을 특징으로 하는 실리콘 레진의 제조방법

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 축합중합하는 단계는 포화 염기 수용액을 0.05 내지 0.15 mL 첨가하는 것을 특징으로 하는 실리콘 레진의 제조방법

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 축합중합하는 단계는 110 내지 130 °C의 온도 범위에서 3 시간 이상 수행하는 것을 특징으로 하는 실리콘 레진의 제조방법

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 축합중합하는 단계는 염기 수용액 및 잔존 모노머를 제거하는 단계를 더 추가적으로 수행할 수 있는 것을 특징으로 하는 실리콘 레진의 제조방법

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 가열하는 단계는 150 °C 이상 온도에서 1 내지 3 시간 수행하는 것을 특징으로 하는 실리콘 레진의 제조방법

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 실리콘 레진의 분자량은 1,000 내지 2,000 g/mol 인 것을 특징으로 하는 실리콘 레진의 제조방법

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 실리콘 레진의 다분산지수(PDI)는 1 내지 1.5인 것을 특징으로 하는 실리콘 레진의 제조방법

청구항 15

제1항에 따른 제조방법을 통해 제조된 실리콘 레진

청구항 16

제15항의 실리콘 레진을 포함하는 것을 특징으로 하는 실리콘 레진 조성물 및 상기 실리콘 레진 조성물로 형성된 경화물

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 비닐기가 도입된 불소 실리콘 레진, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 실리콘 레진 조성물에 관한 것이다. 더 구체적으로는 화학식1 내지 화학식3으로 표시되는 화합물을 동시에 가수분해, 축합중합 및 가열하는 단계를 통해 낮은 다분산지수(PDI)를 갖는 비닐기가 도입된 불소 실리콘 레진, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 실리콘 레진 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 내화학성 및 내열, 내한 특성이 필요한 고무 및 플라스틱의 수요가 증가함에 따라 불소 실리콘 레진에 대한 요구도 같이 상승하고 있다. 불소 실리콘 레진의 경우 국내에서 단량체 생산이 불가능하기 때문에 대체적으로 일본, 중국, 독일 등에서 수입하여 사용하고 있다. 단량체부터 수입을 하여 사용하기 때문에 고분자 합성 기술 또한 국내에서는 전무하다 할 정도로 제품화되어 있지 않고 있다. 대표적으로 국내에서 사용하고 있는 불소 실리콘 레진의 경우 일본의 미즈비시 및 신에츠 실리콘에서 나오는 불소 실리콘 레진을 사용하고 있지만, 대일본 규제에 따른 정책으로 인해 안정적인 가격 및 공급량을 가진 수 없는 것이 큰 단점이라 할 수 있다.
- [0004] 또한, 플라스틱 및 고무와 불소 실리콘 레진을 접목하기 위해서는 기재 물질과의 화학적 결합이 가능한 작용기 도입이 우선되어야 한다. 플라스틱과 고무의 가교 결합은 비닐기의 파이 결합을 분해하여 라디칼을 형성시켜 축합하는 비닐가교결합으로 진행된다. 따라서, 불소 실리콘 레진에 가교결합이 가능한 비닐기를 도입한다면, 고무 및 플라스틱과의 화학적 가교 결합을 통해 제조된 물질의 기계적 물성 상승 및 화학적 물성 상승 또한 기대할 수 있게 된다.

발명의 내용

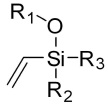
해결하려는 과제

- [0006] 이에 본 발명자들은 기재 물질과의 가교 결합을 유도할 수 있는 비닐기가 도입된 불소 실리콘 레진의 손쉬운 제조방법을 제공하는 것을 하나의 목적으로 한다.
- [0007] 본 발명은 상기 실리콘 레진의 제조방법으로 제조된 PDI값이 낮은 균일한 분자량 분포를 가지는 실리콘 레진을 제공하는 것을 또 하나의 목적으로 한다.
- [0008] 본 발명은 상기 실리콘 레진을 포함하는 실리콘 레진 조성물 및 상기 실리콘 레진 조성물로 형성된 경화물을 제공하는 것을 또 하나의 목적으로 한다.
- [0010] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0012] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 기술적 수단으로서, 본 발명의 일 측면은,
- [0013] 하기 화학식 1로 표시되는 모노알콕시실란, 하기 화학식 2로 표시되는 디알콕시실란, 하기 화학식 3으로 표시되는 트리알콕시실란을 동시에 가수분해하는 단계; 상기 가수분해하는 단계에서 수득한 실리콘 레진의 중간체를 축합중합하는 단계; 및 상기 축합중합하는 단계에서 수득한 반응물을 가열하는 단계;를 포함하는 실리콘 레진의 제조방법을 제공한다.

[0014] (화학식1)

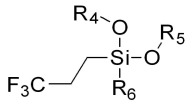


[0015]

[0016] 상기 화학식 1에 있어서,

[0017] R_1 및 R_2 는 C_{1-10} 의 치환 또는 비치환 알킬기이고,

[0018] (화학식2)



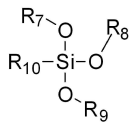
[0019]

[0020] 상기 화학식 2에 있어서,

[0021] R_4 및 R_5 는 C_{1-10} 의 치환 또는 비치환 알킬기이고,

[0022] R_6 는 수소 및 C_{1-10} 의 치환 또는 비치환 알킬기이고,

[0023] (화학식3)



[0024]

[0025] 상기 화학식 3에 있어서,

[0026] R_7 내지 R_9 는 C_{1-10} 의 치환 또는 비치환 알킬기이고,

[0027] R_{10} 은 C_{1-10} 의 플루오로알킬기이다.

[0028]

[0029] 본 발명에서 상기 화학식 1로 표시되는 모노알콕시실란은 예를 들어, 디메틸메톡시비닐실란, 디메틸에톡시비닐실란, 디메틸프로톡시비닐실란, 디메틸부톡시비닐실란, 디에틸메톡시비닐실란, 디에틸에톡시비닐실란, 디에틸프로톡시비닐실란, 디에틸부톡시비닐실란으로 구성된 군으로부터 1종 이상 선택될 수 있다.

[0030] 본 발명에서 상기 화학식 2로 표시되는 디알콕시실란은 예를 들어, 디메톡시(3,3,3-트리플루오로프로필)실란, 디메톡시(메틸)(3,3,3-트리플루오로프로필)실란, 디메톡시(에틸)(3,3,3-트리플루오로프로필)실란, 디메톡시(프로필)(3,3,3-트리플루오로프로필)실란, 디메톡시(t-부틸)(3,3,3-트리플루오로프로필)실란, 디메톡시(펜틸)(3,3,3-트리플루오로프로필)실란, 디메톡시(헥실)(3,3,3-트리플루오로프로필)실란, 디메톡시(헵틸)(3,3,3-트리플루오로프로필)실란, 디메톡시(옥틸)(3,3,3-트리플루오로프로필)실란으로 구성된 군으로부터 1종 이상 선택되는 것일 수 있다.

[0031] 본 발명에서 상기 화학식 3으로 표시되는 트리알콕시실란은 예를 들어, 트리메톡시(3,3,3-트리플루오로프로필)실란, 트리에톡시(3,3,3-트리플루오로프로필)실란, 트리메톡시(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트리데카플루오로옥틸)실란, 트리에톡시(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트리데카플루오로옥틸)실란, (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,10,10,10-헵타데카플루오로-9(트리플루오로메틸)테실트리메톡시실란, (2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-헵타데카플루오로노닐(트리에톡시)실란으로 구성된 군으로부터 1종 이상 선택되는 것일 수 있다.

[0032] 본 발명에서, 상기 가수분해하는 단계는 예를 들어, 상기 화학식 1로 표시되는 모노알콕시실란, 상기 화학식 2로 표시되는 디알콕시실란, 및 상기 화학식 3으로 표시되는 트리알콕시실란이 1:1:2 내지 4의 몰 비(mol rate)의 범위에서 수행되는 것일 수 있다.

[0033] 본 발명에서, 상기 가수분해하는 단계는 예를 들어, pH 2 내지 3의 산용액을 첨가하는 것을 포함하는 것일 수

있다.

- [0034] 본 발명에서, 상기 가수분해하는 단계는 예를 들어, 60 내지 100 °C 온도에서 4 내지 7 시간 수행되는 것일 수 있다.
- [0035] 본 발명에서, 상기 가수분해하는 단계는 예를 들어, 산용액을 세척하는 단계 및 수분을 제거하는 단계를 더 추가적으로 수행할 수 있는 것일 수 있다.
- [0036] 본 발명에서, 상기 축합중합하는 단계는 예를 들어, 포화 염기 수용액을 0.05 내지 0.15 mL 첨가하는 것을 포함하는 것일 수 있다.
- [0037] 본 발명에서, 상기 축합중합하는 단계는 예를 들어, 110 내지 130 °C의 온도 범위에서 3 시간 이상 수행되는 것일 수 있다.
- [0038] 본 발명에서, 상기 축합중합하는 단계는 예를 들어, 염기 수용액 및 잔존 모노머를 제거하는 단계를 더 추가적으로 수행할 수 있는 것일 수 있다.
- [0039] 본 발명에서, 상기 가열하는 단계는 예를 들어, 150 °C 이상 온도에서 1 내지 3 시간 수행되는 것일 수 있다.
- [0040] 본 발명에서, 상기 실리콘 레진의 분자량은 예를 들어, 1,000 내지 2,000 g/mol 인 것일 수 있다.
- [0041] 본 발명에서 상기 실리콘 레진의 다분산지수(PDI)는 예를 들어, 1 내지 1.5인 것일 수 있다.
- [0043] 또한, 본 발명의 다른 일 측면은, 상기 제조방법을 통해 제조된 실리콘 레진을 제공한다.
- [0045] 또한, 본 발명의 다른 일 측면은 상기 실리콘 레진을 포함하는 것을 특징으로 하는 실리콘 레진 조성물 및 상기 실리콘 레진 조성물로 형성된 경화물을 제공한다.

발명의 효과

- [0047] 본 발명은, 기재 물질과의 가교 결합을 유도할 수 있는 비닐기가 도입된 불소 실리콘 레진의 손쉬운 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0048] 본 발명은, 상기 실리콘 레진의 제조방법으로 제조된 PDI 값이 낮은 균일한 분자량 분포를 가지는 실리콘 레진을 제공할 수 있다.
- [0049]
- [0050] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 특허청구 범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

- [0052] 도 1은 실시예 1에서 얻어진 실리콘 레진 화합물의 푸리에변환적외선분광기(FT-IR) 스펙트럼이다.
- 도 2는 실시예 1에서 얻어진 실리콘 레진 화합물의 핵자기공명분광법(¹H-NMR) 스펙트럼이다.
- 도 3은 실시예 1에서 얻어진 실리콘 레진 화합물의 열중량분석기(TGA) 스펙트럼이다.
- 도 4는 실시예 1에서 얻어진 실리콘 레진 화합물의 겔투과크로마토그래피(GPC) 스펙트럼이다.

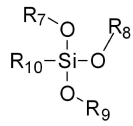
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0053] 이하, (첨부된 도면을 참조하여) 본 발명의 바람직한 실시 형태를 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며, 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

- [0055] 본 발명의 구성 요소를 설명하는데 있어서, 제1, 제2, 1, 2 등의 용어를 사용할 수 있다. 이러한 용어는 그 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하기 위한 것일 뿐, 그 용어에 의해 해당 구성 요소의 본질이나 차례 또는 순서 등이 한정되지 않는다.
- [0056] 또한, 어떤 구성요소를 '포함'한다는 것은 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다
- [0057] 본 명세서에서 언급하는 물성 중에서 측정 온도 및/또는 측정 압력이 결과에 영향을 미치는 물성은, 특별히 달리 언급하지 않는 한, 상온 및/또는 상압에서 측정한 결과이다.
- [0058] 용어 상온은 가온되거나, 감온되지 않은 자연 그대로의 온도이고, 예를 들면, 10 ℃ 내지 30 ℃의 범위 내의 어느 한 온도, 약 23 ℃또는 약 25 ℃정도의 온도를 의미한다. 또한, 본 명세서에서 온도의 단위는 특별히 달리 규정하지 않는 한 24 ℃이다.
- [0059] 용어 상압은 가압 또는 감압되지 않은 자연 그대로의 압력이고, 통상 대기압 수준의 약 1기압 정도를 의미한다.
- [0060] 본 명세서에서 측정 습도가 결과에 영향을 미치는 물성의 경우, 특별히 달리 규정하지 않는 한 해당 물성은 상기 상온 및/또는 상압 상태에서 특별히 조절되지 않은 자연 그대로의 습도에서 측정한 물성이다.
- [0062] 본 명세서에서 사용된 용어 "알킬" 또는 "알킬기"는 다른 설명이 없는 한 단일결합으로 연결된 1 내지 10의 탄소를 가지며, 직쇄 알킬기, 분지쇄 알킬기, 사이클로알킬(지환족)기, 알킬-치환된 사이클로알킬기, 사이클로알킬-치환된 알킬기를 비롯한 포화 지방족 작용기의 라디칼을 의미한다.
- [0063] 또한 명시적인 설명이 없는 한, 본 명세서에서 사용된 용어 "치환 또는 비치환된"에서 "치환"은 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, C₁₋₈의 알킬아민기, C₁₋₈의 알킬티오펜기, C₂₋₈의 알켄일기, C₂₋₈의 알킨일기, C₃₋₈의 사이클로알킬기, 실란기, 붕소기, 게르마늄기, 및 O, N, S, Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C₂₋₈의 헤테로고리기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 개 이상의 치환기로 치환됨을 의미하며, 이들 치환기에 한정되는 것은 아니다.
- [0065] 본 발명의 제1 측면은,
- [0066] 하기 화학식 1로 표시되는 모노알콕시실란, 하기 화학식 2로 표시되는 디알콕시실란, 하기 화학식 3으로 표시되는 트리알콕시실란을 동시에 가수분해하는 단계; 상기 가수분해하는 단계에서 수득한 실리콘 레진의 중간체를 축합중합하는 단계; 및 상기 축합중합하는 단계에서 수득한 반응물을 가열하는 단계;를 포함하는 실리콘 레진의 제조방법에 관한 것이다.
- [0067] (화학식 1)
- $$\begin{array}{c} R_1-O \\ | \\ \text{---}Si-R_3 \\ | \\ R_2 \end{array}$$
- [0068]
- [0069] 상기 화학식 1에 있어서,
- [0070] R₁ 및 R₂는 C₁₋₁₀의 치환 또는 비치환 알킬기이고,
- [0071] (화학식 2)
- $$\begin{array}{c} R_4-O \quad R_5 \\ | \quad | \\ F_3C-CH_2-Si-O \\ | \\ R_6 \end{array}$$
- [0072]
- [0073] 상기 화학식 2에 있어서,
- [0074] R₄ 및 R₅는 C₁₋₁₀의 치환 또는 비치환 알킬기이고,

[0075] R_6 는 수소 및 C_{1-10} 의 치환 또는 비치환 알킬기이고,

[0076] (화학식 3)



[0077]

[0078] 상기 화학식 3에 있어서,

[0079] R_7 내지 R_9 는 C_{1-10} 의 치환 또는 비치환 알킬기이고,

[0080] R_{10} 은 C_{1-10} 의 플루오로알킬기이다.

[0082] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 모노알콕시실란은, 예를 들어, 디메틸메톡시비닐실란, 디메틸에톡시비닐실란, 디메틸프로폭시비닐실란, 디메틸부톡시비닐실란, 디에틸메톡시비닐실란, 디에틸에톡시비닐실란, 디에틸프로폭시비닐실란, 디에틸부톡시비닐실란으로 구성된 군으로부터 1종 이상 선택되는 것일 수 있다. 그 중에서도 디메틸메톡시비닐실란, 디메틸부톡시비닐실란, 디에틸메톡시비닐실란, 디에틸프로폭시비닐실란, 디에틸부톡시비닐실란이 바람직하다.

[0084] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 2로 표시되는 디알콕시실란은 예를 들어, 디메톡시(3,3,3-트리플루오로프로필)실란, 디메톡시(메틸)(3,3,3-트리플루오로프로필)실란, 디메톡시(에틸)(3,3,3-트리플루오로프로필)실란, 디메톡시(프로필)(3,3,3-트리플루오로프로필)실란, 디메톡시(t-부틸)(3,3,3-트리플루오로프로필)실란, 디메톡시(헥틸)(3,3,3-트리플루오로프로필)실란, 디메톡시(헵틸)(3,3,3-트리플루오로프로필)실란, 디메톡시(옥틸)(3,3,3-트리플루오로프로필)실란으로 구성된 군으로부터 1종 이상 선택되는 것일 수 있다. 그 중에서도 디메톡시(메틸)(3,3,3-트리플루오로프로필)실란, 디메톡시(헥틸)(3,3,3-트리플루오로프로필)실란, 디메톡시(헵틸)(3,3,3-트리플루오로프로필)실란이 바람직하다.

[0086] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 3으로 표시되는 트리알콕시실란은 예를 들어, 트리메톡시(3,3,3-트리플루오로프로필)실란, 트리메톡시(3,3,3-트리플루오로프로필)실란, 트리메톡시(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트리데카플루오로옥틸)실란, 트리에톡시(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트리데카플루오로옥틸)실란, (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,10,10,10-헵타데카플루오로-9(트리플루오로메틸)데실트리메톡시실란, (2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-헵타데카플루오로노닐(트리에톡시)실란으로 구성된 군으로부터 1종 이상 선택되는 것일 수 있다. 그 중에서도 트리메톡시(3,3,3-트리플루오로프로필)실란, 트리에톡시(3,3,3-트리플루오로프로필)실란이 바람직하다.

[0088] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 가수분해하는 단계는 예를 들어, 상기 화학식 1로 표시되는 모노알콕시실란, 상기 화학식 2로 표시되는 상기 디알콕시실란, 및 상기 화학식 3으로 표시되는 상기 트리알콕시실란이 1:1:2 내지 4, 바람직하게는 1:1:2.1 내지 3.9, 더 바람직하게는 1:1:2.2 내지 3.8의 몰 비(mol rate)의 범위 내에서 수행하는 것일 수 있다. 상기 3 종의 알콕시실란들의 몰 비가 상술한 범위 내에 있을 경우, 1,000 내지 2,000g/mol의 분자량을 갖는 비닐기가 도입된 불소 실리콘 레진을 제조할 수 있으며, 1:1:2 미만일 경우, 상기 화학식 3으로 표시되는 트리알콕시실란의 양이 상대적으로 부족하여 분자량이 낮아지고, 1:1:4를 초과할 경우 수득한 레진의 점성이 높아져 활용성이 떨어지게 된다. 또한, 1,000 내지 2,000g/mol의 분자량 범위 내로 합성하기 위해서 상기 화학식 2로 표시되는 디알콕시실란의 양을 고려해볼 수도 있으나 디알콕시실란이 들어가지 않을 경우에는 트리 알콕시실란이 가지는 반응의 다각성으로 인해 레진 형태가 아닌 겔 형태의 중합 반응이 진행될 수 있다.

[0090] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 가수분해하는 단계는 예를 들어, pH 2 내지 3, 바람직하게는 2.2 내지 2.8의

산용액을 첨가하는 것일 수 있다. pH가 2보다 낮게 되면 산성이 너무 강함과 동시에 용액 내부에서 발열이 생성되어 가수분해 뿐만 아니라 축합반응까지 경쟁적으로 일어날 수 있는 여지가 있고, 산 조건하에서 중합이 일어나는 경우에는 염기상태에서 용해되지 않고 밀도가 있는 형태로 중합이 되기 때문에 레진형태로의 수득이 어렵다. 또한, pH가 3보다 높게 되면 알콕시 실란의 가수분해에 필요한 산성도가 부족하여 가수분해가 잘 이루어지지 않게 된다.

[0092] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 산용액은 예를 들어, 염산, 질산, 황산, 과염소산, 인산 등의 무기산류, 초산, 옥살산, 메탄술폰산, p-톨루엔술폰산, 토리후로로 초산, 토리후로로메탄스르혼산, 구연산 등의 유기산류 등을 사용할 수 있다.

[0094] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 가수분해하는 단계는 예를 들어, 60 내지 100℃, 바람직하게는 70 내지 90℃, 온도에서 4 내지 7 시간, 바람직하게는 5 내지 6 시간 수행하는 것일 수 있다. 상술한 범위 내에 있을 경우, 화학식 1로 표시되는 모노알콕시실란 및 화학식 2로 표시되는 디알콕시실란의 가수분해가 충분히 수행될 수 있으며, 부반응을 최소화할 수 있다.

[0096] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 가수분해하는 단계는, 다량의 증류수를 넣어 산용액을 세척하는 단계를 더 추가적으로 수행할 수 있다. 증류수 세척은 예를 들어, pH 7이 될 때까지 진행하며, 물층의 pH가 7이 됨을 확인한 후, 아래층의 유기층만 수득할 수 있다. 또한, CaCl₂를 사용하여 수분을 제거하는 단계를 더 추가적으로 수행할 수 있다. 수분을 제거하는 단계는 상온에서 수분을 충분히 제거하기 위해 적절한 시간을 비제한적으로 적용할 수 있고, 바람직하게는 10 내지 30시간 동안 수행할 수 있다.

[0098] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 축합중합하는 단계는 예를 들어, 포화 염기 수용액을 0.05 내지 0.15 mL, 바람직하게는 0.06 내지 0.14 mL 첨가하는 것일 수 있다. 상술한 범위 내에 있을 경우, 축합중합반응이 축합반응과 분해반응이 경쟁적으로 일어나지 않고 레진 형성이 원활하게 이루어질 수 있다.

[0100] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 염기 수용액은 예를 들어, 암모니아, 메틸아민, 디메틸아민, 에틸아민, 디에틸아민, 트리에틸아민, 콜린, 디에틸 히드록실아민, 1, 8-디아자비사이클로[5.4.0]운데카 7-엔(DBU), 1, 5-디아자비사이클로[4.3.0]노나 5-엔(DBN), 1, 4-디아자비사이클로[2.2.2]옥탄(DABCO) 등의 유기 염기류, 수산화 나트륨, 수산화 칼륨, 수산화 테트라메틸암모늄, 수산화 테트라프로필암모늄 등의 수산화물 염류 등을 사용할 수 있다.

[0102] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 축합중합하는 단계는 예를 들어, 110 내지 130℃ 온도 범위에서 3 시간, 바람직하게는 3.5시간 이상 수행하는 것일 수 있다. 3 시간 이하로 수행할 경우, 중합반응이 부족하여 잔존 모노머가 많아지게 될 수 있다.

[0104] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 축합중합하는 단계는 잔존되어 있는 상기 염기 수용액과 상기 잔존 모노머들을 제거하기 위해 증류수를 첨가하는 단계를 더 추가할 수 있다. 상기 증류수의 양은 상기 염기 수용액과 상기 잔존 모노머들을 제거하기 위해 적절한 양을 비제한적으로 첨가할 수 있고, 바람직하게는 15 mL 이하로 첨가할 수 있다.

[0106] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 가열하는 단계는 예를 들어, 150℃ 이상 온도에서 1 내지 3 시간 수행하는 것일 수 있다. 상술한 범위를 만족함으로써, 레진에 남아 있는 잔존 모노머량을 최소화할 수 있으며, 다분산지수(PDI)가 1 내지 1.5인 균일한 분자량을 가지는 실리콘 레진을 수득할 수 있다.

- [0108] 본 발명의 제2 측면은,
- [0109] 상기 제조방법을 통해 제조된 실리콘 레진에 관한 것이다.
- [0111] 본원의 제1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제1 측면에 대해 설명한 내용은 별다른 언급이 없는 한 제2 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.
- [0113] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 실리콘 레진의 분자량은 1,000 내지 2,000 g/mol, 바람직하게는 1,200내지 1,800 g/mol, 더욱 바람직하게는 1,400내지 1,600 g/mol 인 것일 수 있다.
- [0114] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 실리콘 레진의 다분산지수(PDI)는 1 내지 1.5, 바람직하게는 1 내지 1.3, 더욱 바람직하게는 1 내지 1.1인 것일 수 있다.
- [0116] 본 발명의 제3 측면은,
- [0117] 상기 실리콘 레진을 포함하는 것을 특징으로 하는 실리콘 레진 조성물 및 상기 실리콘 레진 조성물로 형성된 경화물에 관한 것이다.
- [0119] 본원의 제1 측면 및 제2 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제1 측면에 대해 설명한 내용은 별다른 언급이 없는 한 제3 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.
- [0121] 본 발명의 실리콘 레진 조성물은 전형적 기술들, 예를 들면, 압출, 진공 발포, 사출 성형, 취입 성형 또는 압축 성형에 의해 처리하여 플라스틱 부분을 제작할 수 있다. 또한, 이러한 조성물은 기계적 성질이 거의 또는 전혀 저하되지 않은 채로 재가공(재생)될 수 있다. 이러한 비닐기가 도입된 불소 실리콘 레진은 와이어 및 케이블 절연체, 예를 들면, 고압 와이어(plenum wire), 자동차 및 설비 부품, 벨트, 호스, 건축용 쉼의 제조시, 및 일반 적인 고무 제품에서 기계적 물성 향상 및 내열성 및 내한성 등 화학적 성능 향상도 기대할 수 있다.
- [0123] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.
- [0125] **실시예1. 실리콘 레진 제조**
- [0126] 100 mL의 에틸 아세테이트(시그마알드리치)에 디메틸에톡시비닐실란(dimethylethoxyvinylsilane; 알라딘), 디메톡시(메틸)(3,3,3-트리플루오로프로필)실란(Dimethoxy(methyl)(3,3,3-trifluoropropyl)silane; 알라딘), 트리플루오로프로필트리에톡시실란(trifluoropropyltrimethoxysilane; Q3-9030, 알라딘)을 1:1:3의 몰비로 각각 5.51 mL, 6.25 mL, 19.50 mL씩 정량으로 넣고, 실온에서 20분간 450 rpm으로 교반 하였다. 이후, 1.0 M 농도의 염산 수용액(pH 2)을 만들어 한방울씩 첨가하였다. 그리고 나서, 80 ℃로 온도를 증가하여 리플릭스(reflux)시켜 6 시간 동안 가수분해하였다.
- [0127] 가수분해 교반이 끝난 후, 물 층의 pH가 7이 될 때까지 증류수를 첨가하여 염산을 세척하였다. 이후, 아래의 유기층만 수득하여 CaCl₂를 1 g 넣고 12 시간 상온에서 잔량의 물을 제거하였다.
- [0128] 이후, 물이 흡수된 CaCl₂를 최대한 걸러 가수분해된 실란들만 삼구플라스크에 투입하였다.
- [0129] 그리고 나서 650 rpm으로 교반하면서 KOH 포화 수용액을 0.07 ml 첨가한 후, 120 ℃로 4 시간 이상 가열하여 축합중합하였다. 이후, 물을 10 ml 넣어준 뒤 150 ℃로 2 시간 가열하여 실리콘 레진을 수득하였다.

[0131] 실험예 1. FT-IR 평가

[0132] 실시예 1에 의해 제조된 실리콘 레진의 FT-IR분석을 하였다. 그 결과, 도 1에 나타난 바와 같이, 1070 cm^{-1} 에서 1130 cm^{-1} 까지의 넓고 강한 흡수 피크가 관찰되었다. 이는 Si-O-Si 비대칭 연신 진동에 기인한 피크로 확인된다. 그리고 1602 cm^{-1} 과 3056 cm^{-1} 에서 발견된 약한 피크들은 Si-CH=CH₂의 구조에서 나타날 수 있는 피크이다. 이 피크를 통해 수득한 불소 실리콘 레진에 비닐기가 도입이 되었다는 것을 확인할 수 있다. 더욱더, Si-OH에서 나타날 수 있는 피크인 3200 cm^{-1} 에서 3390 cm^{-1} 까지의 피크가 나타나지 않은 것으로 보아 하이드록시 그룹(Hydroxyl group)이 없고 중합의 마감이 잘 된 것으로 볼 수 있다.

[0134] 실험예 2. NMR 평가

[0135] 실시예 1에 의해 제조된 실리콘 레진의 NMR분석을 하였다. 그 결과, 도 2에 나타난 바와 같이, -Si-CH₃ 구조에서 0.2 ppm 의 피크가 나타나고 0.87 ppm 과 2.10 ppm 에서 CH₂-CH₂-CF₃의 각각 탄소에 해당되는 피크가 나타난다. 이를 통해 불소가 함유되어 있는 것을 확인하였다. 또한 5.7 ppm 과 6.1 ppm 에서는 Si-CH=CH₂ 구조의 유무를 확인하였다. 따라서 NMR 결과로 비닐기가 도입된 불소 실리콘 레진의 합성을 확인할 수 있다.

[0137] 실험예 3. TGA 평가

[0138] 실시예 1에 의해 제조된 실리콘 레진에 잔존할 수 있는 모노머 및 물의 함량과 물특성을 확인하고자 TGA를 측정하였다. 그 결과, 도 3에 나타난 바와 같이, 열에 따른 질량 감소치에서 굴곡이 없는 것으로 보아 잔존되어 있는 모노머 및 불순물이 없음을 확인할 수 있다.

[0140] 실험예 4. GPC 평가

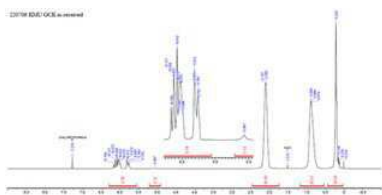
[0141] 실시예 1에 의해 제조된 실리콘 레진의 GPC분석을 하였다. 그 결과, 도 4에 나타난 바와 같이, 수평균 분자량 $1,404\text{ g/mol}$, 질량평균 분자량 $1,470\text{ g/mol}$ 의 PDI값이 1.05로 샤프한 질량 분석 결과를 확인하였다. 모노알콕시실란, 디알콕시실란, 트리알콕시실란 모노머를 한 번에 섞어서 중합을 진행하였음에도 매우 균일한 분자량 분포 결과를 확인할 수 있었다.

도면

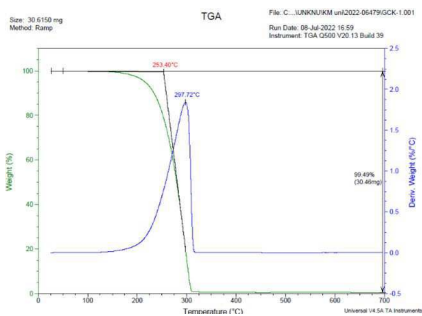
도면1



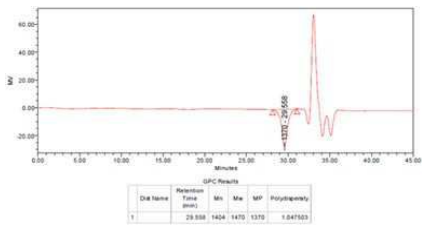
도면2



도면3



도면4



HPLC Results				
Det Name	Retention Time (min)	MS	MS	Polydispersity
1	29.558	1424	1470	1.047523