

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 3월 23일 (23.03.2017)



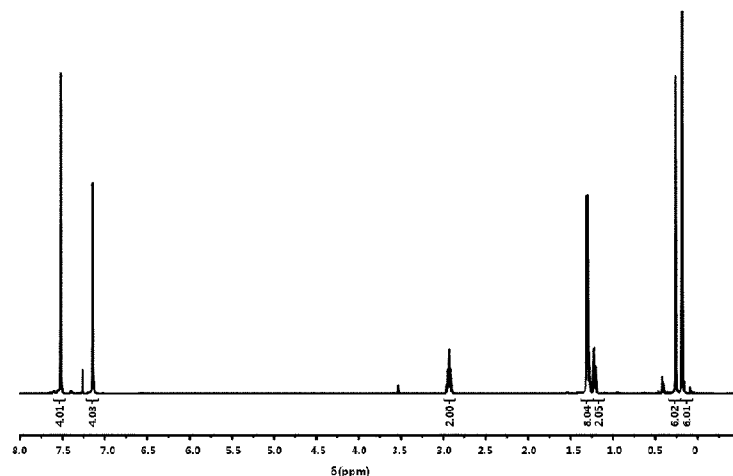
(10) 국제공개번호
WO 2017/048003 A1

- (51) 국제특허분류: **C08G 77/12** (2006.01) **C08L 83/04** (2006.01)
C08G 77/08 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/010227
- (22) 국제출원일: 2016년 9월 12일 (12.09.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2015-0129598 2015년 9월 14일 (14.09.2015) KR
- (71) 출원인: 기초과학연구원 (INSTITUTE FOR BASIC SCIENCE) [KR/KR]; 34047 대전시 유성구 유성대로 1689 번길 70, Daejeon (KR). 한국과학기술원 (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [KR/KR]; 34141 대전시 유성구 대학로 291, Daejeon (KR).
- (72) 발명자: 장석복 (CHANG, Sukbok); 34141 대전시 유성구 대학로 291, Daejeon (KR). 정시원 (JOUNG, Seewon); 34141 대전시 유성구 대학로 291, Daejeon (KR). 김동욱 (KIM, Dongwook); 34141 대전시 유성구 대학로 291, Daejeon (KR). 김정곤 (KIM, Jeung Gon); 34141 대전시 유성구 대학로 291, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 플러스 (PLUS INTERNATIONAL IP LAW FIRM); 35209 대전시 서구 한밭대로 809 10층, Daejeon (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: SILICON POLYMER PRODUCTION METHOD USING NON-TRANSITION-METAL-CATALYST METHOD OF HYDROSILYLATION

(54) 발명의 명칭 : 비전이금속 촉매법 수소규소화 반응을 이용한 규소 고분자 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to a silicon polymer production method using a non-transition-metal-catalyst method of hydrosilylation, and more specifically relates to a production method for a silicon polymer using a non-transition-metal-catalyst method of hydrosilylation, wherein an environmentally friendly silicon polymer is produced by using hydrosilylation using a non-transition metal as a catalyst, thereby avoiding the use of platinum, palladium and rhodium or other expensive platinum group catalysts and so achieving outstanding economic viability and making it possible to prevent residues of heavy metals.

(57) 요약서: 발명은 비전이금속 촉매법 수소규소화 반응을 이용한 규소 고분자 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 비전이금속을 촉매로 하여 수소 규소화 반응을 이용하여 친환경 규소 고분자를 제조함으로써, 백금, 팔라듐 및 로듐 등의 고가의 백금족 촉매를 사용하지 않아 경제성이 우수하고 중금속의 잔류를 방지할 수 있는 비전이금속 촉매법 수소 규소화 반응을 이용한 규소 고분자의 제조방법에 관한 것이다.



WO 2017/048003 A1

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 비전이금속 촉매법 수소규소화 반응을 이용한 규소 고분자 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 비전이금속 촉매법 수소규소화 반응을 이용한 규소 고분자 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 비전이금속을 촉매로 하여 수소 규소화 반응을 이용하여 친환경 규소 고분자를 제조함으로써, 백금, 팔라듐 및 로듐 등의 고가의 백금족 촉매를 사용하지 않아 경제성이 우수하고 중금속의 잔류를 방지할 수 있는 비전이금속 촉매법 수소규소화 반응을 이용한 규소 고분자의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 전형적으로 실릴 하이드라이드와 불포화 유기 기 사이의 반응을 수반하는 하이드로실릴화(hydrosilylation) 반응은, 실란트(sealants), 접착제, 및 실리콘계 코팅 제품(silicone-based coating products)과 같은 많은 부가 경화 제품들(addition cured products) 뿐 아니라 실리콘 계면 활성제, 실리콘 유체 및 실란과 같은 상업용 실리콘계 제품들을 제조하는 합성 경로들의 기본원리이다. 지금까지 하이드로실릴화(hydrosilylation) 반응들은 백금 또는 로듐 금속 착물들과 같은 귀금속 촉매들에 의해 촉진되는 것이 일반적이었다.
- [3] 예를 들어, 백금-베이스 하이드로실릴화 촉매들은 애쉬비 촉매(Ashby's catalyst), 라모룩스 촉매(Lamoreaux's catalyst), 칼스테트 촉매(Karstedt's catalyst) 및 스페이어 촉매(Speier's catalyst) 등을 포함한다. 그러나 이들 귀금속 착물 촉매들은 하이드로실릴화 반응(hydrosilylation)들을 위한 촉매로서 널리 인정받고 있기는 하나 몇몇 단점들을 가지고 있다.
- [4] 대한민국 공개특허 제10-2014-0041578호(특허문헌 1)에는 백금-리간드 착물을 함유하는 하이드로실릴화 반응촉매와 지방족 불포화 화합물을 함유하는 하이드로실릴화 반응 경화성 조성물 및 그의 제조 및 사용 방법에 관하여 개시하고 있다. 이러한 고가의 귀금속 촉매를 사용할 경우, 실리콘 포물레이션(silicone formulations) 비용의 상당 부분을 차지할 수 있다. 최근에는, 백금을 포함하는 귀금속들에 대한 세계적인 수요가 증가하여, 백금 가격이 상승세를 기록하게 되었고, 이에 따라 효과적인, 저가의 대체 촉매들이 필요하게 되었다.
- [5] 귀금속들에 대한 대안으로서, 최근에는, 어떤 철 착물들이 하이드로실릴화 촉매로서의 용도로 주목받았다. 실례를 들자면, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 가 고온에서 하이드로실릴화 반응들의 촉매 작용을 한다고 기술 저널 논문들이 밝혔다. (C. Randolph, M.S. Wrighton, J. Am. Chem. Soc. 108 (1986) 3366) 그러나, 탈수소 실릴화(dehydrogenative silylation)의 결과물인, 불포화 실릴 올레핀들과 같은

원하지 않는 부차적 산물들이 또한 생성되는 문제점이 남아있었다.

- [6] 이밖에도 대한민국 공개특허 제10-2014-0035318호(특허문헌 2)에는 비귀금속계 피리딘다이민 및 터피리딘 착물을 선택적으로 하이드로실릴화 촉매로 사용하여 폴리불포화 화합물의 금속-촉매 모노 하이드로 실릴화에 관하여 개시하고 있다.
- [7] 그러나, 이러한 비귀금속계 착물 촉매 또한 중금속을 함유함에 따라, 수지 내에 잔류하는 중금속의 제거가 어려운 문제가 여전히 남아있었다.
- [8] 따라서, 종래의 고가의 귀금속 촉매를 대신하여 높은 수율 및 반응성을 유지하면서도 경제성 향상 및 잔류하는 중금속의 제거가 필요하지 않은 하이드로실릴화 촉매 및 규소 고분자의 제조방법이 요구되고 있는 실정이다.
- [9] (특허문헌 1) 대한민국 공개특허 제10-2014-0041578호
- [10] (특허문헌 2) 대한민국 공개특허 제10-2014-0035318호

발명의 상세한 설명

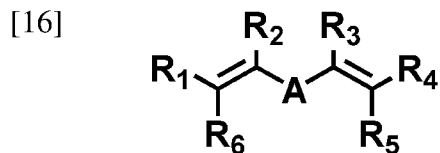
기술적 과제

- [11] 본 발명은 상기의 문제점을 해결하기 위하여, 비전이금속 촉매를 사용하여 수소규소화 반응을 통해 규소 고분자를 제조함으로써, 종래의 백금, 팔라듐 및 로듐 등의 고가의 백금족 촉매를 사용하지 않아 경제성이 우수하고 중금속의 잔류를 방지할 수 있는 수소규소화 반응을 이용한 규소 고분자의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [12] 또한, 본 발명은 상술한 제조방법으로 제조된 친환경 규소 고분자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [13] 상기와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명은 디비닐 화합물과 디하이드로실란 화합물을 유기보론 촉매 존재 하에서 수소 규소화(hydrosilylation)반응시키는 것을 특징으로 하는 친환경 규소 고분자의 제조방법에 관한 것이다.
- [14] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 디비닐 화합물은 제한되지 않으나, 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

- [15] [화학식 1]

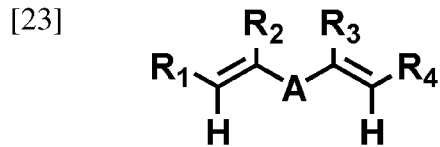


- [17] (상기 화학식 1에서, R₁ 내지 R₆은 각각 독립적으로, 수소 및 (C1-C10)알킬에서 선택되며,
- [18] 상기 A는 화학결합, 산소, 황, 카보닐, (C1-C20)알킬렌, (C2-C20)알케닐렌, (C3-C20)시클로알킬렌, (C6-C20)아릴렌, (C3-C20)헤테로시클로알킬렌, (C4-C20)헤테로아릴렌 및 (RSiO)_p 중에서 선택되며,
- [19] 상기 R은 각각 독립적으로 수소 또는 (C1-C10)알킬에서 선택되며, p는 10 내지 10,000에서 선택되고,

[20] 상기 알킬, 알킬렌, 알케닐렌, 시클로알킬렌, 아릴렌, 헤테로시클로알킬렌 및 헤테로아릴렌은 (C1-C7)알킬, 할로젠, 니트로, 시아노, 히드록시, 아미노, (C6-C20)아릴, (C2-C7)알케닐, (C3-C20)시클로알킬, (C3-C20)헤테로시클로알킬 및 (C4-C20)헤테로아릴 중에서 선택되는 하나 이상이 더 치환될 수 있다.)

[21] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 디비닐 화합물은 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.

[22] [화학식 2]



[24] (상기 화학식 2에서, R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로, 수소 및 (C1-C5)알킬 중에서 선택되며,

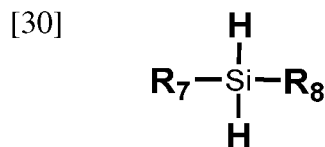
[25] 상기 A는 (C1-C10)알킬렌, (C2-C10)알케닐렌, (C3-C10)시클로알킬렌 및 (C6-C10)아릴렌 및 (RSiO)_p 중에서 선택되며,

[26] 상기 R은 각각 독립적으로 수소 또는 (C1-C10)알킬에서 선택되며, p는 10 내지 10,000에서 선택되고,

[27] 상기 알킬, 알킬렌, 알케닐렌, 시클로알킬렌 및 아릴렌은 (C1-C7)알킬, 할로젠, 니트로, 시아노, 히드록시, 아미노, (C6-C20)아릴, (C2-C7)알케닐 및 (C3-C20)시클로알킬 중에서 선택되는 하나 이상이 더 치환될 수 있다.)

[28] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 디하이드로실란 화합물은 하기 화학식 3으로 표시될 수 있다.

[29] [화학식 3]



[31] (상기 화학식 3에서 R₇ 내지 R₈은 각각 독립적으로, 수소, (C1-C10)알킬, (C2-C20)알케닐, (C3-C20)시클로알킬, (C6-C20)아릴, (C3-C20)헤테로시클로알킬 및 (C4-C20)헤테로아릴, -OR₉, -N(R₁₀)(R₁₁), -P(R₁₂)(R₁₃)(R₁₄), -B-Si(R₁₅)(R₁₆)(R₁₇) 중에서 선택되고, 동시에 수소가 아니며,

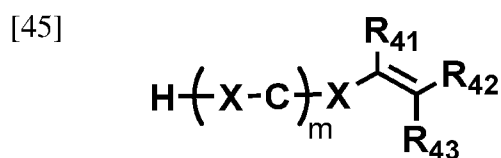
[32] 상기 B는 화학결합, 산소, 황, (C1-C20)알킬렌, (C2-C20)알케닐렌, (C3-C20)시클로알킬렌, (C6-C20)아릴렌, (C3-C20)헤테로시클로알킬렌 및 (C4-C20)헤테로아릴렌 중에서 선택되고,

[33] 상기 R₁₅ 내지 R₁₇은 각각 독립적으로 수소, (C1-C10)알킬, (C2-C20)알케닐, (C3-C20)시클로알킬, (C6-C20)아릴, (C3-C20)헤테로시클로알킬 및 (C4-C20)헤테로아릴, -OR₁₉, -N(R₂₀)(R₂₁) 및 -P(R₂₂)(R₂₃)(R₂₄) 중에서 선택되며,

[34] 상기 R₉ 내지 R₁₄ 및 R₁₉ 내지 R₂₄는 각각 독립적으로 수소 또는 (C1-C10)알킬이고,

- [35] 상기 알킬렌, 알케닐렌, 시클로알킬렌, 아릴렌, 헤테로시클로알킬렌 및 헤테로아릴렌은 (C1-C7)알킬, 할로젠, 니트로, 시아노, 히드록시, 아미노, (C6-C20)아릴, (C2-C7)알케닐, (C3-C20)시클로알킬, (C3-C20)헤테로시클로알킬 및 (C4-C20)헤테로아릴 중에서 선택되는 하나 이상이 더 치환될 수 있다.)
- [36] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 디하이드로실란 화합물은 상기 화학식 3에서 R_7 내지 R_8 은 각각 독립적으로, 수소, (C1-C10)알킬, $-OR_9$, $-N(R_{10})(R_{11})$, $-P(R_{12})(R_{13})(R_{14})$ 및 $-B-Si(R_{15})(R_{16})(R_{17})$ 중에서 선택되고, 동시에 수소가 아니며,
- [37] 상기 B는 산소, (C1-C20)알킬렌, (C2-C20)알케닐렌, (C3-C20)시클로알킬렌 및 (C6-C20)아릴렌 중에서 선택되고,
- [38] 상기 R_{15} 내지 R_{17} 은 각각 독립적으로 수소, (C1-C10)알킬, (C2-C20)알케닐, (C3-C20)시클로알킬, (C6-C20)아릴, (C3-C20)헤테로시클로알킬, (C4-C20)헤테로아릴, $-OR_{19}$, $-N(R_{20})(R_{21})$ 및 $-P(R_{22})(R_{23})(R_{24})$ 중에서 선택되며,
- [39] 상기 R_9 내지 R_{14} 및 R_{19} 내지 R_{24} 는 각각 독립적으로 수소 또는 (C1-C5)알킬이고,
- [40] 상기 알킬, 알킬렌, 알케닐렌, 시클로알킬렌 및 아릴렌은 (C1-C7)알킬, 할로젠, 니트로, 시아노, 히드록시, 아미노, (C6-C20)아릴, (C2-C7)알케닐 및 (C3-C20)시클로알킬 중에서 선택되는 하나 이상이 더 치환될 수 있다.
- [41] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 디비닐 화합물의 불포화기와 디하이드로실란 화합물의 Si-H기가 40 : 60 내지 60 : 40 몰비로 포함할 수 있다.
- [42] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 유기보론 촉매는 디비닐 화합물에 대하여 0.01 내지 10 mol% 포함할 수 있다.
- [43] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 하기 화학식 4로 표시되는 화합물을 더 포함할 수 있다.

[44] [화학식 4]



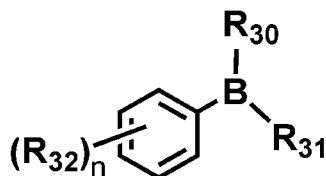
- [46] (상기 화학식 4에서, X는 $-Si(R_{51})(R_{52})-$ 이며, 상기 m은 0 내지 100에서 선택되는 정수이고,
- [47] 상기 R_{41} 내지 R_{43} 및 R_{51} 내지 R_{52} 는 각각 독립적으로 수소, (C1-C10)알킬, (C2-C20)알케닐, (C3-C20)시클로알킬, (C6-C20)아릴, (C3-C20)헤테로시클로알킬 및 (C4-C20)헤테로아릴, $-OR_{61}$, $-N(R_{62})(R_{63})$ 및 $-P(R_{64})(R_{65})(R_{66})$ 중에서 선택되고, 동시에 수소가 아니며,
- [48] 상기 R_{61} 내지 R_{66} 은 각각 독립적으로 수소 또는 (C1-C10)알킬이고,
- [49] 상기 C는 화학결합, 산소, 황, (C1-C20)알킬렌, (C2-C20)알케닐렌, (C3-C20)시클로알킬렌, (C6-C20)아릴렌, (C3-C20)헤테로시클로알킬렌 및 (C4-C20)헤테로아릴렌 중에서 선택되며,

[50] 상기 알킬, 알킬렌, 알케닐렌, 시클로알킬렌 및 아릴렌은 (C1-C7)알킬, 할로젠, 니트로, 시아노, 히드록시, 아미노, (C6-C20)아릴, (C2-C7)알케닐 및 (C3-C20)시클로알킬 중에서 선택되는 하나 이상이 더 치환될 수 있다.

[51] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 유기보론 촉매는 제한되지 않으나, 하기 화학식 5로 표시될 수 있다.

[52] [화학식 5]

[53]



[54] (상기 화학식 5에서, R₃₀ 및 R₃₁은 할로젠, (C1-C10)알킬, (C3-C10)시클로알킬 및 (C6-C10)아릴 중에서 선택되며,

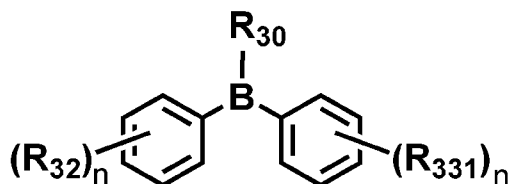
[55] 상기 R₃₂는 각각 독립적으로, 수소, 할로젠, (C1-C10)알킬 및 (C6-C10)아릴 중에서 선택되고,

[56] 상기 알킬, 시클로알킬, 아릴은 (C1-C7)알킬 또는 할로젠 중에서 선택되는 어느 하나가 더 치환될 수 있으며, 상기 n은 0 내지 5에서 선택되는 정수이고, 동시에 0은 아니다.)

[57] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 유기보론 촉매는 제한되지 않으나, 하기 화학식 6으로 표시될 수 있다.

[58] [화학식 6]

[59]



[60] (상기 화학식 6에서, R₃₀은 할로젠, (C1-C10)알킬, (C3-C10)시클로알킬 및 (C6-C10)아릴 중에서 선택되며,

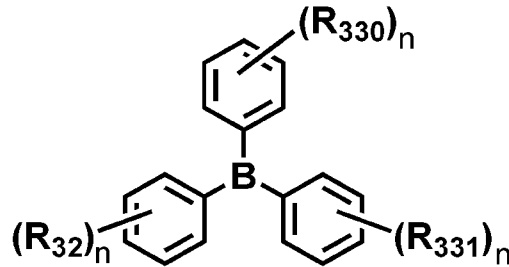
[61] 상기 R₃₂ 및 R₃₃₁은 각각 독립적으로, 수소, 할로젠, (C1-C10)알킬 및 (C6-C10)아릴 중에서 선택되고,

[62] 상기 알킬, 시클로알킬, 아릴은 (C1-C7)알킬 또는 할로젠 중에서 선택되는 어느 하나가 더 치환될 수 있으며, 상기 n은 0 내지 5에서 선택되는 정수이고, 동시에 0은 아니다.)

[63] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 유기보론 촉매는 제한되지 않으나, 하기 화학식 7로 표시될 수 있다.

[64] [화학식 7]

[65]



[66] (상기 화학식 7에서, 상기 R_{32} , R_{330} 및 R_{331} 은 각각 독립적으로, 수소, 할로젠, (C1-C10)알킬 및 (C6-C10)아릴 중에서 선택되고,

[67] 상기 알킬, 시클로알킬, 아릴은 (C1-C7)알킬 또는 할로젠 중에서 선택되는 어느 하나가 더 치환될 수 있으며, 상기 n 은 0 내지 5에서 선택되는 정수이고, 동시에 0은 아니다.)

[68] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제조방법은 제한되지 않으나, 상기 유기보론 촉매를 포함하는 촉매 용액, 상기 디하이드로실란 화합물 및 디비닐 화합물을 혼합하고, 20 내지 40°C에서 12 내지 48시간 반응시킬 수 있다.

[69] 또한, 상기와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명은 상술한 제조방법으로 제조된 친환경 규소 고분자에 관한 것이다.

[70] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 친환경 규소 고분자는 백금족 촉매를 포함하지 않으며, 수평균분자량이 제한되지 않으나, 예를 들면, 500 내지 1,000,000g/mol일 수 있다.

[71] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 친환경 규소 고분자는 항균제, 열안정제, 산화방지제, 이형제, 광안정제, 무기물 첨가제, 계면활성제, 커플링제, 가소제, 상용화제, 활제, 정전기방지제, 착색제, 안료, 염료, 난연제, 난연보조제, 적하방지제, 내후제, 자외선 흡수제, 자외선 차단제 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 첨가제를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

[72] 본 발명의 비전이금속 촉매법 수소규소화 반응을 이용한 규소 고분자 제조방법에 따르면, 종래의 백금, 팔라듐 및 로듐 등의 고가의 백금족 촉매를 사용하지 않아 경제성이 우수하고 중금속의 잔류를 방지할 수 있는 장점이 있다.

[73] 수소규소화 반응의 수율이 높고 반응성이 우수하며, 친환경적인 규소 고분자를 제조할 수 있는 장점이 있다. 또한, 가열이 필요 없어 이에 관련한 생산비용 및 에너지 비용을 절감할 수 있는 장점이 있다.

[74] 본 발명에 따른 친환경 규소 고분자는 상술한 효과로 인하여 다양한 기술분야로 적용을 확대할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[75] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 규소 고분자의 ^1H NMR(600 MHz, CDCl_3) 측정 결과이다.

[76] 도 2는 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 규소 고분자의 ^{13}C NMR(150 MHz,

CDCl₃) 측정 결과이다.

[77] 도 3은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 규소 고분자의 FT-IR 측정 결과이다.

발명의 실시를 위한 형태

[78] 이하, 본 발명의 비전이금속 촉매법 수소규소화 반응을 이용한 규소 고분자 제조방법에 대하여 바람직한 실시형태 및 물성측정 방법을 상세히 설명한다. 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 더 잘 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적을 위한 것이고, 첨부된 특허 청구범위에 의하여 한정되는 보호범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

[79] 본 발명의 발명자들은 고가의 백금족 촉매를 사용하지 않는 규소 고분자를 개발하기 위해 연구한 결과, 디비닐 화합물과 디하이드로실란 화합물을 유기보론 촉매 존재 하에서 수소 규소화(hydrosilylation)반응시켜 제조함으로써, 백금족 촉매를 사용하지 않아 경제성이 우수하고, 중금속이 잔류하지 않으면서도, 수소규소화 반응의 수율을 향상시키고, 반응성이 우수한 친환경 규소 고분자의 제조방법을 제공할 수 있음을 발견하여 본 발명을 완성하였다.

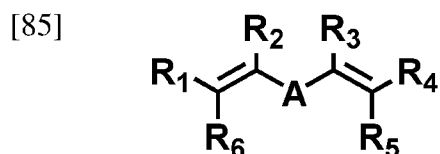
[80] 이하, 본 발명의 일 실시예에 관하여 보다 상세히 설명한다.

[81] 본 발명의 일 실시예에 따른 친환경 규소 고분자의 제조방법은 디비닐 화합물과 디하이드로실란 화합물을 유기보론 촉매 존재 하에서 수소 규소화(hydrosilylation)반응시키는 것을 포함한다.

[82] 본 발명의 일 실시예에 따른 디비닐 화합물은 에틸렌성 불포화기를 적어도 2개 이상 포함하는 화합물로, 유기보론 촉매 하에서 디비닐 화합물의 이중결합에 디하이드로실란 화합물의 Si-H 결합을 끊으면서 결합함으로써 가교구조를 형성할 수 있다.

[83] 상기 디비닐 화합물은 당해 기술분야에 자명하게 공지된 화합물이면 제한되지 않으나, 예를 들면, 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

[84] [화학식 1]



[86] (상기 화학식 1에서, R₁ 내지 R₆은 각각 독립적으로, 수소 및 (C1-C10)알킬에서 선택되며,

[87] 상기 A는 화학결합, 산소, 황, 카보닐, (C1-C20)알킬렌, (C2-C20)알케닐렌, (C3-C20)시클로알킬렌, (C6-C20)아릴렌, (C3-C20)헤테로시클로알킬렌, (C4-C20)헤테로아릴렌 및 (RSiO)_p 중에서 선택되며,

[88] 상기 R은 각각 독립적으로 수소 또는 (C1-C10)알킬에서 선택되며, p는 10 내지 10,000에서 선택되고,

[89] 상기 알킬, 알킬렌, 알케닐렌, 시클로알킬렌, 아릴렌, 헤테로시클로알킬렌 및 헤테로아릴렌은 (C1-C7)알킬, 할로젠, 니트로, 시아노, 히드록시, 아미노,

(C6-C20)아릴, (C2-C7)알케닐, (C3-C20)시클로알킬, (C3-C20)헤테로시클로알킬 및 (C4-C20)헤테로아릴 중에서 선택되는 하나 이상이 더 치환될 수 있다.)

[90] 본 발명에 기재된 “알킬”은 달리 언급되지 않는 한 탄소 및 수소 원자만으로 구성된 1가의 직쇄 또는 분지쇄의 포화탄화수소 라디칼을 의미하며, “알킬렌”은 탄소 및 수소 원자만으로 구성된 2가의 선형 또는 분지된 포화 탄소수소 라디칼을 의미한다. 구체적인 예로 메틸렌, 에틸렌, 트리메틸렌, 프로필렌, 테트라메틸렌 및 펜타메틸렌 등을 포함하지만 이로 제한되는 것은 아니다.

[91] 본 발명에 기재된 “(C2-C20)알케닐렌”은 달리 언급되지 않는 한 하나 이상의 이중 결합을 함유하는 2가의 선형 또는 분지된 불포화 탄화수소 라디칼을 의미한다. 구체적인 예로는 에테닐렌, 프로페닐렌, 부테닐 및 펜테닐렌 등을 포함하지만 이로 제한되는 것은 아니다.

[92] 본 발명에 기재된 “(C3-C20)시클로알킬렌”은 달리 언급되지 않는 한 탄소 원자수가 3 내지 20개인 포화모노시클릭 또는 포화바이시클릭 고리 구조형태를 포함하는 2가의 고리형 포화 탄화수소 라디칼을 의미한다.

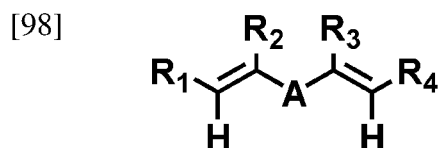
[93] 본 발명의 기재된 “(C6-C20)아릴렌”은 달리 언급되지 않는 한 두 개의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 2가 유기 라디칼로, 각 고리에 적절하게는 4 내지 7개, 바람직하게는 5 또는 6개의 고리원자를 포함하는 단일 또는 융합고리계를 포함한다. 구체적인 예로 페닐렌, 나프틸렌, 비페닐렌 등을 포함하지만 이에 한정되지 않는다.

[94] 본 발명에 기재된 “헤테로시클로알킬렌”은 달리 언급되지 않는 한 포화시클릭 탄화수소 골격 원자로서 N, O, S로부터 선택되는 1 내지 3개의 헤테로원자를 포함하고, 나머지 포화모노시클릭 또는 바이시클릭 고리 골격 원자가 탄소인 2가의 시클로알킬렌 라디칼을 의미한다.

[95] 본 발명에 기재된 “(C4-C20)헤테로아릴렌”은 달리 언급되지 않는 한 방향족 고리 골격 원자로서 N, O, S로부터 선택되는 1 내지 3개의 헤테로원자를 포함하고, 나머지 방향족 고리 골격 원자가 탄소인 2가의 아릴 라디칼을 의미한다.

[96] 바람직하게, 상기 디비닐 화합물은 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.

[97] [화학식 2]



[99] (상기 화학식 2에서, R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로, 수소 및 (C1-C5)알킬 중에서 선택되며,

[100] 상기 A는 (C1-C10)알킬렌, (C2-C10)알케닐렌, (C3-C10)시클로알킬렌, (C6-C10)아릴렌 및 (RSiO)_p 중에서 선택되며,

[101] 상기 R은 각각 독립적으로 수소 또는 (C1-C10)알킬에서 선택되며, p는 10 내지

10,000에서 선택되고,

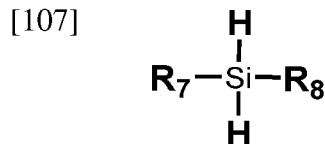
[102] 상기 알킬, 알킬렌, 알케닐렌, 시클로알킬렌 및 아릴렌은 (C1-C7)알킬, 할로젠, 니트로, 시아노, 히드록시, 아미노, (C6-C20)아릴, (C2-C7)알케닐 및 (C3-C20)시클로알킬 중에서 선택되는 하나 이상이 더 치환될 수 있다.)

[103] 본 발명의 일 실시예에 따른 디비닐 화합물은 보다 구체적으로 1,4-디이소프로페닐벤젠(1,4-diisopropenylbenzene)일 수 있으나, 이로 제한되는 것은 아니다.

[104] 본 발명의 일 실시예에 따른 디하이드로실란 화합물은 Si-H 그룹을 적어도 2개 이상 포함하는 화합물로, 유기보론 촉매 하에서 Si-H 결합을 끊으면서 디비닐 화합물의 이중결합과 결합함으로써 가교 구조를 형성할 수 있다.

[105] 본 발명의 일 실시예에 따른 디하이드로실란 화합물은 당해 기술분야에 자명하게 공지된 디하이드로실란 화합물이면 제한되지 않으나, 보다 구체적으로 하기 화학식 3으로 표시될 수 있다.

[106] [화학식 3]



[108] (상기 화학식 3에서 R₇ 내지 R₈은 각각 독립적으로, 수소, (C1-C10)알킬, (C2-C20)알케닐, (C3-C20)시클로알킬, (C6-C20)아릴, (C3-C20)헤테로시클로알킬 및 (C4-C20)헤테로아릴, -OR₉, -N(R₁₀)(R₁₁), -P(R₁₂)(R₁₃)(R₁₄), -B-Si(R₁₅)(R₁₆)(R₁₇) 중에서 선택되고, 동시에 수소가 아니며,

[109] 상기 B는 화학결합, 산소, 황, (C1-C20)알킬렌, (C2-C20)알케닐렌, (C3-C20)시클로알킬렌, (C6-C20)아릴렌, (C3-C20)헤테로시클로알킬렌 및 (C4-C20)헤테로아릴렌 중에서 선택되고,

[110] 상기 R₁₅ 내지 R₁₇은 각각 독립적으로 수소, (C1-C10)알킬, (C2-C20)알케닐, (C3-C20)시클로알킬, (C6-C20)아릴, (C3-C20)헤테로시클로알킬 및 (C4-C20)헤테로아릴, -OR₁₉, -N(R₂₀)(R₂₁) 및 -P(R₂₂)(R₂₃)(R₂₄) 중에서 선택되며,

[111] 상기 R₉ 내지 R₁₄ 및 R₁₉ 내지 R₂₄는 각각 독립적으로 수소 또는 (C1-C10)알킬이고,

[112] 상기 알킬렌, 알케닐렌, 시클로알킬렌, 아릴렌, 헤테로시클로알킬렌 및 헤테로아릴렌은 (C1-C7)알킬, 할로젠, 니트로, 시아노, 히드록시, 아미노, (C6-C20)아릴, (C2-C7)알케닐, (C3-C20)시클로알킬, (C3-C20)헤테로시클로알킬 및 (C4-C20)헤테로아릴 중에서 선택되는 하나 이상이 더 치환될 수 있다.)

[113] 보다 구체적으로 본 발명의 일 실시예에 따르는 디하이드로실란 화합물은 상기 디하이드로실란 화합물은 상기 화학식 3에서 R₇ 내지 R₁₀은 각각 독립적으로, 수소, (C1-C10)알킬에서 선택되고, 동시에 수소가 아니며,

[114] 상기 B는 (C1-C20)알킬렌, (C2-C20)알케닐렌, (C3-C20)시클로알킬렌 및

(C6-C20)아릴렌 중에서 선택되고,

[115] 상기 알킬, 알킬렌, 알케닐렌, 시클로알킬렌 및 아릴렌은 (C1-C7)알킬, 할로젠, 니트로, 시아노, 히드록시, 아미노, (C6-C20)아릴, (C2-C7)알케닐 및 (C3-C20)시클로알킬 중에서 선택되는 하나 이상이 더 치환될 수 있으나, 이로 제한되는 것은 아니다.

[116] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 디하이드로실란 화합물은 상기 화학식 3에서 R_7 내지 R_8 은 각각 독립적으로, 수소, (C1-C10)알킬, $-OR_9$, $-N(R_{10})(R_{11})$, $-P(R_{12})(R_{13})(R_{14})$ 및 $-B-Si(R_{15})(R_{16})(R_{17})$ 중에서 선택되고, 동시에 수소가 아니며,

[117] 상기 B는 산소, (C1-C20)알킬렌, (C2-C20)알케닐렌, (C3-C20)시클로알킬렌 및 (C6-C20)아릴렌 중에서 선택되고,

[118] 상기 R_{15} 내지 R_{17} 은 각각 독립적으로 수소, (C1-C10)알킬, (C2-C20)알케닐, (C3-C20)시클로알킬, (C6-C20)아릴, (C3-C20)헤테로시클로알킬,

(C4-C20)헤테로아릴, $-OR_{19}$, $-N(R_{20})(R_{21})$ 및 $-P(R_{22})(R_{23})(R_{24})$ 중에서 선택되며,

[119] 상기 R_9 내지 R_{14} 및 R_{19} 내지 R_{24} 는 각각 독립적으로 수소 또는 (C1-C5)알킬이고,

[120] 상기 알킬, 알킬렌, 알케닐렌, 시클로알킬렌 및 아릴렌은 (C1-C7)알킬, 할로젠, 니트로, 시아노, 히드록시, 아미노, (C6-C20)아릴, (C2-C7)알케닐 및 (C3-C20)시클로알킬 중에서 선택되는 하나 이상이 더 치환될 수 있다.

[121] 보다 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 디하이드로실란 화합물은



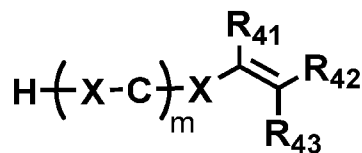
일 수 있으나, 이로 제한되는 것은 아니다.

[122] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 디비닐 화합물 및 디하이드로실란 화합물의 함량은 제한되지 않으나, 상기 디비닐 화합물의 불포화기와 디하이드로실란 화합물의 Si-H기의 몰 비가 40 : 60 내지 60 : 40으로 혼합될 수 있으며, 보다 바람직하게 상기 디비닐 화합물의 불포화기와 디하이드로실란 화합물의 Si-H기의 몰 비가 45 : 55 내지 55 : 45로 혼합되는 것이 균일한 규소 고분자 네트워크 구조를 형성할 수 있으므로 효과적이다.

[123] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 하기 화학식 4로 표시되는 화합물을 더 포함할 수 있다.

[124] [화학식 4]

[125]



[126] (상기 화학식 4에서, X는 $-Si(R_{51})(R_{52})-$ 이며, 상기 m은 0 내지 100에서 선택되는 정수이고,

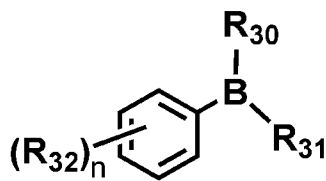
[127] 상기 R_{41} 내지 R_{43} 및 R_{51} 내지 R_{52} 는 각각 독립적으로 수소, (C1-C10)알킬, (C2-C20)알케닐, (C3-C20)시클로알킬, (C6-C20)아릴, (C3-C20)헤테로시클로알킬

및 (C4-C20)헤테로아릴, -OR₆₁, -N(R₆₂)(R₆₃) 및 -P(R₆₄)(R₆₅)(R₆₆) 중에서 선택되고, 동시에 수소가 아니며,

- [128] 상기 R₆₁ 내지 R₆₆은 각각 독립적으로 수소 또는 (C1-C10)알킬이고,
 [129] 상기 C는 화학결합, 산소, 황, (C1-C20)알킬렌, (C2-C20)알케닐렌, (C3-C20)시클로알킬렌, (C6-C20)아릴렌, (C3-C20)헤테로시클로알킬렌 및 (C4-C20)헤테로아릴렌 중에서 선택되며,
 [130] 상기 알킬, 알킬렌, 알케닐렌, 시클로알킬렌 및 아릴렌은 (C1-C7)알킬, 할로젠, 니트로, 시아노, 히드록시, 아미노, (C6-C20)아릴, (C2-C7)알케닐 및 (C3-C20)시클로알킬 중에서 선택되는 하나 이상이 더 치환될 수 있다.
 [131] 기존 단계 성장 중합법(step growth polymerization)에서 고분자량을 가진 고분자를 얻기 위해서는 반응에 사용되는 두 단량체 내의 각각의 작용기가 1:1 몰비를 가지도록 두 단량체를 투입하는 필수적인데, 상기 화학식 4를 만족하는 화합물을 사용할 경우, 두 개의 작용기가 한 분자 내에 동시에 포함되어 있음에 따라 반응 작용기 사이의 몰비율을 언제나 1:1로 유지 할 수가 있어 고분자량의 결과물을 얻는데 매우 유리할 수 있다.
 [132] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기보론 촉매는 수소 규소화 반응(hydrosilylation)을 촉매하는 것으로, 종래의 백금족 금속 함유 촉매에 대체될 수 있다.
 [133] 종래에 수소 규소화 반응(hydrosilylation)을 촉진시키는 루테튬, 로튬, 팔라듐, 오스뮴, 이리듐 및 백금을 포함하는 백금족 금속 촉매는 고가이며, 중합 이후 수지 내에 잔류하여 적용 제품에 따라 중금속 용출 등의 문제가 남아있었다. 이를 해결하기 위하여 연구한 결과, 유기보론 촉매를 적용함으로써, 백금족 금속 촉매에 비하여 경제성을 향상시키고, 중금속의 잔류를 방지하면서도 수소규소화 반응의 수율을 향상시키고, 반응성이 우수함을 발견하였다.
 [134] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기보론 촉매는 제한되지 않으나, 하기 화학식 5로 표시될 수 있다.

[135] [화학식 5]

[136]

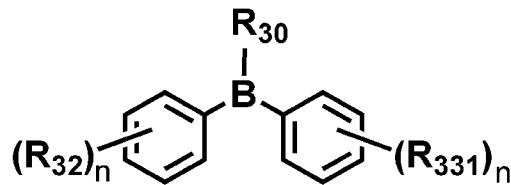


- [137] (상기 화학식 5에서, R₃₀ 및 R₃₁은 할로젠, (C1-C10)알킬, (C3-C10)시클로알킬 및 (C6-C10)아릴 중에서 선택되며,
 [138] 상기 R₃₂는 각각 독립적으로, 수소, 할로젠, (C1-C10)알킬 및 (C6-C10)아릴 중에서 선택되고,
 [139] 상기 알킬, 시클로알킬, 아릴은 (C1-C7)알킬 또는 할로젠 중에서 선택되는 어느 하나가 더 치환될 수 있으며, 상기 n은 0 내지 5에서 선택되는 정수이고, 동시에 0은 아니다.)

[140] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 유기보론 촉매는 제한되지 않으나, 하기 화학식 6으로 표시될 수 있다.

[141] [화학식 6]

[142]



[143] (상기 화학식 6에서, R_{30} 은 할로젠, (C1-C10)알킬, (C3-C10)시클로알킬 및 (C6-C10)아릴 중에서 선택되며,

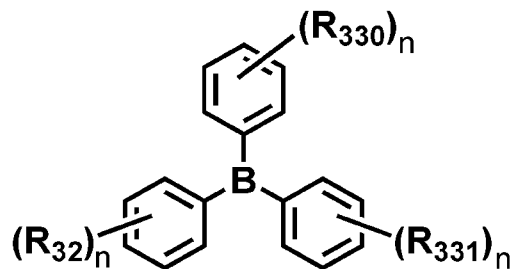
[144] 상기 R_{32} 및 R_{331} 은 각각 독립적으로, 수소, 할로젠, (C1-C10)알킬 및 (C6-C10)아릴 중에서 선택되고,

[145] 상기 알킬, 시클로알킬, 아릴은 (C1-C7)알킬 또는 할로젠 중에서 선택되는 어느 하나가 더 치환될 수 있으며, 상기 n 은 0 내지 5에서 선택되는 정수이고, 동시에 0은 아니다.)

[146] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 유기보론 촉매는 제한되지 않으나, 하기 화학식 7로 표시될 수 있다.

[147] [화학식 7]

[148]

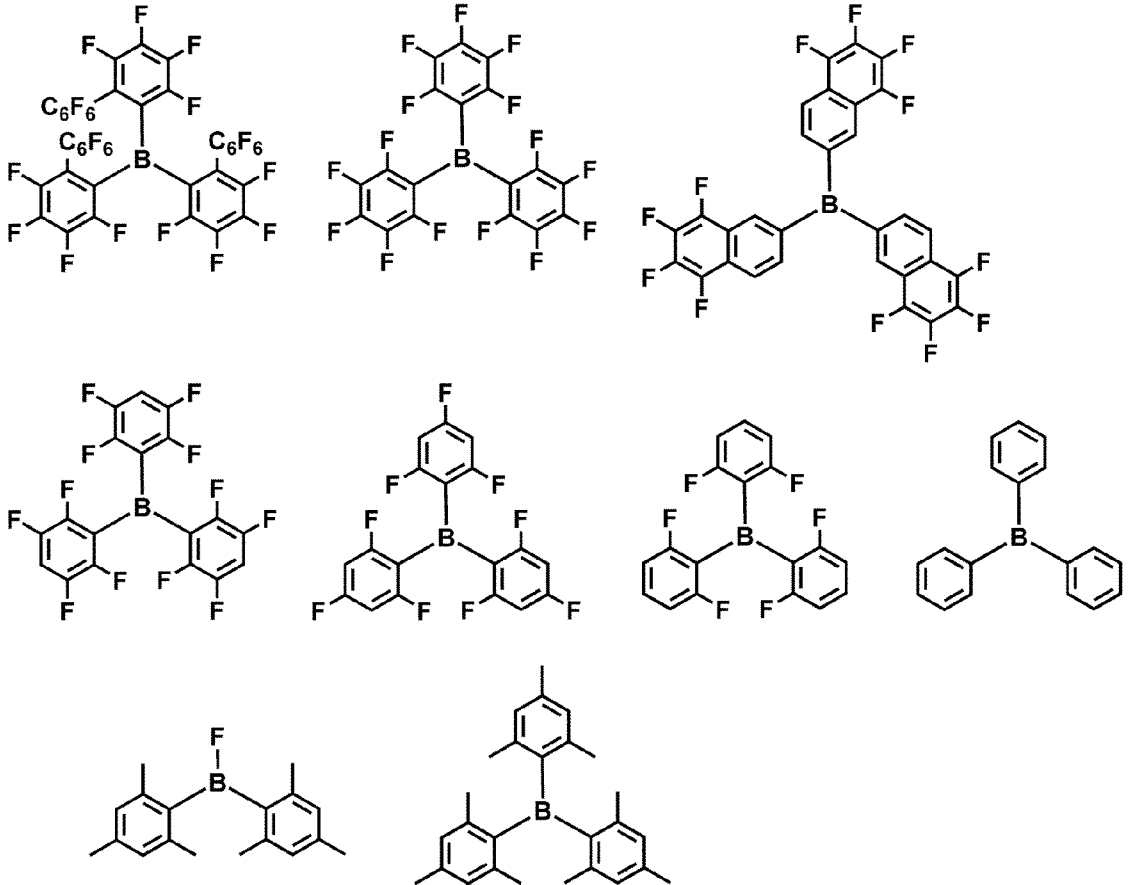


[149] (상기 화학식 7에서, 상기 R_{32} , R_{330} 및 R_{331} 은 각각 독립적으로, 수소, 할로젠, (C1-C10)알킬 및 (C6-C10)아릴 중에서 선택되고,

[150] 상기 알킬, 시클로알킬, 아릴은 (C1-C7)알킬 또는 할로젠 중에서 선택되는 어느 하나가 더 치환될 수 있으며, 상기 n 은 0 내지 5에서 선택되는 정수이고, 동시에 0은 아니다.)

[151] 더욱 구체적으로 상기 유기보론 촉매는 하기에 기재된 화합물에서 선택될 수 있으나 이로 제한되는 것은 아니다.

[152]



[153] 이와 같은 유기보론 촉매가 포함됨으로써, 기존의 백금족 금속 촉매를 사용했을 때보다, 원료비용 절감에 따른 경제성 향상 및 중금속 잔류를 방지할 수 있는 동시에 반응 수율을 향상시키고, 반응성이 현저히 향상될 수 있다.

[154] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기보론 촉매의 함량은 수소규소화 반응(hydrosilylation)을 촉진시킬 수 있는 양이면 제한되지 않는다. 예를 들면, 상기 유기보론 촉매의 함량은 디비닐 화합물에 대하여 0.01 내지 10몰% 포함될 수 있으며, 바람직하게는 0.1 내지 5 몰% 포함할 수 있고, 보다 바람직하게 1 내지 5 몰% 포함할 수 있다. 유기보론 촉매가 상술한 함량으로 포함될 때, 수소 규소화 반응성 및 반응수율이 현저히 향상될 수 있으므로 효과적이다.

[155] 상기 유기보론 촉매의 함량이 0.01 몰% 미만일 경우에는 수소규소화 반응이 충분히 촉진되지 않아, 규소 고분자의 기계적 물성 및 분자량이 저하될 우려가 있으며, 10 몰% 초과일 경우에는 반응성 및 수율의 향상이 더 이상 향상되지 않아 불필요한 비용만 증가되는 문제가 발생할 수 있다.

[156] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 친환경 규소 고분자는 상기 유기보론 촉매를 포함하는 촉매 용액, 디하이드로실란 화합물 및 디비닐 화합물의 혼합물을 반응시켜 제조할 수 있다. 반응온도 및 반응 시간은 수소 규소화 반응이 촉진되고, 제조된 친환경 규소 고분자의 물성을 저해하지 않는 범위 내에서 적절히 선택할 수 있다. 예를 들면 20 내지 40°C에서 12 내지 48시간 반응시켜 제조할 수 있고, 보다 바람직하게 25 내지 35°C에서 20 내지 30 시간 반응시켜

제조할 수 있으나, 이로 제한되는 것은 아니다.

- [157] 상기 촉매 용액은 반응성 및 반응수율 향상을 위하여 유기보론 촉매와 유기용매를 혼합하여 제조할 수 있다. 상기 유기용매는 당해 기술분야에 자명하게 공지된 유기용매이면 제한되지 않으며, 예를 들면, 염소화 탄화수소, 에스테르, 케톤, 알코올 지방족 탄화수소 및 방향족 탄화수소를 포함할 수 있으나 이로 제한되는 것은 아니다. 상기 유기용매는 보다 바람직하게 염소화 탄소일 수 있으며, 구체적으로 메틸클로라이드, 메틸렌 클로라이드 및 클로로포름이 예시 될 수 있다. 이 중 클로로포름을 사용하는 것이 가장 효과적이나, 이로 제한되는 것은 아니다.
- [158] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상술한 친환경 규소 고분자의 제조방법으로 제조한 친환경 규소 고분자를 제공할 수 있다.
- [159] 보다 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 친환경 규소 고분자의 제조방법은 백금족 촉매를 포함하지 않으며, 수평균 분자량은 제한되지 않으나, 예를 들면, 500 내지 1,000,000g/mol일 수 있다.
- [160] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 친환경 규소 고분자는 항균제, 열안정제, 산화방지제, 이형제, 광안정제, 무기물 첨가제, 계면활성제, 커플링제, 가소제, 상용화제, 활제, 정전기방지제, 착색제, 안료, 염료, 난연제, 난연보조제, 적하방지제, 내후제, 자외선 흡수제, 자외선 차단제 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 첨가제를 더 포함할 수 있다. 상기 첨가제는 상기 친환경 규소 고분자의 물성을 저해하지 않는 범위 내에서 적절히 포함될 수 있다.
- [161] 상술한 제조방법으로 제조된 상기 친환경 규소 고분자는 목적하는 용도에 따라 디비닐 화합물 및 디하이드로실란 화합물의 종류를 변경할 수 있으며, 이에 따른 분자량 및 화학구조가 결정될 수 있다.
- [162] 예를 들면, 본 발명의 일 실시예에 따른 디비닐 화합물 및 디하이드로실란 화합물에 유기보론 촉매를 적용하여 하기 화학식 8과 같은 친환경 규소 고분자를 제공할 수 있다.
- [163] [화학식 8]
- [164]
- $$\left[\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2) - \text{CH}_2 \right]_o$$
- [165] (상기 화학식 8에서, o는 10 내지 1,000에서 선택될 수 있다.)
- [166] 본 발명의 제조방법으로 제조된 친환경 규소 고분자는 수평균분자량이 제한되지 않으나, 예를 들면, 5,000 내지 200,000g/mol 일 수 있으며, 보다 바람직하게 10,000 내지 100,000g/mol일 수 있다.
- [167] 이렇게 제조된 친환경 규소 고분자는 수소규소화 반응의 수율이 높고 반응성이 우수하며, 친환경적인 규소 고분자를 제조할 수 있는 장점이 있다. 또한, 가열이

필요 없어 이에 관련한 생산비용 및 에너지 비용을 절감할 수 있는 장점이 있다. 본 발명에 따른 친환경 규소 고분자는 상술한 효과로 인하여 실란트(sealants), 접착제, 및 실리콘계 코팅 제품(silicone-based coating products) 등뿐만 아니라 다양한 기술분야로 적용을 확대할 수 있는 장점이 있다.

[168]

[169] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 하기 일 예를 들어 설명하는 바, 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[170] [실시예 1]

[171] 하기 표 1에 나타난 바와 같이, 질소 분위기 하에서, 유기보론 촉매($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, 5 mol%, 0.05mmol)와 유기용매(클로로포름) 0.4ml의 혼합용액에 디하이드로실란 화합물($\text{H}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{H}$, 1.0 mmol)과 디비닐 화합물($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$),

1.0mmol)을 순차적으로 주입한 다음 상온에 24시간 동안 교반하면서 반응시킨다. 반응 종료 후 메탄올 10ml을 첨가하여 생성되는 침전물을 분리한 다음, 분리된 침전물을 클로로포름 3ml에 용해하고 메탄올 10 ml을 첨가하여 재침전 시키는 과정을 2회 실시하여 190mg(반응수율:54%)의 최종 생성물을 제조하였다. 최종 생성물의 수평균 분자량은 폴리스티렌의 표준물질을 이용하여 겔 투과 크로마토그래피(GPC: Gel Permeation Chromatography)를 이용하여 측정하여 결과를 하기 표 1에 기재하였다. 또한, ^1H NMR, ^{13}C NMR 및 FT-IR를 이용하여 구조를 분석하였으며, 각각의 측정 결과를 도 1 내지 도 3에 나타내었다.

[172] [실시예 2-4]

[173] 하기 표 1에 나타난 바와 같이, 유기보론 촉매의 함량을 달리한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 최종 생성물을 제조하였다. 최종 생성물의 물성을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

[174] [실시예 5-8]

[175] 하기 표 1에 나타난 바와 같이, 디하이드로실란 화합물의 함량을 달리한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 최종 생성물을 제조하였다. 최종 생성물의 물성을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

[176] [비교예 1]

[177] 하기 표 1에 나타난 바와 같이, 유기보론 촉매 대신 백금족 금속 촉매(Karstedt's catalyst, Platinum(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane)를 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 최종 생성물을 제조하였다. 최종 생성물의 물성을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

[178] [비교예 2]

[179] 하기 표 1에 나타난 바와 같이, 유기보론 촉매 대신 백금족 금속 촉매(Speier's catalyst, Chloroplatinic acid hydrate)를 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 최종 생성물을 제조하였다. 최종 생성물의 물성을 측정하여 하기 표 1에

나타내었다.

[180] [표1]

	디비닐 화합물(mmol)	디하이드 로실란화 합물(mmo l)	유기보 론 촉매(mo l%)	백금촉 금속 촉매(mo l%)	반응시 간(hr)	반응수 율(%)	수평균 분자량(Mn)	분자량 분포
실시예1	1.0	1.0	5	0	24	54	14,100	1.90
실시예2	1.0	1.0	1	0	24	54	11,700	2.00
실시예3	1.0	1.0	3	0	24	54	13,400	2.01
실시예4	1.0	1.0	10	0	24	50	14,100	1.88
실시예5	1.0	0.9	5	0	24	28	7,500	1.88
실시예6	1.0	0.98	5	0	24	49	13,300	1.89
실시예7	1.0	1.05	5	0	24	54	8,900	1.77
실시예8	1.0	1.1	5	0	24	49	6,400	1.61
비교예1	1.0	1.0	0	5	24	< 5	< 500	-
비교예2	1.0	1.0	0	5	24	< 5	< 500	-

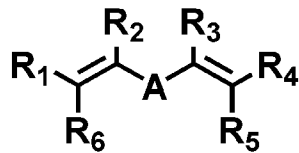
[181] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예를 설명하였으나, 본 발명은 다양한 변화와 균등물을 사용할 수 있으며, 상기 실시예를 적절히 변형하여 동일하게 응용할 수 있음이 명확하다. 따라서, 상기 기재 내용은 하기의 특허청구범위의 한계에 의해 정해지는 본 발명의 범위를 한정하는 것이 아니다.

청구범위

[청구항 1] 디비닐 화합물과 디하이드로실란 화합물을 유기보론 촉매 존재 하에서 수소 규소화(hydrosilylation)반응시키는 것을 특징으로 하는 친환경 규소 고분자의 제조방법.

[청구항 2] 제 1항에 있어서,
상기 디비닐 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 것인 친환경 규소 고분자의 제조방법.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, R₁ 내지 R₆은 각각 독립적으로, 수소 및 (C1-C10)알킬에서 선택되며,

상기 A는 화학결합, 산소, 황, 카보닐, (C1-C20)알킬렌, (C2-C20)알케닐렌, (C3-C20)시클로알킬렌, (C6-C20)아릴렌, (C3-C20)헤테로시클로알킬렌, (C4-C20)헤테로아릴렌 및 (R₂SiO)_n 중에서 선택되며,

상기 R은 각각 독립적으로 수소 또는 (C1-C10)알킬에서 선택되며, n은 10 내지 10,000에서 선택되고,

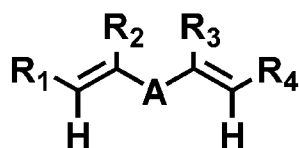
상기 알킬, 알킬렌, 알케닐렌, 시클로알킬렌, 아릴렌, 헤테로시클로알킬렌 및 헤테로아릴렌은 (C1-C7)알킬, 할로젠, 니트로, 시아노, 히드록시,

아미노, (C6-C20)아릴, (C2-C7)알케닐, (C3-C20)시클로알킬,

(C3-C20)헤테로시클로알킬 및 (C4-C20)헤테로아릴 중에서 선택되는 하나 이상이 더 치환될 수 있다.)

[청구항 3] 제 2항에 있어서,
상기 디비닐 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 것인 친환경 규소 고분자의 제조방법.

[화학식 2]



(상기 화학식 2에서, R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로, 수소 및 (C1-C5)알킬 중에서 선택되며,

상기 A는 (C1-C10)알킬렌, (C2-C10)알케닐렌, (C3-C10)시클로알킬렌 및 (C6-C10)아릴렌 및 (R₂SiO)_p 중에서 선택되며,

상기 R은 각각 독립적으로 수소 또는 (C1-C10)알킬에서 선택되며, p는 10 내지 5,000에서 선택되고,

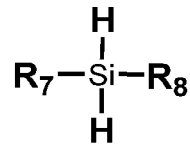
상기 알킬, 알킬렌, 알케닐렌, 시클로알킬렌 및 아릴렌은 (C1-C7)알킬, 할로젠, 니트로, 시아노, 히드록시, 아미노, (C6-C20)아릴, (C2-C7)알케닐 및 (C3-C20)시클로알킬 중에서 선택되는 하나 이상이 더 치환될 수 있다.)

[청구항 4]

제 1항에 있어서,

상기 디하이드로실란 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 것인 친환경 규소 고분자의 제조방법.

[화학식 3]



(상기 화학식 3에서 R_7 내지 R_8 은 각각 독립적으로, 수소, (C1-C10)알킬, (C2-C20)알케닐, (C3-C20)시클로알킬, (C6-C20)아릴,

(C3-C20)헤테로시클로알킬 및 (C4-C20)헤테로아릴, $-\text{OR}_9$, $-\text{N}(\text{R}_{10})(\text{R}_{11})$, $-\text{P}(\text{R}_{12})(\text{R}_{13})(\text{R}_{14})$, $-\text{B}-\text{Si}(\text{R}_{15})(\text{R}_{16})(\text{R}_{17})$ 중에서 선택되고, 동시에 수소가 아니며,

상기 B는 화학결합, 산소, 황, (C1-C20)알킬렌, (C2-C20)알케닐렌, (C3-C20)시클로알킬렌, (C6-C20)아릴렌, (C3-C20)헤테로시클로알킬렌 및 (C4-C20)헤테로아릴렌 중에서 선택되고,

상기 R_{15} 내지 R_{17} 은 각각 독립적으로 수소, (C1-C10)알킬, (C2-C20)알케닐, (C3-C20)시클로알킬, (C6-C20)아릴,

(C3-C20)헤테로시클로알킬 및 (C4-C20)헤테로아릴, $-\text{OR}_{19}$, $-\text{N}(\text{R}_{20})(\text{R}_{21})$ 및 $-\text{P}(\text{R}_{22})(\text{R}_{23})(\text{R}_{24})$ 중에서 선택되며,

상기 R_9 내지 R_{14} 및 R_{19} 내지 R_{24} 는 각각 독립적으로 수소 또는 (C1-C10)알킬이고,

상기 알킬렌, 알케닐렌, 시클로알킬렌, 아릴렌, 헤테로시클로알킬렌 및 헤테로아릴렌은 (C1-C7)알킬, 할로젠, 니트로, 시아노, 히드록시, 아미노, (C6-C20)아릴, (C2-C7)알케닐, (C3-C20)시클로알킬, (C3-C20)헤테로시클로알킬 및 (C4-C20)헤테로아릴 중에서 선택되는 하나 이상이 더 치환될 수 있다.)

[청구항 5]

제 4항에 있어서,

상기 디하이드로실란 화합물은 상기 화학식 3에서 R_7 내지 R_8 은 각각 독립적으로, 수소, (C1-C10)알킬, $-\text{OR}_9$, $-\text{N}(\text{R}_{10})(\text{R}_{11})$, $-\text{P}(\text{R}_{12})(\text{R}_{13})(\text{R}_{14})$ 및 $-\text{B}-\text{Si}(\text{R}_{15})(\text{R}_{16})(\text{R}_{17})$ 중에서 선택되고, 동시에 수소가 아니며,

상기 B는 산소, (C1-C20)알킬렌, (C2-C20)알케닐렌, (C3-C20)시클로알킬렌 및 (C6-C20)아릴렌 중에서 선택되고,

상기 R_{15} 내지 R_{17} 은 각각 독립적으로 수소, (C1-C10)알킬, (C2-C20)알케닐, (C3-C20)시클로알킬, (C6-C20)아릴,

(C3-C20)헤테로시클로알킬, (C4-C20)헤테로아릴, -OR₁₉, -N(R₂₀)(R₂₁) 및 -P(R₂₂)(R₂₃)(R₂₄)중에서 선택되며,

상기 R₉ 내지 R₁₄ 및 R₁₉ 내지 R₂₄는 각각 독립적으로 수소 또는 (C1-C5)알킬이고,

상기 알킬, 알킬렌, 알케닐렌, 시클로알킬렌 및 아릴렌은 (C1-C7)알킬, 할로젠, 니트로, 시아노, 히드록시, 아미노, (C6-C20)아릴, (C2-C7)알케닐 및 (C3-C20)시클로알킬 중에서 선택되는 하나 이상이 더 치환될 수 있는 친환경 규소 고분자의 제조방법.

[청구항 6]

제 1항에 있어서,

상기 디비닐 화합물의 불포화기와 디하이드로실란 화합물의 Si-H기가 40 : 60 내지 60 : 40 몰비로 포함하며,

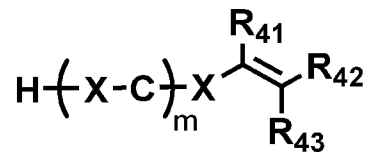
상기 유기보론 촉매는 상기 디비닐 화합물에 대하여 0.01 내지 10mol% 포함하는 친환경 규소 고분자의 제조방법.

[청구항 7]

제 1항에 있어서,

하기 화학식 4로 표시되는 화합물을 더 포함하는 친환경 규소 고분자의 제조방법.

[화학식 4]



(상기 화학식 4에서, X는 -Si(R₅₁)(R₅₂)-이며, 상기 m은 0 내지 100에서 선택되는 정수이고,

상기 R₄₁ 내지 R₄₃ 및 R₅₁ 내지 R₅₂는 각각 독립적으로 수소, (C1-C10)알킬, (C2-C20)알케닐, (C3-C20)시클로알킬, (C6-C20)아릴,

(C3-C20)헤테로시클로알킬 및 (C4-C20)헤테로아릴, -OR₆₁, -N(R₆₂)(R₆₃) 및 -P(R₆₄)(R₆₅)(R₆₆) 중에서 선택되고, 동시에 수소가 아니며,

상기 R₆₁ 내지 R₆₆은 각각 독립적으로 수소 또는 (C1-C10)알킬이고,

상기 C는 화학결합, 산소, 황, (C1-C20)알킬렌, (C2-C20)알케닐렌,

(C3-C20)시클로알킬렌, (C6-C20)아릴렌, (C3-C20)헤테로시클로알킬렌 및 (C4-C20)헤테로아릴렌 중에서 선택되며,

상기 알킬, 알킬렌, 알케닐렌, 시클로알킬렌 및 아릴렌은 (C1-C7)알킬,

할로젠, 니트로, 시아노, 히드록시, 아미노, (C6-C20)아릴, (C2-C7)알케닐

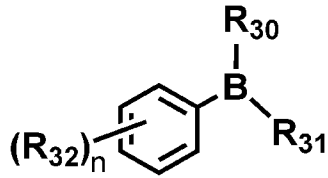
및 (C3-C20)시클로알킬 중에서 선택되는 하나 이상이 더 치환될 수 있다.)

[청구항 8]

제 1항에 있어서,

상기 유기보론 촉매는 하기 화학식 5로 표시되는 것인 친환경 규소 고분자의 제조방법.

[화학식 5]

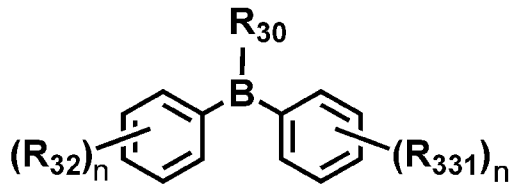


(상기 화학식 5에서, R_{30} 및 R_{31} 은 할로젠, (C1-C10)알킬, (C3-C10)시클로알킬 및 (C6-C10)아릴 중에서 선택되며, 상기 R_{32} 는 각각 독립적으로, 수소, 할로젠, (C1-C10)알킬 및 (C6-C10)아릴 중에서 선택되고, 상기 알킬, 시클로알킬, 아릴은 (C1-C7)알킬 또는 할로젠 중에서 선택되는 어느 하나가 더 치환될 수 있으며, 상기 n 은 0 내지 5에서 선택되는 정수이고, 동시에 0은 아니다.)

[청구항 9]

제 8항에 있어서,
상기 유기보론 촉매는 하기 화학식 6으로 표시되는 것인 친환경 규소 고분자의 제조방법.

[화학식 6]

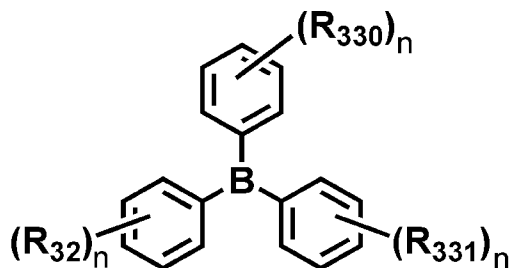


(상기 화학식 6에서, R_{30} 은 할로젠, (C1-C10)알킬, (C3-C10)시클로알킬 및 (C6-C10)아릴 중에서 선택되며, 상기 R_{32} 및 R_{331} 은 각각 독립적으로, 수소, 할로젠, (C1-C10)알킬 및 (C6-C10)아릴 중에서 선택되고, 상기 알킬, 시클로알킬, 아릴은 (C1-C7)알킬 또는 할로젠 중에서 선택되는 어느 하나가 더 치환될 수 있으며, 상기 n 은 0 내지 5에서 선택되는 정수이고, 동시에 0은 아니다.)

[청구항 10]

제 9항에 있어서,
상기 유기보론 촉매는 하기 화학식 7로 표시되는 것인 친환경 규소 고분자의 제조방법.

[화학식 7]



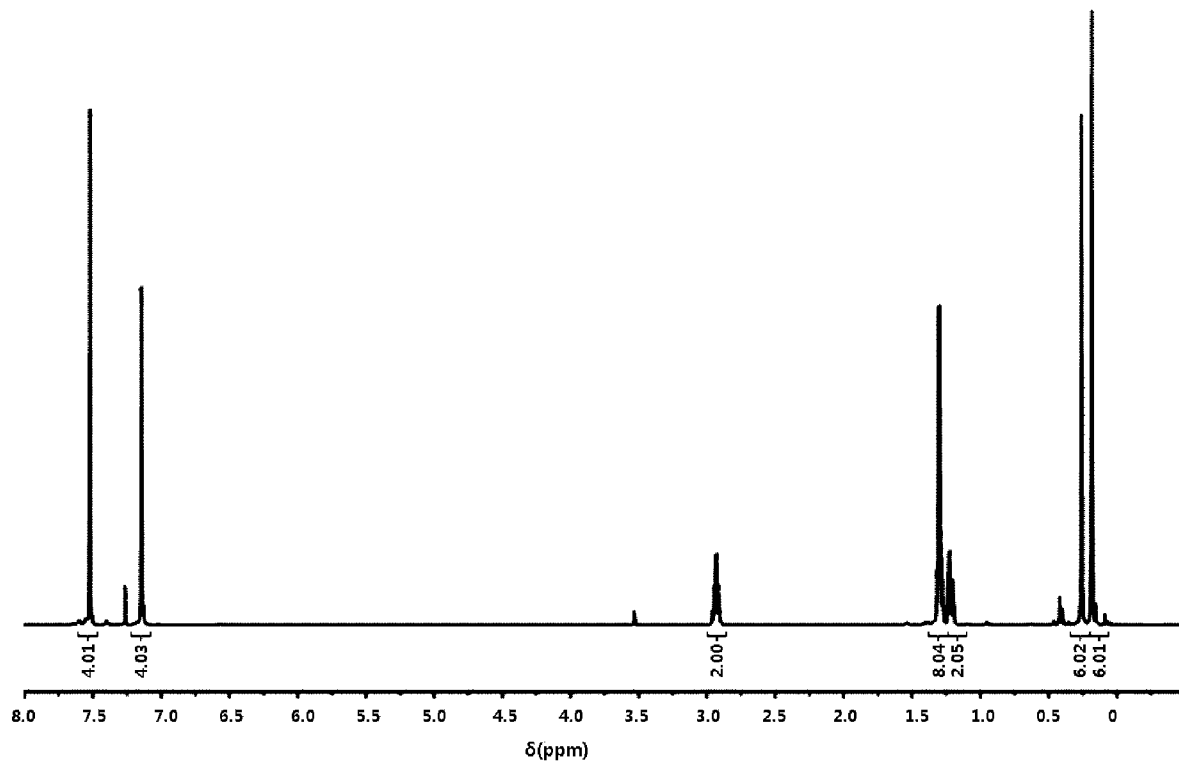
(상기 화학식 7에서, 상기 R_{32} , R_{330} 및 R_{331} 은 각각 독립적으로, 각각

독립적으로, 수소, 할로젠, (C1-C10)알킬 및 (C6-C10)아릴 중에서 선택되고,

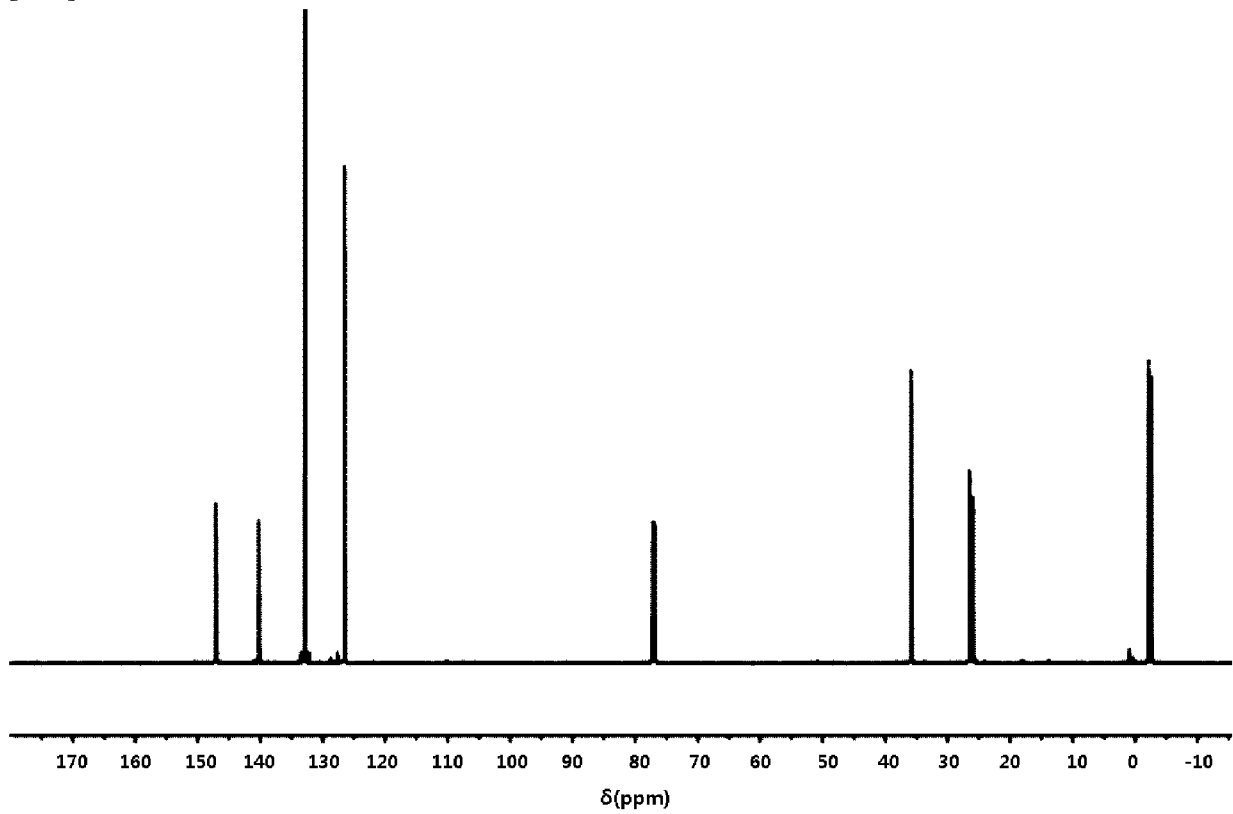
상기 알킬, 시클로알킬, 아릴은 (C1-C7)알킬 또는 할로젠 중에서 선택되는 어느 하나가 더 치환될 수 있으며, 상기 n은 0 내지 5에서 선택되는 정수이고, 동시에 0은 아니다.)

- [청구항 11] 제 1항에 있어서,
상기 제조방법은 상기 유기보론 촉매를 포함하는 촉매 용액, 상기 디하이드로실란 화합물 및 디비닐 화합물을 혼합하고, 이를 20 내지 40°C에서 12 내지 48시간 반응시키는 것을 특징으로 하는 친환경 규소 고분자의 제조방법.
- [청구항 12] 제 1항 내지 제 11항 중에서 선택되는 어느 한 항의 제조방법으로 제조된 친환경 규소 고분자.
- [청구항 13] 제 12항에 있어서,
상기 친환경 규소 고분자는 백금족 촉매를 포함하지 않으며,
수평균분자량이 500 내지 1,000,000g/mol인 친환경 규소 고분자.
- [청구항 14] 제 12항에 있어서,
상기 친환경 규소 고분자는 항균제, 열안정제, 산화방지제, 이형제, 광안정제, 무기물 첨가제, 계면활성제, 커플링제, 가소제, 상용화제, 활제, 정전기방지제, 착색제, 안료, 염료, 난연제, 난연보조제, 적하방지제, 내후제, 자외선 흡수제, 자외선 차단제 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 첨가제를 더 포함하는 친환경 규소 고분자.

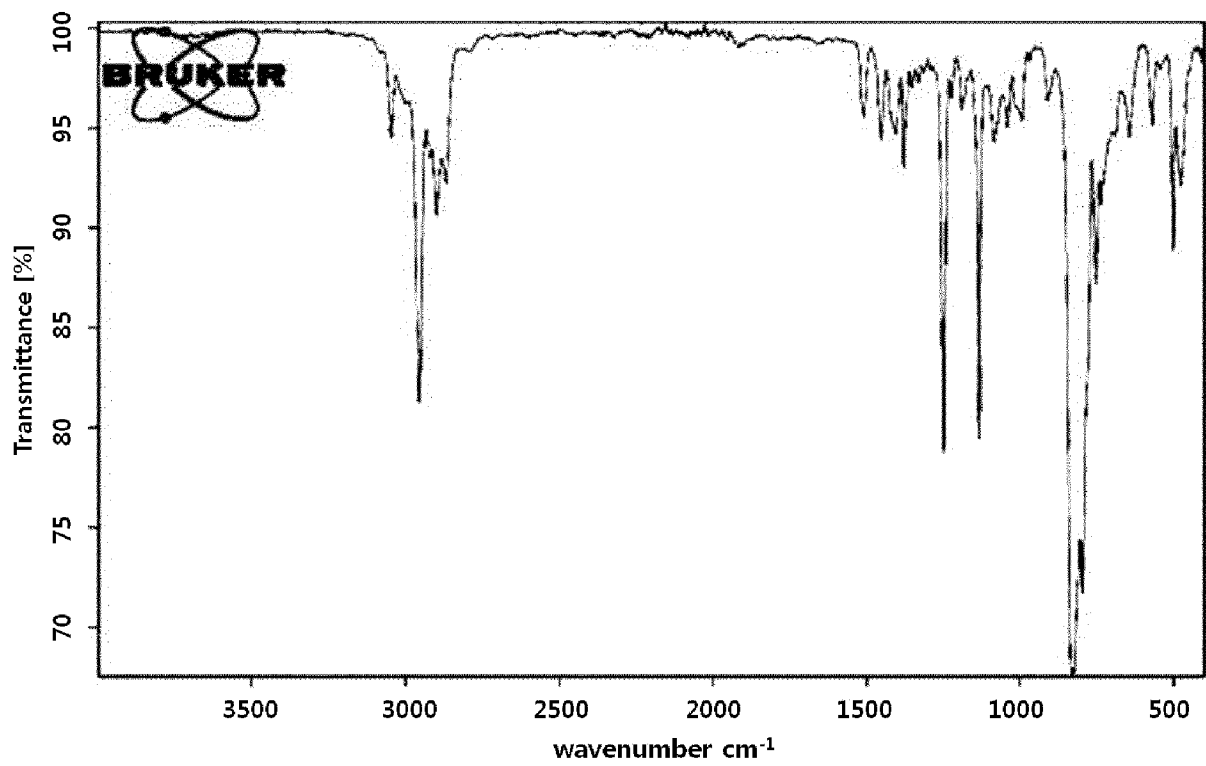
[도1]



[도2]



[도3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/010227**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C08G 77/12(2006.01)i, C08G 77/08(2006.01)i, C08L 83/04(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G 77/12; C08L 83/07; B01J 31/22; C07F 7/08; B01J 31/24; A61K 47/34; C08L 83/14; C07F 7/12; C08L 83/04; C08G 77/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: divinyl compound, dihydroxy silane compound, organoboron, hydrosilylation, catalyst

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	RUBIN, M. et al., "Highly Efficient B(C ₆ F ₅) ₃ -catalyzed Hydrosilylation of Olefins", The Journal of Organic Chemistry, 2002, vol. 67, no. 6, pages 1936-1940 See page 1936, left column, paragraph [1]-page 1939, right column, paragraph [3]; schemes 2-3; table 1.	1-14
Y	JP 2013-221134 A (ADEKA CORP.) 28 October 2013 See paragraphs [0018]-[0024], [0056]-[0061]; and claim 1.	1-14
A	JP 2015-155387 A (OSAKA CITY UNIV.) 27 August 2015 See paragraphs [0005]-[0023]; and claim 1.	1-14
A	KR 10-2011-0006125 A (JSI SILICONE CO.) 20 January 2011 See the entire document.	1-14
A	US 2010-0137454 A1 (BARMES, K. et al.) 03 June 2010 See the entire document.	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 DECEMBER 2016 (19.12.2016)

Date of mailing of the international search report

19 DECEMBER 2016 (19.12.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/010227

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2013-221134 A	28/10/2013	JP 5985867 B2 TW 201402699 A WO 2013-157551 A1	06/09/2016 16/01/2014 24/10/2013
JP 2015-155387 A	27/08/2015	NONE	
KR 10-2011-0006125 A	20/01/2011	CN 102498117 A JP 2012-532927 A KR 10-1263789 B1 US 2012-0114544 A1 WO 2011-008009 A2 WO 2011-008009 A3 WO 2011-008009 A9	13/06/2012 20/12/2012 13/05/2013 10/05/2012 20/01/2011 23/06/2011 04/08/2011
US 2010-0137454 A1	03/06/2010	CN 101522758 A CN 101522758 B CN 101652164 A EP 2061573 A2 EP 2061828 A1 JP 2010-506035 A JP 5490539 B2 RU 2009117593 A US 2010-0093598 A1 WO 2008-043512 A2 WO 2008-043512 A3 WO 2008-043512 A9 WO 2008-045427 A1	02/09/2009 04/07/2012 17/02/2010 27/05/2009 27/05/2009 25/02/2010 14/05/2014 20/11/2010 15/04/2010 17/04/2008 10/07/2008 02/04/2009 17/04/2008

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C08G 77/12(2006.01)i, C08G 77/08(2006.01)i, C08L 83/04(2006.01)i																				
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C08G 77/12; C08L 83/07; B01J 31/22; C07F 7/08; B01J 31/24; A61K 47/34; C08L 83/14; C07F 7/12; C08L 83/04; C08G 77/08 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 디비닐 화합물, 디하이드로실란 화합물, 유기보론, 수소 규소화, 촉매																				
C. 관련 문헌 <table border="1"> <thead> <tr> <th>카테고리*</th> <th>인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재</th> <th>관련 청구항</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>RUBIN, M. 등, 'Highly efficient B(C6F5)3-catalyzed hydrosilylation of olefins', The Journal of Organic Chemistry, 2002년, 67권, 6호, 페이지 1936-1940 페이지 1936, 왼쪽 컬럼, 단락 1-페이지 1939, 오른쪽 컬럼, 단락 3; Schemes 2-3; 표 1 참조.</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2013-221134 A (ADEKA CORP.) 2013.10.28 단락 [0018]-[0024], [0056]-[0061]; 및 청구항 1 참조.</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2015-155387 A (OSAKA CITY UNIV.) 2015.08.27 단락 [0005]-[0023]; 및 청구항 1 참조.</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2011-0006125 A (제이에스아이실리콘주식회사) 2011.01.20 전체 문헌 참조.</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2010-0137454 A1 (BARMES, K. 등) 2010.06.03 전체 문헌 참조.</td> <td>1-14</td> </tr> </tbody> </table>			카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항	Y	RUBIN, M. 등, 'Highly efficient B(C6F5)3-catalyzed hydrosilylation of olefins', The Journal of Organic Chemistry, 2002년, 67권, 6호, 페이지 1936-1940 페이지 1936, 왼쪽 컬럼, 단락 1-페이지 1939, 오른쪽 컬럼, 단락 3; Schemes 2-3; 표 1 참조.	1-14	Y	JP 2013-221134 A (ADEKA CORP.) 2013.10.28 단락 [0018]-[0024], [0056]-[0061]; 및 청구항 1 참조.	1-14	A	JP 2015-155387 A (OSAKA CITY UNIV.) 2015.08.27 단락 [0005]-[0023]; 및 청구항 1 참조.	1-14	A	KR 10-2011-0006125 A (제이에스아이실리콘주식회사) 2011.01.20 전체 문헌 참조.	1-14	A	US 2010-0137454 A1 (BARMES, K. 등) 2010.06.03 전체 문헌 참조.	1-14
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항																		
Y	RUBIN, M. 등, 'Highly efficient B(C6F5)3-catalyzed hydrosilylation of olefins', The Journal of Organic Chemistry, 2002년, 67권, 6호, 페이지 1936-1940 페이지 1936, 왼쪽 컬럼, 단락 1-페이지 1939, 오른쪽 컬럼, 단락 3; Schemes 2-3; 표 1 참조.	1-14																		
Y	JP 2013-221134 A (ADEKA CORP.) 2013.10.28 단락 [0018]-[0024], [0056]-[0061]; 및 청구항 1 참조.	1-14																		
A	JP 2015-155387 A (OSAKA CITY UNIV.) 2015.08.27 단락 [0005]-[0023]; 및 청구항 1 참조.	1-14																		
A	KR 10-2011-0006125 A (제이에스아이실리콘주식회사) 2011.01.20 전체 문헌 참조.	1-14																		
A	US 2010-0137454 A1 (BARMES, K. 등) 2010.06.03 전체 문헌 참조.	1-14																		
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.																				
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신구성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌																				
국제조사의 실제 완료일 2016년 12월 19일 (19.12.2016)		국제조사보고서 발송일 2016년 12월 19일 (19.12.2016)																		
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 김동석 전화번호 +82-42-481-5405 																		

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2016/010227

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2013-221134 A	2013/10/28	JP 5985867 B2 TW 201402699 A WO 2013-157551 A1	2016/09/06 2014/01/16 2013/10/24
JP 2015-155387 A	2015/08/27	없음	
KR 10-2011-0006125 A	2011/01/20	CN 102498117 A JP 2012-532927 A KR 10-1263789 B1 US 2012-0114544 A1 WO 2011-008009 A2 WO 2011-008009 A3 WO 2011-008009 A9	2012/06/13 2012/12/20 2013/05/13 2012/05/10 2011/01/20 2011/06/23 2011/08/04
US 2010-0137454 A1	2010/06/03	CN 101522758 A CN 101522758 B CN 101652164 A EP 2061573 A2 EP 2061828 A1 JP 2010-506035 A JP 5490539 B2 RU 2009117593 A US 2010-0093598 A1 WO 2008-043512 A2 WO 2008-043512 A3 WO 2008-043512 A9 WO 2008-045427 A1	2009/09/02 2012/07/04 2010/02/17 2009/05/27 2009/05/27 2010/02/25 2014/05/14 2010/11/20 2010/04/15 2008/04/17 2008/07/10 2009/04/02 2008/04/17