(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년06월30일
(11) 등록번호 10-1752650
(24) 등록일자 2017년06월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 271/16 (2006.01) *C08F 290/06* (2006.01)
C08G 77/38 (2006.01) *C08G 83/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07C 271/16 (2013.01)
C08F 290/068 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-7025023
(22) 출원일자(국제) 2014년01월31일
심사청구일자 2015년11월02일
(85) 번역문제출일자 2015년09월11일
(65) 공개번호 10-2015-0134333
(43) 공개일자 2015년12월01일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2014/000503
(87) 국제공개번호 WO 2014/141578
국제공개일자 2014년09월18일
(30) 우선권주장
JP-P-2013-053585 2013년03월15일 일본(JP)
JP-P-2013-266651 2013년12월25일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
[논문] Chemistry Letters 39(8), 856-857, 2010 (An efficient and practical method for the preparation of a branched oligoglycerol with acetonide protection groups)
KR1020110039336 A
JP2001040093 A
JP2000044579 A

(73) 특허권자
신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
일본 도꾜도 지요다꾸 오떼마치 2쪼메 6방 1고
(72) 발명자
핫토리, 하츠히코
일본, 군마 3790224, 안나카-시, 마츠이다-마치, 히토미, 1-10, 신에쓰 가가꾸 고교 가부시키가이샤, 실리콘 전자 재료 연구센터내
(74) 대리인
특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 8 항 심사관 : 박현철

(54) 발명의 명칭 **대칭 하이퍼브랜치형 실리콘 변성 중합성 화합물, 및 그 모듈화한 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은, 일반식(1)로 표시되는 화합물을 함유하는 대칭 하이퍼브랜치형 실리콘 변성 중합성 화합물이다. 이에 따라, 실록산쇄를 갖는 고도의 분지구조이면서, 종래보다 그 분지골격 자체에 유연성을 갖고, 또한, 중합성 관능기의 반응성이 양호하고 위치·입체적으로 대칭 하이퍼브랜치형 실리콘 변성 중합성 화합물이 제공된다.

$[(R^{A}R^{B})_2CHOCH_2]_2CHOR^{C}_cR^{D}$ (1)

(R^{A}는 1가의 직쇄, 분지 또는 환상의 실록산쇄이다. R^{B}는 $-CH_2CR^{b1}R^{b2}(CR^{b3}R^{b4})_{n1}OCH_2-$로 나타내고, R^{b1}, R^{b2}, R^{b3}, 및 R^{b4}가 각각 동일할 수도 상이할 수도 있는 수소원자 또는 서로 결합할 수도 있는 탄소수 1~10의 직쇄, 분지 또는 환상의 탄화수소기인 하이드로카르보닐렌메틸렌에테르기, n1은 0~10의 정수이다. R^{C}는 2가의 연결기, c는 0 또는 1이다. R^{D}는 불포화의 중합성 관능기이다.)

(52) CPC특허분류
C08G 77/38 (2013.01)
C08G 83/005 (2013.01)
C08J 2300/202 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 일반식(1)로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 대칭 하이퍼브랜치형 실리콘 변성 중합성 화합물.

$[(R^{A}R^{B})_2CHOCH_2]_2CHOR^{C}_{c}R^{D}$ (1)

(식 중, R^{A}는 1가의 직쇄 또는 분지상의 실록산쇄이다. R^{B}는 $-CH_2CR^{b1}R^{b2}(CR^{b3}R^{b4})_{n1}OCH_2-$로 나타내고, R^{b1}, R^{b3}, 및 R^{b4}가 각각 동일할 수도 상이할 수도 있는 수소원자 또는 서로 결합할 수도 있는 탄소수 1~10의 직쇄, 분지 또는 환상의 탄화수소기인 2가의 하이드로카르보닐렌메틸렌에테르기, R^{b2}는 수소 원자, n1은 0~10으로부터 선택되는 정수이다. $R^{C}_{c}R^{D}$는 $-C(=O)NH(CH_2)_2OC(=O)CH=CH_2$ 또는 $-C(=O)NH(CH_2)_2OC(=O)C(CH_3)=CH_2$이다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 일반식(1) 중 R^{B}로 나타내는 2가의 하이드로카르보닐렌메틸렌에테르기 중, n1이 1~10으로부터 선택되는 정수이며, n1이 1일 때, R^{b1}이 탄소수 1~10의 탄화수소기, R^{b2}가 수소원자를 나타내는 것을 특징으로 하는 대칭 하이퍼브랜치형 실리콘 변성 중합성 화합물.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항 또는 제2항에 기재된 대칭 하이퍼브랜치형 실리콘 변성 중합성 화합물의 제조방법으로서,

하기 일반식(1)로 표시되는 화합물을, 하기 일반식(2)로 표시되는 화합물과 하기 일반식(3)으로 표시되는 중간체를 하이드로실릴화 반응시킴으로써 제조하고,

상기 하이드로실릴화 반응에 있어서, 촉매로서 백금촉매를 사용하고,

용제로서 탄소수 1~6개로부터 선택되는 탄화수소기를 포함하는 치환 또는 비치환의 탄소수 6~12의 방향족 탄화수소 화합물, 직쇄, 분지 또는 환상의 탄소수 1~6개로부터 선택되는 탄화수소기를 포함하는 치환 또는 비치환의 탄소수 5~12의 포화지환식 탄화수소 화합물, 질소 상에 직쇄, 분지 또는 환상의 탄소수가 1~8개인 탄화수소로 치환될 수도 있고, 직쇄, 분지 또는 환상의 아미드 화합물, 직쇄, 분지 또는 환상의 탄소수가 1~8개인 포화 또는 불포화의 탄화수소로 각각 독립적으로 산소원자에 치환될 수도 있고, 직쇄, 분지 또는 환상이고 산소가 1~3개 포함하는 에테르 화합물, 산소원자로 치환될 수도 있는 탄소수 1~7의 직쇄, 분지 또는 환상의 케톤 화합물, 탄소수 1~6의 직쇄, 분지 또는 환상의 알킬니트릴, 탄소수 1~10의 직쇄, 분지 또는 환상이고 포화 또는 불포화의 할로겐화탄화수소 화합물, 직쇄 또는 분지의 탄화수소로 탄소수 1~6으로부터 선택되는 알코올 화합물로부터 선택되는 것을 사용하고,

반응온도를 60℃ 이상 65℃ 이하로 하는 것을 특징으로 하는 대칭 하이퍼브랜치형 실리콘 변성 중합성 화합물의 제조방법.

$[(R^{A}R^{B})_2CHOCH_2]_2CHOR^{C}_{c}R^{D}$ (1)

(식 중, R^A는 1가의 직쇄 또는 분지상의 실록산쇄이다. R^B는 $-CH_2CR^{b1}R^{b2}(CR^{b3}R^{b4})_{n1}OCH_2-$로 나타내고, R^{b1}, R^{b3}, 및 R^{b4}가 각각 동일할 수도 상이할 수도 있는 수소원자 또는 서로 결합할 수도 있는 탄소수 1~10의 직쇄, 분지 또는 환상의 탄화수소기인 2가의 하이드로카르보닐렌메틸렌에테르기, R^{b2}는 수소 원자, n1은 0~10으로부터 선택되는 정수이다. $R^C{}_cR^D$는 $-C(=O)NH(CH_2)_2OC(=O)CH=CH_2$ 또는 $-C(=O)NH(CH_2)_2OC(=O)C(CH_3)=CH_2$이다.)

$R^{A'}$ (2)

(식 중, $R^{A'}$는 분자 중에 하나의 반응성 수소기를 갖는 직쇄 또는 분지상이고 실록산이다.)

$(R^{B'}{}_2CHOCH_2)_2CHOR^C{}_cR^D$ (3)

(식 중, $R^{B'}$는 $CH_2=CR^{b1}(CR^{b3}R^{b4})_{n1'}OCH_2-$로 나타내는 말단에 이중결합을 갖는 1가의 하이드로카르보닐렌메틸렌에테르기이며, R^{b1}, R^{b3}, 및 R^{b4}는 상기 일반식(1)에서의 정의와 동일하며, n1'은 0~10으로부터 선택되는 정수이다. $R^C{}_cR^D$는 상기 일반식(1)에서의 정의와 동일하다.)

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 일반식(3) 중 n1'이 1~10으로부터 선택되는 정수인 것을 특징으로 하는 대칭 하이퍼브랜치형 실리콘 변성 중합성 화합물의 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 하이드로실릴화 반응에 있어서, 상기 일반식(2)로 표시되는 화합물을 상기 일반식(3)으로 표시되는 중간체의 말단 알케닐기에 대하여 0.80~1.00mol% 사용하는 것을 특징으로 하는 대칭 하이퍼브랜치형 실리콘 변성 중합성 화합물의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 하이드로실릴화 반응에 있어서, 상기 일반식(2)로 표시되는 화합물을 상기 일반식(3)으로 표시되는 중간체의 말단 알케닐기에 대하여 0.80~1.00mol% 사용하는 것을 특징으로 하는 대칭 하이퍼브랜치형 실리콘 변성 중합성 화합물의 제조방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

제5항에 있어서,

상기 일반식(3)으로 표시되는 중간체를, 하기 일반식(4)로 표시되는 화합물과, 하기 일반식(5)로 표시되는 화합물을 반응시킴으로써 제조하고,

상기 일반식(4)로 표시되는 화합물과, 상기 일반식(5)로 표시되는 화합물의 반응에 있어서, 촉매로서 1종류 이상의 무기 또는 유기의 주석착체, 티탄착체, 철착체, 구리착체, 아연착체, 알루미늄착체, 지르코늄착체, 이트륨착체, 스칸듐착체, 인듐착체, 란타늄착체, 세륨착체, 사마륨착체, 유로퓸착체, 및 규소착체 중 어느 하나로부터 선택되는 루이스산 또는 제3급 유기염기로 이루어진 촉매를 사용하고,

용제를 사용하지 않고,

반응온도를 40℃ 이상 45℃ 이하로 하는 것을 특징으로 하는 대칭 하이퍼브랜치형 실리콘 변성 중합성 화합물의 제조방법.

$(R^{B'}{}_2CHOCH_2)_2CHOH$ (4)

(식 중, $R^{B'}$는 상기 일반식(3)에서의 정의와 동일하다.)

$R^{C'}$ R^{D} (5)

(식 중, $R^{C'}R^{D}$는 [OCN(CH$_2$)$_2$OC(=O)CH=CH$_2$] 또는 [OCN(CH$_2$)$_2$OC(=O)C(CH$_3$)=CH$_2$]이다.)

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

제13항에 기재된 대칭 하이퍼브랜치형 실리콘 변성 중합성 화합물의 제조방법으로서, 상기 일반식(4)로 표시되는 화합물과, 상기 일반식(5)로 표시되는 화합물의 반응에 있어서, 상기 촉매를 상기 일반식(4)로 표시되는 화합물에 대하여 0.001~0.500mol% 사용하는 것을 특징으로 하는 대칭 하이퍼브랜치형 실리콘 변성 중합성 화합물의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 실록산쇄를 갖는 대칭 하이퍼브랜치형 실리콘 변성 중합성 화합물, 그 중합성 화합물의 모듈화한 제조방법, 및 그 중합성 화합물을 이용한 실리콘 변성 조성물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 고도로 분지구조를 갖는 화합물, 예를 들어 덴드리머 화합물이나 하이퍼브랜치형 고분자는 그 분지도에 따라 기능성이 현격히 향상되는 것은 잘 알려져 있다(비특허문헌 1). 이러한 분지구조를 갖는 화합물의 제조방법으로

는, 주로 2가지 방법이 알려져 있고, 하나는 수속법(Convergent법)이고, 또 하나는 발산법(Divergent법)이다. 수속법에서는, 분지상 화합물의 중심부위인 코어에 분지상 측쇄를 최종단계 또는 최종단계 근처에 결합시키는 방법이며, 측쇄의 정제가 비교적 저분자이므로 비교적 용이하고, 고순도의 분지상 측쇄를 코어에 도입하는 것이 가능하여 고순도의 분지상 화합물을 얻기 쉽다는 이점이 있다. 그러나, 측쇄의 분지가 많아지면 측쇄의 정점(apex)이 부피가 커지고, 코어에 대한 반응성이 저하된다는 문제가 있다. 또한, 발산법에서는, 코어로부터 차례로 분지를 외측을 향하여 신장한다는 방법이며, 측쇄 중의 분지가 하나 결락된 경우, 분포가 상이한 화합물을 분리하는 것이 곤란해지고, 순도가 좋은 화합물을 제조하기 어려워진다. 그러나, 외측의 빈 방향으로 분지가 연신되므로 입체 장해에 의한 비교적 반응성의 저하가 없어 반응성은 양호하다는 이점이 있다.

[0003] 나아가, 분지를 갖는 덴드리머형 실록산은 종래의 규소원자수가 동수인 직쇄 실록산과 비교했을 때 저점도이며, 이형제, 윤활제, 수지개질제, 가교제로서 우수한 것이 되는 것이 개시되어 있다(특허문헌 1). 또한, 중합성 화합물에 덴드리머형 실록산을 그래프트시킨 실록산덴드리머도 개발되어 있다(특허문헌 2). 그러나, 이들과 같은 실록산은, 분지쇄가 좁고 화학구조적으로 강직하므로 유연성이 결여되고, 그래프트된 분지쇄가 커짐(세대가 높아짐)에 따라 입체장해의 영향이 나타나고, 중합성 관능기의 반응성이 불충분해지는 문제가 있으며, 1개의 측쇄에 분지가 3유닛이 되는 제3세대에서는 상품화가 이루어지지 않았다.

[0004] 이러한 문제로부터, 알릴에테르 화합물(CH_2=$CHCH_2OR$)에 하이드로실릴화로 실록산쇄의 도입을 시도하는 방법이 개발되었는데, 알릴에테르 화합물의 올레핀 중 10~20%가 내부전위함으로써 1-프로페닐에테르체(CH_3CH=$CHOR$)가 생성되고, 주부성분(主副成分)이 되는 것이 알려져 있으며, 나아가 상기 1-프로페닐에테르는 공기 중의 습기 등으로 가수분해를 받으면 프로피온알데히드가 발생하여, 최종제품 등이 악취를 발하는 원인이 되는 것이 알려져 있다. 상기의 악취문제를 해결하기 위하여, 오토클레이브에 의한 수소가스를 이용한 가압하에서의 수소첨가반응에 의해 1-프로페닐에테르의 내부의 비닐에테르기를 프로필에테르($CH_3CH_2CH_2OR$)로 환원하고, 화학적인 분해를 방지하여, 악취를 발생시키지 않는 방법(특허문헌 3), 나아가, 분해된 알데히드와 알코올이 반응한 아세탈이 생성되는 경우가 있으며, 그 상기 아세탈은 수소첨가반응으로 환원되지 않고 제품 중에 남아, 서서히 습기나 산으로 분해되어, 제품으로부터의 냄새를 계속 방출한다는 문제를 수소첨가 반응시에 고체산을 사용함으로써 보다 악취물질의 발생의 제거를 가능하게 한 방법(특허문헌 4), 및, 저급 알코올(R'OH)로 발생한 프로피온알데히드를 아세탈화 처리($CH_3CH_2CH(OR')_2$)함으로써 악취성분을 저비점 화합물화하고, 유거에 의해 제거하는 방법이 개시되어 있다(특허문헌 5). 그러나, 이들 방법은 악취성분의 발생의 억제 또는 악취성분의 제거를 목적으로 하는 대처방법이며, 근본적으로 반응시의 내부전위체의 발생을 억제하는 방법은 아니었다.

[0005] 한편, 공지이지만, 2-메틸-2-프로판-1-올인 β-메타릴알코올을 이용함으로써 하이드로실릴화 반응시에 올레핀의 내부전위체를 감소시키는 것이 가능한 것이, 약간 생성되는 이소부틸알데히드가 불쾌한 냄새를 방출하고, 나아가 원료인 β-메타릴알코올은 알릴알코올과 비교했을 때 고가라는 문제점이 있었다.

[0006] 이에 따라, 유연성을 갖는 에테르 결합을 함유하는 분지 화합물은 상기 내부전위의 문제점으로부터 순도 높게 분지형 실록산을 합성하는 것은 어렵고, 알릴기를 갖는 분지 화합물에 실리콘의 도입을 도모했을 때, 하이드로실릴화 반응의 부생성물의 내부전위가 발생하면 한쪽이 실리콘쇄 대칭의 생성물의 얻을 수 없게 된다. 이는, 의약·의용기구·식품에 응용을 시도한 경우, 비대칭인 분지상 화합물은 디아스테레오머의 생성에 의해 생리활성의 유효성에 크게 영향을 주는 경우가 많았다. 또한, 위치·입체적으로 순수하고, 또한, 대칭의 분지구조를 도입하는 것은 합성화학적으로도 난이도가 높다고 하는 것이 공지였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본특허 4270607호 공보

(특허문헌 0002) 일본특허 4236342호 공보

(특허문헌 0003) 국제공개 제02/055888호 공보

(특허문헌 0004) 일본특허 4681881호 공보

(특허문헌 0005) 일본특허 4664062호 공보

비특허문헌

[0008] (비특허문헌 0001) Tetrahedron Letters, 2007, 48(38), 6817-6820

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은, 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 실록산쇄를 갖는 고도의 분지구조이면서, 종래보다 그 분지 골격 자체에 유연성을 갖고, 또한, 중합성 관능기의 반응성이 양호하고 위치·입체적으로 대칭 하이퍼브랜치형 실리콘 변성 중합성 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은,

[0011] 하기 일반식(1)로 표시되는 화합물을 함유하는 대칭 하이퍼브랜치형 실리콘 변성 중합성 화합물을 제공한다.

[0012] $[(R^{A}R^{B})_2CHOCH_2]_2CHOR^{C}_cR^{D}$ (1)

[0013] (식 중, R^{A}는 1가의 직쇄, 분지 또는 환상의 실록산쇄이다. R^{B}는 $-CH_2CR^{b1}R^{b2}(CR^{b3}R^{b4})_{n1}OCH_2-$로 나타내고, R^{b1}, R^{b2}, R^{b3}, 및 R^{b4}가 각각 동일할 수도 상이할 수도 있는 수소원자 또는 서로 결합할 수도 있는 탄소수 1~10의 직쇄, 분지 또는 환상의 탄화수소기인 2가의 하이드로카르보닐렌메틸렌에테르기, n1은 0~10으로부터 선택되는 정수이다. R^{C}는 2가의 연결기, c는 0 또는 1이다. R^{D}는 불포화의 중합성 관능기이다.)

[0014] 이러한 대칭 하이퍼브랜치형 실리콘 변성 중합성 화합물이면, 실록산쇄를 갖는 고도의 분지구조이면서, 분지에 에테르기를 갖는 올리고글리세린을 도입함으로써, 종래보다 분지골격 자체에 유연성을 갖고, 또한, 중합성 관능기의 반응성이 양호한 것으로 할 수 있다.

[0015] 이 중, 상기 일반식(1) 중 R^{B}로 나타내는 2가의 하이드로카르보닐렌메틸렌에테르기 중, n1이 1~10으로부터 선택되는 정수이며, n1이 1일 때, R^{b1}이 탄소수 1~10의 탄화수소기, R^{b2}가 수소원자를 나타내는 것이 바람직하다.

[0016] 이러한 2가의 하이드로카르보닐렌메틸렌에테르기를 도입함으로써, 중합성 관능기의 반응성이 보다 양호하고, 위치·입체적으로 대칭이며 보다 순수한 분지구조를 갖는 대칭 하이퍼브랜치형 실리콘 변성 중합성 화합물을 얻을 수 있다.

[0017] 또한, 상기 일반식(1) 중 R^{C}로 나타내는 2가의 연결기가, $-XR^{Y}_yR^{Z}O-$, $-XR^{Y}_yCR^{Z'}R^{Z''}O-$로 나타내는 2가의 연결기, 및, 탄소수 2~10이고 반복단위가 정수 1~10인 올리고알킬렌옥시기로부터 선택되는 어느 하나의 연결기인 것이 바람직하다.

[0018] (식 중, X는 $-CH_2-$, $-C(=O)-$, 및 $-C(=S)-$로부터 선택되는 어느 하나이며, R^Y는 질소원자, 산소원자, 황원자, 또는 탄소원자로부터 선택되는 어느 하나의 원자를 0개 또는 1개 포함하는 2가의 관능기이며, R^Z는 산소원자로 치환할 수도 있는 탄소수 2~10의 직쇄, 분지 또는 환상의 알킬렌기이고, y는 0 또는 1로부터 선택되는 정수이며, $R^{Z'}$와 $R^{Z''}$는 각각 탄소수 1~10의 알킬기이다.)

[0019] 이러한 2가의 연결기를 도입함으로써, 보다 유연성을 갖는 대칭 하이퍼브랜치형 실리콘 변성 중합성 화합물을 얻을 수 있다.

[0020] 또한, 본 발명은, 상기 대칭 하이퍼브랜치형 실리콘 변성 중합성 화합물의 제조방법으로서,

[0021] 상기 일반식(1)로 표시되는 화합물을, 하기 일반식(2)로 표시되는 화합물과 하기 일반식(3)으로 표시되는 중간체를 하이드로실릴화 반응시킴으로써 제조하는 모듈화한 제조방법을 제공한다.

[0022] $R^{A'}$ (2)

[0023] (식 중, $R^{A'}$는 분자 중에 하나의 반응성 수소기를 갖는 직쇄, 분지 또는 환상이고 실록산이다. 이후, H-실록산으로 약칭하는 경우도 있다.)

[0024] $(R^{B'}{}_2CHOCH_2)_2CHOR^C{}_cR^D$ (3)

[0025] (식 중, $R^{B'}$는 $CH_2=CR^{b1}(CR^{b3}R^{b4})_{n1'}OCH_2-$로 나타내는 말단에 이중결합을 갖는 1가의 하이드로카르보닐렌메틸렌에테르기이며, R^{b1}, R^{b3}, 및 R^{b4}는 상기와 동일하며, n1'은 0~10으로부터 선택되는 정수이다. R^C, c, R^D는 상기와 동일하다.)

[0026] 이때, 상기 일반식(3) 중 n1'이 1~10으로부터 선택되는 정수인 것이 바람직하다.

[0027] 이러한 모듈화한 제조방법이면, 올레핀의 내부전위체의 발생을 억제할 수 있고, 종래보다 효율좋고, 고순도인 대칭 하이퍼브랜치형 실리콘 변성 중합성 화합물을 제조할 수 있다.

[0028] 이 중, 상기 하이드로실릴화 반응에 있어서 촉매를 사용하고, 상기 일반식(2)로 표시되는 화합물을 상기 일반식(3)으로 표시되는 중간체의 말단 알케닐렌기에 대하여 0.80~1.00mol% 사용하는 것이 바람직하다.

[0029] 이와 같이 하여 중간체를 제조함으로써, 올레핀의 내부전위체의 발생을 보다 억제할 수 있다.

[0030] 또한, 상기 하이드로실릴화 반응에 사용하는 촉매가, 천이금속촉매인 것이 바람직하다.

[0031] 나아가, 상기 천이금속촉매가 백금촉매인 것이 바람직하다.

[0032] 이와 같이, 본 발명의 모듈화한 제조방법에서는, 하이드로실릴화 반응에 천이금속촉매, 특히 백금촉매를 호적하게 이용할 수 있다.

[0033] 또한, 상기 일반식(3)으로 표시되는 중간체를, 하기 일반식(4)로 표시되는 화합물과, 하기 일반식(5)로 표시되는 화합물 또는 하기 일반식(6)으로 표시되는 화합물을 반응시킴으로써 제조하는 것이 바람직하다.

[0034] $(R^{B'}{}_2CHOCH_2)_2CHOH$ (4)

[0035] (식 중, $R^{B'}$는 상기와 동일하다.)

[0036] $R^{C'}R^{D}$ (5)

[0037] (식 중, R^{D}는 상기와 동일하며, $R^{C'}$는, 1가의 반응성기이다.)

[0038] $R^{D'}$ (6)

[0039] (식 중, $R^{D'}$는 반응성 관능기를 갖는 불포화의 중합성 화합물이다.)

[0040] 이러한 모듈화한 제조방법이면, 중합성 관능기의 반응성을 손상시키는 일 없이 대칭 하이퍼브랜치형 실리콘 변성 중합성 화합물을 제조할 수 있다.

[0041] 나아가, 상기 일반식(5) 중 $R^{C'}$로 나타내는 1가의 반응성기가, $X=R^{Y'}R^{Z}O-$, $T-X-R^{Y}{}_yR^{Z}O-$, $X=R^{Y'}CR^{Z'}R^{Z''}O-$, $T-X-R^{Y}{}_yCR^{Z'}R^{Z''}O-$로 나타내는 1가의 반응성기, 및, 편말단에 반응성기를 갖고 탄소수 2~10이고 반복단위가 정수 1~10인 올리고알킬렌옥시기로부터 선택되는 어느 하나의 반응성기인 것이 바람직하다.

[0042] (식 중, X, R^{Y}, R^{Z}, y, $R^{Z'}$, 및 $R^{Z''}$는 상기와 동일하며, $R^{Y'}$는 질소원자, 산소원자, 황원자, 및 탄소원자로부터 선택되는 어느 하나의 원자를 0개 또는 1개 포함하는 3가의 관능기, T는 수산기, 염소원자, 및 브롬원자로부터 선택되는 어느 하나의 원자이다.)

[0043] 이러한 모듈화한 제조방법이면, 보다 유연성이 높은 대칭 하이퍼브랜치형 실리콘 변성 중합성 화합물을 제조할 수 있다.

[0044] 이때, 상기 일반식(5) 중 R^{D}가, 헤테로원자를 포함하는 탄소수 1~10의 직쇄, 분지 또는 환상의 치환기를 함유할 수도 있는 아크릴기, 메타크릴기, 알키닐기, 스티릴기, 인데닐기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 노보닐기, 공역 또는 비공역 알카디엔기, 및 비닐에테르기 중 어느 하나로부터 선택되는 1가의 불포화의 중합성 관능기인 것이 바람직하다.

[0045] 이때, 상기 일반식(6)의 $R^{D'}$는, 헤테로원자를 포함하는 탄소수 1~10의 직쇄, 분지 또는 환상의 치환기를 함유할 수도 있는 아크릴기, 메타크릴기, 알키닐기, 스티릴기, 인데닐기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 노보닐기, 공역 또는 비공역 알카디엔기, 및 비닐에테르기 중 어느 하나로부터 선택되는 불포화기와, 수산기, 아미노기, 하이드록시카르보닐기, 알데히드기, 산할로겐기, 에스테르기, 할로포름산에스테르기, 할로겐화알킬기, 이소시아네이트기, 이소티오시아네이트기, 케텐기, 인산기, 에폭시기, 아지리딘기, 토실기, 메실기, 트리플루오로메탄설포닐기, 브로만기, 이오단기, 할로겐화아릴기, 및 니트로아릴기 중 어느 하나로부터 선택되는 반응성 관능기를 직접 결합하거나, 또는, 연결기를 개재하여 분자 중에 포함하는 불포화의 중합성 화합물인 것이 바람직하다.

[0046] 이러한 모듈화한 제조방법이면, 중합성 관능기의 반응성을 손상시키는 일 없이 대칭 하이퍼브랜치형 실리콘 변성 중합성 화합물을 용이하게 제조할 수 있다.

[0047] 나아가, 상기 모듈화한 제조방법으로서, 상기 일반식(4)로 표시되는 화합물과, 상기 일반식(5)로 표시되는 화합물 또는 상기 일반식(6)으로 표시되는 화합물의 반응에 있어서, 1종류 이상의 무기 또는 유기의 주석착체, 티탄착체, 철착체, 구리착체, 아연착체, 알루미늄착체, 지르코늄착체, 이트륨착체, 스칸듐착체, 인듐착체, 란타늄착체, 세륨착체, 사마륨착체, 유로퓸착체, 및 규소착체 중 어느 하나로부터 선택되는 루이스산 또는 제3급 유기염기로 이루어진 촉매를 사용하고, 이 촉매를 상기 일반식(4)로 표시되는 화합물에 대하여 0.001~0.500mol% 사용하는 것이 바람직하다.

[0048] 본 발명의 모듈화한 제조방법은, 이러한 촉매를 이용할 수 있다.

발명의 효과

[0049] 본 발명의 대칭 하이퍼브랜치형 실리콘 변성 중합성 화합물이면, 실록산쇄를 갖는 고도의 분지구조이면서, 분지에 에테르기를 갖는 올리고글리세린을 도입함으로써, 종래보다 그 분지골격 자체에 유연성을 가짐과 함께 중합성 관능기의 반응성이 양호한 것으로 할 수 있다. 또한, 본 발명의 모듈화한 제조방법이면 나아가 올레핀의 내부전위체의 발생을 억제하면서 대칭 하이퍼브랜치형 실리콘 변성 중합성 화합물을 효율 좋게 제조할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0050] 본 발명자는, 상기 과제를 해결하기 위하여 예의 검토를 거듭한 결과, 분지구조로서의 복수의 글리세린 골격, 즉 대칭 올리고글리세린 골격을 갖는 화합물과 중합성 화합물을 촉매존재하 결합시켜 얻어지는 분지형의 중합성 화합물에 실록산쇄를 촉매존재하에서 도입함으로써, 실록산쇄를 갖는 고도의 분지구조이면서, 분지에 에테르 결합을 가지기 때문에, 종래보다 분지골격 자체가 유연한 분지형 중합성 화합물, 즉 대칭 하이퍼브랜치형 실리콘 변성 중합성 화합물을 얻을 수 있는 것을 발견하고, 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.

[0051] 즉, 본 발명은,

[0052] 하기 일반식(1)로 표시되는 화합물을 함유하는 대칭 하이퍼브랜치형 실리콘 변성 중합성 화합물(이후 HB실리콘이라고 약칭하기도 함)이다.

[0053] $[(R^{A}R^{B})_2CHOCH_2]_2CHOR^{C}_cR^{D}$ (1)

[0054] (식 중, R^{A}는 1가의 직쇄, 분지 또는 환상의 실록산쇄이다. R^{B}는 $-CH_2CR^{b1}R^{b2}(CR^{b3}R^{b4})_{n1}OCH_2-$로 나타내고, R^{b1}, R^{b2}, R^{b3}, 및 R^{b4}가 각각 동일할 수도 상이할 수도 있는 수소원자 또는 서로 결합할 수도 있는 탄소수 1~10의 직쇄, 분지 또는 환상의 탄화수소기인 2가의 하이드로카르보닐렌메틸렌에테르기, n1은 0~10으로부터 선택되는 정수이다. R^{C}는 2가의 연결기, c는 0 또는 1이다. R^{D}는 불포화의 중합성 관능기이다.)

[0055] 이러한 HB실리콘이면, 실록산쇄를 갖는 고도의 분지구조이면서, 분지에 에테르기를 갖는 올리고글리세린을 도입함으로써, 종래보다 그 분지골격 자체에 유연성을 갖고, 또한, 중합성 관능기의 반응성이 양호한 것으로 할 수 있다.

[0056] 상기의 HB실리콘은, 중합성 관능기의 반응성의 향상이나 위치·입체적으로 대칭이고 보다 순수한 분지구조를 갖는 것으로 하기 위하여, 상기 일반식(1) 중 R^{B}로 나타내는 2가의 하이드로카르보닐렌메틸렌에테르기 중 n1을 1~10으로부터 선택되는 정수로 하고, n1이 1일 때, R^{b1}이 탄소수 1~10의 탄화수소기, R^{b2}가 수소원자를 나타내는 것으로 하는 것이 바람직하다.

[0057] 이러한 2가의 하이드로카르보닐렌메틸렌에테르기를 도입하면, 후술하는 제조시에 있어서 문제가 되는 올레핀의

내부전위체의 발생이 억제되게 되고, 보다 순수하고 순도가 높은 HB실리콘으로 할 수 있다.

[0058] 나아가, 보다 유연성을 갖는 것으로 하기 위하여, 상기 일반식(1) 중 R^C로 나타내는 2가의 연결기가, $-XR^Y_yR^ZO-$, $-XR^Y_yCR^{Z'}R^{Z''}O-$로 나타내는 2가의 연결기, 및, 탄소수 2~10이고 반복단위가 정수 1~10인 올리고알킬렌옥시기로부터 선택되는 어느 하나의 연결기인 것이 바람직하다.

[0059] (식 중, X는 $-CH_2-$, $-C(=O)-$, 및 $-C(=S)-$로부터 선택되는 어느 하나이며, R^Y는 질소원자, 산소원자, 황원자, 또는 탄소원자로부터 선택되는 어느 하나의 원자를 0개 또는 1개 포함하는 2가의 관능기이며, R^Z는 산소원자로 치환할 수도 있는 탄소수 2~10의 직쇄, 분지 또는 환상의 알킬렌기이고, y는 0 또는 1로부터 선택되는 정수이며, $R^{Z'}$와 $R^{Z''}$는 각각 탄소수 1~10의 알킬기이다.)

[0060] 본 발명의 HB실리콘의 제조방법으로는, 기술배경에서 설명한 덴드리머 화합물의 합성법의 하나인 수속법을 이용하는 방법을 예시할 수 있다. 우선, 테트라알릴 $[(CH_2=CHCH_2OCH_2)_2CHOCH_2]_2CHOH$와, H-실록산인 직쇄상 실록산의 $Bu[Si(CH_3)_2O]_4SiH(CH_3)_2$ 또는 분지상의 H-실록산인 $[(CH_3)_3SiO]_2SiH(CH_3)$을 하이드로실릴화 반응시킴으로써 직쇄상의 하이드로실릴화체$[[Bu[Si(CH_3)_2O]_4Si(CH_3)_2(CH_2)_3OCH_2]_2CHOCH_2]_2CHOH$ 또는 분지상의 하이드로실릴화체 $[[[(CH_3)_3SiO]_2Si(CH_3)(CH_2)_3OCH_2]_2CHOCH_2]_2CHOH$를 얻는다. 이어서, 상기의 직쇄상 또는 분지상의 하이드로실릴화체와 중합성기함유 이소시아네이트 $OCN(CH_2)_2OC(=O)C(CH_3)=CH_2$를 유기금속착체 촉매 및 첨가제를 이용하여 카바메이트화 반응을 행하고, HB실리콘의 합성법을 안출하였다.

[0061] 그러나, 후자의 카바메이트화 반응에 있어서, 다양한 무기 또는 유기금속착체 촉매, 반응온도, 첨가제의 검토를 행하였으나, 직쇄 또는 분지의 하이드로실릴화체 중의 정점의 제2급 수산기의 입체장해가 커지므로 카르밤산에스테르가 형성되기 어렵고, 그 강한 조건 때문에 중합성기의 반응에 의한 겔화가 발생하였다. 또한, 전자(前者) 하이드로실릴화 반응에 있어서, 모니터링으로서 ^{1}H-NMR에 의한 측정을 행하여, 알릴기의 시그널이 소실된 시점에 반응정지했을 때, 그 생성물을 해석하면, 알릴기($CH_2=CHCH_2OR$)의 일부에 올레핀의 내부전위체($CH_3CH=CHOR$)가 발생하므로, 실록산쇄 4체를 도입한 생성물이 소량의 생성물로서 부여하는 것에 반해, 실록산쇄 3개 또는 2개가 도입된 화합물이 주생성물로서 제조되었다. 이와 같이, 상기의 제조방법에서는, 본 발명의 HB실리콘을 얻을 수는 있어도, 효율 좋게 고순도로 제조할 수는 없었다.

[0062] 따라서, 본 발명자는, 발산법을 이용한 제조방법을 검토하였다. 즉, 우선, 상기의 테트라알릴과 상기의 중합성 이소시아네이트를 먼저 반응시켜 카르밤산에스테르$[(CH_2=CHCH_2OCH_2)_2CHOCH_2]_2CHOC(=O)NH(CH_2)_2OC(=O)C(CH_3)=CH_2$를 생성하고, 이어서, 상기 카르밤산에스테르와 직쇄상 또는 분지상의 H-실록산을 하이드로실릴화 반응시켜, 직쇄상의 하이드로실릴화체 $[[Bu[Si(CH_3)_2O]_4Si(CH_3)_2(CH_2)_3OCH_2]_2CHOCH_2]_2CHOC(=O)NH(CH_2)_2OC(=O)C(CH_3)=CH_2$ 또는 분지상의 하이드로실릴화체 $[[[(CH_3)_3SiO]_2Si(CH_3)(CH_2)_3OCH_2]_2CHOCH_2]_2CHOC(=O)NH(CH_2)_2OC(=O)C(CH_3)=CH_2$를 얻었다.

[0063] 테트라알릴과 중합성 이소시아네이트의 반응은, 유기철착체 촉매에 예시되는 촉매를 이용함으로써 진행되고, 카르밤산에스테르 유도체를 제조할 수 있다. 나아가, 얻어진 카르밤산에스테르 유도체에 직쇄상 또는 분지상의 H-실록산을 백금촉매 존재하에서 하이드로실릴화 반응을 행한 결과, 일부에 올레핀의 내부전위체가 발생하였으나, 상기 서술한 수속법을 이용한 제조방법보다 효율 좋게 제조할 수 있었다. 본 발명자는, 상기의 결과를 감안하여 더욱 예의 검토를 거듭한 결과, 본 발명의 모듈화한 제조방법에 이르렀다.

[0064] 즉, 본 발명의 HB실리콘은,

[0065] 상기 일반식(1)로 표시되는 화합물을, 하기 일반식(2)로 표시되는 화합물과 하기 일반식(3)으로 표시되는 중간체를 하이드로실릴화 반응시키는 모듈화한 제조방법에 의해 제조되는 것이 바람직하다.

[0066] $R^{A'}$ (2)

[0067] (식 중, $R^{A'}$는 분자 중에 하나의 반응성 수소기를 갖는 직쇄, 분지 또는 환상이고 실록산이다.)

[0068] $(R^{B'}{}_2CHOCH_2)_2CHOR^C{}_cR^D$ (3)

[0069] (식 중, $R^{B'}$는 $CH_2=CR^{b1}(CR^{b3}R^{b4})_{n1'}OCH_2-$로 나타내는 말단에 이중결합을 갖는 1가의 하이드로카르보닐렌메틸렌에테르기이며, R^{b1}, R^{b3}, 및 R^{b4}는 상기와 동일하며, n1'은 0~10으로부터 선택되는 정수이다. R^C, c, R^D는 상기와 동일하다.)

[0070] 여기서 모듈화란, 기초구성요소가 되는 빌딩블록이 몇 개가 있는 중에서, 그 빌딩블록을 자유로운 조합으로 조합해서 제품을 제조하는 것을 나타내고 있으며, 이 제조방법을 채용하면, 용도에 맞는 개량을 적절한 빌딩블록을 선택하여 제조할 수 있고, 제품화를 신속히 행하는 것이 가능해진다.

[0071] 이후, 본 발명의 모듈화한 제조방법에 대하여 최선의 형태를 설명한다.

[0072] I) 상기 일반식(3)으로 표시되는 중간체를 제조하는 공정

[0073] 상기 일반식(3)으로 표시되는 중간체는, 하기 일반식(4)로 표시되는 화합물과, 하기 일반식(5)로 표시되는 화합물 또는 하기 일반식(6)으로 표시되는 화합물을 반응시킴으로써 제조하는 것이 바람직하다.

[0074] $(R^{B'}{}_2CHOCH_2)_2CHOH$ (4)

[0075] (식 중, $R^{B'}$는 상기와 동일하다.)

[0076] $R^{C'}R^D$ (5)

[0077] (식 중, R^D는 상기와 동일하며, $R^{C'}$는, 1가의 반응성기이다.)

[0078] $R^{D'}$ (6)

[0079] (식 중, $R^{D'}$는 반응성 관능기를 갖는 불포화의 중합성 화합물이다.)

[0080] 여기서, 원료의 하나인 상기 일반식(4) 중 $R^{B'}$는 $CH_2=CR^{b1}(CR^{b3}R^{b4})_{n1'}OCH_2-$로 나타내는 말단에 이중결합을 갖는 1가의 하이드로카르보닐렌메틸렌에테르기이며, 이 중 n1'은 0~10, 바람직하게는 1~10, 또한 입수의 용이함으로부터 1~5로부터 선택되는 정수인 것이 바람직하다. 1~10으로부터 선택되는 정수이면, 또한 올레핀의 내부전위를 보다 효과적으로 억제하기 때문에 보다 바람직하다. 더 나아가, R^{b1}이 메틸기 또는 수소원자, R^{b3} 및 R^{b4}가 수소원자이고 n1'이 1 또는 2의 정수로부터 선택되는 기이면, 올레핀의 내부전위체의 발생을 보다 효과적으로 억제하기 때문에 특히 바람직하다.

[0081] 또한, 상기 일반식(4) 중 CHOH는 2치환 메탄올이며, 이 식 중 CHO는 2치환 메탄올의 유도체이다. 즉, 상기 일반식(4) 중 $R^{B'}{}_2CHO$ 부분으로는, 글리세롤-α, α'-디-3-부테닐에테르(이후 GDBE라고 약칭하기도 함), 글리세롤-α, α'-디-4-펜테닐에테르(이후 GDPE라고 약칭하기도 함), 글리세롤-α, α'-디-5-헥세닐에테르(이후 GDHE라고

약칭하기도 함), 글리세롤-α, α'-디-6-헵테닐에테르(이후 GDHpE라고 약칭하기도 함), 글리세롤-α, α'-디메타릴에테르(이후 GDME라고 약칭하기도 함), 및 글리세롤-α, α'-디이소프레닐(3-메틸-3-부테닐)에테르(이후 GDiPE라고 약칭하기도 함)를 들 수 있다. 이들 $R^{B'}{}_2CHO$부분과 에피클로로하이드린 등을 반응시킴으로써 일반식(4)로 표시되는 화합물을 얻을 수 있다.

[0082] 여기서, 상기 일반식(4) 중 2치환 메탄올부분 및 2치환 메탄올 유도체의 원료가 되는 알케닐알코올류로는, Hokko Chemical Industry제의 3-부텐-1-올(상품명: 3B1OL), 4-펜텐-1-올(상품명 4P1OL)이나 Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.제의 5-헥센-1-올이나 6-헵텐-1-올, β-메타릴알코올, Merck KGaA제의 이소프레놀(3-메틸-3-부텐-1-올), 그 이외의 쇄장에서는 적당히 합성함으로써 얻을 수 있다. 예를 들어 Sigma-Aldrich Japan K.K.제의 에틸-4-메틸-4-펜테노에이트를 리튬알루미늄하이드라이드($LiAlH_4$)를 이용하여 환원함으로써 4-메틸-4-펜텐-1-올을 간편하게 얻을 수 있다. 또한, 환상 또는 측쇄가 탄소수 2보다 긴 화합물은, 예를 들어, Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 등으로부터 입수 가능한 1,4-디하이드록시시클로헥산을 PCC나 Swern산화 등의 일반적인 방법으로 산화하고, 브롬화트리페닐메틸포스포늄과 염기로 비티히(Wittig) 반응을 행함으로써 4-메틸렌시클로헥산-1-올을 얻을 수 있다. 이들 알케닐알코올 중에서 선택되는 불포화결합을 갖는 알코올을 Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.제의 에피클로로하이드린과 Merck KGaA제의 수산화칼륨과 촉매로서 Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.제의 브롬화테트라부틸암모늄을 이용하여 Nemoto, Hattori 등의 Chemistry Letters 2011, 39(8), 856-857의 기재와 동일한 합성법을 응용하여, 45℃에서 가열교반한 후, 염산에 의한 중화, 수세, 휘발성분을 유거하는 방법으로 상기 일반식(4) 중의 2치환 메탄올의 $R^{B'}{}_2CHOH$ 부분을 얻을 수 있다.

[0083] 상기 일반식(4)로 표시되는 화합물의 제조방법으로는, 원료에 상당하는 $R^{B'}{}_2CHOH$(3.5당량)와 Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.제의 에피클로로하이드린(1.0당량)과 Merck KGaA제의 수산화칼륨(3.2당량)과 촉매로서 Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.제의 브롬화테트라부틸암모늄(0.2당량)을 이용하여 Nemoto, Hattori 등의 Chemistry Letters 2011, 39(8), P856-857의 기재와 동일한 합성법을 응용하여, 60℃에서 가열교반한 후, 염산에 의한 중화, 수세, 휘발성분을 유거하는 방법을 들 수 있다.

[0084] 상기 일반식(5) 중 R^{D}로는, 헤테로원자를 포함하는 탄소수 1~10의 직쇄, 분지 또는 환상의 치환기를 함유할 수도 있는 아크릴기, 메타크릴기, 알키닐기, 스티릴기, 인데닐기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 노보닐기, 공역 또는 비공역 알카디엔기, 및 비닐에테르기 중으로부터 선택되는 1가의 불포화의 중합성 관능기인 것이 바람직하다.

[0085] 상기 일반식(5) 중 $R^{C'}$는, 1가의 반응성기이며, $X=R^{Y'}R^{Z}O-$, $T-X-R^{Y}{}_yR^{Z}O-$, $X=R^{Y'}CR^{Z'}R^{Z''}O-$, $T-X-R^{Y}{}_yCR^{Z'}R^{Z''}O-$로 나타내는 1가의 반응성기, 및, 편말단에 반응성기를 갖고 탄소수 2~10이고 반복단위가 정수 1~10인 올리고알킬렌옥시기로부터 선택되는 어느 하나의 반응성기인 것이 바람직하다.

[0086] (식 중, X, R^{Y}, R^{Z}, y, $R^{Z'}$, 및 $R^{Z''}$는 상기와 동일하며, $R^{Y'}$는 질소원자, 산소원자, 황원자, 및 탄소원자로부터 선택되는 어느 하나의 원자를 0개 또는 1개 포함하는 3가의 관능기, T는 수산기, 염소원자, 및 브롬원자로부터 선택되는 어느 하나의 원자이다.)

[0087] 상기 일반식(5)로 표시되는 화합물($R^{C'}R^{D}$)로는, 이소시아네이트기함유 라디칼 중합성 화합물, 이소티오시아네이트기함유 라디칼 중합성 화합물, 케텐기함유 라디칼 중합성 화합물, 클로로메틸기함유 라디칼 중합성 화합물, 올리고알킬렌옥사이드함유 라디칼 중합성 화합물을 들 수 있다.

[0088] 이 중, 이소시아네이트기함유 라디칼 중합성 화합물로는, 적당히 합성한 것을 사용할 수도 있고, 시판품을 사용할 수도 있다. 상기 시판품으로는, 예를 들어 이소시아네이트를 갖는 (메트)아크릴계 화합물은 Showa Denko K.K.제의 Karenz MOI [$OCN(CH_2)_2OC(=O)C(CH_3)=CH_2$], Karenz MOI-EG [$OCN(CH_2)_2O(CH_2)_2OC(=O)C(CH_3)=CH_2$]나 Karenz AOI [$OCN(CH_2)_2OC(=O)CH=CH_2$]가 있고, 또한 Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.제의 3-이소프로페닐-α,α-디메틸벤질이소시아네이트 등이 있다. 또한, 합성품을 사용하는 경우의 전형예를 들면, 상당하는 중합성기를 가진 카르본산 화합물을 클로로포름산 i-부틸이나 염화피발로일 등으로 혼합산무수부로 한 후, 아지드화나트륨과 반응으로 산아지드화하고, 얻어진 산아지드를 가열교반함으로써 쿠르티우스 전위(Curtius)를 행하는 것, 또는, 상당하는 중합성기를 가진 알킬아민 화합물과 트리포스겐을 40℃에서 가열교반함으로써 이소시아네이트기함유 라디칼 중합성 화합물이 얻어진다.

[0089] 이소티오시아네이트기함유 라디칼 중합성 화합물로는, 적당히 합성한 것을 사용하고, 예를 들어, 상당하는 중합성기를 갖는 탄소수 1~10의 알킬알코올을 염화옥살릴이나 염화티오닐로 염소화, 사브롬화탄소나 삼브롬화붕소에 의한 브롬화, N-요오드석신이미드나 요오드화나트륨에 의한 요오드화, 염화p-톨루엔설폰산과 트리에틸아민에 의한 토실화나 염화메탄설폰산과 트리에틸아민에 의한 메실화하여 얻어지는 탈리기를 갖는 화합물로 한 후, 티오시안산칼륨과 반응시킴으로써 이소티오시아네이트기함유 라디칼 중합성 화합물이 얻어진다.

[0090] 케텐기함유 라디칼 중합성 화합물로는, 적당히 합성한 것을 사용하고, 합성방법은 $CH_2=C(CH_3)C(=O)O-R^1-C=C=O$로 R^1이 직쇄, 분지 또는 환상이고 그 중에는 산소원자가 포함될 수도 있는 탄소수 1~6의 알킬렌기이며, 구체적으로는 3-(1-옥소프로프-1-에닐)메타크릴레이트, 4-(1-옥소부타-1-에닐)메타크릴레이트, 5-(1-옥소펜타-1-에닐)메타크릴레이트, 6-(1-옥소헥사-1-에닐)메타크릴레이트, 7-(1-옥소헵타-1-에닐)메타크릴레이트, 8-(1-옥소옥타-1-에닐)메타크릴레이트, 6-(2-에틸-1-옥소헥사-1-에닐)메타크릴레이트, 2-(3-옥소프로프-2-엔-1-옥시)에틸메타크릴레이트이며, 이들의 합성법은 $CH_2=C(CH_3)C(=O)OCH_2CH=C=O$를 대표로서 설명하면, 시판되어 있는 $CH_2=C(CH_3)C(=O)O(CH_2)_3OH$를 크롬산이나 존스 시약 등에 의해 산화하여 얻어지는 카르본산 $CH_2=C(CH_3)C(=O)O(CH_2)_2C(=O)OH$를 염화티오닐, 염화옥살릴, 트리포스겐, 포스겐, 염화포스포릴 등의 염소화제로 산염화물 $CH_2=C(CH_3)C(=O)O(CH_2)_2C(=O)Cl$로 한 후, 트리에틸아민 등의 중 정도의 염기성의 제3급 유기염기로 처리함으로써 합성할 수 있다.

[0091] 클로로메틸기함유 라디칼 중합성 화합물로는, 적당히 합성한 것을 사용하고, 합성법으로서, 예를 들어, 메타크릴산과 무수탄산나트륨과 반응시켜, 메타크릴산칼륨으로 한 후, 그대로 브로모클로로메탄을 첨가함으로써 클로로메틸메타크릴레이트를 간편하게 합성할 수 있다. 또는, 2-하이드록시에틸메타크릴레이트(HEMA)와 수소화나트륨을 반응시켜, 나트륨염으로 한 후, 그대로 브로모클로로메탄을 첨가함으로써 2-(클로로메톡시)에틸메타크릴레이트를 간편하게 합성할 수 있다. 이와 같이 중합성기에 하이드록시기가 있으면 간편하게 합성이 가능하다.

[0092] 올리고알킬렌옥사이드함유 라디칼 중합성 화합물로는, 적당히 합성한 것을 사용할 수도 있고, 시판품을 사용할 수도 있다. 이 시판품으로는, Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.제의 2-하이드록시에틸메타크릴레이트, 에틸렌글리콜모노아세트아세테이트모노메타크릴레이트, 에틸렌글리콜모노비닐에테르, 디에틸렌글리콜모노비닐에테르가 있으며, 편말단이 중합성기의 메타크릴기이고, 또 하나의 편말단 수산기인데 폴리 또는 올리고알킬렌옥사이드는 NOF Corporation제의 BLEMMER PE-90, BLEMMER PE-200, BLEMMER PE-350, BLEMMER PP-1000, BLEMMER PP-800, BLEMMER PP-500, BLEMMER 50PEP-300, BLEMMER 70PEP-350B, BLEMMER 55PEP-800, BLEMMER 10PEP-500B, 편말단이 중합성기의 아크릴기이고, 또 하나의 편말단수산기인데 폴리 또는 올리고알킬렌옥사이드의 BLEMMER AE-90, BLEMMER AE-200, BLEMMER AE-400, BLEMMER AP-150, BLEMMER AP-400, BLEMMER AP-550, BLEMMER AP-800 등의 수산기측의 편말단을 클로로포름산4-니트로페닐에 의해 탄산4-니트로페닐화하여 반응성 관능기를 갖는 올리고알킬렌옥사이드함유 라디칼 중합성 화합물을 얻을 수 있다.

[0093] 상기에 예시된 것 중, 상기 일반식(5)로 표시되는 화합물($R^{C'}R^{D}$)로는, 이소시아네이트기함유 아크릴레이트, 이소시아네이트기함유 메타크릴레이트, 이소시아네이트기 및 에틸렌글리콜기함유 메타크릴레이트, 티오이소시아네이트기함유 아크릴레이트, 티오이소시아네이트기함유 메타크릴레이트, 케텐기함유 아크릴레이트, 케텐기함유 메타크릴레이트, 클로로메틸기함유 아크릴레이트, 클로로메틸기함유 메타크릴레이트, 또는, 올리고알킬렌옥사이드함유 메타크릴레이트로부터 선택되는 반응성 관능기를 갖는 중합성기가 보다 바람직하고, 특히 이소시아네이트기함유 아크릴레이트, 이소시아네이트기함유 메타크릴레이트, 이소시아네이트기 및 에틸렌글리콜기함유 메타크릴레이트, 티오이소시아네이트기함유 아크릴레이트로부터 선택되는 반응성 관능기를 갖는 중합성기가 바람직하다.

[0094] 또한, 상기 일반식(6)의 $R^{D'}$의 반응성기를 갖는 불포화의 중합성 화합물로는, 헤테로원자를 포함하는 탄소수 1~10의 직쇄, 분지 또는 환상의 치환기를 함유할 수도 있는 아크릴기, 메타크릴기, 알키닐기, 스티릴기, 인데닐기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 노보닐기, 공역 또는 비공역 알카디엔기, 및 비닐에테르기 중 어느 하나로부터 선택되는 불포화기와, 수산기, 아미노기, 하이드록시카르보닐기, 알데히드기, 산할로겐기(산염화물기, 산브롬화물기, 산요오드화물기 등), 에스테르기, 할로포름산에스테르기(클로로포름산에스테르기, 브로모포름산에스테르기 등), 할로겐화알킬기(클로로알킬기, 브로모알킬기, 요오드알킬기 등), 이소시아네이트기, 이소티오시아네이트기, 케텐기, 인산기, 에폭시기, 아지리딘기, 토실기, 메실기, 트리플루오로메탄설포닐기, 브로만기, 이오단기, 할로겐화아릴기(클로로아릴기, 브로모아릴기, 요오드아릴기 등), 및 니트로아릴기 중 어느 하나로부터 선택되는 반응성 관능기를 직접 결합하거나, 또는, 연결기를 개재하여 분자 중에 포함하는 불포화의 중합성 화합물인 것이 바람직하고, 적당히 합성한 것을 사용할 수도 있고, 시판품을 사용할 수도 있다. 이 시판품으로는, Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.제의 메타크릴산, 메타크릴산클로라이드, 글리시딜메타크릴레이트, 아크릴산, 아크릴산클로라이드, 클로로메틸스티렌, 4-비닐안식향산, 2-클로로스티렌, 3-클로로스티렌, 4-클로로스티렌, 2-브로모스티렌, 3-브로모스티렌, 4-브로모스티렌, 2-클로로메틸스티렌, 3-클로로메틸스티렌, 4-클로로메틸스티렌, 2-브로모메틸스티렌, 3-브로모메틸스티렌, 4-브로모메틸스티렌, 1,3-부타디엔, 1,3-헵타디엔, 1,4-헵타디엔, 1,3-헥사디엔, 1,4-헥사디엔, 1,5-헥사디엔, 1,3-헵타디엔, 1,4-헵타디엔, 1,5-헵타디엔, 1,6-헵타디엔, 3-부틴-1-올, 4-펜틴-1-올, 5-헥신-1-올, 9-데신-1-올, 10-운데센-1-올, 프로피올산, 5-헥신산, 또는 오사카유기합성공업(주)(Osaka Organic Synthesis Industry)제의 2-하이드록시프로필아크릴레이트(상품명: HPA), 4-하이드록시부틸아크릴레이트(상품명: 4-HBA)를 들 수 있고, 이 중 아크릴산클로라이드, 메타크릴산클로라이드가 특히 바람직하다.

[0095] 상기 일반식(4)로 표시되는 화합물과, 상기 일반식(5)로 표시되는 화합물 또는 상기 일반식(6)으로 표시되는 화합물을 반응시킬 때는, 촉매를 이용할 수 있다. 이러한 촉매로는, 1종류 이상의 무기 또는 유기의 주석착체, 티탄착체, 철착체, 구리착체, 아연착체, 알루미늄착체, 지르코늄착체, 이트륨착체, 스칸듐착체, 인듐착체, 란타늄착체, 세륨착체, 사마륨착체, 유로퓸착체, 및 규소착체 중 어느 하나로부터 선택되는 루이스산 또는 제3급 유기염기인 것이 바람직하고, 상기 일반식(4)로 표시되는 화합물에 대하여 0.001~0.500mol% 사용하는 것이 바람직하다.

[0096] 무기 또는 유기주석 화합물로는, 디부틸주석디라우레이트, 디부틸주석말리에이트, 디부틸주석프탈레이트, 디부틸주석디옥타노에이트, 디부틸주석비스(2-에틸헥사노에이트), 디부틸주석비스(메틸말리에이트), 디부틸주석비스(에틸말리에이트), 디부틸주석비스(부틸말리에이트), 디부틸주석비스(옥틸말리에이트), 디부틸주석비스(트리데실말리에이트), 디부틸주석비스(벤질말리에이트), 디부틸주석디아세테이트, 디부틸주석비스이소옥틸티오글리콜레이트, 디부틸주석비스2-에틸헥실티오글리콜레이트, 디옥틸주석비스(에틸말리에이트), 디옥틸주석비스(옥틸말리에이트), 디부틸주석디메톡사이드, 디부틸주석비스(노닐페녹사이드), 디부테닐주석옥사이드, 디부틸주석옥사이드, 디부틸주석비스(아세틸아세토나토), 디부틸주석비스(에틸아세트아세토나토), 디부틸주석옥사이드와 실리케이트 화합물의 반응물, 디부틸주석옥사이드와 프탈산에스테르의 반응물 등을 들 수 있다.

[0097] 무기 또는 유기티탄착체 촉매로는, 예를 들어, 테트라부틸티타네이트, 테트라프로필티타네이트, 테트라이소프로필티타네이트, 티탄테트라키스(아세틸아세토나토), 티탄디이소프로폭시비스(아세틸아세토나토), 티탄디이소프로

폭시비스(에틸아세테이트), 또는 염화티탄 등에 주석산 등의 디올을 반응시킨 착체 등을 들 수 있다.

[0098] 무기 또는 유기철착체 촉매로는, 염화철, 브롬화철, 철아세틸아세토나토, 철트리플레이트, 철아세테이트, 철피리딘착체, 철비피리딜착체, 철터피리딜착체, 철핀서착체, 철이민착체, 철살렌착체(鐵ザレン錯體), 철테트라메틸렌디아민착체, 철에틸렌디아민착체, 철에페드린착체, 철카르보닐착체, 철디에닐착체, 페로센착체 등을 들 수 있다.

[0099] 무기 또는 유기구리착체 촉매로는, 염화구리, 브롬화구리, 구리아세틸아세토나토, 구리트리플레이트, 구리아세테이트, 구리피리딘착체, 구리비피리딜착체, 구리핀서착체, 구리이민착체, 구리살렌착체, 구리테트라메틸렌디아민착체, 구리에틸렌디아민착체, 구리에페드린착체, 구리카르보닐착체, 구리디에닐착체 등을 들 수 있다.

[0100] 무기 또는 유기아연착체 촉매로는, 염화아연, 브롬화아연, 염화아연, 브롬화아연, 아연아세틸아세토나토, 아연트리플레이트, 아연아세테이트, 아연피리딘착체, 아연비피리딜착체, 아연터피리딜착체, 아연핀서착체, 아연이민착체, 아연살렌착체, 아연테트라메틸렌디아민착체, 아연에틸렌디아민착체, 아연에페드린착체, 아연카르보닐착체, 아연디에닐착체 등을 들 수 있다.

[0101] 무기 또는 유기알루미늄착체 촉매로는, 염화알루미늄, 브롬화알루미늄, 알루미늄아세틸아세토나토, 알루미늄트리플레이트, 알루미늄아세테이트, 알루미늄피리딘착체, 알루미늄비피리딜착체, 알루미늄핀서착체, 알루미늄이민착체, 알루미늄살렌착체, 알루미늄테트라메틸렌디아민착체, 알루미늄에틸렌디아민착체, 알루미늄에페드린착체, 트리메틸알루미늄에 물을 첨가하여 조제하는 메틸알루미녹세인(통칭 MAO) 등을 들 수 있다.

[0102] 무기 또는 유기지르코늄착체 촉매로는, 염화지르코늄, 브롬화지르코늄, 지르코늄아세틸아세토나토, 지르코늄트리플레이트, 지르코늄아세테이트, 지르코늄피리딘착체, 지르코늄비피리딜착체, 지르코늄터피리딜착체, 지르코늄핀서착체, 지르코늄이민착체, 지르코늄살렌착체, 지르코늄테트라메틸렌디아민착체, 지르코늄에틸렌디아민착체, 지르코늄에페드린착체, 지르코늄카르보닐착체, 지르코늄디에닐착체, 염화지르콘센 등을 들 수 있다.

[0103] 무기 또는 유기이트륨착체 촉매로는, 염화이트륨, 브롬화이트륨, 이트륨아세틸아세토나토, 이트륨트리플레이트, 이트륨아세테이트, 이트륨피리딘착체, 이트륨비피리딜착체, 이트륨터피리딜착체, 이트륨핀서착체, 이트륨이민착체, 이트륨살렌착체, 이트륨테트라메틸렌디아민착체, 이트륨에틸렌디아민착체, 이트륨에페드린착체, 이트륨카르보닐착체, 이트륨디에닐착체 등을 들 수 있다.

[0104] 무기 또는 유기스칸듐착체 촉매로는, 염화스칸듐, 브롬화스칸듐, 스칸듐아세틸아세토나토, 탄산스칸듐, 스칸듐트리플레이트, 스칸듐아세테이트, 스칸듐피리딘착체, 스칸듐비피리딜착체, 스칸듐터피리딜착체, 스칸듐핀서착체, 스칸듐이민착체, 스칸듐살렌착체, 스칸듐테트라메틸렌디아민착체, 스칸듐에틸렌디아민착체, 스칸듐에페드린착체, 스칸듐카르보닐착체, 스칸듐디에닐착체 등을 들 수 있다.

[0105] 무기 또는 유기인듐착체 촉매로는, 염화인듐, 브롬화인듐, 인듐아세틸아세토나토, 인듐트리플레이트, 인듐아세테이트, 인듐피리딘착체, 인듐비피리딜착체, 인듐핀서착체, 인듐이민착체, 인듐살렌착체, 인듐테트라메틸렌디아민착체, 인듐에틸렌디아민착체, 인듐에페드린착체, 인듐카르보닐착체 등을 들 수 있다.

[0106] 무기 또는 유기란타늄착체 촉매로는, 염화란탄, 브롬화란탄, 란타늄아세틸아세토나토, 란타늄트리플레이트, 란타늄아세테이트, 란타늄피리딘착체, 란타늄비피리딜착체, 란타늄터피리딜착체, 란타늄핀서착체, 란타늄이민착체, 란타늄살렌착체, 란타늄테트라메틸렌디아민착체, 란타늄에틸렌디아민착체,

란타늄에페드린착체, 란타늄카르보닐착체, 란타늄디에닐착체 등을 들 수 있다.

[0107] 무기 또는 유기세륨착체 촉매로는, 염화세륨, 브롬화세륨, 탄산세륨, 세륨아세틸아세토나토, 세륨트리플레이트, 세륨아세테이트, 세륨피리딘착체, 세륨비피리딜착체, 세륨터피리딜착체, 세륨핀서착체, 세륨이민착체, 세륨살렌착체, 세륨테트라메틸렌디아민착체, 세륨에틸렌디아민착체, 세륨에페드린착체, 세륨카르보닐착체, 세륨디에닐착체 등을 들 수 있다.

[0108] 무기 또는 유기사마륨착체 촉매로는, 염화사마륨, 브롬화사마륨, 요오드화사마륨탄산세륨, 사마륨아세틸아세토나토, 사마륨트리플레이트, 사마륨아세테이트, 사마륨피리딘착체, 사마륨비피리딜착체, 사마륨터피리딜착체, 사마륨핀서착체, 사마륨이민착체, 사마륨살렌착체, 사마륨테트라메틸렌디아민착체, 사마륨에틸렌디아민착체, 사마륨에페드린착체, 사마륨카르보닐착체, 사마륨디에닐착체 등을 들 수 있다.

[0109] 무기 또는 유기유로퓸착체 촉매로는, 염화유로퓸, 브롬화유로퓸, 요오드화유로퓸탄산세륨, 유로퓸아세틸아세토나토, 유로퓸트리플레이트, 유로퓸아세테이트, 유로퓸피리딘착체, 유로퓸비피리딜착체, 유로퓸터피리딜착체, 유로퓸핀서착체, 유로퓸이민착체, 유로퓸살렌착체, 유로퓸테트라메틸렌디아민착체, 유로퓸에틸렌디아민착체, 유로퓸에페드린착체, 유로퓸카르보닐착체, 유로퓸디에닐착체 등을 들 수 있다.

[0110] 무기 또는 유기규소착체 촉매로는, 염화규소, 브롬화규소, 탄산규소, 규소아세틸아세토나토, 규소트리플레이트, 규소아세테이트, 규소피리딘착체, 규소비피리딜착체, 규소터피리딜착체, 규소핀서착체, 규소이민착체, 규소살렌착체, 규소테트라메틸렌디아민착체, 규소에틸렌디아민착체, 규소에페드린착체, 규소카르보닐착체, 규소디에닐착체 등을 들 수 있다. 규소착체로는, 트리메틸실릴트리플레이트를 들 수 있다.

[0111] 또한, 제3급의 유기염기로는, 트리메틸아민, 트리에틸아민(Et_3N), 디이소프로필에틸아민(DIPEA), 트리-n-부틸아민, 트리-n-펜틸아민, 트리-n-헥실아민, 트리-n-헵틸아민, 트리-n-옥틸아민, N-메틸피롤리딘, N-메틸피페리딘, N-메틸모르폴린(NMO), N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민(TMEDA), N-메틸이미다졸(NMI), 피리딘, 2-메틸피리딘, 3-메틸피리딘, 4-메틸피리딘, 2,6-루티딘, 1,3,5-콜리딘, N,N-디메틸아미노피리딘(DMAP), 피라진, 퀴놀린, 1,8-디아자비시클로-[5,4,0]-7-운데센(DBU), 1,4-디아자비시클로-[2,2,2]옥탄(DABCO) 등을 들 수 있다. 이 반응에 있어서 보다 바람직한 것은, 테트라이소프로필티타네이트, 디부틸주석디라우레이트, 철아세틸아세토나토, Et_3N이며, 상기 중에서 가장 바람직한 것은 철아세틸아세토나토이다.

[0112] 상기 촉매의 촉매량으로는, 상기 일반식(4)로 표시되는 화합물에 대하여 0.001~0.500mol% 사용하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.005~0.050mol%이다. 0.001mol% 이상이면, 반응이 진행되기 쉽고, 0.500mol% 이하이면, 반응계가 착색되는 경우가 적으므로 바람직하다. 또한, 독성이나 반응성을 고려하여 가장 바람직한 것은 0.005~0.01mol%의 범위이다.

[0113] 상기 반응에 있어서는, 무용제일 수도 용제를 사용할 수도 있고, 용제를 이용하는 경우, 이용하는 용제로는 단독 또는 혼합하여 사용할 수도 있는 비프로톤성 용제인 것이 바람직하고, 탄소수 1~6개로부터 선택되는 탄화수소기를 포함하는 치환 또는 비치환의 탄소수 6~12의 방향족 탄화수소 화합물, 직쇄, 분지 또는 환상의 탄소수 1~6개로부터 선택되는 탄화수소기를 포함하는 치환 또는 비치환의 탄소수 5~12의 포화지환식 탄화수소 화합물, 질소 상에 직쇄, 분지 또는 환상의 탄소수가 1~8개의 탄화수소로 치환될 수도 있고, 직쇄, 분지 또는 환상의 아미드 화합물, 직쇄, 분지 또는 환상의 탄소수가 1~8개인 포화 또는 불포화의 탄화수소로 각각 독립적으로 산소원자에 치환될 수도 있고, 직쇄, 분지 또는 환상이고 산소가 1개 또는 2개 포함하는 에테르 화합물, 탄소수 1~6의 직쇄, 분지 또는 환상의 알킬니트릴, 탄소수 1~10의 직쇄, 분지 또는 환상이고 포화 또는 불포화의 할로겐화 탄화수소 화합물로부터 선택된 것인 것이 바람직하다.

[0114] 이러한 용제로는, 예를 들어, 톨루엔, o-자일렌, m-자일렌, p-자일렌, 1,3,5-메시틸렌, 1,2,3-메시틸렌, 1,2,4-메시틸렌, 에틸벤젠, n-프로필벤젠, i-프로필벤젠, n-부틸벤젠, i-부틸벤젠, sec-부틸벤젠, t-부틸벤젠, n-펜틸벤젠, i-펜틸벤젠, sec-펜틸벤젠, t-펜틸벤젠, n-헥실벤젠, i-헥실벤젠, sec-헥실벤젠, t-헥실벤젠, 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로헵탄, 시클로옥탄, 메틸시클로헥산, 에틸시클로헥산, 프로필시클로헥산, n-부틸시클로헥산, i-부틸시클로헥산, sec-부틸시클로헥산, t-부틸시클로헥산, n-펜틸시클로헥산, i-펜틸시클로헥산, sec-펜틸시클로헥산, t-펜틸시클로헥산, n-헥실시클로헥산, i-헥실시클로헥산, sec-헥실시클로헥산, t-헥실시클로헥산, 리모넨, N,N'-디메틸포름아미드(DMF), N,N'-디메틸포름아세트아미드(DMAc), N-메틸피롤리돈(NMP), 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논(DMI), 1,3-디메틸-3,4,5,6-테트라하이드로-2(1H)-피리미디논(DMPU), 디메틸설폭시드(DMSO), 디에틸에테르, t-부틸메틸에테르(TBME), 디부틸에테르, 시클로펜틸메틸에테르(CPME), 디페닐에테르, 테트라하이드로퓨란(THF), 테트라하이드로피란(THP), 1,4-디옥산, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 2-에틸테트라하이드로퓨란, 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 부티로니트릴, 벤조니트릴, α,α,α-트리플루오로메틸벤젠, 클로로벤젠, 클로로포름, 디클로로메탄, 1,2-디클로로에탄으로부터 선택되는데, 보다 바람직한 것은 톨루엔, 에틸벤젠, 메틸시클로헥산, 에틸시클로헥산이며, 가장 바람직한 것은 톨루엔 또는 무용제이다.

[0115] II) 상기 일반식(3)으로 표시되는 중간체에 실록산쇄를 도입하는 공정

[0116] 본 발명의 HB실리콘에 함유되는 상기 일반식(1)로 표시되는 화합물은, 상기 일반식(2)로 표시되는 화합물($R^{A'}$)과 상기의 방법으로 얻어진 상기 일반식(3)으로 표시되는 중간체를 하이드로실릴화 반응시킴으로써 얻어지는 것인 것이 바람직하다.

[0117] 상기 일반식(2)로 표시되는 화합물의 $R^{A'}$로는, 분자 중에 하나의 반응성 수소를 갖는 실록산(H-실록산)이면, 특별히 한정되지 않고, 직쇄, 분지 또는 환상 중 어느 하나의 구조일 수도 있다.

[0118] 상기 하이드로실릴화 반응에 있어서 H-실록산을 적량 사용하는 것이 바람직하고, 상기 일반식(3)으로 표시되는 중간체의 말단 알케닐기 1개에 대하여 0.90~1.00몰당량의 H-실록산을 사용하는 것이 보다 바람직하고, 더욱 바람직하게는 말단 알케닐기 1개에 대하여 0.95~1.00몰당량의 H-실록산을 사용하는 것이다. 본 발명에서는, 하이드로실릴화 반응에서의 올레핀의 내부전위체의 억제가 가능해졌으므로, H-실록산의 사용량의 조정, 특히 삭감이 용이해져, 상기와 같은 H-실록산의 양으로도 충분한 효과를 발휘할 수 있다.

[0119] 또한, 상기 하이드로실릴화 반응에 있어서 촉매는 단독 또는 용제 등으로 희석하여 사용할 수도 있고, 바람직하게는 천이금속촉매이며, 보다 바람직하게는 백금촉매이다. 이러한 백금촉매로는, 염화백금산·6수화물[스파이어 촉매(Speier)], 칼스테드 촉매(Karstedt: $Pt_2[[(CH_2=CH)(CH_3)_2Si]_2O]_3$), 애쉬비 촉매(Ashby: $Pt_4[CH_2=CHSi(CH_3)O]_4$), 라모르 촉매(Lamoreaux: Pt-옥타날/옥탄올 착체)로부터 선택되는 것이 바람직하고, 입수 용이성과 반응성을 고려하여 가장 바람직한 촉매는 칼스테드 촉매 또는 애쉬비 촉매이다.

[0120] 상기 하이드로실릴화 반응에 있어서는, 무용제일 수도 용제를 사용할 수도 있고, 용제를 이용하는 경우에는, 탄소수 1~6개로부터 선택되는 탄화수소기를 포함하는 치환 또는 비치환의 탄소수 6~12의 방향족 탄화수소 화합물, 직쇄, 분지 또는 환상의 탄소수 1~6개로부터 선택되는 탄화수소기를 포함하는 치환 또는 비치환의 탄소수 5~12의 포화지환식 탄화수소 화합물, 질소 상에 직쇄, 분지 또는 환상의 탄소수가 1~8개인 탄화수소로 치환될 수도 있고, 직쇄, 분지 또는 환상의 아미드 화합물, 직쇄, 분지 또는 환상의 탄소수가 1~8개인 포화 또는 불포화의 탄화수소로 각각 독립적으로 산소원자에 치환될 수도 있고, 직쇄, 분지 또는 환상이고 산소가 1~3개 포함하는 에테르 화합물, 산소원자로 치환될 수도 있는 탄소수 1~7의 직쇄, 분지 또는 환상의 케톤 화합물, 탄소수 1~6의 직쇄, 분지 또는 환상의 알킬니트릴, 탄소수 1~10의 직쇄, 분지 또는 환상이고 포화 또는 불포화의 할로겐화탄화수소 화합물, 직쇄 또는 분지의 탄화수소로 탄소수 1~6으로부터 선택되는 알코올 화합물로부터 선택되는 것이

바람직하다.

[0121] 이러한 용제로는, 예를 들어, 톨루엔, o-자일렌, m-자일렌, p-자일렌, 1,3,5-메시틸렌, 1,2,3-메시틸렌, 1,2,4-메시틸렌, 에틸벤젠, n-프로필벤젠, i-프로필벤젠, n-부틸벤젠, i-부틸벤젠, sec-부틸벤젠, t-부틸벤젠, n-펜틸벤젠, i-펜틸벤젠, sec-펜틸벤젠, t-펜틸벤젠, n-헥실벤젠, i-헥실벤젠, sec-헥실벤젠, t-헥실벤젠, 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로헵탄, 시클로옥탄, 메틸시클로헥산, 에틸시클로헥산, 프로필시클로헥산, n-부틸시클로헥산, i-부틸시클로헥산, sec-부틸시클로헥산, t-부틸시클로헥산, n-펜틸시클로헥산, i-펜틸시클로헥산, sec-펜틸시클로헥산, t-펜틸시클로헥산, n-헥실시클로헥산, i-헥실시클로헥산, sec-헥실시클로헥산, t-헥실시클로헥산, 리모넨, N,N'-디메틸포름아미드(DMF), N,N'-디메틸포름아세트아미드(DMAc), 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논(DMI), 1,3-디메틸-3,4,5,6-테트라하이드로-2(1H)-피리미디논(DMPU), 디에틸에테르, t-부틸메틸에테르(TBME), 디부틸에테르, 시클로펜틸메틸에테르(CPME), 디페닐에테르, 디메톡시메탄(DMM), 1,2-디메톡시에탄, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 테트라하이드로퓨란(THF), 테트라하이드로피란(THP), 디옥산, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 2-에틸테트라하이드로퓨란, 아세톤, 메틸에틸케톤(MEK), 메틸이소부틸케톤(MIBK), 시클로펜탄온, 시클로헥산온, 시클로헵탄온, 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 부티로니트릴, α,α,α-트리플루오로메틸벤젠, 클로로벤젠, 클로로포름, 디클로로메탄, 1,2-디클로로에탄, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올(IPA), n-부틸알코올, i-부틸알코올, sec-부틸알코올, t-부틸알코올, 1,2-에틸렌글리콜, 1,3-프로필렌글리콜, 1,2-디하이드록시프로판, 2-메톡시에탄올, 2-(2-메톡시에톡시)에탄올로부터 선택되는데, 보다 바람직한 것은 무용제 또는 톨루엔, 에틸벤젠, 메틸시클로헥산, 에틸시클로헥산, 에탄올, IPA이다.

[0122] 또한, 상기 일반식(1)에 있어서의 R^B 중 R^{b2}를 탄소수 1~10의 탄화수소기로 하는 경우, 상기 서술한 공정에서 얻어진 HB실리콘의 R^B 중 수소원자를 치환반응에 의해 상기의 탄화수소기에 치환할 수도 있다. 이러한 반응을 행함으로써, HB실리콘의 유연성을 조정할 수 있다.

[0123] 이와 같이 하여 얻어진 HB실리콘은, 단독의 중합체 또는, 다른 중합성 화합물과의 공중합체를 포함하는 실리콘 변성 조성물로 할 수 있다. 다른 중합성 화합물로는, 특별히 한정되지 않고, 후술하는 용도에 따라 적절한 것을 이용할 수 있다.

[0124] 이러한 실리콘 변성 조성물은, 도료, 안용(眼用) 디바이스 조성물, 또는 화장료 조성물로서 호적하게 이용할 수 있다. 이 중, 도료로는, 방오성 도료용, 전자재료용 투명도료용인 것을 예시할 수 있고, 화장료 조성물로는, 스킨케어용, 모발용, 제한제용(制汗劑用), 탈취제용, 메이크업용, 또는, 자외선방어용인 것을 예시할 수 있다.

[0125] **실시예**

[0126] 이하, 합성예, 실시예를 들어 본 발명을 설명하는데, 본 발명은 하기의 예에 의해 제한을 받는 것이 아니고, 적당히 변경을 가하여 실시하는 것도 가능하며, 이들은 모두 본 발명의 기술적 범위에 포함된다.

[0127] 또한, 본 실시예에 있어서, 분자구조는 주로 핵자기공명 분광법(^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR) 및 적외분광법(IR)에 의해 측정을 행하고, 분자량 분포는 겔침투 크로마토그래피(이후 GPC라고 약칭하기도 함) 측정을 테트라하이드로퓨란(THF) 용액으로 측정하였다.

[0128] [합성예 1]

[0129] $[[CH_2=CH(CH_2)_2OCH_2]_2CHOCH_2]_2CHOH$의 합성

[0130] $[[CH_2=CH(CH_2)_2OCH_2]_2CHOCH_2]_2CHOH$는 상기 서술한 바와 같이 2단계로 합성하였다. 우선, 제1단계로서, 온도계,

교반장치, 질소도입관을 장착한 3구 플라스크에 3-부텐-1-올(3.5mol), 수산화칼륨(3.2mol)과 브롬화테트라부틸암모늄(0.2mol)을 첨가하고, 실온에서 교반 후, 적하 깔때기에 들어있는 에피클로로하이드린(1.0mol)을 내부온도가 45℃를 유지하도록 적하하였다. 적하 후, 오일배스를 이용하여 60℃에서 가열교반하여, 글리시딜에테르 유래의 ^{1}H-NMR의 시그널이 소실된 후, 4M염산에 의해 중화하고, 물로의 세정, 포화식염수 처리, 망초(芒硝) 처리, 여과 처리한 후, 원료의 알코올을 감압하에서 유거하여, 잔사를 증류(130℃/600Pa)함으로써 담황색 투명유상의 생성물을 얻었다. 분광학적 데이터는

[0131] ^{1}H-NMR (400MHz,$CDCl_3$) δ 2.34(tq, J=1.2, 6.7Hz, 4H), 3.48(dd, J=9.8, 6.3Hz, 4H), 3.53(dd,J=6.8, 1.6Hz, 4H), 3.94(ddd, J=11.6, 6.2, 3.8Hz, 1H), 5.04(dq, J=9.1, 1.6Hz, 2H), 5.09(dq, J=17.2, 1.7Hz, 2H), 5.81(ddd, J=17.2, 9.1, 6.7Hz, 2H).

[0132] ^{13}C-NMR (100MHz,$CDCl_3$) δ 34.14(CH_2×2), 69.50(CH), 70.82(CH_2×2), 71.94(CH_2×2), 78.80(CH×2), 116.56(CH_2=CH×2), 135.16(CH_2=CH×2).

[0133] IR (NaCl) ν 914, 995, 1023, 1112, 1382, 2864, 3077, 3442.

[0134] 가 되며, $[CH_2=CH(CH_2)_2OCH_2]_2CHOH$(GDBE)를 수율은 82%로 합성할 수 있었다.

[0135] 이어서, 제2단계로서, 얻어진 GDBE로부터 $[[CH_2=CH(CH_2)_2OCH_2]_2CHOCH_2]_2CHOH$를 제조하는 방법으로, 온도계, 교반장치, 질소도입관을 장착한 3구 플라스크에 $[CH_2=CH(CH_2)_2OCH_2]_2CHOH$(3.5mol 당량), 수산화칼륨(3.2mol 당량)과 브롬화테트라부틸암모늄(0.2mol)을 첨가하고, 실온에서 교반 후, 에피클로로하이드린(1.0mol 당량)을 내부온도가 45℃를 초과하지 않도록 적하하였다. 그 후, 오일배스를 이용하여 60℃에서 가열교반한 후, 4M염산에 의해 중화하고, 물로의 세정, 포화식염수 처리, 망초 처리, 여과 처리 후, $[CH_2=CH(CH_2)_2OCH_2]_2CHOH$를 감압하(130℃/600Pa)에서 유거하여 무색 투명유상의 생성물을 얻었다. 분광학적 데이터는

[0136] ^{1}H-NMR (400MHz,$CDCl_3$) δ 2.35(tq, J=1.3, 6.7Hz, 8H), 3.42-3.84(m, 24H), 3.93(ddd, J=11.6, 6.1, 3.7Hz, 1H), 5.03(dq, J=9.0,1.6Hz,4H), 5.09(dq, J=17.3, 1.3Hz, 4H), 5.83(ddd, J=17.3, 9.0, 6.7Hz, 4H).

[0137] ^{13}C-NMR (100MHz,$CDCl_3$) δ 34.16(CH_2×4), 69.51(CH), 70.80(CH_2×4), 71.95(CH_2×4), 78.68(CH×2), 116.56(CH_2=CH×4), 135.20(CH_2=CH×2).

[0138] IR (NaCl) ν 915, 997, 1021, 1112, 1383, 2865, 3076, 3441.

[0139] 이 되고, $[[CH_2=CH(CH_2)_2OCH_2]_2CHOCH_2]_2CHOH$를 수율 79%로 합성하였다.

[0140] [합성예 2]

[0141] $[[CH_2=C(CH_3)(CH_2)_2OCH_2]_2CHOCH_2]_2CHOH$(GDiPE)의 합성

[0142] 합성예 1의 제1단계째의 3-부텐-1-올을 3-메틸-3-부텐-1-올(이소프레놀)로 변경한 것 이외는 합성예 1과 동일한 방법으로 담황색 투명유상의 생성물을 얻었다. 분광학적 데이터는

[0143] ^{1}H-NMR (400MHz,$CDCl_3$) δ 2.34(tq, J=1.2, 6.7Hz, 4H), 3.48(dd, J=9.8, 6.3Hz, 4H), 3.53(dd, J=6.8, 1.6Hz, 4H), 3.94(ddd, J=11.6, 6.2, 3.8Hz, 1H), 5.04(dq, J=9.1, 1.6Hz, 2H), 5.09(dq, J=17.2, 1.7Hz, 2H), 5.81(ddd, J=17.2, 9.1, 6.7Hz, 2H).

[0144] ^{13}C-NMR (100MHz,$CDCl_3$) δ 34.14(CH_2×2), 69.50(CH), 70.82(CH_2×2), 71.94(CH_2×2), 78.80(CH×2), 116.56(CH_2=CH×2), 135.16(CH_2=CH×2).

[0145] IR (NaCl) ν 914, 995, 1023, 1112, 1382, 2864, 3077, 3442.

[0146] 가 되고, $[CH_2=C(CH_3)(CH_2)_2OCH_2]_2CHOH$(GDiPE)를 수율은 80%로 합성할 수 있었다.

[0147] 이어서, 제2단계로서, 합성예 1의 GDBE를 상기 합성예 2에서 얻은 GDiPE로 변경한 것 이외는 동일한 방법으로 무색 투명유상의 생성물을 얻었다. 분광학적 데이터는

[0148] ^{1}H-NMR (400MHz,$CDCl_3$) δ 1.71(s, 6H), 2.35(tq, J=1.3, 6.7Hz, 8H), 3.42-3.84(m, 24H), 3.93(ddd, J=11.6, 6.1, 3.7Hz, 1H), 4.87(s, 4H), 4.93(s, 4H).

[0149] ^{13}C-NMR (100MHz,$CDCl_3$) δ 34.16(CH_2×4), 69.51(CH), 70.80(CH_2×4), 71.95(CH_2×4), 78.68(CH×2), 116.56(CH_2=CH×4), 135.20(CH_2=CH×2).

[0150] IR (NaCl) ν 915, 997, 1021, 1112, 1383, 2865, 3076, 3441.

[0151] 이 되고, $[[CH_2=C(CH_3)(CH_2)_2OCH_2]_2CHOCH_2]_2CHOH$를 수율 78%로 합성하였다.

[0152] [합성예 3]

[0153] 온도계, 마그네틱스터러바, 질소도입관을 장착한 100mL 3구 플라스크에 상기 합성예 1에서 합성한 $[[CH_2=CH(CH_2)_2OCH_2]_2CHOCH_2]_2CHOH$ 20.0g(43.8mol), Dojindo Laboratories Co., Ltd제의 철아세틸아세토나토 $[Fe(acac)_3]$ 촉매 0.79mg(0.005mol%), BHT 2.70mg(100ppm)을 첨가하고, 교반하면서 40℃까지 가열하였다. 여기에 적하 깔때기에 들어있는 Karenz MOI 7.14g(46.0mol)을 내온이 45℃를 초과하지 않도록 적하하였다. 그대로의 온도에서 30분간 교반 후, ^{1}H-NMR에 의해 카르밤산에스테르 유래의 시그널(5.00ppm)이 수소비로 1H만큼 생성되면 반응온도를 실온으로 되돌리고, 활성탄 81mg(0.3wt%)을 첨가하여, 1시간 실온에서 교반하였다. 그 후, 활성탄을 여별하고, 감압하에서 소과잉의 Karenz MOI를 유거하여(90~100℃/<1KPa), 담황색 투명유상의 생성물을 얻었다. 얻어진 생성물의 분광학적 데이터는

[0154] ^{1}H-NMR (400MHz,$CDCl_3$) δ 1.95(t, J=1.2Hz, 3H), 2.31(dt, J=6.7, 1.3Hz. 8H), 3.42-3.84(m,24H), 4.21(t, J=5.3Hz, 2H), 5.49-5.51(m, 10H), 5.59(t, J=1.2Hz, 1H), 5.80(ddt, J=17.0, 10.3, 6.7Hz, 4H), 6.11(s, 1H).

[0155] ^{13}C-NMR (75MHz,$CDCl_3$) δ 34.15(CH_2×4), 40.66(CH_2), 69.50(CH), 70.84(CH_2×2), 70.87(CH_2×4), 71.68(CH_2), 71.96(CH_2×4), 78.67(CH×2), 116.55(CH_2=CH×4), 125.28(CH_2=C(CH_3)), 135.25(CH_2=CH×4), 135.99(CH_2=C(CH_3)), 155.72(C=O), 166.63(C=O).

[0156] IR (NaCl) ν 798, 840, 1033, 1160, 1259, 1725, 2926, 2959, 3356.

[0157] 이 되고, $[[CH_2=CH(CH_2)_2OCH_2]_2CHOCH_2]_2CHOC(=O)NH(CH_2)_2OC(=O)C(CH_3)=CH_2$를 수율 89%로 얻었다.

[0158] [합성예 4]

[0159] 상기 합성예 3의 $[[CH_2=CH(CH_2)_2OCH_2]_2CHOCH_2]_2CHOH$를 상기 합성예 2에서 합성한 $[[CH_2=C(CH_3)(CH_2)_2OCH_2]_2CHOCH_2]_2CHOH$로 바꾼 것 이외는 합성예 3과 동일한 조건으로 반응을 행하여, 담황색 투명유상의 생성물을 얻었다. 얻어진 생성물의 분광학적 데이터는

[0160] ^{1}H-NMR (400MHz,$CDCl_3$) δ 1.72(s, 12H), 1.95(t, J=1.2Hz, 3H), 2.31(dt, J=6.7, 1.3Hz. 8H), 3.42-3.84(m, 24H), 4.21(t, J=5.3Hz, 2H), 4.87(s, 4H), 4.94(s, 4H), 5.49-5.51(m, 6H), 5.59(t, J=1.2Hz, 1H), 6.11(s, 1H).

[0161] ^{13}C-NMR (75MHz,$CDCl_3$) δ 34.15(CH_2×4), 40.66(CH_2), 69.50(CH), 70.84(CH_2×2), 70.87(CH_2×4), 71.68(CH_2), 71.96(CH_2×4), 78.67(CH×2), 116.55(CH_2=CH×4), 125.28(CH_2=C(CH_3)), 135.25(CH_2=CH×4), 135.99(CH_2=C(CH_3)), 155.72(C=O), 166.63(C=O).

[0162] IR (NaCl) ν 798, 840, 1033, 1160, 1259, 1725, 2926, 2959, 3356.

[0163] 이 되고, [[CH_2=C(CH_3)(CH_2)$_2$OCH_2]$_2$CHOCH_2]$_2$CHOC(=O)NH(CH_2)$_2$OC(=O)C(CH_3)=CH_2를 수율 82%로 얻었다.

[0164] [합성예 5]

[0165] 합성예 3의 [[CH_2=CH(CH_2)$_2$OCH_2]$_2$CHOCH_2]$_2$CHOH를 [[CH_2=CHCH_2OCH_2]$_2$CHOCH_2]$_2$CHOH(GDAE)로 바꾼 것 이외는 합성예 3과 동일한 몰비 및 작업순서로 담황색 투명유상의 생성물을 얻었다. 얻어진 생성물의 분광학적 데이터는

[0166] ^{1}H-NMR (400MHz, $CDCl_3$) δ 1.95(t, J=1.2Hz, 3H), 3.40-3.85(m, 24H), 4.21(t, J=5.4Hz, 2H), 5.49-5.52(m, 10H), 5.60(t, J=1.4Hz, 1H), 5.85(ddt, J=17.0, 10.3, 6.7Hz, 4H), 6.10(s, 1H).

[0167] ^{13}C-NMR (75MHz, $CDCl_3$) δ 40.70(CH_2), 69.53(CH), 70.84(CH_2×2), 70.91(CH_2×4), 71.67(CH_2), 71.95(CH_2×4), 78.68(CH×2), 116.33(CH_2=CH×4), 125.30(CH_2=C(CH_3)), 135.21(CH_2=CH×4), 136.00(CH_2=C(CH_3)), 155.73(C=O), 166.64(C=O).

[0168] IR (NaCl) ν 797, 843, 1034, 1163, 1261, 1726, 2931, 2966, 3433.

[0169] 이 되고, [[CH_2=CHCH_2OCH_2]$_2$CHOCH_2]$_2$CHOC(=O)NH(CH_2)$_2$OC(=O)C(CH_3)=CH_2를 수율 92%로 얻었다.

[0170] [실시예 1]

[0171] 온도계, 마그네틱스터러바, 질소도입관을 장착한 100mL 3구 플라스크에 합성예 3에서 합성한 [[CH_2=CH(CH_2)$_2$OCH_2]$_2$CHOCH_2]$_2$CHOC(=O)NH(CH_2)$_2$OC(=O)C(CH_3)=CH_2 18.3g(29.9mmol), BHT 7.91mg(100ppm), 톨루엔 23.6g(30wt%)을 첨가하고, 1-부틸-9-하이드로-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-데카메틸펜타실록산 45.0g(109mmol)을 넣은 적하 깔때기를 플라스크에 장착하여, 60℃까지 교반하면서 승온하였다. 여기에, 칼스테드 촉매(Karstedt, Pt_2[[(CH_2=CH)(CH_3)$_2$Si]$_2$O]$_3$)의 0.5wt% 톨루엔 용액 47.4mg(3ppm)을 마이크로 실린지로 첨가하여, 그대로의 온도에서 10분간 교반한 후, H-실록산을 내부온도가 65℃를 초과하지 않도록 적하하고, 발열이 가라앉은 후 ^{1}H-NMR을 측정한 결과 올레핀의 시그널이 소실되어 있는 것을 확인하였다. 그 후, 반응온도를 실온까지 되돌린 후, 활성탄 0.24g(0.3wt%)을 첨가하고, 실온에서 1시간 교반하여, 활성탄을 여별 후, 톨루엔을 감압하에서 유거하여(100℃/<1KPa), 담황색 투명유상의 생성물을 얻었다. 얻어진 생성물의 분광학적 데이터는 분자량 분포 Mw/Mn=1.03이고

[0172] ^{1}H-NMR (400MHz,$CDCl_3$) δ 0.03-0.08(m, 160H), 0.48-0.58(m, 16H), 0.88(t, J=7.1Hz, 12H), 1.24-1.42(m, 24H), 1.57(quin., J=7.0Hz, 8H), 1.94(s, 3H), 3.30-3.84(m, 24H), 4.21(t, J=5.2Hz, 2H), 4.88-5.08(m, 2H), 5.58(t, J=1.5Hz, 1H), 6.11(s, 1H).

[0173] ^{13}C-NMR (100MHz,$CDCl_3$) δ 0.03(CH_3×16), 0.62(CH_3×8), 0.79(CH_3×16), 13.40(CH_2×4), 17.77(CH_2×4), 17.81(CH_2×4), 19.50(CH_2×4), 25.31(CH_2×4), 26.01(CH_2×4), 33.05(CH_2×4), 40.61(CH_2), 69.54(CH), 70.81(CH_2×2), 71.71(CH_2), 71.93(CH_2×4), 78.71(CH×2), 125.33(CH_2=C(CH_3)), 135.96(CH_2=C(CH_3)), 155.71(C=O), 166.71(C=O).

[0174] IR (NaCl) ν 797, 839, 1031, 1159, 1261, 1728, 2924, 2959, 3353.

[0175] 이 되고, [[Bu[Si(CH_3)$_2$O]$_4$Si(CH_3)$_2$(CH_2)$_4$OCH_2]$_2$CHOCH_2]$_2$CHOC(=O)NH(CH_2)$_2$OC(=O)C(CH_3)=CH_2를 수율 90%로 얻었다.

[0176] [실시예 2]

[0177] 실시예 1 중 1-부틸-9-하이드로-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-데카메틸펜타실록산을 3-하이드로-1,1,1,3,5,5,5-헵타메틸트리실록산으로 바꾼 것 이외는 실시예 1과 동일한 몰비 및 작업순서로, 담황색 투명유상의 생성물을 얻었다. 얻어진 생성물의 분광학적 데이터는 분자량 분포 Mw/Mn=1.05이고

[0178] ^{1}H-NMR (400MHz,$CDCl_3$) δ -0.02(s, 12H), 0.04-0.15(m, 72H), 0.35-0.50(m, 8H), 1.45-1.65(m, 8H), 1.92(s, 3H), 3.30-3.85(m, 24H), 4.22(t, J=5.2Hz, 2H), 4.90-5.10(m, 2H), 5.59(t, J=1.5Hz, 1H), 6.10(s, 1H).

[0179] ^{13}C-NMR (100MHz, $CDCl_3$) δ -0.56(CH_3×4), 1.53(CH_3×24), 13.30(CH_2×4), 17.89(CH_3), 23.01(CH_2×4), 40.59(CH_2), 69.56(CH), 70.82(CH_2×2), 71.72(CH_2), 71.95(CH_2×4), 78.69(CH×2), 125.35(CH_2=C(CH_3)), 135.98(CH_2=C(CH_3)), 155.73(C=O), 166.68(C=O).

[0180] IR (NaCl) ν 798, 841, 1033, 1161, 1259, 1726, 2925, 2962, 3356.

[0181] 이 되고, [[[Si(CH_3)$_3$O]$_2$Si(CH_3)(CH_2)$_4$OCH_2]$_2$CHOCH_2]$_2$CHOC(=O)NH(CH_2)$_2$OC(=O)C(CH_3)=CH_2를 수율 92%로 합성할 수 있었다.

[0182] [실시예 3]

[0183] 실시예 1 중 [[CH_2=CH(CH_2)$_2$OCH_2]$_2$CHOCH_2]$_2$CHOC(=O)NH(CH_2)$_2$OC(=O)C(CH_3)=CH_2(합성예 3)를 합성예 4로 얻어진 [[CH_2=C(CH_3)(CH_2)$_2$OCH_2]$_2$CHOCH_2]$_2$CHOC(=O)NH(CH_2)$_2$OC(=O)C(CH_3)=CH_2로 바꾼 것 이외는 실시예 1과 동일한 몰비 및 작업순서로 담황색 투명유상의 생성물을 얻었다. 얻어진 생성물의 분광학적 데이터는 분자량 분포 Mw/Mn=1.03이고

[0184] ^{1}H-NMR (400MHz,$CDCl_3$) δ 0.03-0.08(m, 160H), 0.44-0.58(m, 16H), 0.65(q, J=14.7, 4.9Hz, 8H), 0.88(t, J=7.1Hz, 12H), 0.94(d, J=6.6Hz, 12H), 1.24-1.42(m, 20H), 1.57(quin., J=7.0Hz, 8H), 1.94(s, 3H), 3.30-3.84(m, 24H), 4.21(t, J=5.2Hz, 2H), 4.88-5.08(m, 2H), 5.58(t, J=1.5Hz, 1H), 6.11(s, 1H).

[0185] ^{13}C-NMR (100MHz,$CDCl_3$) δ 0.03(CH_3×16), 0.62(CH_3×8), 0.79(CH_3×16), 11.90(CH_3×4), 17.77(CH_2×4), 17.81(CH_2×4), 19.50(CH_2×4), 25.31(CH×4), 26.01(CH_2×4), 33.05(CH_2×4), 40.61(CH_2), 69.54(CH), 70.81(CH_2×2), 71.71(CH_2), 71.93(CH_2×4), 78.71(CH×2), 125.33(CH_2=C(CH_3)), 135.96(CH_2=C(CH_3)), 155.71(C=O), 166.71(C=O).

[0186] IR (NaCl) ν 797, 839, 1031, 1159, 1261, 1728, 2924, 2959, 3353.

[0187] 이 되고, [[Bu[Si(CH_3)$_2$O]$_4$Si(CH_3)$_2$$CH_2$CH($CH_3$)($CH_2$)$_2OCH_2$]$_2CHOCH_2$]$_2$CHOC(=O)NH($CH_2$)$_2$OC(=O)C($CH_3$)=$CH_2$를 수율 90%로 얻었다.

[0188] [실시예 4]

[0189] 실시예 1 중 [[CH_2=CH(CH_2)$_2$OCH_2]$_2$CHOCH_2]$_2$CHOC(=O)NH(CH_2)$_2$OC(=O)C(CH_3)=CH_2(합성예 3)를 합성예 5로 얻어진 [[CH_2=CHCH_2OCH_2]$_2$CHOCH_2]$_2$CHOC(=O)NH(CH_2)$_2$OC(=O)C(CH_3)=CH_2로 바꾼 것 이외는 실시예 1과 동일한 몰비 및 작업순서로 담황색 투명유상의 생성물을 얻었다. 얻어진 생성물의 분광학적 데이터는

[0190] ^{1}H-NMR (400MHz, $CDCl_3$) δ 0.02-0.10(m, 120H), 0.46-0.58(m, 16H), 0.88(t, J=6.9Hz, 12H), 1.25-1.37(m, 16H), 1.49-1.63(m, 16H), 1.94(s,3H), 3.33-3.86(m, 24H), 4.21(q, J=4.7Hz, 2H), 4.90-5.07(m, 2H),

5.59(t, J=1.5Hz, 1H), 6.11(s, 1H).

[0191] ^{13}C-NMR (75MHz,$CDCl_3$) δ 0.00(CH_3×16), 0.63(CH_3×8), 0.81(CH_3×16), 13.43(CH_2×4), 17.76(CH_2×4),19.51(CH_2×4), 25.33(CH_2×4), 26.03(CH_2×4), 33.09(CH_2×4), 40.51(CH_2), 69.50(CH), 70.83(CH_2×2), 71.76(CH_2), 71.89(CH_2×4), 78.78(CH×2), 125.36(CH_2=C(CH_3)), 135.91(CH_2=C(CH_3)), 155.77(C=O), 166.73(C=O).

[0192] IR (NaCl) ν 798, 840, 1033, 1160, 1259, 1725, 2926, 2959, 3356.

[0193] 이 되고, [[Bu[$Si(CH_3)_2O]_4Si(CH_3)_2(CH_2)_3OCH_2]_2CHOCH_2]_2CHOC$(=O)$NH(CH_2)_2OC$(=O)$C(CH_3)=CH_2를 수율 80%로 얻었다.

[0194] [실시예 5]

[0195] 합성예 5에서 얻어진 [[CH_2=$CHCH_2OCH_2]_2CHOCH_2]_2CHOC$(=O)$NH(CH_2)_2OC$(=O)$C(CH_3)=CH_2를 이용하여 실시예 2와 동일한 몰비 및 작업순서로 담황색 투명유상의 생성물을 얻었다. 얻어진 생성물의 분광학적 데이터는 분자량 분포 Mw/Mn=1.06이고

[0196] ^{1}H-NMR (400MHz,$CDCl_3$) δ 0.01(s, 12H),0.08(s, 72H), 0.43(t, J=8.3Hz, 8H), 1.44-1.65(m, 16H), 1.95(s, 3H), 3.28-3.86(m, 24H), 4.22(q, J=5.0Hz, 2H), 4.90-5.08(m, 2H), 5.59(t, J=1.5Hz, 1H), 6.11(s, 1H).

[0197] ^{13}C-NMR (75MHz,$CDCl_3$) δ -0.73(CH_3×4), 1.45(CH_3×24), 13.28(CH_2×4), 17.83(CH_2), 22.95(CH_2×4), 39.85(CH_2), 63.28(CH), 69.02(CH_2×4), 71.67(CH_2), 73.60(CH×2), 73.68(CH_2×4), 78.40(CH_2×2), 125.13(CH_2=C(CH_3)), 135.79(CH_2=C), 155.61(C=O), 166.46(C=O).

[0198] IR (NaCl) ν 914, 995, 1023, 1112, 1382, 1724, 2864, 3077, 3442.

[0199] 가 되고, [[[$Si(CH_3)_3O]_2Si(CH_3)(CH_2)_3OCH_2]_2CHOCH_2]_2CHOC$(=O)$NH(CH_2)_2OC$(=O)$C(CH_3)=CH_2를 수율 84%로 얻었다.

[0200] 실시예 1~3의 ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR이나 IR에서는 주생성물인 실리콘 4개쇄를 나타내고 있으며, 부생성물인 이중결합이 내부전위한 실리콘 3개쇄, 2개쇄는 생성량이 소량이므로 NMR이나 IR에서는 전체 귀속은 되지 않고, 실시예 4 및 5에서는 실리콘 4개쇄인 것은 주생성물로는 되지 않았으나 NMR을 판독하여 귀속하였다. THF용매를 이용한 GPC측정에 의해 올레핀의 내부전위체의 양을 측정하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다. 실시예 4 및 5는 알릴기를 이용하고 있으며, 올레핀의 내부전위가 발생하였으나, 실록산쇄가 4개 도입된 것을 소량이나마 얻을 수 있었다. 또한, 3-부테닐기를 이용한 실시예 1 및 2나 이소프레닐기를 이용한 실시예 3에서는, 실록산쇄를 4개 도입한 대칭 하이퍼브랜치 화합물을 주생성물로서 실시예 4 및 5보다 고순도로 제조할 수 있었다.

[0201] [표 1]

[0202]

	실록산쇄수				
	4개	3개	2개	1개	0개
실시예 1	90	9	1	-	-
실시예 2	89	14	2	-	-
실시예 3	100	-	-	-	-
실시예 4	5	44	36	14	1
실시예 5	4	9	60	18	9

[0203] 이와 같이 하여 얻어진 HB실리콘은, 실록산쇄를 갖는 고도의 분지구조이면서, 종래보다 그 분지골격 자체에 유연성을 갖고, 또한, 중합성 관능기의 반응성이 양호한 것이 된다.

[0204] 또한, 본 발명은, 상기 실시형태로 한정되는 것은 아니다. 상기 실시형태는 예시이며, 본 발명의 특허청구의 범위에 기재된 기술적 사상과 실질적으로 동일한 구성을 갖고, 동일한 작용효과를 나타내는 것은, 어떠한 것이어도 본 발명의 기술적 범위에 포함된다.

[0205] [산업상의 이용가능성]

[0206] 본 발명에 의해 도료, 안용 디바이스 조성물이나, 스킨케어, 모발, 제한제, 탈취제, 메이크업 또는 자외선방어를 포함한 화장료 조성물 등에 유용한 대칭 하이퍼브랜치형 실리콘 변성 중합성 화합물과 그 모듈화한 제조방법을 제공한다.