

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ C08G 77/42 C08G 77/18	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2001년02월01일 10-0280924 2000년11월14일
(21) 출원번호 (22) 출원일자 (30) 우선권주장	10-1998-0002071 1998년01월16일 19713278.2 1997년03월29일 독일(DE)	(65) 공개번호 (43) 공개일자 특1998-0002111 1998년03월30일

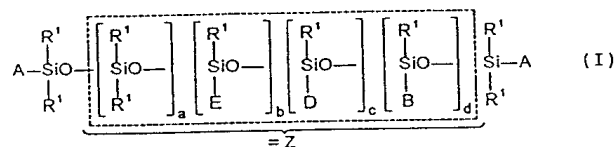
(73) 특허권자	테하 골드슈미트 아게 울프 크라스텐센, 스트라세 로텐베르그 독일 디-45127 에센 골드슈미트 스트라세 100
(72) 발명자	게울크 브르크 하르트 독일 디-45239 에센 바르크 호벤알리 31 루프-디이터 랑전 하겐 독일 디-45529 하팅겐 캄프스트라베 5 앤드레이스 바이에르 독일 디-45289 에센 암 바서르투름 36
(74) 대리인	이창선

심사관 : 권오식

(54) 결합된 실록산 블록을 갖는 신규의 실록산 블럭공중합체

요약

본 발명은 결합된 상이한 실록산 블럭 공중합체를 갖는 하기 일반 평균식의 신규한 실록산 블럭 공중합체 및 이들이 계면활성제, 특히 폴리우레탄 발포물 제조시 첨가제로 사용되는 용도에 관한다.



명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 결합된, 이종의 실록산 블럭을 갖는 신규의 실록산 블럭 공중합체 및 이의 용도에 관한다.

선행 기술에 따르면 광범위한 산업적 용도로 사용되는 수많은 계면활성실록산 블럭 공중합체가 있다. 이들은 메틸폴리실록산(DE-C-25 33 074 참조)이거나 (슈도)할로알킬-치환된 실록산 (DE-C-36 26 297, US-A-3952 038 또는 DE-A- 24 02 690)일 것인데, 예를들어 고탄성의 냉-경화 폴리우레탄 발포물내 셀 조절제로서 사용된다. 광범위한 실리콘 폴리에테르 공중합체 및 이들의 계면활성 물질로서의 용도는 예를들어 후술하는 특허문헌들에서 기술된 바와 같이 공지되어 있다.

DE-C-15 70 647 : 에틸렌 옥사이드 단위와 프로필렌 옥사이드 단위로 구성되며 옥시프로필렌 단위 함량이 40-70 중량% 분자중량이 1000-3000이고, 하이드록실 그룹이 바람직하게는 이차 하이드록실 그룹인 폴리알킬렌 글리콜 모노에테르 50-96 애 당량% ; 및

분자 중량이 130-3500이고, 폴리알킬렌 글리콜 성분이 에틸렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 옥사이드 단위로 구성되며 1750 이하의 애 당량중량을 갖고, 하이드록실 그룹이 바람직하게는 이차 하이드록실 그룹인 다가 하이드록실 화합물의 알킬렌 옥사이드 부가물 5-50 애 당량%로 구성되고 클로로실록사닐 설페이트의 산 당량당 애 당량이 1.4 이하, 바람직하게는 1.05-1.2와 같이 선택된 비율로 알킬렌 옥사이드 부가물 혼합물과 클로로폴리실록사닐 설페이트를 반응시킨다.

DE-C-16 94 366 : 폴리실록산-폴리옥시알킬렌 블럭 공중합체의 폴리실록산 블럭은 본질적으로 공지된 성분을 가지나 폴리옥시알킬렌 블럭은 평균 분자량이 1600-4000이고 에틸렌 옥사이드 함량이 20-100중량%이며 나머지가 프로필렌 옥사이드 및 임의로 더 고급의 알킬렌 옥사이드인 폴리옥시알킬렌 25-70중량% ; 및 평균 분자량이 400-1200이고 에틸렌 옥사이드의 함량이 65-100중량%이며 나머지가 프로필렌 옥사이드 및 임의로 더 고급의 알킬렌 옥사이드인 폴리옥시알킬렌 30-75중량%로 구성되는 폴리실록산-폴리옥시알킬렌

블럭 공중합체를 발포물 안정화제로서 사용한다.

DE-A25 41 865 : 폴리실록산-폴리옥시알킬렌 블럭 공중합체를 이들의 폴리알킬렌 블럭에 대하여 정의하고 있는데, 이때 한쪽 폴리알킬렌 블럭은 평균 분자중량이 900-1300이고 20-55중량%의 에틸렌 옥사이드, 나머지는 프로필렌 옥사이드로 구성되고, 다른쪽 폴리옥시알킬렌 블럭은 평균 분자중량이 3800-5000이고 30-50중량%의 에틸렌 옥사이드, 나머지는 프로필렌 옥사이드로 구성된다.

EP-A 275 563 : 이 특허 출원서에 기술된 블럭 공중합체는 세 개의 다른 폴리알킬렌 블럭, 즉 20-60중량%의 옥시에틸렌 단위를 함유하고 분자중량이 3000-5000인 블럭, 즉 20-60중량%의 옥시에틸렌 단위를 함유하고 분자중량이 800-2900인 또하나의 블럭과 단지 폴리옥시프로필렌 단위만으로 구성되고 분자 중량이 130-1200인 세 번째 블럭으로 구성된다.

더욱이, 상기 특허 문헌은 유화제로 사용되는 실록산 블럭 공중합체에 대하여 기술하고 있는데 여기서 폴리옥시알킬렌 그룹과 장쇄 알킬 그룹은 둘다 선행 폴리실록산에 결합되어 있다. (예를들어 US-A-3 234 252, US-A-4 047 958 또는 DE-C-34 36-177를 참조하시오)

또다른 특허문헌 (예를들어 US-A-5 136 068, EP-A-0 381 및 EP-A-0 529 847)에서는 유화제로 사용하기 위한 계면활성 실록산 블럭 공중합체에 대하여 기술하고 있는데, 여기서 폴리옥시알킬렌 라디칼 및 장쇄, 알킬 라디칼은 폴리실록산에 결합되어 있으며 이가의 유기 아디칼을 통하여 실록산 블럭 공중합체가 추가로 결합되어 있다. 상기한 실록산 블럭 공중합체의 특징은 모든 경우에 동일한 실록산 블럭들이 예를들어 디올레핀, 디비닐벤젠 또는 1,3-디비닐테트라메틸디실록산과 SiH그룹의 반응에 의해 서로 결합되어 있다는 점이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

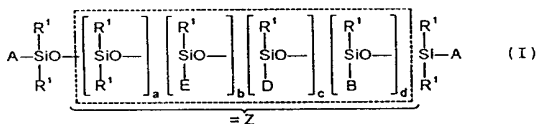
이러한 방법으로 수많은 실록산 블럭 공중합체를 얻을 수 있음에도 불구하고, 이들 활성물질들이 사용될 수많은 사용분야, 예를들어

- 용매-함유 및 저-용매 마감물질, 표면 피복물 및 호상물용 첨가제로
- 직물 및 종이 (티슈) 피복용으로
- 가료결합 반응에서 출발 물질로
- 발포방지제로
- 유화제로
- 화장품 조제물내 첨가제로
 - PU발포물 제조의 광범위한 분야 (한편으로는, 예를들어 가요성 발포무르 강성 발포물, 에스테르 발포물, 냉-경화 발포물, 포장재 발포물, 내역성 발포물, 성형 발포물, 일체 성형 발포물등과 같은 수많은 취득가능한 폴리우레탄 발포물 형태이고, 다른 한편으로는 예를들어 CRAIN INDUSTRIES의 ENVIRO-CURE와 같은 가압하에 또는 강제 냉각 처리공정하에 불활성 가스로 발포시키거나, 가변압 발포시키는 것과 같은 좀더 현대적인 발포기술)에서 안정화제로 사용될 이러한 수많은 사용분야는 좀더 개선된 구조물을 발견해야할 필요성을 부여한다.

이제 놀랍게도 한 분자내에서 이중의 실록산 블럭들의 결합이 다양한 사용테스트에서 놀라운 효과를 얻었음을 발견하였다. 본발명의 교지에 따르면, 다른 실록산 공중합체 블럭(이러한 다름이란 실록산 및/또는 실록산부분의 구조상의 라디칼을 수정시킨 것에 근거함)은 결합제를 통하여 간단한 방식으로 서로 결합가능하며 결합된 실록산 공중합체 블럭들이 예를들어 극성, 친수성/소수성 균형값 또는 반응성 그룹의 특성에서 서로 다른 신규한 실록산 공중합체는 따라서 조절된 방식으로 합성가능하다.

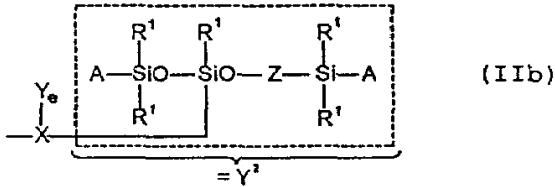
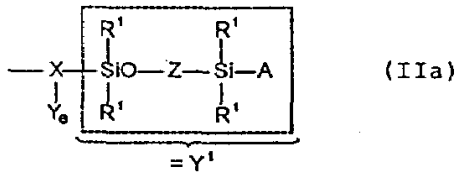
발명의 구성 및 작용

따라서 본 발명은 하기 일반식 평균 식의 실록산 블럭 공중합체에 관한다.



식중, 라디칼 및 지수는 다음과 같은 의미를 갖는다 :

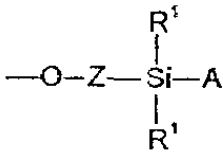
A는 라디칼 R^1 , 라디칼 E 또는 하기식 (IIa)의 라디칼 또는 하기식(IIb)의 라디칼



B는 식 (IIa) 또는 (IIb)의 라디칼

Y는 Y^1 또는 Y^2 라디칼

D는 하기 식의 라디칼



R^1 은 C_{1-30} - 알킬 라디칼, 치환된 알킬 라디칼, 임의 치환된 아릴 라디칼 또는 임의 치환된 알카릴 라디칼 인데, 이들 라디칼 R^1 중 최소 80%는 메틸 그룹이며,

a 는 3-200

b 는 0-50

c 는 0-10 및

d 는 0-5 및

e 는 0-4

라디칼 A, B 및 D의 개별 세그먼트 Z 내 a, b, c, d 및 e의 값은 서로 다를 수 있으며,

E는 a) 일반식 $-R^2_f-O-(C_mH_{2m}O)_nR^3$ 의 라디칼 (식중, R^2 는 분자된 것일 수 있는 이가의 알킬 라디칼이고, f는 0 또는 1, m은 평균 2 내지 4, n은 0-100이며 R^3 은 수소 라디칼, 임의 치환된 C_{1-6} 의 알킬 라디칼, 아실 라디칼 또는 $-O-CO-NH-R^4$ (식중, R^4 는 임의 치환된 알킬 또는 아릴 라디칼임) 라디칼 ; 및/또는

b) 임의로 이중원자를 함유하는 에폭시-관능화된 알킬치환체 ; 및/또는

c) 방향족 또는 분지형일 수 있고 부분적 또는 전적으로 에테르화되거나 에스테르화된 것일 수 있는 모노-, 디- 및 트리하이드록시알킬 치환체 ; 및/또는

d) 또한 임의로 분지형일 수 있는 할로- 또는 슈도할로-치환된 알킬, 아릴 또는 아랄킬 라디칼인 라디칼이며 ;

X는 다가의 유기 라디칼

상기 식 (IIa) 또는 (IIb)의 라디칼중 하나이상 분자내에 존재하고 세그먼트 Z 중 두개 이상은 서로 다른 것이어야 함

본 명세서에서 바라다면 예를들어 폴리에스테르 치환체에 대해 DE-C-42 29 402에서 기술한 바와 같이 다양한 치환체를 조합하여 사용하는 것 역시 가능하다. 치환체는 예를들어 몰 질량, 폴리에스테르의 경우에 있을 수 있는 일로서 이들의 말단 그룹 R^3 , 또는 사용된 단량체들의 비, 단량체의 형태 등이 임의로 다를 수 있을 것이다.

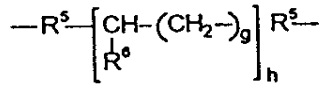
X는 다가의 유기 라디칼 (원자가 = 2te) 이다. 라디칼 X는 분자당 2te 하이드로실 올레핀성 이중 결합을 함유하는 화합물들을 SiH 그룹과 반응시켜 얻는다. 본 발명의 화합물들 분자당 라디칼 X가 하나이상 존재해야 한다. 결합에 의해 얻어진 분자는 600 이하의 Si 원자를 함유하여야 한다.

업계의 당업자는 얻어진 분자들이 분포식이 통계학적 법칙에 의해 본질적으로 결정된 혼합물의 형태로 존

재함을 알고 있다. 따라서 분자당 a, b, c, d, n의 값과 라디칼 X의 개수는 평균치에 해당한다.

소량의 라디칼 R¹은 수소 라디칼일 수 있는데, 즉, 사용된 하이드로젠실록산이 사용된 올레핀성 불포화 화합물 (예를들어 알릴 폴리에테르 α-올레핀, 알릴 글리시딜 에테르 등)과 가교 부분 X를 형성하는 유기 화합물과 완전히 반응하지 않을 경우이다.

예를들어 X는 하기 식



식중,

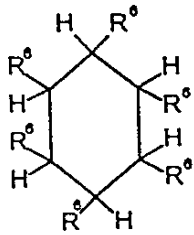
R⁵는 분지형일 수 있는 이가의 알킬 라디칼

R⁶은 수소 라디칼, 임의로 분지된 알킬 라디칼 또는 라디칼 R5 및

g는 0-5 및

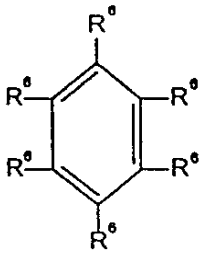
h는 0-4 임 ;

또는 하기 식



식중, R⁶은 상기에서 정의한 바와 같음 ;

또는 하기 식

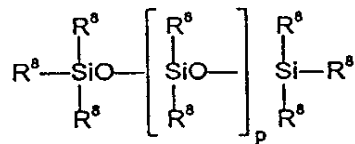


식중, R⁶은 상기에서 정의한 바와 같음 ;

또는 식 $-R^5-O-(C_m \cdot H_{2m} \cdot O)_n \cdot R^5-$ 식중 R⁵는 상기에서 정의한 바와 같고, m'는 평균 2 내지 4이고, n'은 0-20 임 ;

또는 식 $-R^5-(CO)_kOCH_2-(CR^7_2)_iCH_2O-(CO)_kR^5-$ 식중, R⁵는 상기에서 정의한 바와 같고, R⁷은 수소 라디칼, 알킬 라디칼, 하이드록실알킬 라디칼 또는 라디칼 $-CH_2O-(CO)_kR^5-$ 및 i는 0-10 이고 k는 0 또는 1임 ;

또는 하기 식



식중,

R⁸은 알킬 라디칼, 치환된 알킬 라디칼, 페닐 라디칼 또는 라디칼 R⁵ 및 p는 0-10, 바람직하기로는 0,

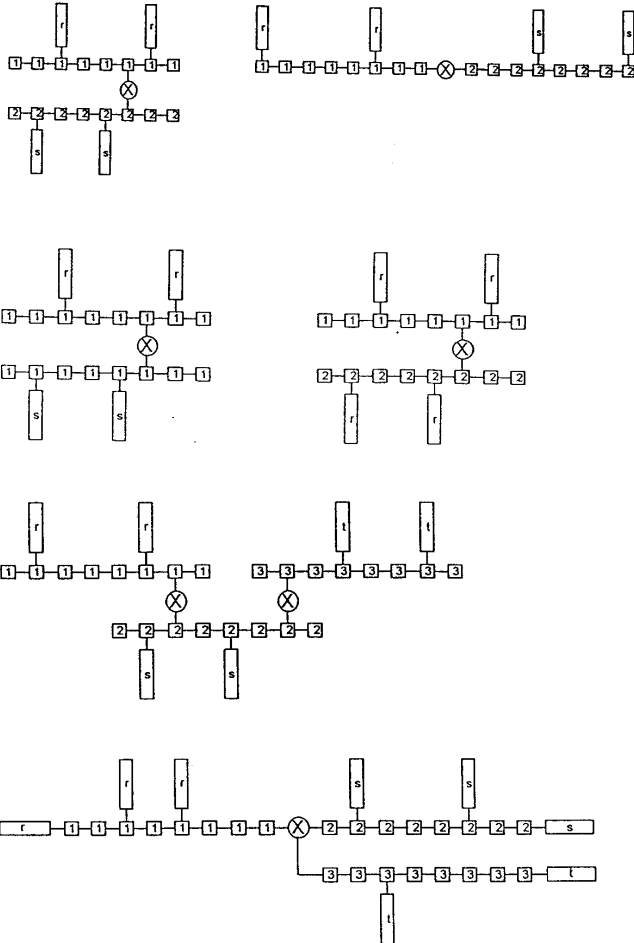
알킬 라디칼인 경우 라디칼 R⁸은 바람직하게는 C₁₋₆ 알킬 라디칼, 특히 바람직하게는 메틸 라디칼임 ;

또는 식 $-R^5-NH-CO-NH-R^5-$ 식중, R5는 상기에서 정의한 바와 같은의 가교 라디칼일 것이다.

X 라디칼 당 R⁵ 라디칼의 합은 2+e 이어야 한다. 바람직하게는 R⁵은 라디칼 -(CH₂)₂- 또는 -(CH₂)₃- 이다.

라디칼 X를 형성할 수 있는 물질의 예로는 1,7-옥타디엔, 트리메틸올프로판디알릴 에테르, 트리메틸올프로판 트리알릴 에테르, 펜타에리쓰리톨 트리알릴 에테르, 디비닐벤젠, 디비닐싸이클로헥산, 1,4-부탄디올 디비닐 에테르, 디알릴 폴리우레아 및 1,3-디비닐테트라메틸디실록산이 있다.

본 발명의 본질적인 특징은 평균 분자내에 이중의 실록산 블록 공중합체 두 개 이상이 서로 결합되어 있는 것이다. 이는 식 (1) 내 Z가 식 (11a) 및/또는 (11b)내의 것과 달라야만 한다는 의미이다. 이는 다음의 도식으로 나타낸 식과 관련하여 보다 상세하게 설명되어진다 :



- ①-①-①-①-①-①-①-① = 실록산 세그먼트 1 [r] = 수정 라디칼 r
 - ②-②-②-②-②-②-②-② = 실록산 세그먼트 2 [s] = 수정 라디칼 s
 - ③-③-③-③-③-③-③-③ = 실록산 세그먼트 3 [t] = 수정 라디칼 t
- ⊗ 는 결합 라디칼임

수정 라디칼 r, s 및 t는 라디칼 R¹ 및 E의 의미를 갖는다. 발명의 특성은 수정 라디칼 r은 수정 라디칼 s 중 하나이상과 다르다는 점이거나 실록산 세그먼트 1이 사용된 다른 실록산 세그먼트중 하나이상과 다르다는 점이다. 수정라디칼 r 및 s 에 대한 몇몇 조합을 하기에 나타내었는데 이는 단지 예시일 뿐 한정적인 것은 아니다 :

수정 라디칼 r	수정 라디칼 s
PO-풍부한 폴리에테르 라디칼	EO-풍부한 폴리에테르 라디칼
고분자량 폴리에테르 라디칼	저분자량 폴리에테르 라디칼
OH-중결된 폴리에테르 라디칼	CH ₃ -중결된 폴리에테르 라디칼
폴리에테르 라디칼	알킬 라디칼
장쇄 알킬 라디칼	단쇄 알킬 라디칼
폴리에테르 라디칼	글리시딜옥시프로필 라디칼
알킬 라디칼	글리시딜옥시프로필 라디칼
폴리에테르 라디칼	하이드록시알킬 라디칼
알킬 라디칼	하이드록시알킬 라디칼
폴리에테르 라디칼	하이드록시알콕시알킬 라디칼
알킬 라디칼	하이드록시알콕시알킬 라디칼
폴리에테르 라디칼	페닐 라디칼
알킬 라디칼	페닐 라디칼
폴리에테르 라디칼	3-(4'-하이드록시-3' 메톡시-페

닐)프로필 라디칼

알킬 라디칼 3-(4'-하이드록시-3' 메톡시-페

닐)프로필 라디칼

폴리에테르 라디칼 페닐에테르 라디칼

알킬 라디칼 페닐에테르 라디칼

폴리에테르 라디칼 노르보닐 라디칼

수정 라디칼이 여전히 예를들어 애 또는 에폭시 그룹과 같은 반응성 그룹을 함유하는 제품들은 한편으로는 표면 처리용으로 (예를들어 섬유 제조, 마감재 첨가제 등), 다른 한편으로는 추가적인 화학 반응용으로 적당하다. 따라서 본 발명의 A-함유 실록산 블럭 공중합체는 메타크릴산으로 에스테르화될 수 있다. 예를들어 쿼트 및 베타인은 에폭시 그룹을 함유하는 실록산 블럭 공중합체로부터 공지된 방법으로 제조 가능하다.

개별적인 수정 라디칼은 확일적일 필요는 없다 : 추가로 사용된 수정 라디칼들 (s 등) 중 하나이상 이 다른 조성을 갖거나 또는 둘이상의 다른 실록산 세그먼트가 존재한다는 것이 확증될 경우에 예를들어 수정 라디칼 r은 유사하게도 라디칼 R¹ 과 E의 의미를 갖는 라디칼 r¹, r², r³, 등의 조합으로 구성될 것이다.

일반적으로, 개별적인, 결합된 실록산 블럭들 내 Si 원자의 평균 개수의 20%이상 이 다르거나 또는 개별적인 실록산 세그먼트내 수정 라디칼 r, s 또는 t의 질량이 20% 이상 다른 화합물들이 바람직하다.

목적하는 사용 분야에 따라 청구하는 화합물들의 그룹이 선호하는 범위는 다양하다 :

가요성 폴리우레탄 블럭 발포물 제조와 관련된 용도에서, 예를들어 $b > 3$ 및 $5 < (a+c+d)/b < 20$ 인 화합물이 바람직하다. 그러나, 분자내 평균 m이 $2.3 < m < 3.1$ 을 갖는 화합물이 특히 바람직하며, 분자내 평균 m이 $2.5 < m < 2.8$ 을 갖도록 하는 것이 가장 바람직하다.

강성 폴리우레탄 발포물 또는 폴리우레탄 에스테르 발포물의 제조와 관련된 용도에서, 분자내 평균 n이 $n < 28$ 을 갖는 화합물이 바람직하고 분자내 평균 m이 $m < 2.5$ 을 갖는 화합물이 특히 바람직하다. 분자내 평균 m 및 $(a+b+d)/b$ 가 $(a+c+d)/b/8$ 인 화합물이 가장 바람직하다.

냉-경화 성형 발포물의 제조와 관련된 용도에서, 분자내 평균 b가 $b < 5$ 인 화합물이 바람직하고, 라디칼 E의 총 개수가 7미만인 화합물이 특히 바람직하다.

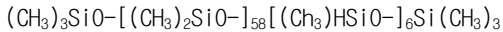
화장품내에서의 사용 또는 유화제로서의 용도에 있어서, 라디칼 R³의 60%이상 이 수소 라디칼인 화합물 또는 사용된 수정 라디칼들중 하나이상에 방향족 물질을 함유하는 화합물이 바람직하다. 라디칼 R³의 80%이상 이 수소 라디칼인 화합물이 특히 바람직하며, 라디칼 R³의 전부가 수소 라디칼이고 분자내 m의 평균값이 2.3미만인 화합물이 가장 바람직하다.

마감재 및 표면 피복물 분야의 첨가제로서의 용도에서는 라디칼 R³의 80% 이상이 수소 라디칼인 화합물이 바람직하며, 라디칼 E가 에폭시-관능화된 알킬 치환체인 화합물이 특히 바람직하다.

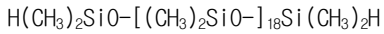
하기에 본 발명의 실록산 블럭 공중합체의 제조방법을 예시적으로 나타내었다. 반응은 또한 특히 고점도의 생성물이 형성될 경우 용매내에서 수행될 수 있다.

[1번 블럭 공중합체의 제조방법]

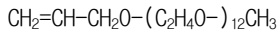
다음과 같은 평균 조성을 갖는 실록산 96.5g (0.0200몰)



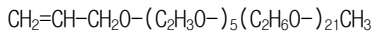
다음과 같은 평균 조성을 갖는 실록산 14.7g (0.0100몰)



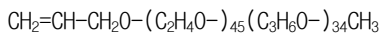
다음과 같은 평균 조성을 갖는 폴리에테르 7.5g (0.0125몰)



다음과 같은 평균 조성을 갖는 폴리에테르 56.6g (0.0375몰)

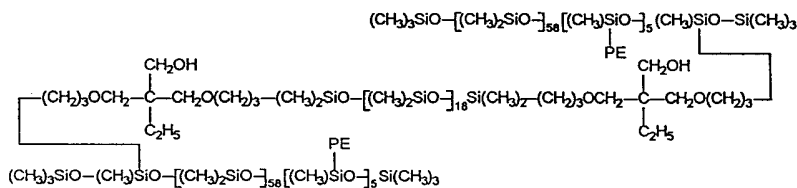


다음과 같은 평균 조성을 갖는 폴리에테르 301.8g (0.0750몰)



및 트리메틸올프로판 디알릴 에테르 4.3g (0.0200몰)

을 교반자, 온도계, 가스 유입구 및 환류 응축기가 장착된 플라스크에 채운다. 질소를 장치에 통과시키고 플라스크의 내용물을 격렬하게 교반시키면서 105지 가열시킨다. 그다음 10% 강도의 i-프로판올내 H₂PtCl₆ · 6H₂O 용액을 0.5 뱃치에 가한다. 약한 발열반응이 일어난다. 반응되도록 뱃치를 방지시킨다. 반응이 진행되면서 뱃치가 투명해진다. 3시간 30분후 SiH 전환율은 97.7% 이다 (알카리매질내 n-부탄올로 수소를 제거함으로써 측정). 밝은 노란색의 생성물이 얻어진다. 얻어진 1번 블럭 공중합체는 다음과 같은 평균 조성을 갖는다 :



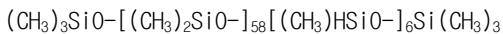
라디칼 PE 는 라디칼 $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{12}\text{CH}_3$ 10% 및

라디칼 $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_5(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{21}\text{CH}_3$ 30% 및

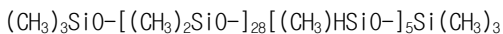
라디칼 $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{45}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{34}\text{CH}_3$ 60%로 구성된다.

[2번 블럭 공중합체의 제조방법]

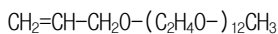
다음과 같은 평균 조성을 갖는 실록산 48.2g (0.0100몰)



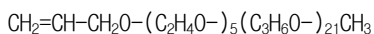
다음과 같은 평균 조성을 갖는 실록산 25.4g (0.0100몰)



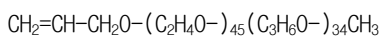
다음과 같은 평균 조성을 갖는 폴리에테르 6.8g (0.0113몰)



다음과 같은 평균 조성을 갖는 폴리에테르 51.0g (0.0338몰)



다음과 같은 평균 조성을 갖는 폴리에테르 271.6g (0.0675몰)

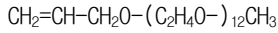


및 1,3-디비닐테트라메틸디실록산 1.9g (0.0100몰)

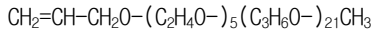
를 교반자, 온도계, 가스 유입구 및 환류 응축기가 장착된 플라스크에 채운다. 질소를 장치에 통과시키고 플라스크의 내용물을 교반시키면서 105%까지 가열시킨다. 그 다음 10% 강도의 i-프로판올내 H₂PtCl₆ · 6H₂O 용액 0.45g을 뱃치에 가한다. 약한 발열반응이 일어난다. 반응되도록 뱃치를 방지시킨다. 반응이 진행되

식중, R은 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_5-$ (예를들어 1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 옥타메틸싸이클로테트라실록산 및 식 $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5)\text{O}]_4$ 의 혼합물을 트리플루오로메탄설폰산으로 평행시켜 얻을 수 있는)

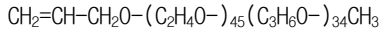
다음과 같은 평균 조성을 갖는 폴리에테르 7.5g (0.0125몰)



다음과 같은 평균 조성을 갖는 폴리에테르 56.6g (0.0375몰)



다음과 같은 평균 조성을 갖는 폴리에테르 301.8g (0.0750몰)

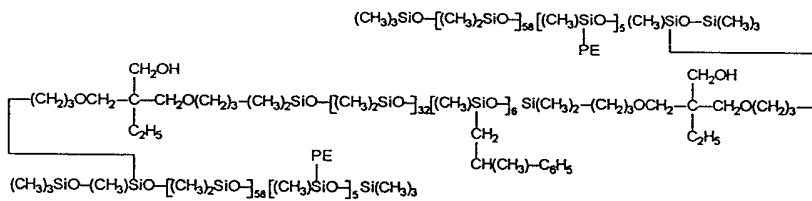


트리메틸올프로판 디알릴 에테르 4.3g (0.0200몰)

및 톨루엔 300ml

를 교반자, 온도계, 가스 유입구 및 환류 응축기가 장착된 플라스크에 채운다. 질소를 장치에 통과시키고 플라스크의 내용물을 교반시키면서 90°C 까지 가열시킨다. 그 다음 10% 강도의 이소프로판올내 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 용액 0.35g을 뱃치에 가한다. 약한 발열반응이 일어나기 시작한다. 반응되도록 뱃치를 방치시킨다. 반응이 진행되면서 뱃치가 투명해진다. 10시간후 SiH 전환율은 98.2%이다 (알카리 매질내 n-부탄올로 수소를 제거함으로써 측정). 그 다음 질소를 통과시키는 것을 중지하고 환류 응축기를 증류 부착물과 교환한다. 휘발성 성분이 80°C 온도 약 20mbar의 진공하에 증류되어 나온다. 밝은 노란색의 생성물이 남아있다.

얻어진 4번 블럭 공중합체는 다음과 같은 평균 조성을 갖는다 :



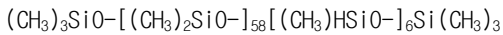
라디칼 PE 는 라디칼 $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{12}\text{CH}_3$ 10%

라디칼 $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_5(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{21}\text{CH}_3$ 30%

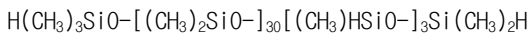
라디칼 $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{45}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{34}\text{CH}_3$ 60%로 구성된다.

[5번 블럭 공중합체의 제조방법]

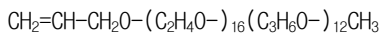
다음과 같은 평균 조성을 갖는 실록산 48.2g (0.0100몰)



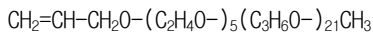
다음과 같은 평균 조성을 갖는 실록산 50.8g (0.0200몰)



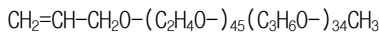
다음과 같은 평균 조성을 갖는 폴리에테르 9.8g (0.0163몰)



다음과 같은 평균 조성을 갖는 폴리에테르 73.6g (0.0488몰)



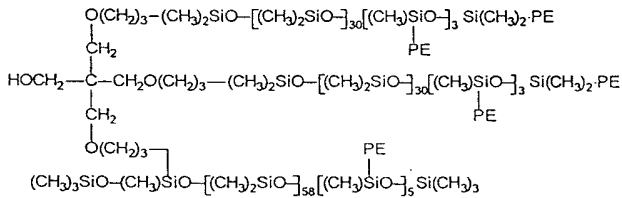
다음과 같은 평균 조성을 갖는 폴리에테르 392.3g (0.0975몰)



펜타에리스리톨 트리알릴 에테르 2.6g (0.0100) 및

Solvesso 150 385g

을 먼저 교반자, 온도계, 가스 유입구 및 환류 응축기가 장착된 플라스크에 취한다. 질소를 장치에 통과시키고 플라스크의 내용물을 교반시키면서 105°C 까지 가열시킨다. 그 다음 10% 강도의 이소프로판올내 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 용액 0.6g을 뱃치에 가한다. 약한 발열반응이 일어나기 시작한다. 뱃치는 반응되도록 방치시킨다. 반응이 진행되면서 뱃치가 투명해진다. 3시간후 SiH 전환율은 100%이다 (알카리 매질내 n-부탄올로 수소를 제거함으로써 측정). Solvesso 150내 목적하는 블럭 공중합체가 투명한 노란색의 용액으로 얻어진다. 얻어진 5번 블럭 공중합체는 다음과 같은 평균 조성을 갖는다. :



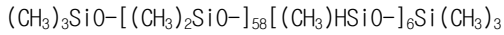
라디칼 PE 는 라디칼 $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{12}\text{CH}_3$ 10%

라디칼 $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_5(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{21}\text{CH}_3$ 30%

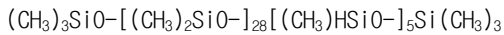
라디칼 $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{45}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{34}\text{CH}_3$ 60%로 구성된다.

[6번 블럭 공중합체의 제조방법]

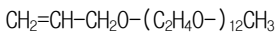
다음과 같은 평균 조성을 갖는 실록산 48.2g (0.0100몰)



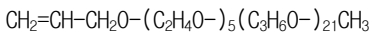
다음과 같은 평균 조성을 갖는 실록산 25.4g (0.0100몰)



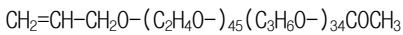
다음과 같은 평균 조성을 갖는 폴리테르 6.8g (0.0113몰)



다음과 같은 평균 조성을 갖는 폴리테르 51.0g (0.0338몰)



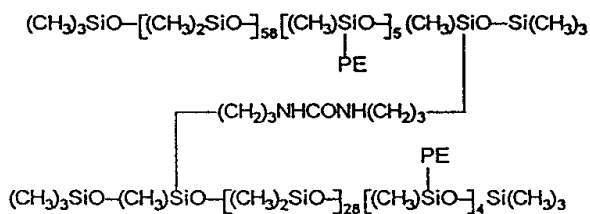
다음과 같은 평균 조성을 갖는 폴리테르 264.6g (0.0675몰)



디알릴우레아 1.4g (0.0100) 및

Solvesso 150 265g

을 먼저 교반자, 온도계, 가스 유입구 및 환류 응축기가 장착된 플라스크에 취한다. 질소를 장치에 통과시키고 플라스크의 내용물을 교반시키면서 105°C까지 가열시킨다. 그 다음 10% 강도의 이소프로판올내 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 용액 0.45g을 뱃치에 가한다. 약한 발열반응이 일어나기 시작한다. 뱃치는 반응되도록 방치시킨다. 반응이 진행되면서 뱃치가 투명해진다. 7시간후 SiH 전환율은 98.6%이다 (알카리 매질내 n-부탄올로 수소를 제거함으로써 측정). Solvesso 150내 목적하는 블럭 공중합체가 투명한 노란색의 용액으로 얻어진다. 얻어진 6번 블럭 공중합체는 다음과 같은 평균 조성을 갖는다 :



라디칼 PE 는 라디칼 $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{12}\text{CH}_3$ 10%

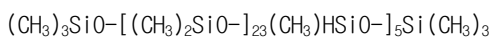
라디칼 $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_5(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{21}\text{CH}_3$ 30%

라디칼 $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{42}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{34}\text{CH}_3$ 60%로 구성된다.

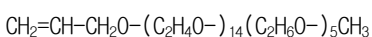
[7번 블럭 공중합체의 제조방법]

단계 a)

다음과 같은 평균 조성을 갖는 실록산 86.7g (0.040몰)



및 다음과 같은 평균 조성을 갖는 폴리테르 179.9g (0.0176몰)¹⁾



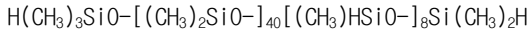
(¹⁾ : 뒤이어 일어나는 커플링 반응에 사용되기 위해서 사용된 실록산 분자당 SiH 그룹이 한 개 남아있다

하더라도, 이차 반응에 의해 반응성 말단 이중 결합이 없어지고 내부 이중 결합이 생기는 재배열이 일어나므로써 보상되기 때문에 반응물은 소량 사용된다)

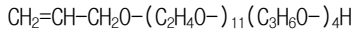
을 먼저 교반자, 온도계, 가스 유입구 및 환류 응축기가 장착된 플라스크에 취한다. 질소를 장치에 통과시키고 플라스크의 내용물을 격렬하게 교반시키면서 100℃까지 가열시킨다. 그 다음 [PtCl₂(NH₃)₂]를 8mg 뱃치에 가한다. 반응이 진행되면서 뱃치가 투명해진다. 3시간 후 뱃치는 플라스크 내용물중 잔류 SiH 함량이 대략 사용된 실록산 분자당 하나의 SiH 그룹이 남아있음이 확실시되는 정도까지 반응한다.

단계 b)

다음과 같은 평균 조성을 갖는 실록산 143.3g (0.040몰)



및 다음과 같은 평균 조성을 폴리에테르 306.5g (0.0396몰)¹⁾

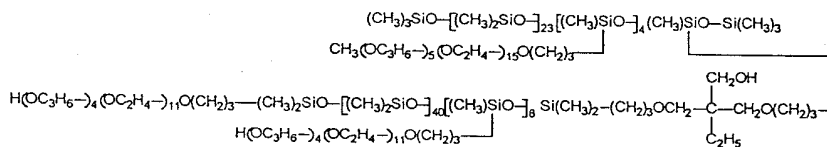


¹⁾ : 7번 블록 공중합체의 단계 a)를 참조하십시오

을 먼저 교반자, 온도계, 가스 유입구 및 환류 응축기가 장착된 플라스크에 취한다. 질소를 장치에 통과시키고 플라스크의 내용물을 격렬하게 교반시키면서 100℃까지 가열시킨다. 그 다음 [PtCl₂(NH₃)₂]를 14mg 뱃치에 가한다. 반응이 진행되면서 뱃치가 투명해진다. 3시간 후 뱃치는 플라스크 내용물중 잔류 SiH 함량이 대략 사용된 실록산 분자당 하나의 SiH 그룹이 남아있음이 확실시되는 정도까지 반응한다.

단계 c) [커플링]

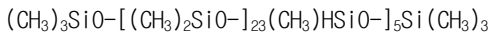
단계 a)를 단계 b)에 전부 가한다. 격렬하게 혼합시킨 후 트리메틸올프로판 디알릴 에테르 8.6g (0.04몰) 및 시스-[PtCl₂(NH₃)₂]를 22mg 가한다. 질소 대기하에 추가로 교반시킨 다음, 6시간후 SiH 전환율은 98.6%에 도달한다. (알카리 매질내 n-부탄올로 수소를 제거함으로써 측정). 밝은 노란색 생성물이 얻어진다. 얻어진 7번 블록 공중합체는 다음과 같은 평균 조성을 갖는다 :



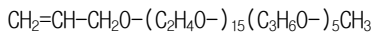
[8번 블록 공중합체의 제조방법]

단계 a)

다음과 같은 평균 조성을 갖는 실록산 86.7g (0.040몰)



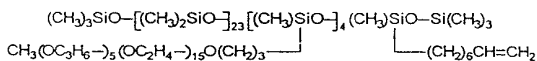
및 다음과 같은 평균 조성을 갖는 폴리에테르 179.9g (0.0176몰)¹⁾



¹⁾ : 7번 블록 공중합체의 단계 a)를 참조하십시오

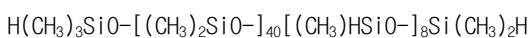
을 먼저 교반자, 온도계, 가스 유입구 및 환류 응축기가 장착된 플라스크에 취한다. 질소를 장치에 통과시키고 플라스크의 내용물을 격렬하게 교반시키면서 100℃까지 가열시킨다. 그 다음 시스-[PtCl₂(NH₃)₂]를 8mg 뱃치에 가한다. 반응이 진행되면서 뱃치가 투명해진다. 3시간 후 뱃치는 플라스크 내용물중 잔류 SiH 함량이 대략 사용된 실록산 분자당 하나의 SiH 그룹이 남아있음이 확실시되는 정도까지 반응한다.

1,7-옥타디엔 13.2g (0.12몰) 및 시스-[PtCl₂(NH₃)₂] 9mg을 뱃치에 가한다. 100℃에서 추가로 교반시킨 다음 6시간 후 SiH의 전환율은 98.9%에 이른다. 그 다음 관량의 1,7-옥타디엔을 100℃의 온도 및 약 15mbar의 진공하에 증류시켜버린다. 얻어진 중간물질은 다음과 같은 평균 조성을 갖는다 :

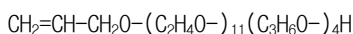


단계 b)

다음과 같은 평균 조성을 갖는 실록산 143.3g (0.040몰)

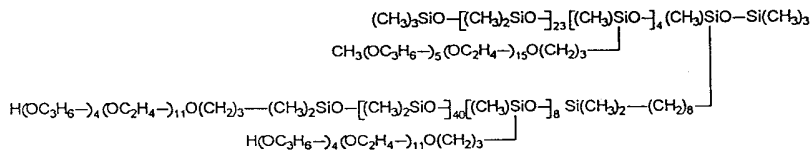


및 다음과 같은 평균 조성을 폴리에테르 306.5g (0.0396몰)¹⁾



¹⁾ : 7번 블록 공중합체의 단계 a)를 참조하십시오

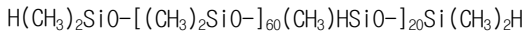
을 먼저 교반자, 온도계, 가스 유입구 및 환류 응축기가 장착된 플라스크에 취하고 격렬하게 혼합시킨 다음 단계 a)를 전부 가한다. 질소를 장치에 통과시키고 플라스크의 내용물을 격렬하게 교반시키면서 100℃까지 가열시킨다. 그 다음 시스-[PtCl₂(NH₃)₂]를 22mg 뱃치에 가한다. 9시간 후 SiH 전환율은 97.5%에 도달한다. (알카리 매질내 n-부탄올로 수소를 제거함으로써 측정). 밝은 노란색 생성물이 얻어진다. 얻어진 8번 블록 공중합체는 다음과 같은 평균 조성을 갖는다 :



[9번 블록 공중합체의 제조방법]

단계 a)

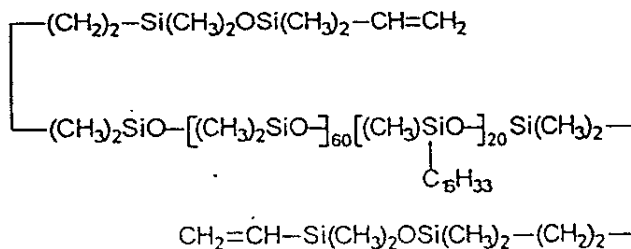
다음과 같은 평균 조성을 갖는 실록산 205.5g (0.02몰)



(예를들어, 1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 옥타메틸사이클로테트라실록산 및 식 [(CH₃)(C₁₆H₃₃)SiO-]₄의 혼합물을 트리플루오로메탄설폰산으로 평형시켜 얻을 수 있는)

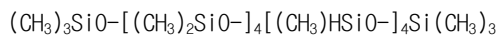
1,3-디비닐테트라메틸디실록산 18.6g (0.10몰)

을 먼저 교반자, 온도계, 가스 유입구 및 환류 응축기가 장착된 플라스크에 취한다. 질소를 장치에 통과시키고 플라스크의 내용물을 교반시키면서 100℃까지 가열시킨다. 그 다음 Pt₂Cl₄(C₆H₁₀)₂]를 12mg 뱃치에 가하고 혼합물을 4시간동안 교반시킨다. 그런 후엔 SiH-결합된 수소가 더 이상 검출되지 않는다. 과량으로 사용한 1,3-디비닐테트라메틸디실록산은 120℃에서 진공(약 15mbar)내에서 증류시킨다. 다음과 같은 평균 조성을 갖는 실록산 0.02mg 이 중간물질로서 얻어진다 :

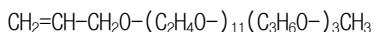


단계 b)

다음과 같은 평균 조성을 갖는 실록산 28.0g (0.040몰)

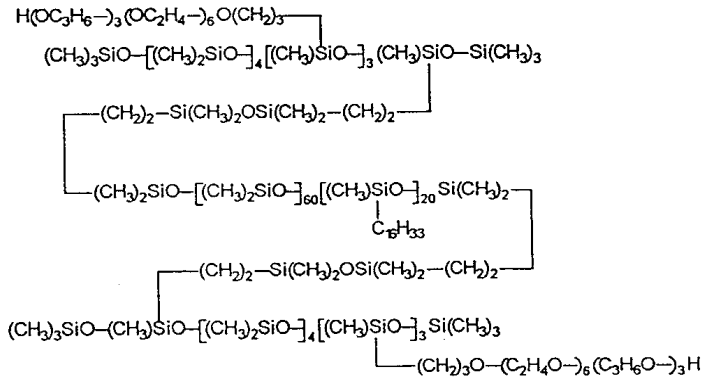


및 다음과 같은 평균 조성을 폴리에테르 65.5g (0.132몰)¹⁾



(¹⁾ : 7번 블록 공중합체의 단계 a)를 참조하십시오

을 먼저 교반자, 온도계, 가스 유입구 및 환류 응축기가 장착된 플라스크에 취한다. 질소를 장치에 통과시키고 플라스크의 내용물을 격렬하게 교반시키면서 100℃까지 가열시킨다. 그 다음 시스-[PtCl₂(NH₃)₂]를 6mg 뱃치에 가한다. 반응이 진행되면서 뱃치가 투명해진다. 3시간 후 뱃치는 플라스크 내용물중 잔류 SiH 함량이 대략 사용된 실록산 분자당 하나의 SiH 그룹이 남아있음이 확실시되는 정도까지 반응한다. 그 다음 단계 a) 전부와 핵심 라우레이트 306g을 단계 b)에 가하고 100℃에 도달한 후에 추가량의 Pt₂Cl₄(C₆H₁₀)₂] 16mg을 가한다. 9시간 후 SiH 전환율은 96%에 도달한다. 투명한 노란색 용액이 얻어진다. 이 용액은 다음과 같은 평균 조성을 갖는 9번 블록 공중합체를 함유한다. :

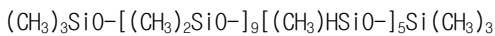


[10번 블럭 공중합체의 제조방법]

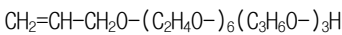
다음과 같은 평균 조성을 갖는 실록산 118.7g (0.02몰)



다음과 같은 평균 조성을 갖는 실록산 22.6g (0.02몰)



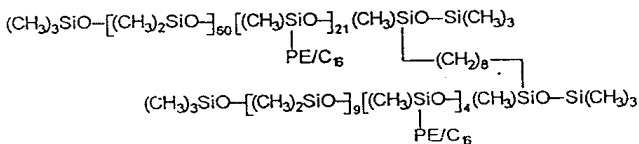
다음과 같은 평균 조성을 폴리에테르 49.6g (0.10몰)¹⁾



1,7-옥타디엔 2.2g (0.02몰) 및

헥실 라우레이트 311g (용매로 사용)

을 먼저 교반자, 온도계, 가스 유입구 및 환류 응축기가 장착된 플라스크에 취한다. 질소를 장치에 통과 시키고 플라스크의 내용물을 격렬하게 교반시키면서 90℃까지 가열시킨다. 그 다음 시스-[PtCl₂(NH₃)₂]를 20mg 뱃치에 가한다. 10분후에 온도는 115℃까지 상승하는데 1-헥사데켄 117.8g (0.525몰)을 적가한다. 온도가 120℃ 이상 상승되지 않도록 한다. 그 다음 반응이 9시간 더 계속되도록 방지한다. SiH 전환율은 97.6%에 달한다. 투명한 노란색의 용액이 얻어진다. 이 용액은 다음과 같은 평균 조성을 갖는 10번 블럭 공중합체를 함유한다. :



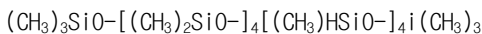
라디칼 PE/C₁₆은 라디칼 -(CH₂)₃O-(C₂H₄O-)₆(C₃H₆O-)₃H 16% 및

라디칼 -C₁₆H₃₃ 84%로 구성된다.

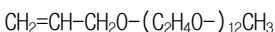
[11번 블럭 공중합체의 제조방법]

단계 a)

다음과 같은 평균 조성을 갖는 실록산 70.0g (0.10몰)



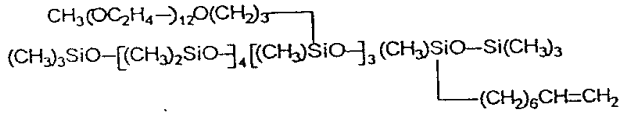
및 다음과 같은 평균 조성을 폴리에테르 198.0g (0.33몰)¹⁾



(¹⁾ : 7번 블럭 공중합체의 단계 a)를 참조하십시오

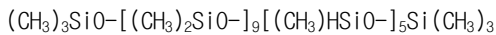
을 먼저 교반자, 온도계, 가스 유입구 및 환류 응축기가 장착된 플라스크에 취한다. 질소를 장치에 통과 시키고 플라스크의 내용물을 격렬하게 교반시키면서 100℃까지 가열시킨다. 그 다음 시스-[PtCl₂(NH₃)₂]를 9mg 뱃치에 가한다. 반응이 진행되면서 뱃치가 투명해진다. 3시간후 뱃치는 플라스크 내용물중 잔로 SiH 함량이 대략 사용된 실록산 분자당 하나의 SiH 그룹이 남아있음이 확실시되는 정도까지 반응한다.

1,7-옥타디엔 33.0g (0.3몰) 및 시스-[PtCl₂(NH₃)₂] 14mg을 뱃치에 가한다. 100℃에서 추가로 교반시킨 다음 6시간 후 SiH의 전환율은 99.2%에 이른다. 그 다음 과량의 1,7-옥타디엔을 100℃의 온도 및 약 15mbar의 진공하에 증류시킨다. 얻어진 중간물질은 다음과 같은 평균 조성을 갖는다 :

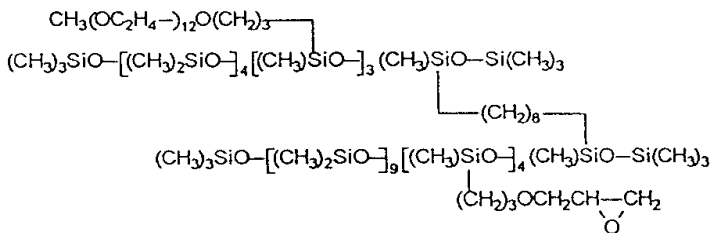


단계 b)

다음과 같은 평균 조성을 갖는 실록산 113.0g (0.10몰)



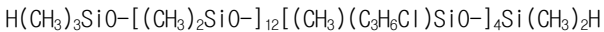
을 교반자, 온도계, 가스 유입구 및 환류 응축기가 장착된 또다른 플라스크에 취하고 격렬하게 혼합시킨 다음 단계 a)를 전부 가한다. 질소를 장치에 통과시키고, 플라스크의 내용물을 교반시키면서 100°C까지 가열시킨다. 그 다음 시스-[PtCl₂(NH₃)₂] 6mg 및 소듐 카보네이트 1g을 뱃치에 가한 다음, 알릴 글리시딜 에테르 50.2g (0.44몰)¹⁾ (1) : 7번 블럭 공중합체의 단계 a)를 참조하시오)을 20분 동안 적가한다. 1시간 후 뱃치는 플라스크 내용물중 잔류 SiH 함량이 대략 사용된 실록산 분자당 하나의 SiH 그룹이 남아있음이 확실시되는 정도까지 반응한다. 단계 a) 및 시스-[PtCl₂(NH₃)₂] 8mg을 가한 다음, 반응이 추가로 7시간 더 계속되도록 방치시킨다. SiH 전환율은 96.9%에 도달한다. 120°C 및 약 15mbar에서 휘발성 성분을 증류시킨다. 냉각시킨 후 뱃치를 여과시킨다. 맑은 노란색 생성물이 얻어진다. 얻어진 11번 블럭 공중합체는 다음과 같은 평균 조성을 갖는다.



11번 블럭 공중합체는 반응성 그룹을 가지며 추가적인 화학 반응이 가능하다 : 예를들어 이들로부터 쿼터 및 베타인 (본 명세서에서, 예를들어 DE-C-34 17 912)을 제조할 수 있다. 베타인은 예를들어 화장품 조제 물내에 사용된다.

[12번 블럭 공중합체의 제조방법]

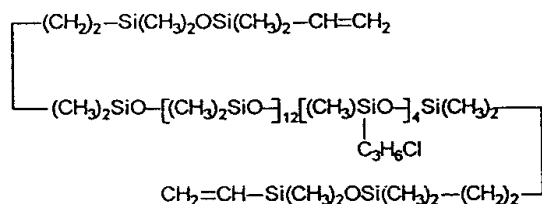
다음과 같은 평균 조성을 갖는 실록산 157.1g (0.10몰)



(예를들어 1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 옥타메틸싸이클로테트라실록산 및 식 [(CH₃)(C₃H₆Cl)SiO]₄의 혼합물을 트리플루오로메탄설폰산으로 평형시켜 얻을 수 있는)

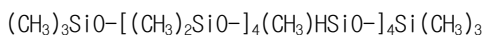
및 1,3-디비닐테트라메틸디실록산 93.2g (0.50몰)

을 교반자, 온도계, 가스 유입구 및 환류 응축기가 장착된 플라스크에 취한다. 질소를 장치에 통과시키고, 플라스크의 내용물을 교반시키면서 100°C까지 가열시킨다. 그 다음 Pt₂Cl₄(C₆H₁₀)₂를 12mg 뱃치에 가하고 혼합물을 3시간 30분동안 교반시킨다. 그런 후엔 SiH-결합된 수소가 더이상 검출되지 않는다. 과량으로 사용한 1,3-디비닐테트라메틸디실록산은 120°C에서 진공 (약 15mbar)내에서 증류시킨다. 다음과 같은 평균 조성을 갖는 실록산 0.01mg 이 중간물질로서 얻어진다 :



단계 b)

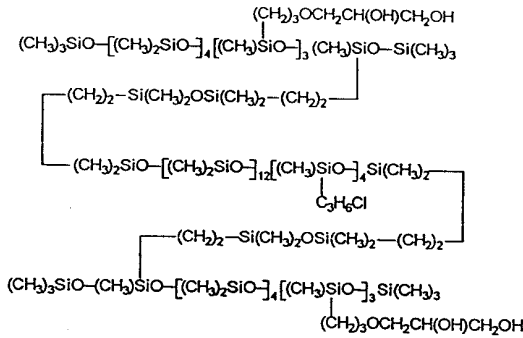
다음과 같은 평균 조성을 갖는 실록산 139.9g (0.20몰)



및 3-알릴옥시-1,2-프로판디올 87.2g (0.66몰)¹⁾ (1) : 7번 블럭 공중합체의 단계 a)를 참조하시오)

을 먼저 교반자, 온도계, 가스 유입구 및 환류 응축기가 장착된 또다른 플라스크에 취한다. 질소를 장치에 통과시키고 플라스크의 내용물을 격렬하게 교반시키면서 100°C까지 가열시킨다. 그 다음 Na₂CO₃ 2.3g 및 Pt₂Cl₄(C₆H₁₀)₂ 30mg을 뱃치에 가한다. 반응이 진행되면서 뱃치가 투명해진다. 35분후 뱃치는 플라스크 내용물중 잔류 SiH 함량이 대략 사용된 실록산 분자당 하나의 SiH 그룹이 남아있음이 확실시되는 정도까

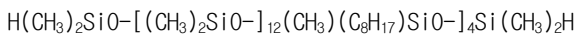
지 반응한다. 그 다음 단계 a)에서 얻은 생성물 전부를 뱃치에 가하고 100℃에서 계속 교반한다. 4시간 30분후 SiH 전환율은 97.8%에 달한다. (알카리 매질내 n-부탄올로 수소를 제거함으로써 측정). 실온까지 냉각시킨 후 뱃치를 여과시킨다. 투명한 노란색 용액이 얻어진다. 얻어진 12번 블럭 공중합체는 다음과 같은 평균 조성을 갖는다 :



[13번 공중합체의 제조방법]

단계 a)

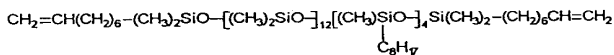
다음과 같은 평균 조성을 갖는 실록산 174.4g (0.10몰)



(예를들어 1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 옥타메틸사이클로테트라실록산 및 식 $[(\text{CH}_3)(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SiO})_4]$ 의 혼합물을 트리플루오로메탄설폰산으로 평형시켜 얻을 수 있는)

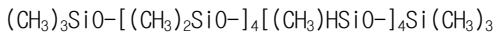
및 1,7-옥타디엔 55.1g (0.50몰)

을 교반자, 온도계, 가스 유입구 및 환류 응축기가 장착된 플라스크에 취한다. 질소를 장치에 통과시키고 플라스크의 내용물을 교반시키면서 100℃까지 가열시킨다. 그다음 $\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{C}_6\text{H}_{10})_2$ 를 16mg 뱃치에 가하고 혼합물을 4시간동안 교반시킨다. 그런후엔 SiH-결합된 수소가 더 이상 검출되지 않는다. 과량으로 사용한 1,7-옥타디엔은 100℃에서 진공 (약 15mbar)내에서 증류시킨다. 다음과 같은 평균 조성을 갖는 실록산 0.01mg 이 중간물질로서 얻어진다 :



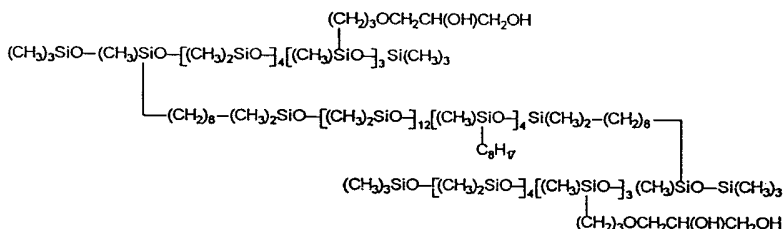
단계 b)

다음과 같은 평균 조성을 갖는 실록산 139.9g (0.20몰)



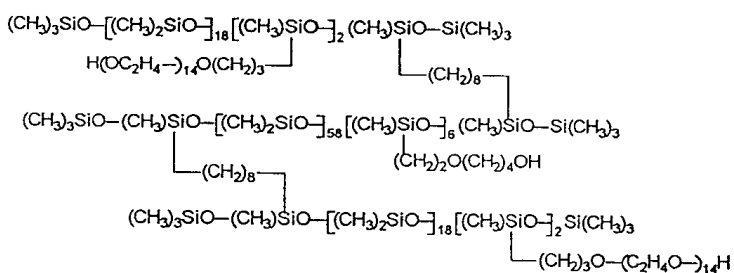
및 3-알릴옥시-1,2-프로판디올 87.2g (0.66몰)¹⁾ (1) : 7번 블럭 공중합체의 단계 a)를 참조하십시오)

을 교반자, 온도계, 가스 유입구 및 환류 응축기가 장착된 플라스크에 취한다. 질소를 장치에 통과시키고 플라스크의 내용물을 격렬하게 교반시키면서 100℃까지 가열시킨다. 그 다음 Na_2CO_3 2.3g 및 $\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{C}_6\text{H}_{10})_2$ 30mg을 뱃치에 가한다. 반응이 진행되면서 뱃치가 투명해진다. 40분 후 뱃치는 플라스크 내용물중 잔류 SiH 함량이 대략 사용된 실록산 분자당 하나의 SiH 그룹이 남아있음이 확실시되는 정도까지 반응한다. 그 다음 단계 a)에서 얻은 생성물 전부를 뱃치에 가하고 100℃에서 계속 교반한다. 그 다음 단계 a)에서 얻은 생성물 전부를 뱃치에 가하고 100℃에서 계속 교반한다. 4시간 30분후 SiH 전환율은 97.8%에 달한다. (알카리 매질내 n-부탄올로 수소를 제거함으로써 측정). 실온까지 냉각시킨 후 뱃치를 여과시킨다. 투명한 노란색 용액이 얻어진다. 얻어진 13번 블럭 공중합체는 다음과 같은 평균 조성을 갖는다 :

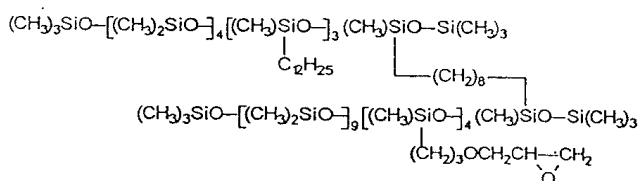


추가로, 다음의 블럭 공중합체들은 상기한 방법들에 의해 제조되어진다.

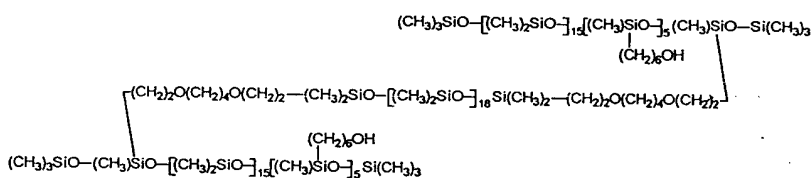
[14번 블록 공중합체]



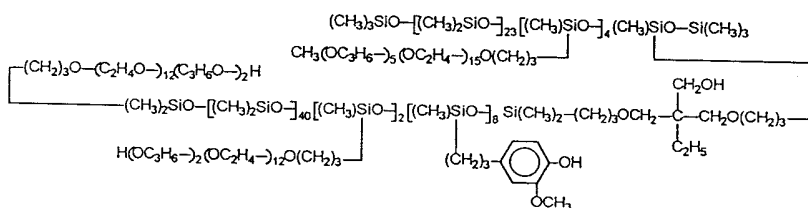
[15번 블록 공중합체]



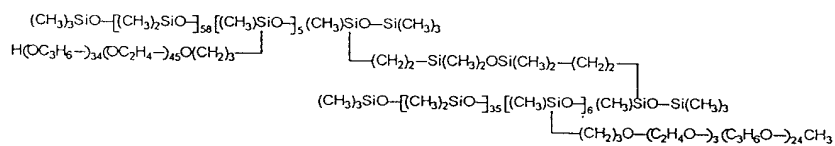
[16번 블록 공중합체]



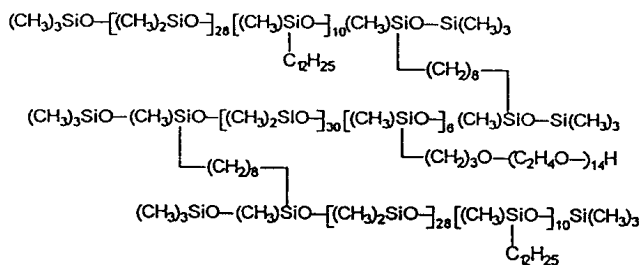
[17번 블록 공중합체]



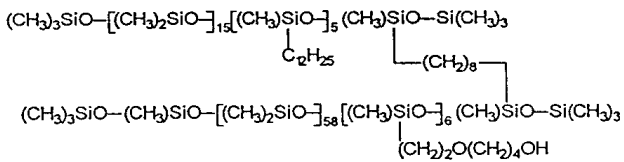
[18번 블록 공중합체]



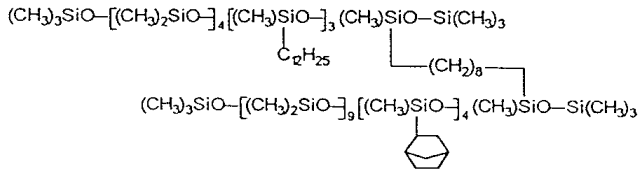
[19번 블록 공중합체]



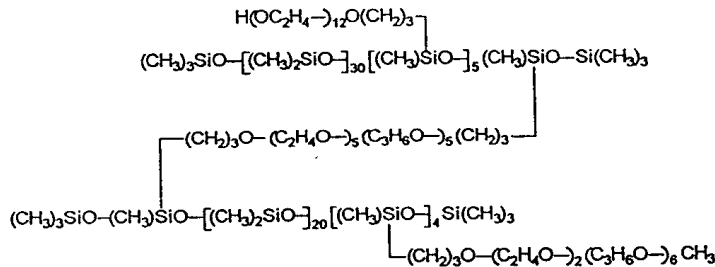
[20번 블록 공중합체]



[21번 블록 공중합체]

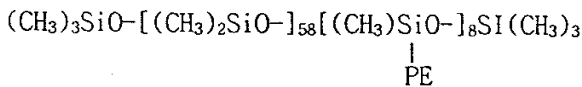


[22번 블록 공중합체]

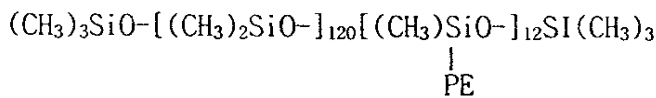


또한, 본 발명에 따르지 않은 다음의 V1-V5번 블록 공중합체는 문헌 및 특허에 공개된 공지 방법으로 제조되었다 (이들은 후술하는 성능 특성의 검사에 비교 물질로 쓰여진다)

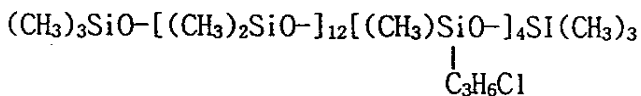
V1번 블록 공중합체 :

라디칼 PE 는 라디칼 $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O-})_{12}\text{CH}_3$ 10% 및라디칼 $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O-})_5(\text{C}_3\text{H}_6\text{O-})_{21}\text{CH}_3$ 30% 및라디칼 $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O-})_{45}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O-})_{34}\text{CH}_3$ 60%로 구성된다.

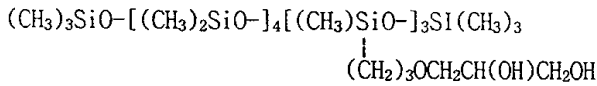
V2번 블록 공중합체 :

라디칼 PE 는 라디칼 $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O-})_{12}\text{CH}_3$ 10% 및라디칼 $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O-})_5(\text{C}_3\text{H}_6\text{O-})_{21}\text{CH}_3$ 30% 및라디칼 $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O-})_{45}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O-})_{34}\text{CH}_3$ 60%로 구성된다.

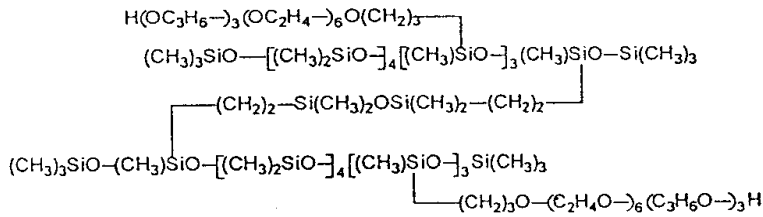
V3번 블록 공중합체 :



V4번 블럭 공중합체 :



V5번 블럭 공중합체 :



예를 보고 알 수 있듯이, 신규의 구조 원칙에 의해 개별적인, 결합된 실록산 블럭 공중합체가 상이한 특성을 갖도록 만들어질 수 있는 실록산 블럭 공중합체를 제조하는 것이 가능하다. 따라서, 예를 들어 수많은 다른 이용 분야에서의 문제점을 해결할 주문제작된 것과 같은 활성 물질을 합성가능하다. 이들은 예를 들면 화장품 조제물에 대한 첨가제, 직물 및 종이 피복물 (티슈)에 대한 첨가제, 마감재 및 표면 피복물에 대한 첨가제로, 폴리우레탄 발포물 제조시 유화제, 발포방지제, 안정화제로서 또 반응성 그룹이 존재할 경우 반응물로서 사용되는 것을 포함한다. 다음에서는 몇몇 용도에서의 신규한 실록산 블럭 공중합체의 용법에 대해 예시적으로 기술하고 있다.

본 발명의 1, 2, 및 3번 블럭 공중합체와 본 발명에 따르지 않은 V1 및 V2번 블럭 공중합체를 다음의 가요성 발포 조제물에 첨가제로서 검사한다 :

[가요성-발포 조제물]

	중량부
폴리올 (OH수 : 46, 11% EO)	100
물	5
3차 아민	0.15
틴 옥토에이트	0.23
물리적 발포제	5
안정화제	가변량
이소시아네이트 T 80	63.04

발포 과정에서는 폴리올이 300g 사용된다. 다른 조제물 성분은 이에 따라 전환시킨다.

안정화제로서 첨가제를 테스트함에 있어서, 격렬하게 교반시키면서 폴리올, 물, 아민, 틴 옥토에이트, 안정화제 및 발포제를 혼합시킨다. 다음에는 이소시아네이트를 가하고, 이 혼합물을 3000rpm에서 7초동안 교반시키고 종이로 안을 댄 목재 상자 (바닥 면적 27cm x 27cm)에 붓는다. 예를 들어 셀 조절제로서와 같이, 또다른 성질에 대하여 첨가제를 테스트하기 위하여, 물론 다른 안정화제 또한 사용가능하다. 발포물이 형성되면, 사용된 안정화제를 평가하기 위하여 다음의 데이터를 측정한다 :

1. 상향 상의 말단에 발포물이 침전됨.

(하기 표에서는 침전이라 표기함)

2. 발포물 cm 당 셀의 개수를 현미경하에서 셈.

발포 중에 얻어진 결과는 하기 표1에 나타내어져 있다. 결과는 신규한 블럭 공중합체가 의도된 성질의 범위내에서 우수한 방식으로 조절될 수 있어서, 예를 들면 PU 발포물에 사용될 경우 안정하고 미세한 발포물을 얻을 수 있다. 신규 첨가제 몇몇은 종래의 V2 및 V2번 블럭 공중합체보다 우수하다. 따라서 1 및 2번 블럭 공중합체를 사용하면 침전이 적고 셀이 양호하고 미세하다는 두 특성이 특히 이롭게도 조합하여 얻어진다.

[표 1]

사용된 공중합체	중량부	침전 (cm)	cm 당 셀
1	0.6/0.5	0.2/0.4	15/14
2	0.6/0.5	0.3/0.5	15/14
3	0.6/0.5	0.7/1.0	14/13
V1	0.6/0.5	0.5/0.6	13/12
V2	0.6/0.5	0.3/0.6	13/12

11, 12, 13, V3 및 V4번 블럭 공중합체를 페인트 첨가제로서 테스트한다. 성능 특성을 테스트함에 있어서 개질된 실리콘을 1중량%의 양만큼 공기중-경화 페인트 시스템에 혼합시키고 이 혼합물을 40마이크로미터의 와이어 코터로 본더 강철패널에 도포시킨다. 마감물을 20℃에서 2일동안 경화시킨 다음 Tesaband 4154 테이프를 사용하여 표피 테스트를 함으로써 피복물의 박리성을 테스트한다. 얻어진 마감물의 굽힘 저항 크기는 3개의 나사상에 놓인 500g의 표본을 마감물을 가로질러 분당 30cm의 속도로 끌어당기는데 필요한 장력이다. 마감물 특성중 안정성을 테스트하기 위하여, 마감물을 흐르는 20℃ 물에 10분동안 행군 다음 마감물이 건조된 후 박리성과 굽힘 저항을 상기한 바와 같이 반복 측정한다. 결과는 표 2에 나타내었다.

[표 2]

1중량%의 공중합체를 함유하는 페인트	박리성[N]	굽힘 테스트 [N]	혼화성	세척후 박리성 [N]	세척후 굽힘 테스트 [N]
첨가제가 없는 피복물	11.6	3.2		11.7	3.2
V3	3.7	0.9	빈약	9.8	3.0
V4	8.2	2.7	양호	8.4	2.7
11	5.0	1.3	만족할 정도로 양호	5.4	1.4
12	4.7	1.1	양호	4.9	1.3
13	4.4	1.1	양호	4.5	1.2

본 발명의 물질이 페인트에 굽힘 저항 특성 및 접착 특성을 둘다 주었음을 발견하였다. 치환체의 성질 및 치환체의 개수 및 극성과 실리콘 사슬과의 관계로 인하여 첨가제의 극성, 따라서 또한 사용된 페인트 조제물내에서의 혼화성이 조절가능하고, 피복 시스템의 개별적 극성이 조절 가능하다. 본 발명의 생성물은 접착 및 굽힘 저항 특성과 양호한 혼화성 및 내구성을 서로 조합시키려는 노력에 의하여 상당한 이점을 갖는다.

헥실 라우레이트내 강도 50중량%의 용액으로 존재하는 9, 10번 블럭 공중합체는 수중유(W/O) 유액을 제조하는 유화제로 사용된다. 본 발명에 따르지 않는 V5번 블럭 공중합체를 비교물질로 사용한다.

[유액 조제물]

성분a)	중량%
유화제	2.0
트리글리세릴 트리올레이트	0.5
옥타메틸싸이클로테트라실록산	8.5
이소프로필 미리스테이트	4.0
바셀린 DAB 8	5.0
성분b)	
물	78.0
NaCl	2.0

유액을 교반자가 장착된 유리 용기에서 제조한다. 성분 a)를 용기에 넣고 교반시키면서 약하게 가열시킨다. 소듐 클로라이드가 용해된 물을 유화제 및 오일혼합물에 가한다. 얻어진 유액은 실온에 달할 때까지 교반시킨다.

9 및 10번 블럭 공중합체로 상기와 같은 방식으로, 심지어 2주후에도 유액이 분해되는 흔적이 보이지 않는 안정하고 크림성의 유액을 얻는다. 유액은 피부위에 잘 퍼발라지고 양호한 흡수성을 지녔다. 다른 한편 단지 1주일후에도 V5번 블럭 공중합체를 사용하여 만든 유액은 유액의 상단부와 비교할 때 유리용기 바닥에서는 비균일한 혼탁도를 보여주는데, 이는 초기 상분리를 나타내는 것이다.

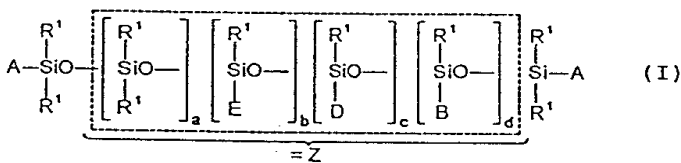
발명의 효과

이와 같이된 본 발명은 결합된 상이한 실록산 블럭 공중합체를 갖는 전술한 평균 식(I)의 신규한 실록산 블럭공중합체 및 이들의 계면활성제, 특히 폴리우레탄 발포물 제조시 첨가제로 사용하면 첨가제의 극성, 사용된 페인트 조제물 내에서의 혼화성이 조절가능하고, 피복시스템의 개별적 극성이 조절가능하며, 생성된 생성물은 접착, 굽힘, 저항특성과 양호한 혼화성 및 내구성을 조합시키는데 효과적이고, 유액은 피부위에 균활하게 도포되고 양호한 흡수성을 갖는 등 효과적인 것이다.

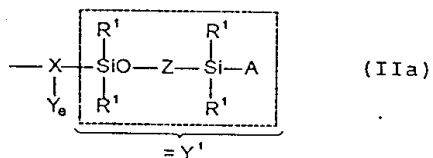
(57) 청구의 범위

청구항 1

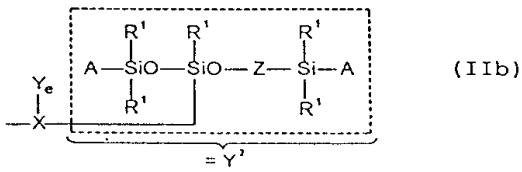
하기 일반 평균식의 실록산 블럭 공중합체.



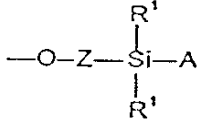
상기식 중에서 기와 지수들은 다음과 같은 의미를 갖는다 : A는 라디칼 R¹, 기 E 또는 다음 화학식 (IIa)의 기



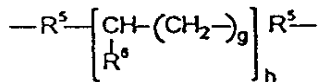
또는 다음 화학식(IIb)의 기(라디칼)이며,



B는 식(IIa) 또는 (IIb)의 기(라디칼)이며 Y는 Y¹ 또는 Y² 라디칼 D는 하기(화학식)식의 기(라디칼)이고



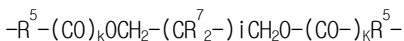
R¹은 탄소원자수 1 내지 30의 알킬기(라디칼), 치환된 알킬라디칼, 임의 선택적으로 치환된 아릴 기 또는 임의 선택적으로 치환된 알카릴 라디칼인데, 여기서 R¹의 최소 80%는 메틸그룹이며, a는 3-200의 값을 갖고, b는 0-50의 값을 갖고, c는 0-10의 값을 갖고, d는 0-5의 값을 갖고, e는 0-4의 값을 갖는데, 기(라디칼) A, B 및 D의 각부분 Z 내에 있는, a, b, c, d 및 e의 값을 서로 다를 수 있으며, E는 a) 다음 일반식의 기 -R²f-O-(C_mH_{2m}O-)_nR³ (식중, R²는 분기된 것 일수 있는 2가의 알킬 라디칼이고, f는 값 0 또는 1을 가지고, m은 평균 2 내지 4의 값을 갖고, n은 0 내지 100의 값을 갖으며, R³은 수소, 탄소원자수 1-6(C₁₋₆)을 갖는 선택적으로 치환된 알킬기, 아실기(라디칼) 또는 R⁴가 선택적으로 치환된 알킬 또는 아릴기인 -O-CO-NH-R⁴기임 및 b) 에폭시-기능화 알킬치환기를 선택적으로 함유하는 복소(이질) 원자들의 의미를 갖는 기와 c) 방향족 또는 분기되어 있을 수 있고 부분적 또는 완전히 에테르화 또는 에스테르화 되어 있을 수 있는 모노-, 디- 및 트리하이드록시 알킬치환기 및 d) 선택적으로 분기되어 있을 수 있는 할로겐-또는 슈도할로겐- 치환된 알킬, 아릴 또는 아랄킬 기이며, X = 다음 화학식의 가교 기(라디칼)



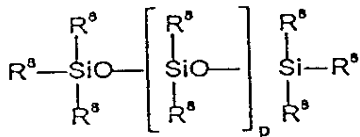
식중, R⁵는 분기되어 있을 수도 있는 2가 알킬기이고, R⁶는 수소, 선택적으로 분기된 알킬기 또는 기 R⁵이고, g는 0 내지 5의 값을 가지고, h는 0 내지 4의 값을 가짐, 또는 다음 화학식의 가교 기.



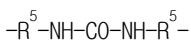
위 식에서 R⁵는 상기에서와 같은 의미를 갖고 m'는 평균적으로 2 내지 4의 값을 갖고 n'는 0 내지 20의 값을 가짐 또는 다음 화학식의 가교 기



위 식에서 R⁵는 상기와 같은 의미를 갖고 R⁷은 수소라디칼, 알킬기, 하이드록실 알킬기 또는 라디칼 -CH₂O-(CO)_kR⁵이고 i는 0내지 10의 값을 갖이고 k는 0 또는 1의 값을 가짐. 또는 다음 화학식의 가교 기(라디칼)



위의 식에서 R⁸은 알킬기, 치환된 알킬기, 페닐기 또는 기 R⁵이고 P는 0 내지 10의 값을 갖는데 0이 바람직하는데, 기 R⁸이 알킬기의 의미를 가질때에는 그 기는 1 내지 6 탄소원자의 알킬기, 특히 바람직하게는 메틸기임. 또는 다음 화학식의 가교 기이며



위 식에서 R⁵는 위에서와 같은 의미를 가짐 단 화학식 IIa 또는 IIb 중의 적어도 한기는 분자로 존재하고, 부분들 Z 중의 적어도 둘 이상은 상이하다.

청구항 2

제1항의 실록산 공중합체를 계면활성제로 이용하는 방법.

청구항 3

제1항의 실록산 블록 공중합체를 폴리우레탄 발포물 제조에 첨가제로 이용하는 방법.