

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 478 069**

51 Int. Cl.:

C08G 77/442 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.08.2010 E 10809738 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.04.2014 EP 2468799**

54 Título: **Proceso para la producción de compuesto de polisiloxano modificado**

30 Prioridad:

21.08.2009 JP 2009192151

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

18.07.2014

73 Titular/es:

**NIPPON SODA CO., LTD. (100.0%)
2-1 Ohtemachi 2-chome Chiyoda-ku
Tokyo 100-8165, JP**

72 Inventor/es:

**SHIRAI, AKIHIRO;
OKADO, TOSHIAKI y
SHIMOTORI, TAKESHI**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 478 069 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso para la producción de compuesto de polisiloxano modificado

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un método para la producción de un compuesto de polisiloxano modificado, y particularmente a un método para la producción de un compuesto de polisiloxano modificado, con una estructura de fenol introducida, obtenido mediante copolimerización en bloque de una unidad de p-alqueniifenol y una unidad de organosiloxano como unidades constituyentes esenciales.

La presente solicitud reivindica la prioridad del documento de Solicitud de Patente Japonesa N° 2009-192151 presentado el 21 de agosto del 2009, el contenido del cual se incorpora en el presente documento.

15 Técnica anterior

Los compuestos de organopolisiloxano tienen excelentes propiedades de interfase, tales como estabilidad térmica, repulsión al agua, propiedades desespumantes, y capacidad de liberación, y por lo tanto se usan frecuentemente en diversos campos. Particularmente, en los últimos años, debido al uso de sus propiedades de interfase específicas, se han extendido los usos como agentes de formación de película. Además, también se han desarrollado activamente las aplicaciones como modificadores para proporcionar las propiedades de temperatura y las propiedades de interfase de los compuestos de organopolisiloxano a diversas resinas.

En otras palabras, por ejemplo, se han usado convencionalmente dimetilpolisiloxano, metilfenilpolisiloxano, polisiloxanos modificados con ácido graso, y polisiloxanos modificados con poliéter para la mejora del rendimiento de resinas sintéticas, tales como pinturas y compuestos moldeados. Sin embargo, la diversidad de uso ha quedado limitada debido a que estos tienen una compatibilidad insuficiente con las resinas y una resistencia térmica insuficiente.

Para solucionar estos problemas, se dispone en el mercado de diversos compuestos de polisiloxano reactivo, por ejemplo, compuestos de dimetilsiloxano de bajo peso molecular que tienen un grupo funcional, tal como un grupo epoxi, un grupo amino, un grupo hidroxilo, o un grupo (met)acrilato, en un grupo terminal molecular. Además, se han propuesto los productos de reacción de estos y otras resinas, por ejemplo, los productos de reacción de polisiloxanos que contienen grupos epoxi terminales y resinas fenólicas (Documento de Patente 1, Documento de Patente 2, y similares), y los productos de reacción de polisiloxanos que contienen grupos hidrógeno terminales y resinas epoxi que contienen grupos alqueniolo (Documento de Patente 3 y similares).

En los últimos años, se han deseado con impaciencia compuestos de polisiloxano que tengan una estructura controlada y que tengan cualquier número de grupos funcionales en la molécula como materiales de resistencia que tienen la capacidad de resolución submicrométrica requerida para la producción de VLSI, como modificadores para las propiedades mecánicas, resistencia a la humedad, propiedades superficiales y similares de diversas resinas termoestables y resinas termoplásticas, y como membranas de separación y materiales poliméricos biocompatibles. Sin embargo, en los procesos descritos anteriormente, una desventaja de los procesos que usan compuestos de dimetilsiloxano de bajo peso molecular que tienen un grupo funcional en la molécula disponibles en el mercado es la insuficiente compatibilidad con otras resinas. Por lo tanto, da como resultado una disminución en la procesabilidad de moldeado y de la resistencia mecánica. Además, los procesos que usan productos de reacción de polisiloxanos que tienen un grupo funcional en un extremo y otras resinas presentan fenómenos indeseables, tales como espesamiento y gelificación anómalos, son propensos a que se produzcan durante la reacción de modificación, y permanecen componentes sin reaccionar, resultando en una disminución de la compatibilidad, etc.

Por lo tanto, con el fin de producir un compuesto de polisiloxano modificado, con una estructura de fenol introducida, que tiene un peso molecular y estructura controlados y que tiene una reducida distribución de peso molecular, los solicitantes han desarrollado un método de polimerización de un compuesto en el que el grupo hidroxilo fenólico del p-alqueniifenol se protege con un grupo protector alifático saturado mediante una técnica de polimerización aniónica, añadiendo a continuación un compuesto de siloxano cíclico para copolimerización, y eliminando a continuación el grupo protector alifático saturado (Documento de Patente 4).

Documentos de técnica anterior**60 Documentos de Patente**

Documento de Patente 1: Publicación de Solicitud de Patente No Examinada Japonesa N° 61-73725.
Documento de Patente 2: Publicación de Solicitud de Patente No Examinada Japonesa N° 62-174222.
Documento de Patente 3: Publicación de Solicitud de Patente No Examinada Japonesa N° 62-212417.
Documento de Patente 4: Patente Japonesa N° 3471010.

Sumario de la Invención**Objetivo a conseguir por la invención**

5 En el método del Documento de Patente 4, es necesario usar una sustancia ácida para eliminar el grupo protector alifático saturado. Sin embargo, dependiendo del tipo de ácido usado y de las condiciones de reacción, existen preocupaciones, tales como el cambio de peso molecular, y coloración, debido a la degradación y/o condensación. El Documento de Patente 4 describe un ejemplo específico en el que la eliminación del grupo protector se lleva a cabo pasando una corriente de gas cloruro de hidrógeno, pero las condiciones de uso apropiadas y la cantidad de uso apropiada de cloruro de hidrógeno son poco claras.

10 Es un objetivo de la presente invención proporcionar las condiciones de uso y la cantidad de uso de cloruro de hidrógeno en las que no se produce cambio de peso molecular, ni coloración, ni similares, por degradación y/o condensación.

15

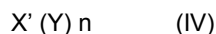
Medios para conseguir el objetivo

Los presentes inventores han estudiado diligentemente para conseguir el objetivo anterior y, en consecuencia, han descubierto que el objetivo se puede conseguir por reacción de cloruro de hidrógeno con una cantidad básicamente equivalente con respecto al grupo protector alifático saturado en un sistema no acuoso para eliminar el grupo protector alifático saturado, y han completado la presente invención.

20

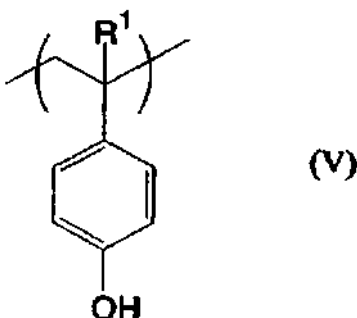
Específicamente, la presente invención se refiere a un método para la producción de un compuesto de polisiloxano modificado, teniendo preferentemente el compuesto de polisiloxano modificado una distribución de peso molecular de 1,05 a 1,5, representado por la fórmula (IV):

25



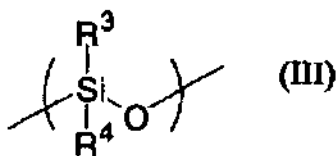
[en la que X' representa un bloque de polímero que tiene una unidad de repetición representada por la fórmula (V):

30



(en la que R¹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo), Y representa un bloque de polímero que tiene una unidad de repetición representada por la fórmula (III):

35

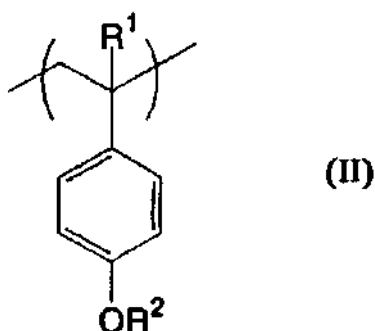


(en la que R³ y R⁴ representan cada uno un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo, un grupo arilo, o un grupo arilalquilo, y R³ y R⁴ pueden ser iguales o diferentes entre sí), y n representa 1 o 2], comprendiendo el método someter un compuesto de polisiloxano modificado representado por la fórmula (I):

40

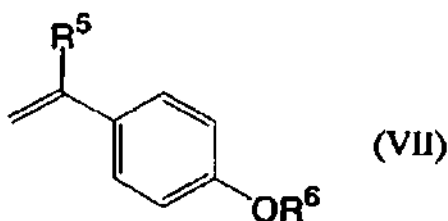


45 [en la que X representa un bloque de polímero que tiene una unidad de repetición representada por la fórmula (II):



5 (en la que R¹ se define como se ha hecho anteriormente, y R² representa un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono), e Y y n se definen cada uno como se ha hecho anteriormente], y que tiene una proporción en peso de X con respecto a Y de $1/99 \leq X/Y \leq 90/10$ y un peso molecular numérico medio de 1.000 a 100.000, a tratamiento para la eliminación de un grupo protector por un grupo hidroxilo mediante la adición de una solución no acuosa que contiene cloruro de hidrógeno en presencia de un disolvente no acuoso y la cantidad de cloruro de hidrógeno es de 0,9 a 1,3 equivalentes con respecto a 1 equivalente de la unidad de repetición representada por la fórmula (II).

10 Además, la presente invención se refiere al método para la producción de un compuesto de polisiloxano modificado, en el que el compuesto de polisiloxano modificado representado por la fórmula (I) se obtiene mediante homopolimerización de un compuesto representado por la fórmula (VII):



15 (en la que R⁵ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y R⁶ representa un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono), o copolimerización del compuesto representado por la fórmula (VII) con un compuesto copolimerizable con el compuesto representado por la fórmula (VII), en presencia de un iniciador de polimerización aniónica, y a continuación copolimerizándolo por adición de un compuesto de siloxano cíclico para copolimerización.

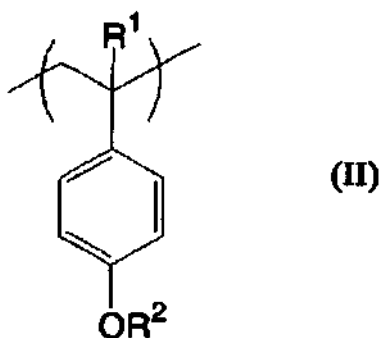
Modo de llevar a cabo la invención

25 (Compuesto de polisiloxano modificado)

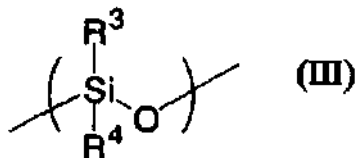
Un compuesto de polisiloxano modificado usado en la presente invención está representado por la siguiente fórmula (I):

30 $X(Y)_n$ (I)

[en la que X representa un bloque de polímero que tiene una unidad de repetición representada por la fórmula (II):



(en la que R¹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y R² representa un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono), Y representa un bloque de polímero que tiene una unidad de repetición representada por la fórmula (III):



5

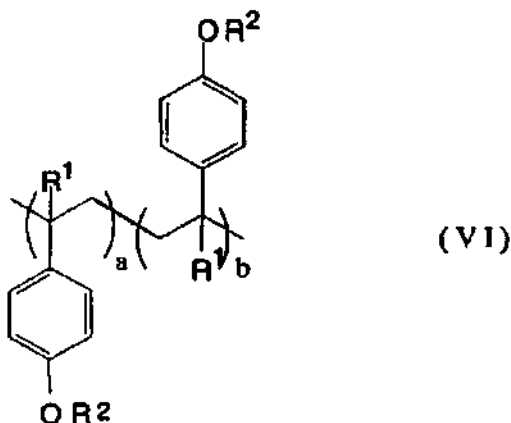
(en la que R³ y R⁴ representan cada uno un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo, un grupo arilo, o un grupo arilalquilo, y R³ y R⁴ pueden ser iguales o diferentes entre sí), y n representa 1 o 2].

10

El compuesto de polisiloxano modificado anterior tiene una proporción en peso de X con respecto a Y de $1/99 \leq X/Y \leq 90/10$ y un peso molecular numérico medio de 1.000 a 100.000.

15

X representa un bloque de polímero que tiene una unidad de repetición derivada de uno o dos o más derivados de p-alqueniifenol, o un bloque que consiste en un copolímero aleatorio o un copolímero en bloque que consiste en una unidad de repetición derivada de un derivado de p-alqueniifenol y una unidad de repetición de uno o dos o más dienos conjugados y/o uno o dos o más compuestos de vinilo, y también incluye el representado por la siguiente fórmula (VI):



20

(en la que R¹ y R² representan cada uno el mismo significado que se ha indicado anteriormente, y a y b representan cada uno cualquier número natural según el grado de polimerización).

25

Y en la fórmula anterior (I) de la presente invención representa un bloque de polímero que tiene un organosiloxano representado por la fórmula anterior (III) como unidad de repetición.

El compuesto representado por la fórmula (I) está representado por X-Y o Y-X-Y.

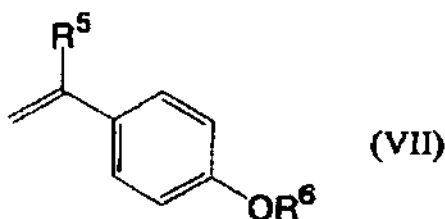
30

(Proceso para la producción del compuesto de polisiloxano modificado)

El proceso para la producción del compuesto de polisiloxano modificado representado por X(Y)_n de acuerdo con la presente invención no se limita de forma particular, y se pueden emplear procesos conocidos. Por ejemplo, el compuesto de polisiloxano modificado se puede producir mediante el siguiente proceso (véase el documento de Patente Japonesa N° 3471010).

35

Un compuesto representado por la fórmula (VII):



5 (en la que R^5 representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y R^6 representa un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono), se homopolimeriza o copolimeriza con un compuesto copolimerizable con el compuesto representado por la fórmula (VII), en presencia de un iniciador de polimerización aniónica y, a continuación, se añadió un compuesto de siloxano cíclico para copolimerización.

10 1. Proceso para la polimerización del resto X

Un compuesto representado por la fórmula (VII), o el compuesto representado por la fórmula (VII) y un compuesto copolimerizable con el mismo se polimerizan aniónicamente al vacío o en una atmósfera de un gas inerte tal como nitrógeno o argón, en un disolvente orgánico, usando un metal alcalino y/o un compuesto orgánico de metal alcalino como iniciador de polimerización, a una temperatura de $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Mediante el proceso se puede obtener un polímero que tiene un peso molecular controlado y que tiene una reducida distribución de peso molecular.

15 Ejemplos del compuesto representados por la fórmula anterior (VII), usados en la presente invención, incluyen p-n-butoxiestireno, p-sec-butoxiestireno, p-terc-butoxiestireno, y p-terc-butoxi- α -metilestireno. Particularmente, son preferentes p-terc-butoxiestireno y p-terc-butoxi- α -metilestireno.

20 El compuesto copolimerizable con la fórmula anterior (VII), usado en la presente invención, es preferentemente un dieno conjugado o un compuesto de vinilo. Ejemplos del dieno conjugado o del compuesto de vinilo incluyen dienos conjugados, tales como 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, y 1,3-hexadieno; compuestos de vinilo aromáticos, tales como estireno, p-metilestireno, α -metilestireno, p-terc-butilestireno, vinilnaftaleno, divinilbenceno, y 1,1-difeniletileno; (met)acrilatos, tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, y (met)acrilato de butilo; vinilpiridinas, tales como 2-vinilpiridina y 4-vinilpiridina; y acrilonitrilo. Se usa uno de los mismos o una mezcla de dos o más de los mismos.

30 El metal alcalino para el iniciador de polimerización aniónica es litio, sodio, potasio o similar. Además, como compuesto orgánico de metal alcalino, se usan alquilatos, alilatos, y arilatos de los metales alcalinos anteriores y similares. Ejemplos específicos del compuesto orgánico de metal alcalino incluyen etililitio, n-butillitio, sec-butillitio, terc-butillitio, etilsodio, butadienildilitio, butadienildisodio, bifenilolitio, naftalenolitio, fluorenolitio, bifenilosodio, naftalenosodio, trifenilosodio, y dianión de α -metilestirenosodio. Se usa uno de los mismos o una mezcla de dos o más de los mismos.

40 Como disolvente orgánico, se usa uno o un disolvente mixto de dos o más disolventes orgánicos usados habitualmente en polimerización aniónica, incluyendo hidrocarburos alifáticos, tales como n-hexano y n-heptano; hidrocarburos alicíclicos, tales como ciclohexano y ciclopentano; hidrocarburos aromáticos, tales como benceno y tolueno; y éteres, tales como éter dietílico, dioxano y tetrahidrofurano.

45 En cuanto a la forma del copolímero obtenido mediante la polimerización aniónica anterior, se obtiene un copolímero aleatorio por adición de una mezcla del compuesto representado por la fórmula anterior (IV) y el monómero anterior al sistema de reacción para polimerización, se obtiene un copolímero en bloque parcial mediante polimerización previa de parte de uno de ellos y a continuación adición de una mezcla de ambos para continuar la polimerización, y se sintetiza un copolímero en bloque completo mediante adición secuencial del compuesto representado por la fórmula anterior (IV) y el monómero anterior al sistema de reacción para polimerización.

50 2. Proceso para la producción del resto Y

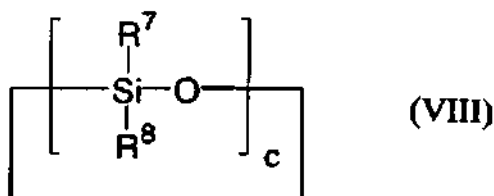
Después de la reacción de polimerización del resto X anterior, se añade un compuesto de siloxano cíclico al sistema de reacción, y se continúa la reacción de polimerización aniónica en condiciones similares a las que se han descrito anteriormente.

55 Finalmente, se produce un copolímero en bloque (en lo sucesivo en el presente documento descrito como precursor) que consiste en una cadena que consiste en el compuesto representado por la fórmula anterior (VII) sola o el compuesto representado por la fórmula anterior (VII) y el compuesto copolimerizable con el mismo, y una cadena de

polisiloxano.

El compuesto de siloxano cíclico anterior que se usa aquí es un compuesto representado por la siguiente fórmula (VIII):

5



(en la que R^7 y R^8 representan cada uno un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo, un grupo arilo, o un grupo arilalquilo, y c representa un número entero positivo de 3 a 7; y R^7 y R^8 pueden ser iguales o diferentes entre sí).

10

Ejemplos específicos del compuesto representado por la fórmula anterior (VIII) son, por ejemplo, hexametilciclotrisiloxano, octametilciclotetrasiloxano, decametilciclopentasiloxano, dodecametilciclohexasiloxano, hexaetilciclotrisiloxano, octaetilciclotetrasiloxano, y hexafenilciclotrisiloxano. Se puede usar uno de los mismos o una mezcla de dos o más de los mismos.

15

En estas reacciones de polimerización aniónica realizadas secuencialmente, las condiciones de polimerización, tales como la temperatura de reacción y el disolvente de la reacción, se pueden cambiar apropiadamente dentro de intervalos establecidos.

20

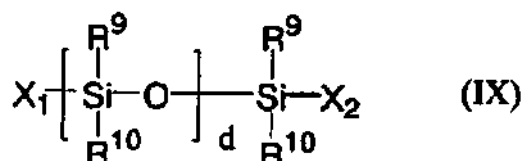
Además, para el compuesto de polisiloxano modificado de la presente invención, mediante procesos distintos de los procesos que se han descrito anteriormente, por ejemplo, después de la homopolimerización del compuesto representado por la fórmula anterior (VII), o después de la reacción de copolimerización del compuesto representado por la fórmula anterior (VII) con el compuesto copolimerizable con el compuesto representado por (VII), por adición de un compuesto de organosiloxano que tiene un grupo funcional capaz de reaccionar con el extremo de propagación del polímero anterior al sistema de reacción, y se produce una reacción de acoplamiento en condiciones similares a las que se han descrito anteriormente, se produce un copolímero que consiste en una cadena del compuesto representado por la fórmula anterior (VII) o una cadena del compuesto representado por la fórmula anterior (VII) y el compuesto copolimerizable con el compuesto representado por (VII), y una cadena de polisiloxano.

25

30

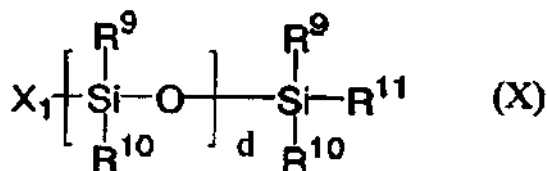
El compuesto de organosiloxano que se usa aquí no se limita de forma particular en estructura siempre que tenga un grupo funcional capaz de experimentar una reacción de acoplamiento con el extremo de propagación del polímero anterior. Como ejemplos específicos, se usan los compuestos representados por las siguientes fórmulas (IX) y (X), y similares.

35



(en la que R^9 y R^{10} representan cada uno un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo, un grupo arilo, o un grupo aralquilo, y X_1 y X_2 representan cada uno un átomo de halógeno, un grupo epoxi, un grupo carbonilo, un grupo clorocarbonilo, o un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, que contiene un átomo de halógeno, un grupo epoxi, un grupo carbonilo, un grupo clorocarbonilo, o similar, con la condición de que d representa un número entero de 1 o más.)

40



45

(en la que R⁹, R¹⁰, X₁, y d representan cada uno los mismos significados que se han indicado anteriormente, y R¹¹ representa un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo, un grupo arilo, o un grupo aralquilo).

- 5 Ejemplos específicos de los compuestos representados por las fórmulas anteriores (IX) y (X) incluyen α,ω -bis(clorometil)polidimetilsiloxano, 1-(3-cloropropil)-1,1,3,3,3-pentametildisiloxano, α,ω -bis(3-glicidoxipropil)polidimetilsiloxano, y α,ω -dicloropolidimetilsiloxano disponibles en el mercado.

- 10 En estas reacciones de polimerización y de acoplamiento realizadas por etapas, las condiciones, tales como la temperatura de reacción y el disolvente de reacción, se pueden cambiar apropiadamente dentro de intervalos establecidos.

(Tratamiento de eliminación del grupo protector por un grupo hidroxilo)

- 15 Se puede llevar a cabo una reacción para la eliminación de un grupo protector por un grupo hidroxilo presente en la unidad de repetición de fórmula (II) del compuesto de polisiloxano modificado representado por la fórmula anterior (I) para producir una estructura de p-alqueniifenol por adición de una solución no acuosa que contiene cloruro de hidrógeno, en presencia de un disolvente no acuoso, por ejemplo, disolventes de hidrocarburos alifáticos, tales como n-hexano y n-heptano; hidrocarburos alicíclicos, tales como ciclohexano y ciclopentano; hidrocarburos aromáticos, tales como benceno y tolueno; éteres, tales como éter dietílico, dioxano, y tetrahidrofurano; disolventes basados en cloro, tales como tetracloruro de carbono; alcoholes, tales como metanol, etanol, y 2-propanol; cetonas, tales como acetona, metil etil cetona, y metil isobutil cetona; ésteres, tales como acetato de etilo, acetato de butilo, propionato de etilo, acetato de propilenglicol monometil éter, y lactato de etilo; y ácidos orgánicos, tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, y ácido butírico, y se produce un compuesto de polisiloxano modificado, con una estructura de fenol introducida, que tiene un peso molecular y una estructura controladas y que tiene una reducida distribución de peso molecular.

- 20 Cuando se lleva a cabo el tratamiento de desprotección del compuesto de polisiloxano modificado representado por (I), el líquido en bruto de la reacción de polimerización producido mediante el proceso anterior se pueden usar como tal.

- 25 La solución no acuosa que contiene cloruro de hidrógeno se puede preparar pasando una corriente y disolviendo gas cloruro de hidrógeno en un disolvente deshidratado. Alternativamente, se puede adquirir un producto comercial. Cuando se disuelve el cloruro de hidrógeno, su concentración se puede definir por titulación de neutralización.

- 30 En cuanto a la cantidad de cloruro de hidrógeno usada, la cantidad de cloruro de hidrógeno es de 0,9 a 1,3 equivalentes, preferentemente de 0,95 a 1,1 equivalentes, con respecto a 1 equivalente de la unidad de repetición representada por la fórmula (II). La temperatura de reacción es de 0 a 100 °C, preferentemente de la temperatura ambiente a 70 °C.

- 35 Como disolvente orgánico para la reacción, se puede usar el disolvente individual de uno o el disolvente mixto de dos o más de los disolventes anteriores, y son preferentes éteres, tales como tetrahidrofurano y dioxano

- 40 Además, como disolvente de la solución que contiene cloruro de hidrógeno, se puede usar un disolvente individual de uno o un disolvente mixto de dos o más de hidrocarburos alifáticos, tales como n-hexano y n-heptano; hidrocarburos alicíclicos, tales como ciclohexano y ciclopentano; hidrocarburos aromáticos, tales como benceno y tolueno; éteres, tales como éter dietílico, dioxano, y tetrahidrofurano; disolventes basados en cloro, tales como tetracloruro de carbono; alcoholes, tales como metanol, etanol, y 2-propanol; cetonas, tales como acetona, metil etil cetona, y metil iso-butil cetona; ésteres, tales como acetato de etilo, acetato de butilo, propionato de etilo, y acetato de propilenglicol monometil éter; y ácidos orgánicos, tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, y ácido butírico. Son preferentes los éteres, tales como tetrahidrofurano y dioxano.

- 45 El compuesto de polisiloxano modificado desprotegido mediante el proceso de producción anterior tiene un peso molecular numérico medio de 2.000 a 20.000, más preferentemente de 4.000 a 12.000, y una distribución de peso molecular de 1,05 a 1,5, preferentemente de 1,1 a 1,3.

- 50 En los usos que comprenden un proceso de formación de un patrón con un revelador alcalino (por ejemplo, fotorresistencia), si el peso molecular es demasiado bajo (peso molecular < 4.000), el patrón no se mantiene suficientemente. Si el peso molecular es demasiado alto (peso molecular > 20.000), la velocidad de disolución en el revelador alcalino es lenta, y la resolución es mala. Mientras que cuando el compuesto de polisiloxano modificado tiene un peso molecular numérico medio de 10.000 o superior, se expresan propiedades tixotrópicas cuando la solución se prepara con el mismo y, por lo tanto, tal compuesto de polisiloxano modificado es adecuado para usos tales como pinturas y adhesivos.

- 55 La composición del compuesto de polisiloxano modificado desprotegido no se limita a menos que se perjudiquen las propiedades respectivas de p-hidroxiestireno y dimetilsiloxano. Sin embargo, la proporción de composición en la que

se expresan los comportamientos característicos del copolímero, considerando el equilibrio entre resistencia térmica, cantidad de grupos hidroxilo como sitios de reacción de reticulación, solubilidad alcalina y similares del resto de p-hidroxiestireno y resistencia térmica, resistencia a la exposición a la intemperie, retardo de ignición, propiedades dieléctricas, propiedades de aislamiento eléctrico, repulsión al agua, capacidad de liberación, y similares del resto de dimetilsiloxano, p-hidroxiestireno/dimetilsiloxano (la proporción en % en moles de las unidades) es de 10/90 a 90/10, preferentemente de 30/70 a 70/30.

Ejemplos

La presente invención se describirá más específicamente mediante Ejemplos y Ejemplos Comparativos. Sin embargo, el alcance de la presente invención no queda limitado de ningún modo por los siguientes Ejemplos.

En los siguientes ejemplos, "PTBST" significa p-terc-butoxiestireno.

[Ejemplo de Referencia]

Preparación del polímero precursor (PTBST-dimetilsiloxano)

Se añadieron 707 g de PTBST a una solución mixta de 87 g de n-butillitio (solución en hexano con una concentración de un 15,36 % en peso) en 1320 g de tolueno, y 707 g de THF con agitación a -40 °C durante 30 minutos, y la reacción continuó durante un periodo adicional de 30 minutos. A continuación, se añadieron a esta solución de reacción 1190 g de una solución en THF que comprendía 0,22 moles de hexametildiclorosiloxano durante 1 hora. La mezcla se agitó durante un periodo adicional de 4 horas mientras se mantenía la temperatura de reacción a 40 °C y, a continuación, se agitó adicionalmente durante una noche a temperatura ambiente. A continuación, se añadieron a la solución de reacción 25 g de cloruro de trimetilsililo para terminar la reacción y obtener un polímero precursor. El polímero precursor, PTBST-dimetilsiloxano, tuvo un peso molecular numérico medio (M_n) = 6200, una distribución de peso molecular = 1,14, y una proporción de composición: PTBST/dimetilsiloxano = 50/50, % en moles. Este líquido de polimerización en bruto se lavó con agua, y la fase orgánica se concentró. A continuación, se preparó una solución en THF con una concentración de un 35 % en peso.

[Ejemplo 1]

Se añadieron 8,1 g de una solución 4 M de cloruro de hidrógeno-dioxano a 20 g de la solución en THF del polímero precursor (PTBST-dimetilsiloxano) a una concentración de un 35 % en peso obtenida en el Ejemplo de Referencia. La cantidad de cloruro de hidrógeno añadida corresponde a 1,1 equivalentes con respecto al PTBST en el polímero precursor. Esta solución mixta se calentó a 50 °C, y se muestreó cada hora. El avance de la reacción de desbutilación se confirmó por medida del espectro IR, y el punto final de la reacción se determinó mediante la desaparición del pico a 899 cm^{-1} derivado de la vibración de flexión fuera del plano del C-H del anillo aromático de PTBST.

En consecuencia, el pico a 899 cm^{-1} desapareció 6 horas después del comienzo de la reacción y, por lo tanto, se confirmó que la reacción se había completado.

[Ejemplo Comparativo 1]

Se llevó a cabo una operación como en el Ejemplo 1 excepto en que la cantidad de la solución 4 M de cloruro de hidrógeno-dioxano añadida fue 3,8 g. Esta cantidad de cloruro de hidrógeno añadida corresponde a 0,5 equivalentes con respecto al PTBST en el polímero precursor.

En consecuencia, el pico a 899 cm^{-1} derivado de la vibración de flexión fuera del plano del C-H del anillo aromático de PTBST no desapareció incluso 48 horas después del comienzo de la reacción y, por lo tanto, se confirmó que la reacción no se completó con 0,5 equivalentes.

[Ejemplo Comparativo 2]

Se llevó a cabo una operación como en el Ejemplo 1 excepto en que la cantidad de la solución 4 M de cloruro de hidrógeno-dioxano añadida fue 7,3 g para 10 g de la solución en THF del polímero precursor a una concentración de un 35 % en peso. Esta cantidad de cloruro de hidrógeno añadida corresponde a 2 equivalentes con respecto al PTBST en el polímero precursor.

En consecuencia, el pico a 899 cm^{-1} derivado de la vibración de flexión fuera del plano del C-H del anillo aromático de PTBST desapareció 2 horas después del comienzo de la reacción y, por lo tanto, se confirmó que la reacción de desbutilación se había completado. Sin embargo, la forma de la curva de elución de GPC se degradó, y pareció evidente que el polímero se descompuso.

[Ejemplo Comparativo 3]

Se llevó a cabo una operación como en el Ejemplo 1 excepto en que la cantidad de ácido sulfúrico añadida fue 6,0 g para 40 g de la solución en THF del polímero precursor a una concentración de un 35 % en peso. Esta cantidad de ácido sulfúrico añadida corresponde a 1,1 equivalentes con respecto al PTBST en el polímero precursor.

En consecuencia, cuando se usó ácido sulfúrico, la solución de reacción se volvió de color pardo inmediatamente después del comienzo de la reacción. Además, el pico a 899 cm^{-1} derivado de la vibración de flexión fuera del plano del C-H del anillo aromático de PTBST desapareció en 1 hora y, por lo tanto, se confirmó que la reacción de desbutilación se había completado. Sin embargo, la forma de la curva de elución de GPC se degradó, y pareció evidente que el polímero se descompuso.

[Ejemplo 2]

Se añadieron 4,0 g de una solución 4 M de cloruro de hidrógeno-dioxano a 10 g de una solución en dioxano del polímero precursor (PTBST-dimetilsiloxano, peso molecular numérico medio (M_n) = 6200, distribución de peso molecular = 1,14, proporción de composición: PTBST/dimetilsiloxano = 50/50 % en moles) a una concentración de un 35 % en peso. La cantidad de cloruro de hidrógeno añadida corresponde a 1,1 equivalentes con respecto al PTBST en el polímero precursor. Esta mezcla líquida se hizo reaccionar a temperatura ambiente, 40 °C, 50 °C, 60 °C, y 70 °C, y se muestreó cada hora. El avance de la reacción de desbutilación se confirmó por medida del espectro IR, y el punto final de la reacción se determinó mediante la desaparición del pico a 899 cm^{-1} derivado de la vibración de flexión fuera del plano del C-H del anillo aromático de PTBST.

En consecuencia, el pico a 899 cm^{-1} desapareció tras 48 horas a temperatura ambiente, 6 horas a 40 °C, 3 horas a 50 °C, 2 horas a 60 °C, y 2 horas a 70 °C después del comienzo de la reacción y, por lo tanto, se confirmó que la reacción de desbutilación se completaba incluso si se reemplazaba el disolvente a la solución en dioxano, y además se cambiaba la temperatura.

[Ejemplo Comparativo 4]

Se llevó a cabo una operación como en el Ejemplo 2 excepto en que la cantidad de la solución 4 M de cloruro de hidrógeno-dioxano añadida fue 7,3 g. Esta cantidad de cloruro de hidrógeno añadida corresponde a 2 equivalentes con respecto al PTBST en el polímero precursor.

En consecuencia, el pico a 899 cm^{-1} derivado de la vibración de flexión fuera del plano del C-H del anillo aromático de PTBST desapareció después de 24 horas a temperatura ambiente y tras 1 hora a 50 °C después del comienzo de la reacción y, por lo tanto, se confirmó que la reacción de desbutilación se había completado. Sin embargo, la forma de la curva de elución de GPC se degradó, y pareció evidente que el polímero se descompuso.

[Ejemplo 3]

Se añadieron 707 g de PTBST a una solución mixta de 87 g de n-butillitio (solución en hexano con una concentración de un 15,36 % en peso) en 1320 g de tolueno, y 707 g de THF con agitación a -40 °C durante 30 minutos, y la reacción continuó durante un periodo adicional de 30 minutos. A continuación, se añadieron a esta solución de reacción 1190 g de una solución en THF que comprendía 0,22 moles de hexametilciclotrisiloxano durante 1 hora. La mezcla se agitó adicionalmente durante 4 horas mientras que la temperatura de reacción se mantenía a 40 °C y, a continuación, se agitó adicionalmente durante una noche a temperatura ambiente. A continuación, se añadieron a la solución de reacción 25 g de cloruro de trimetilsililo para terminar la reacción y obtener un polímero precursor. El polímero precursor, PTBST-dimetilsiloxano, tenía un peso molecular numérico medio (M_n) = 6200, una distribución de peso molecular = 1,14, y una proporción de composición: PTBST/dimetilsiloxano = 50/50, % en moles.

Se añadieron 3,2 g de una solución 4 M de cloruro de hidrógeno-dioxano a 10 g de la solución de reacción de polimerización en bruto de este polímero precursor. La cantidad de cloruro de hidrógeno añadida corresponde a 1,1 equivalentes con respecto al PTBST en el polímero precursor. Esta solución mixta se hizo reaccionar a 50 °C, y se muestreó cada hora. El avance de la reacción de desbutilación se confirmó por medida del espectro IR, y el punto final de la reacción se determinó mediante la desaparición del pico a 899 cm^{-1} derivado de la vibración de flexión fuera del plano del C-H del anillo aromático de PTBST.

En consecuencia, el pico a 899 cm^{-1} desapareció 2 horas después del comienzo de la reacción y, por lo tanto, se confirmó que la reacción se completaba incluso si se usaba la solución de reacción de polimerización en bruto.

Este copolímero de p-hidroxiestireno-dimetilsiloxano obtenido por desbutilación se midió por GPC. El copolímero tenía un peso molecular numérico medio (M_n) = 5800 y una distribución del peso molecular = 1,17, y se confirmó la disminución de peso molecular correspondiente a la eliminación del grupo butilo. Además, la forma de la curva de elución de GPC fue básicamente la misma que antes de la reacción, y mostró que no se produjo la degradación del

polímero.

Aplicabilidad industrial

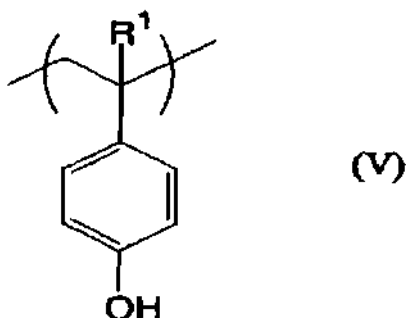
- 5 De acuerdo con el método de la presente invención, el compuesto de polisiloxano modificado, con una estructura de fenol introducida, que tiene un peso molecular y una estructura controladas y que tiene una reducida distribución de peso molecular se puede sintetizar sin cambio de peso molecular, ni coloración, ni similares, causadas por degradación y/o condensación.
- 10 Por lo tanto, se espera que el compuesto de polisiloxano modificado se use en diversos campos como materiales resistencia que tienen capacidad de resolución submicrométrica requeridos para la producción de VLSI, también como modificadores para diversas resinas termoestables y resinas termoplásticas, y además como membranas de separación y materiales biocompatibles.

REIVINDICACIONES

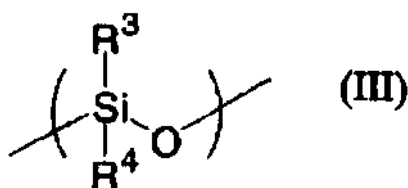
1. Método para producir un compuesto de polisiloxano modificado representado por la fórmula (IV):

5 $X'(Y)_n$ (IV)

[en la que X' representa un bloque de polímero que tiene una unidad de repetición representada por la fórmula (V):



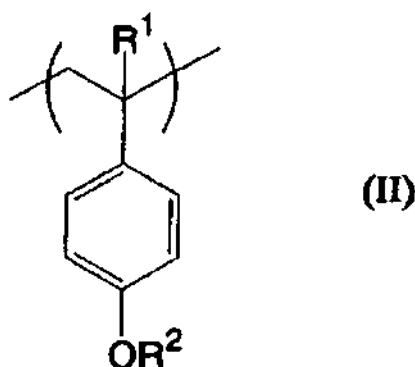
10 (en la que R¹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo), Y representa un bloque de polímero que tiene una unidad de repetición representada por la fórmula (III):



15 (en la que R³ y R⁴ representan cada uno un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo, un grupo arilo o un grupo arilalquilo, y R³ y R⁴ pueden ser iguales o diferentes entre si), y n representa 1 o 2], comprendiendo el método someter un compuesto de polisiloxano modificado representado por la fórmula (I):

20 $X(Y)_n$ (I)

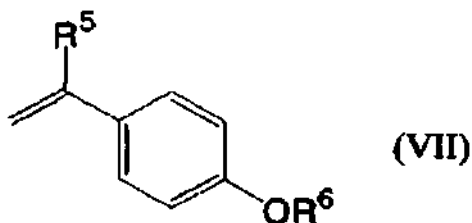
[en la que X representa un bloque de polímero que tiene una unidad de repetición representada por la fórmula (II):



25 (en la que R¹ se define como anteriormente, y R² representa un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono), e Y y n se definen cada uno como anteriormente], y que tiene una proporción en peso de X con respecto a Y de $1/99 \leq X/Y \leq 90/10$ y un peso molecular numérico medio de 1.000 a 100.000, a tratamiento para la
 30 eliminación de un grupo protector por un grupo hidroxilo por adición de una solución no acuosa que contiene cloruro de hidrógeno en presencia de un disolvente no acuoso y la cantidad del cloruro de hidrógeno es de 0,9 a 1,3 equivalentes con respecto a 1 equivalente de la unidad de repetición representada por la fórmula (II).

2. El método para producir un compuesto de polisiloxano modificado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto de polisiloxano modificado tiene una distribución del peso molecular de 1,05 a 1,5.

- 5 3. El método para producir un compuesto de polisiloxano modificado de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que el compuesto de polisiloxano modificado representado por la fórmula (I) se obtiene por homopolimerización de un compuesto representado por la fórmula (VII):



- 10 (en la que R^5 representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y R^6 representa un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono), o copolimerización del compuesto representado por la fórmula (VII) con un compuesto copolimerizable con el compuesto representado por la fórmula (VII), en presencia de un iniciador de polimerización aniónica, y a continuación copolimerizándolo por adición de un compuesto de siloxano cíclico.