



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0156837
(43) 공개일자 2023년11월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 7/12 (2006.01) C07F 7/08 (2006.01)
C07F 7/14 (2006.01) C07F 7/18 (2006.01)
C08F 230/08 (2006.01) C08G 77/04 (2006.01)
C08G 77/06 (2006.01) C08G 77/12 (2006.01)
C08G 77/20 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C07F 7/12 (2013.01)
C07F 7/0838 (2018.08)

(21) 출원번호 10-2023-7034459
(22) 출원일자(국제) 2022년01월24일
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2023년10월09일
(86) 국제출원번호 PCT/US2022/013483
(87) 국제공개번호 WO 2022/197363
국제공개일자 2022년09월22일

(30) 우선권주장
63/160,953 2021년03월15일 미국(US)

(71) 출원인
다우 실리콘즈 코퍼레이션
미국 미시간 미들랜드 웨스트 잘츠부르크 로드
2200 (우:48686)
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
미국 미시건 (우편번호 48674) 미드랜드 에이취.
에이취. 다우 웨이 2211

(72) 발명자
텔젠호프, 마이클
미국 48686-0994 미시간, 미들랜드 웨스트 잘츠부
르크 로드 2200
조프레, 에릭
미국 48686-0994 미시간, 미들랜드 웨스트 잘츠부
르크 로드 2200
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 실록산-(메트)아크릴레이트 거대단량체의 제조방법

(57) 요약

실록산-(메트)아크릴레이트 거대단량체를 제조하는 방법이 제공된다. 본 방법은 하이드로실릴화, 가수분해, 및 축합을 포함한다. 본 방법의 부산물은 재순환되어 추가적인 실록산-(메트)아크릴레이트 거대단량체를 생성할 수 있다. 본 방법에 의해 제조된 예시적인 실록산-(메트)아크릴레이트 거대단량체는 3-(1,1,1,3,5,5,5-헵타메틸트리실록산-3-일) 프로필 메타크릴레이트이다.

(52) CPC특허분류

C07F 7/14 (2013.01)
C07F 7/1804 (2018.08)
C08F 230/08 (2022.08)
C08G 77/045 (2013.01)
C08G 77/06 (2013.01)
C08G 77/12 (2013.01)
C08G 77/20 (2013.01)

피스크, 제이슨

미국 48640 미시간, 미들랜드 워싱턴 스트리트 693

(72) 발명자

비스와스, 수바그야

미국 48640 미시간, 미들랜드 워싱턴 스트리트 693

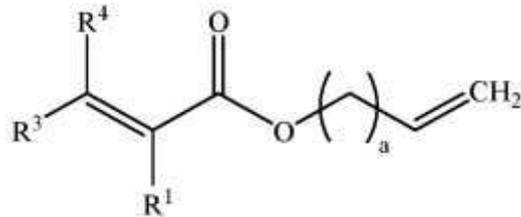
명세서

청구범위

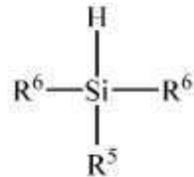
청구항 1

실록산-(메트)아크릴레이트 거대단량체의 제조방법으로서, 상기 방법은:

(1) 하이드로실릴화 출발 물질로서,



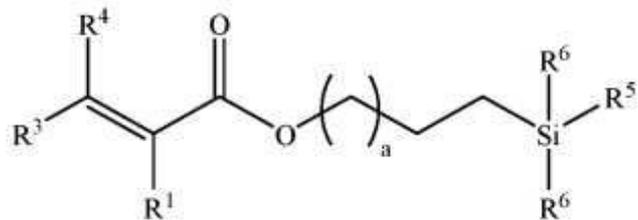
(A) 화학식 R^1 의 (메트)아크릴레이트 관능성 알케닐 화합물(여기서, R^1 은 H, 알킬, 및 아릴로 이루어지는 군으로부터 선택되고; R^3 은 수소, 알킬, 및 아릴로 이루어지는 군으로부터 선택되고; R^4 는 H, 알킬, 및 아릴로 이루어지는 군으로부터 선택되고; 아래 첨자(a)는 1 내지 6의 값을 갖는 정수임); 및



(B) 화학식 R^5 의 하이드리도실란(여기서, R^5 는 할로젠 또는 알콕시이고, 각각의 R^6 은 할로젠, 알킬, 아릴, 및 알콕시로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택됨); 첨가제로서

(C) 하이드로실릴화 반응 촉매;

선택적으로 (D) (메트)아크릴레이트 중합 억제제; 및



선택적으로 (E) 용매를; 포함하며, 이로써 화학식 R^1 의 (메트)아크릴옥시알킬 관능성 실란을 포함하는 하이드로실릴화 반응 생성물(여기서, R^1 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , 및 아래 첨자(a)는 위에서 정의된 바와 같음)을 형성하는 단계;

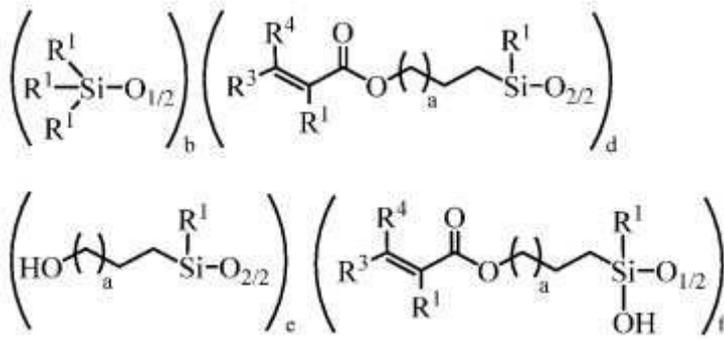
(2) 가수분해 화합물로서,

(F) 단계(1)에서 제조된 (메트)아크릴옥시알킬 관능성 실란;

(G) 물; 및

(H) 화학식 R^2_3SiR^5 의 유기실란(여기서, R^5 는 위에서 기술된 바와 같고, R^2 는 알킬임)을; 포함하며, 이로써 가수분해 생성물을 형성하는 단계; 및

(3) (K) 실록산-(메트)아크릴레이트 거대단량체 및 (L) 단위 화학식



의 고비점 올리고머(여기서 R^1 , R^3 , R^4 , 및 아래 첨자(a)는 위에서 기술된 바와 같고, 아래 첨자(b)는 0, 1, 또는 2, 아래 첨자(f)는 0, 1, 또는 2이고, 여기서 $(b + f) = 2$ 이며, 아래 첨자(d)는 2 내지 10, 아래 첨자(e)는 0 내지 9이고, 여기서 $(d + e)$ 는 2 내지 10임); 및 (M) 화학식 $R^2_3Si-O-SiR^2_3$ (여기서, R^2 는 위에서 기술된 바와 같음)의 저비점 올리고머를 포함하는 부산물을 포함하는 가수분해 생성물로부터 물의 전부 또는 일부를 제거하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, (메트)아크릴레이트 관능성 알케닐 화합물(A)은 알릴 아크릴레이트 및 알릴 메타크릴레이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 하이드라이도실란(B)은 디클로로메틸실란, 디메틸클로로실란, 페닐디클로로실란, 디페닐클로로실란, 에틸디클로로실란, 디에틸클로로실란, 및 이의 둘 이상의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하이드라이도할로실란인 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 하이드로실릴화 반응 촉매(C)는 백금족 금속(C1), 상기 백금족 금속의 화합물(C2), 상기 화합물과 알케닐 관능성 오르가노폴리실록산 올리고머의 착물(C3), 매트릭스 또는 코어셸형 구조로 마이크로캡슐화된 상기 화합물(C4), 및 수지 매트릭스로 마이크로캡슐화된 상기 화합물의 착물(C5)로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 (메트)아크릴레이트 중합 억제제(D)가 존재하고, 상기 (메트)아크릴레이트 중합 억제제는 페놀성 화합물(D1), 퀴논 화합물(D2), 하이드로퀴논 화합물(D3), N-옥실 화합물(D4), 페노티아진 화합물(D5), 장애 아민 화합물(D6), 및 (D1) 내지 (D6) 중 둘 이상의 조합(D7)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 용매가 존재하고, 지방족 탄화수소, 방향족 탄화수소, 및 이의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 단계(1)는 50℃ 내지 70℃의 온도에서 상기 출발 물질을 혼합하고 가열하여 수행되는, 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유기실란(H)은 클로로트리메틸실란, 트리페닐클로로실란, 디메틸비닐클로로실란, 및 이의 둘 이상의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, (4) 중화제(I)를 첨가하는 것을 포함하는 기술에 의해 가수분해 생성물을 중화시키며; 이로써 중화된 혼합물을 형성하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 중화제(I)는 암모니아 가스, 탄산염, 중탄산염, 하이드로탈사이트, 또는 이의 둘 이상의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 방법.

청구항 11

제9항에 있어서, (5) 축합 촉매(J)를 첨가하는 것을 포함하는 기술에 의해 중화된 혼합물을 축합하며; 이에 의해, 추가량의 실록산-(메트)아크릴레이트 거대단량체(K), 및 고비점 올리고머(L) 및 저비점 올리고머(M)를 포함하는 추가량의 부산물을 포함하는 반응 혼합물을 제조하고; 이에 의해, 축합 반응 생성물을 형성하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 축합 촉매(J)는 황산, 설펡산, 수산화칼륨, 칼륨 메톡사이드, 수산화나트륨, 나트륨 메톡사이드, 칼륨 실란올레이트, 및 이의 둘 이상의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 방법.

청구항 13

제9항에 있어서, (6) 담금질제(N)를 상기 축합 반응 생성물에 첨가하여 축합 촉매(J)를 담금질하며, 이에 의해, 상기 산 촉매(J) 및 상기 담금질제(N)의 무기 염을 포함하는 담금질된 생성물을 형성하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 담금질제(N)는 암모니아 가스, 탄산염, 중탄산염, 하이드로탈사이트, 피리딘, 이미다졸, 및/또는 4급 암모늄 양이온의 수산화물로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 방법.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, (7) 상기 고비점 올리고머(L) 및 상기 저비점 올리고머(M)를 추가 축합 촉매(O)의 존재 하에서 평형화시키며; 이에 의해, 추가량의 실록산-(메트)아크릴레이트 거대단량체(K)를 추가로 형성하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원의 교차 참조

[0002] 본 출원은 35 U.S.C. § 119(e) 하에 2021년 3월 15일자로 출원된 미국 가특허 출원 제63/160953호의 이득을 주장한다. 미국 가특허 출원 제63/160953호는 본원에서 참고로 포함된다.

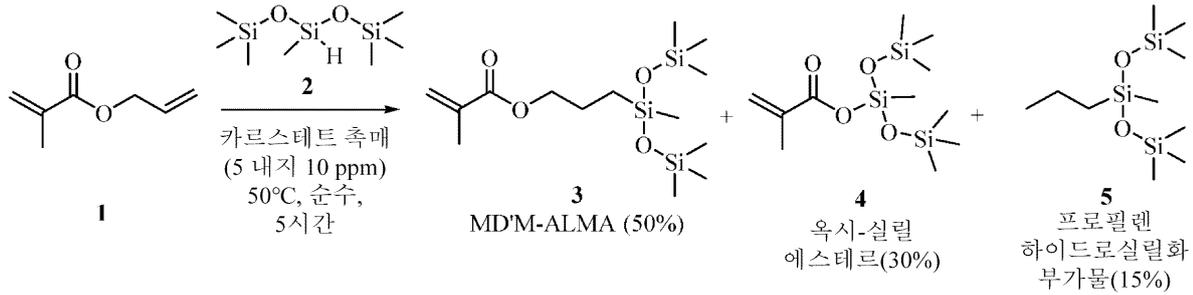
[0003] 기술분야

[0004] 본 발명은 실록산-(메트)아크릴레이트 거대단량체의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0005] 현재, 실록산-(메트)아크릴레이트 거대단량체는 알릴 메타크릴레이트(1)와 1,1,1,3,5,5,5-헵타메틸트리실록산(2)의 반응에 의해 아래의 방정식(1)에 예시된 바와 같이, (메트)아크릴옥시 관능성 알케닐 화합물과 실릴 하이드라이드의 직접 백금 촉매화 하이드로실릴화 반응을 통해 합성될 수 있다. 그러나, 이러한 직접 반응은, 옥시-실릴에스테르 및 알킬렌 하이드로실릴화 생성물(방정식(1)에서 각각 옥시-실릴 에스테르(4) 및 프로필렌 하이드로실릴화 부가물(5)로 예시됨)을 포함하고, 상당한 양의 부산물을 갖는 원하는 생성물(방정식(1)에서 MD'M-ALMA(3)로 예시됨)의 45% 내지 55% 정도의 불량한 수율의 결점을 겪는다. 옥시-실릴에스테르 부산물은 원하는 생성물과 유사한 비점을 갖고, 증류를 어렵게 하고, 시간 소모적이며, 비용이 많이 든다.

[0006] [수학식 1]

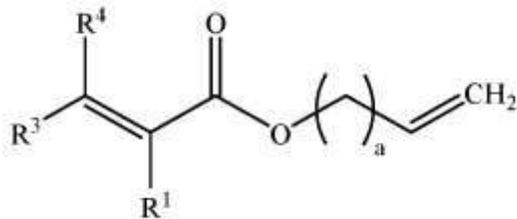


[0007]

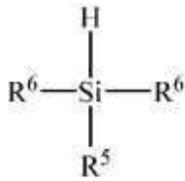
발명의 내용

[0008] 실록산-(메트)아크릴레이트 거대단량체를 제조하는 방법이 개시된다. 본 방법은:

[0009] (1) 하이드로실릴화 출발 물질로서,



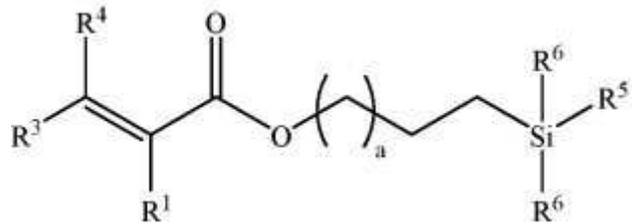
[0010] (A) 화학식 의 (메트)아크릴레이트 관능성 알케닐 화합물(여기서, R¹은 H, 알킬, 및 아릴로 이루어지는 군으로부터 선택되고; R³은 수소, 알킬, 및 아릴로 이루어지는 군으로부터 선택되고; R⁴는 H, 알킬, 및 아릴로 이루어지는 군으로부터 선택되고; 아래 첨자(a)는 1 내지 6의 값을 갖는 정수임); 및



[0011] (B) 화학식 의 하이드리도실란(여기서, R⁵는 할로젠 또는 알콕시이고, 각각의 R⁶은 할로젠, 알킬, 아릴, 및 알콕시로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택됨); 첨가제로서

[0012] (C) 하이드로실릴화 반응 촉매;

[0013] 선택적으로 (D) (메트)아크릴레이트 중합 억제제; 및



[0014] 선택적으로 (E) 용매를; 포함하며, 이에 의해, 화학식 의 (메트)아크릴옥시알킬 관능성 실란을 포함하는 하이드로실릴화 반응 생성물(여기서, R¹, R³, R⁴, R⁵, R⁶, 및 아래 첨자(a)는 위에서 정의된 바와 같음)을 형성하는 단계;

[0015] (2) 가수분해 화합물로서,

[0016] (F) 단계(1)에서 제조된 (메트)아크릴옥시알킬 관능성 실란;

[0017] (G) 물; 및

[0018] (H) 화학식 R₃SiR⁵의 유기실란(여기서, R⁵는 위에서 기술된 바와 같고, R²는 알킬임)을; 포함하며, 이로써 가수

분해 생성물을 형성하는 단계; 및

[0019] (3) (K) 실록산-(메트)아크릴레이트 거대단량체, 및 (L) 고비점 올리고머 및 (M) 저비점 올리고머를 포함하는 부산물을 포함하는 가수분해 생성물로부터 물의 전부 또는 일부를 제거하는 단계를 포함한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 전술된 방법에서 단계(1)는 임의의 편리한 수단에 의해 수행될 수 있다. 단계(1)은 (메트)아크릴레이트 관능성 알케닐 화합물(A), 하이드라이도실란(B), 및 하이드로실릴화 촉매(C) 및, 존재하는 경우, (메트)아크릴레이트 중합 억제제(D) 및/또는 용매(E)를 포함하는 출발 물질을 50℃ 내지 70℃의 온도에서 혼합하고 가열하는 것을 포함할 수 있다. 전술된 방법에서 단계(2)는 임의의 편리한 수단에 의해 수행될 수 있다. 단계(2)는 단계(1)에서 제조된 (메트)아크릴옥시알킬 관능성 실란(F), 물(G), 및 유기실란(H)을 포함하는 출발 물질을 23℃ ± 2℃에서 혼합하는 것을 포함할 수 있다.

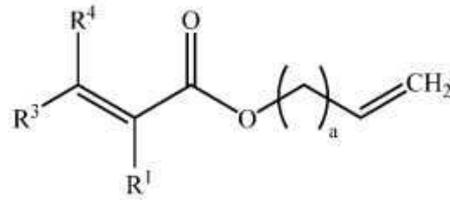
[0021] 전술된 방법에서 단계(3)는 단계(2) 후에 수행된다. 단계(3)는 방법 동안 1회 이상 수행될 수 있다. 예를 들어, 단계(3)는 단계(2) 후에, 단계(4) 후에, 또는 둘 모두 후에 건조제를 첨가하는 것을 포함할 수 있다. 대안적으로, 단계(3)는 단계(4) 전에 상 분리 및 디캔팅을 포함할 수 있다.

[0022] 전술된 단계(1), 단계(2), 및 단계(3)를 포함하는 방법은 하나 이상의 선택적인 추가 단계를 추가로 포함할 수 있다. 선택적인 단계(4)는 중화제(I)를 첨가하는 것을 포함하는 기술에 의해 가수분해 생성물을 중화시키며; 이에 의해, 중화된 혼합물을 형성하는 단계이다. 단계(4)는 단계(2) 후에 및/또는 단계(3) 후에 수행될 수 있다. 단계(4)는 중화제를 가수분해 생성물과 23℃ ± 2℃에서 혼합하는 것을 포함할 수 있다. 본 방법은 선택적으로 축합 촉매(J)를 첨가하는 것을 포함하는 기술에 의해 단계(4)에서 제조된 중화된 혼합물을 축합하며; 이에 의해, 추가량의 실록산-(메트)아크릴레이트 거대단량체(K), 및 고비점 올리고머(L) 및 저비점 올리고머(M)를 포함하는 추가량의 부산물을 포함하는 반응 혼합물을 제조하고, 이에 의해, 축합 반응 생성물을 형성하는 단계(5)를 추가로 포함한다. 단계(5)는 반응 혼합물을 50℃ 내지 70℃의 온도에서 혼합하고 가열하는 것으로 수행될 수 있다. 선택적 단계(6)는 담금질제(N)를 축합 반응 생성물에 첨가하여 축합 촉매(J)를 담금질하며, 이에 의해, 축합 촉매(J) 및 담금질제(N)의 무기 염을 포함하는 담금질된 생성물을 형성하는 단계를 포함한다. 예를 들어, 암모니아 가스는 축합 반응 생성물을 통해 버블링될 수 있고/있거나 염기가 축합 반응 생성물에 첨가되어, 선택적으로 가열하고/하거나 교반하여 축합 반응 생성물을 담금질할 수 있다.

[0023] 본 방법은 선택적으로 부산물을 재활용하는 추가 단계(7)를 추가로 포함할 수 있다. 본 방법은 본 명세서에 기재된 단계 중 하나 이상에서 고비점 올리고머(L) 및 저비점 올리고머(M)를 포함하는 부산물을 생성한다. 선택적인 단계(7)는 고비점 올리고머(L) 및 저비점 올리고머(M)를 추가 축합 촉매(O)의 존재 하에서 평형화시키며; 이에 의해, 추가량의 실록산-(메트)아크릴레이트 거대단량체(K)를 추가로 형성하는 것을 포함한다. 저비점 올리고머는 부산물로부터 재활용될 수 있다. 대안적으로, 저비점 올리고머는 다른 공급원(예를 들어, 아래에 기재된 바와 같이, 새로운 저비점 올리고머를 구입할 수 있음)으로부터 얻어질 수 있다.

[0024] 본 방법은 실록산-(메트)아크릴레이트 거대단량체(K)를 회수하는 단계(8)를 추가로 포함한다. 단계(8)는 모든 이전 방법 단계 후에 수행될 수 있다. 대안적으로, 단계(8)는 방법 동안, 즉, 실록산-(메트)아크릴레이트 거대단량체(K)가 생성되는 위에서 기술된 임의의 단계 후에, 1회 초과로 수행될 수 있다. 단계(8)는 (위에서 기술된 바와 같이) 부산물이 방법에서 재활용될 수 있도록 고비점 올리고머(L) 및/또는 저비점 올리고머(M)를 포함하는 부산물을 회수하는 단계를 추가로 포함한다. 단계(8)는 임의의 편리한 수단에 의해 수행될 수 있다. 단계(8)는 위에서 기술된 중화 및 담금질 단계에 의해 생성된 무기 염과 같은 고체 부산물을 제거하기 위해 여과, 원심분리, 및/또는 디캔팅 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 단계(8)는 가열하면서 선택적으로 감압을 갖는 스트리핑, 증류 또는 둘 모두를 포함할 수 있다. 이 방법에 사용된 출발 물질뿐만 아니라 중간체, 생성물, 및 부산물이 아래에 더 상세하게 기술된다.

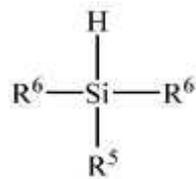
[0025] (A) (메트)아크릴레이트 관능성 알케닐 화합물



[0026] 출발 물질(A)은 화학식 R^1 의 (메트)아크릴레이트 관능성 알케닐 화합물 (여기서, R^1 은 H, 알킬, 및 아릴로 이루어지는 군으로부터 선택되고; R^3 은 수소, 알킬, 및 아릴로 이루어지는 군으로부터 선택되고; R^4 는 H, 알킬, 및 아릴로 이루어지는 군으로부터 선택되고; 아래 첨자(a)는 1 내지 6의 값을 갖는 정수임)이다. R^1 , R^3 및 R^4 에 적합한 알킬기는 1 내지 12개의 탄소 원자, 대안적으로 1 내지 6개의 탄소 원자를 가질 수 있다. 알킬기는 메틸, 에틸, 프로필(n-프로필 및/또는 이소프로필 포함함), 부틸(n-부틸, tert-부틸, sec-부틸, 및/또는 이소부틸을 포함함); 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 데실, 도데실(및 5 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 분지형 이성질체)로 예시되며, 알킬기는 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 및 시클로헥실과 같은 시클로알킬기로 추가로 예시된다. 알킬기는 대안적으로 메틸, 에틸, 프로필, 및 부틸; 대안적으로 메틸, 에틸, 및 프로필; 대안적으로 메틸 및 에틸로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다. 대안적으로, 알킬기는 메틸일 수 있다. 적합한 아릴기는 일환형 또는 다환형일 수 있고 측쇄형 하이드로카르빌기를 가질 수 있다. 예를 들어, 아릴기는 페닐, 톨릴, 자일릴, 및 나프틸을 포함하고, 벤질, 1-페닐에틸 및 2-페닐에틸과 같은 아르알킬기를 추가로 포함한다. 대안적으로, 아릴기는 페닐, 톨릴, 또는 벤질과 같은 모노시클릭일 수 있고; 대안적으로, 아릴기는 페닐일 수 있다. 대안적으로, R^1 , R^3 및 R^4 는 각각 H 및 메틸로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다. 대안적으로, R^1 은 H일 수 있다. 대안적으로, R^3 은 H일 수 있다. 대안적으로, R^4 는 메틸일 수 있다. 출발 물질(A)에 대해 적합한 구매 가능한 화합물의 예는 알릴 (메트)아크릴레이트를 포함한다. 적합한 (메트)아크릴레이트 관능성 알케닐 화합물은, 예를 들어, 미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 Sigma Aldrich, inc.로부터 구매 가능하다. 출발 물질(A)은 위에서 기술된 하나의 (메트)아크릴레이트 관능성 알케닐 화합물 또는 (메트)아크릴레이트 관능성 알케닐 화합물 중 둘 이상의 조합일 수 있다.

[0027] 출발 물질(A), (메트)아크릴레이트 관능성 알케닐 화합물은 출발 물질(A):출발 물질(B)의 몰비, 0.5:1 내지 1.5:1의 하이드라이도실란[(A):(B) 비]을 제공하기에 충분한 양으로 존재한다. 대안적으로, (A):(B) 비는 적어도 0.75, 대안적으로 적어도 0.95일 수 있지만, 동시에 (A):(B) 비는 최대 1.25:1, 대안적으로 1.05:1일 수 있다. 대안적으로, (A):(B) 비는 0.75:1 내지 1.25:1, 대안적으로 0.95:1 내지 1.05:1일 수 있다.

[0028] (B) 하이드라이도실란



[0029] 출발 물질(B)은 화학식 R^5 의 하이드라이도실란(여기서, R^5 는 할로젠 또는 알콕시이고, 각각의 R^6 은 할로젠, 알킬, 아릴, 및 알콕시로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택되며, 여기서 알킬 및 아릴은 R^1 에 대해 위에서 기술된 바와 같음)이다. 할로젠은 브로모(Br), 클로로(Cl), 플루오로(F), 및 요오도(I); 대안적으로 Br 또는 Cl; 및 대안적으로 Cl로부터 선택될 수 있다. 알콕시는 화학식 OR^7 의 기(여기서, OR^7 은 R^1 에 대해 위에서 기술된 바와 같은 알킬기임)일 수 있다. 대안적으로, 각각의 R^6 은 할로젠, 알킬, 및 아릴로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택될 수 있다. 대안적으로, 각각의 R^6 은 할로젠 및 알킬로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택될 수 있다. 구매 가능한 하이드라이도실란의 예는 디클로로메틸실란(MeHSiCl_2), 디메틸클로로실란(Me_2HSiCl), 페닐디클로로실란(PhHSiCl_2), 디페닐클로로실란(Ph_2SiHCl), 에틸디클로로실란(EtHSiCl_2), 디에틸클로로실란(Et_2HSiCl), 및 이의 둘 이상의 조합과 같은 하이드라이도할로실란을 포함한다. 적합한 하이드라이도실란은, 예를 들어, Sigma Aldrich, Inc., 미국 미시간주 미들랜드의 Dow Silicones Corporation 및 Gelest, Inc.로부터 구매 가능하다. 출발 물질(B)은 위에서 기술된 하나의 하이드라이도실란 또는 하이드라이도실란 중 둘 이상의 조합일 수 있다.

[0030] (C) 하이드로실릴화 반응 촉매

[0031] 출발 물질(C)은 하이드로실릴화 반응 촉매이다. 하이드로실릴화 반응 촉매는 출발 물질(A) (메트)아크릴레이트 관능성 알케닐 화합물 중의 알케닐기와 출발 물질(B) 하이드라이도실란 중의 실리콘 결합 수소 원자 사이의 반응을 촉진할 것이다. 상기 촉매는 백금족 금속을 포함한다. 백금족 금속은 백금, 로듐, 루테튬, 팔라듐, 오스뮴, 및 이리듐으로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다. 대안적으로는, 백금족 금속은 백금일 수 있다. 하이드로실릴화 반응 촉매는 위에서 기술된 백금족 금속(C1); 예를 들어, 클로로트리스(트리페닐포스핀)로듐(I) (윌킨슨 촉매), [1,2-비스(디페닐포스피노)에탄]디클로로디로듐 또는 [1,2-비스(디에틸포스피노)에탄]디클로로디로듐과 같은 로듐 디포스핀 킬레이트, 염화백금산(스파이어 촉매), 염화백금산 6수화물(E2), 저분자량 유기폴리실록산을 갖는 화합물의 착물(C3), 또는 매트릭스 또는 코어셸(coreshell) 유형 구조 내에 마이크로캡슐화된 백금족 금속 화합물(C4)일 수 있다. 백금과 저분자량의 오가노폴리실록산의 착물은 백금과의 1,3-디에틸닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착물(카르스테트 촉매(Karstedt's catalyst)) 및 테트라메틸테트라비닐사이클로테트라실록산 내 Pt(0) 착물(에쉬비 촉매(Ashby's catalyst))을 포함한다. 대안적으로는, 하이드로실릴화 반응 촉매는 (C5) 수지 매트릭스 내에 마이크로캡슐화된 위에서 기술된 화합물 또는 착물일 수 있다. 적합한 백금 함유 촉매의 구체적 예는 옥수화물 형태 또는 무수 형태의 클로로백금산, 또는 클로로백금산을 지방족 불포화 오가노실리콘 화합물, 예컨대 디비닐테트라메틸다이실록산과 반응시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 수득되는 백금 함유 촉매, 또는 Roy의 미국 특허 제6,605,734호에 기재된 알켄-백금 실릴 착물을 포함한다. 알켄 백금 실릴 착물은, 예를 들어, 0.015 몰 (COD)PtCl₂을 0.045 몰 COD 및 0.0612 몰 HMeSiCl₂와 혼합함으로써 제조될 수 있으며, 여기서 COD는 시클로옥타디엔을 나타낸다. 다른 예시적인 하이드로실릴화 반응 촉매가 스파이어의 미국 특허 제2,823,218호; 애쉬비의 미국 특허 제3,159,601호; 라모로(Lamoreaux)의 미국 특허 제3,220,972호; 초크(Chalk) 등의 미국 특허 제3,296,291호; 윌링(Willing)의 미국 특허 제3,419,593호; 모딕(Modic)의 미국 특허 제3,516,946호; 카르스테트의 미국 특허 제3,814,730호; 찬드라(Chandra)의 미국 특허 제3,928,629호; 리 등의 미국 특허 제3,989,668호; 리 등의 미국 특허 제4,766,176호; 리 등의 미국 특허 제4,784,879호; 토가시(Togashi)의 미국 특허 제5,017,654호; 정(Chung) 등의 미국 특허 제5,036,117호; 및 브라운의 미국 특허 제 5,175,325호; 및 토가시 등의 유럽 특허 0 347 895 A호에 기술되어 있다. 출발 물질(C)에 대한 적합한 하이드로실릴화 반응 촉매는 구매 가능하며, 예를 들어, 실-오프(SYL-OFF)TM 4000 촉매 및 실-오프TM 2700은 미국 미시건주 미드랜드 소재의 Dow Silicones Corporation으로부터 구매 가능하다.

[0032] 출발 물질(C)는 위에서 기술된 하나의 하이드로실릴화 반응 촉매 또는 하이드로실릴화 반응 촉매 중 둘 이상의 조합일 수 있다. 조성물 중의 하이드로실릴화 반응 촉매(C)의 양은 출발 물질(A), 출발 물질(B), 및 출발 물질(C)의 선택을 포함하는 다양한 인자에 따라 달라질 것이나, 촉매의 양은 SiH 및 알케닐기의 하이드로실릴화 반응을 촉매화하기에 충분하고, 대안적으로 촉매의 양은 본 명세서에 기술된 방법의 단계(1)에서 사용된 출발 물질(A), 출발 물질(B), 출발 물질(C)의 조합된 양에 기반하여 백금족 금속의 질량을 기준으로 적어도 0.01 ppm, 대안적으로 적어도 0.05 ppm, 대안적으로 적어도 0.1 ppm, 대안적으로 적어도 0.5 ppm, 대안적으로 적어도 1 ppm을 제공하기에 충분하다. 동시에, 촉매의 양은 동일 기준으로 백금족 금속의 질량을 기준으로 최대 800 ppm, 대안적으로 최대 500 ppm, 및 대안적으로 최대 100 ppm의 백금족 금속을 제공하기에 충분하다.

[0033] (D) (메트)아크릴레이트 중합 억제제

[0034] 출발 물질(D)은 위에서 기술된 방법의 단계(1)에서 선택적으로 첨가될 수 있는 (메트)아크릴레이트 중합 억제제(억제제)이다. 존재하는 경우, 출발 물질(D), 억제제는 동일 기준으로 실리콘-(메트)아크릴레이트 거대단량체(K)의 질량에 기반하여 양으로 >0 내지 <0.01%, 대안적으로 >0 내지 <2,000 ppm, 대안적으로 1 ppm 내지 1818 ppm, 대안적으로 10 ppm 내지 500 ppm이 사용될 수 있다. 출발 물질(D) (메트)아크릴레이트 중합 억제제는 페놀성 화합물(D1), 퀴논 화합물(D2), 하이드로퀴논 화합물(D3), N-옥실 화합물(D4), 페노티아진 화합물(D5), 장애 아민 화합물(D6), 및 (D1) 내지 (D6) 중 둘 이상의 조합(D7)으로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 출발 물질(D)에 대한 적합한 억제제는 구매 가능하며, 예를 들어, 니트로벤젠, 부틸화 하이드록실 톨루엔, 디페닐 피크릴 하이드라질(DPPH), p-메톡시페놀, 2,4-디-t-부틸 카테콜, 페노티아진, N,N-디에틸하이드록실아민, N-니트로소 페닐하이드록실아민의 염, (2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-일) 옥시다닐(TEMPO), 및 4-하이드록시-(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-일)옥시다닐(4-하이드록시 TEMPO)을 포함한다. 적합한 억제제는, 예를 들어, Sigma Aldrich, Inc로부터 구매 가능하다. 출발 물질(D)은 하나의 억제제 또는 위에서 기술된 억제제 중 둘 이상의 조합일 수 있다.

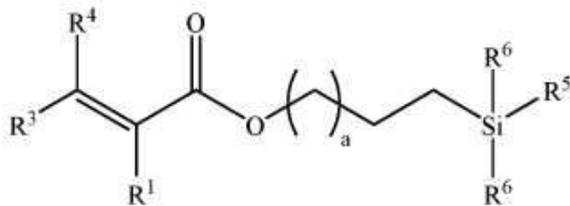
[0035] (E) 용매

[0036] 출발 물질(E)은 출발 물질의 하나 이상의 혼합을 용이하게 하기 위해 사용될 수 있는 용매이다. 예를 들어, 하이드로실릴화 반응 촉매(C)는 용매로 전달될 수 있다. 적합한 용매는 폴리디알킬실록산, 방향족 탄화수소, 지방족 탄화수소 및 이 중 둘 이상의 조합을 포함한다. 적합한 증기압을 갖는 폴리알킬실록산이 용매로서 사용될 수 있으며, 이들은 헥사메틸디실록산, 옥타메틸트리실록산, 헥사메틸시클로트리실록산, 및 미국 미시간주 미들랜드 소재의 Dow Silicones Corporation으로부터 구매 가능한 0.5 내지 1.5 cSt DOWSIL™ 200 Fluids 및 DOWSIL™ OS FLUIDS와 같은 다른 저분자량 폴리알킬실록산을 포함한다. 방향족 탄화수소는 벤젠, 톨루엔, 또는 자일렌과 같은 6 내지 20개의 탄소 원자를 가질 수 있다. 지방족 탄화수소는 헵탄, 헥산, 시클로헥산, 또는 옥탄, 또는 이소파라핀 용매로 예시된다. 탄화수소 용매는 미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 Sigma Aldrich, inc.와 같은 다양한 공급원으로부터 구매 가능하다. 출발 물질(E)은 위에서 기술된 하나의 용매 또는 용매 중 둘 이상의 조합일 수 있다.

[0037] 용매의 양은 방법에 사용하기 위해 선택된 용매의 유형 및 선택된 다른 출발 물질의 양 및 유형을 포함하는 다양한 인자에 따라 달라질 것입니다. 그러나, 용매의 양은 단계(1)에서 사용된 모든 출발 물질의 조합 중량에 기반하여 0% 내지 25%일 수 있다.

[0038] (F) (메트)아크릴옥시알킬 관능성 실란

[0039] 위에서 기술된 방법의 단계(1)에서 제조된 하이드로실릴화 반응 생성물은 화학식



의 (메트)아크릴옥시알킬 관능성 실란(여기서 R^1 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 및 아래첨자(a)는 위에서 정의한 바와 같음)을 포함한다. 대안적으로, 이 화학식에서, R^6 의 하나의 경우는 Cl와 같은 할로젠일 수 있다. 대안적으로, R^6 의 둘 모두의 경우는 알킬 또는 아릴일 수 있다. 대안적으로, R^6 의 둘 모두의 경우는 메틸과 같은 알킬일 수 있다. 대안적으로, R^6 의 하나의 경우는 할로젠일 수 있고, R^6 의 하나의 경우는 알킬일 수 있다.

[0040] (G) 물

[0041] 본 방법의 단계(2)에서 사용된 출발 물질(G)은 물이다. 물은 일반적으로 제한되지 않으며, 아무 것도 섞지 않고/얇거나(neat)(즉, 임의의 담체 비히클/용매가 없음), 순수(즉, 미네랄 및/또는 기타 불순물이 없거나 실질적으로 없음)하게 이용될 수 있다. 예를 들어, 물은 처리되거나 처리되지 않을 수 있다. 물을 정제하는 데 사용될 수 있는 공정의 예는 증류, 여과, 탈이온화, 및 이의 둘 이상의 조합을 포함하여 물이 탈이온화, 증류, 및/또는 여과될 수 있도록 한다. 대안적으로, 물은 처리되지 않을 수 있다(예를 들어, 수돗물일 수 있고, 즉, 시립 물 시스템 또는 우물물에 의해 제공되고, 추가 정제없이 사용됨). 대안적으로, 물은 단계(2) 전에 정제될 수 있다. 대안적으로, 물은 위에서 열거된 것 중 임의의 것과 같은 용매를 포함하는 혼합물(예를 들어, 용액 또는 현탁액)로서 이용될 수 있다. 물은 다양한 인자, 예를 들어, 선택된 특정 유기실란(H), 및 (메트)아크릴옥시알킬 관능성 실란(F) 및 유기실란(H)에 따라, 당업자에 의해 선택될 양으로 이용될 수 있다. 그러나, 단계(2)에서 첨가된 물의 양은 (메트)아크릴옥시알킬 관능성 실란의 1 몰당 2 몰 내지 1,000 몰일 수 있다. 대안적으로, 물의 양은 동일 기준으로 5 내지 900, 대안적으로 10 내지 800, 대안적으로 15 내지 700, 대안적으로 20 내지 600, 대안적으로 25 내지 500, 대안적으로 30 내지 400, 대안적으로 35 내지 300, 대안적으로 40 내지 200, 대안적으로 50 내지 200, 및 대안적으로 100 내지 150 몰일 수 있다.

[0042] (H) 유기실란

[0043] 출발 물질(H)은 화학식 $R^2_3SiR^5$ 의 유기실란(여기서, R^5 는 위에서 기술된 바와 같고, 각각의 R^2 는 R^1 에 대해 기술된 바와 같은, 알킬 및 아릴로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택됨)이다. 본 명세서의 방법에 사용하기 위한 유기실란의 예는 클로로트리메틸실란(Me_3SiCl), 트리페닐클로로실란(Ph_3SiCl), 디메틸비닐클로로실란($Me_2ViSiCl$), 및 이의 둘 이상의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 유기실란일 수 있다. 유기실란은 당업계에 알려져 있으며, 미국 펜실베이니아주 미들랜드 소재의 Dow Silicones Corporation 및 미국 펜실베이니아

아주 모리스빌 소재의 Gelest, Inc.와 같은 다양한 공급원으로부터 구매 가능하다. 출발 물질(H)은 위에서 기술된 하나의 유기실란 또는 유기실란 중 둘 이상의 조합일 수 있다. 유기실란(H)의 양은 (메트)아크릴옥시알킬 관능성 실란(F)의 1 몰당 0.5 몰 내지 100 몰일 수 있다. 대안적으로, 유기실란(H)의 양은 동일 기준으로 유기실란(H)의 0.6 내지 90, 대안적으로 0.7 내지 80, 대안적으로 0.8 내지 70, 대안적으로 0.9 내지 80, 대안적으로 1 내지 70, 대안적으로 1.1 내지 60, 대안적으로 1.2 내지 50, 대안적으로 1.3 내지 40, 대안적으로 1.4 내지 30, 대안적으로 1.5 내지 20, 대안적으로 1.6 내지 20, 대안적으로 1.7 내지 15, 대안적으로 1.8 내지 10, 대안적으로 1.9 내지 5, 및 대안적으로 2 내지 4 몰일 수 있다.

[0044] (I) 중화제

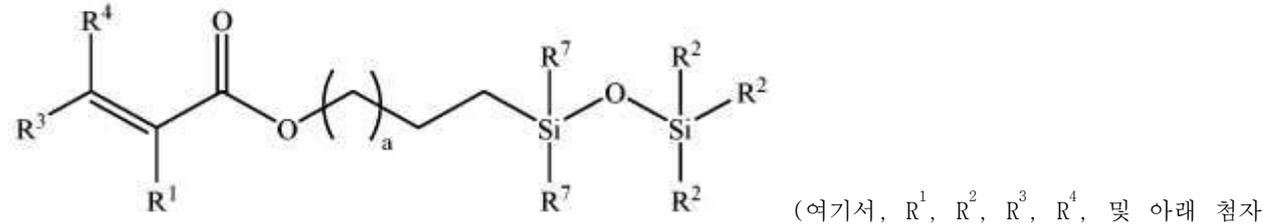
[0045] 출발 물질(I)은 선택적인 단계(4)가 위에서 기술된 방법에 포함될 때 첨가되는 중화제이다. 중화제는 가수분해 및 축합의 부산물과 같은 산을 중화시키기에 적합한 임의의 화합물(예를 들어, 화학식 HR^5 의 산(여기서, R^5 는 Hcl과 같은, 위에서 기술된 바와 같음)일 수 있다. 중화제는 암모니아 가스를 포함할 수 있다. 대안적으로, 중화제는 탄산염, 중탄산염, 또는 이의 조합일 수 있다. 예를 들어, 중화제는 중탄산나트륨, 중탄산칼륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산마그네슘, 탄산칼슘; 또는 이의 조합일 수 있다. 대안적으로, 중화제는 하이드로탈사이트를 포함할 수 있다. 적합한 중화제는, 예를 들어, 미국 매사추세츠주 월섬 소재의 Fisher Chemical로부터 구매 가능하다. 출발 물질(I)은 위에서 기술된 하나의 중화제 또는 중화제 중 둘 이상의 조합일 수 있다. 중화제의 양은 선택된 특정 중화제 및 존재하는 산의 양을 포함하는 다양한 인자에 따라 달라지지만, 유기실란의 중량을 기준으로 1 당량 내지 100 당량이다. 대안적으로, 중화제의 양은 동일 기준으로 1.5 내지 75, 대안적으로 2 내지 50, 대안적으로 3 내지 25, 및 대안적으로 4 내지 10 당량일 수 있다.

[0046] (J) 축합 촉매

[0047] 출발 물질(J)은 축합 촉매이다. 축합 촉매는 황산 또는 설펡산과 같은 강산, 예를 들어, *파라*-톨루엔설펡산 일수화물, 트리플루오로메탄 설펡산, 이중 설펡산 수지 촉매, 또는 이의 조합일 수 있다. 이러한 강산의 예는, 예를 들어, Saam 등의 미국 특허 제4,482,670호에 기술된 바와 같이, 당업계에서 알려져 있다. 대안적으로, 축합 촉매는 수산화칼륨, 메톡사이드칼륨, 수산화나트륨, 메톡사이드나트륨, 실란산칼륨, 또는 이의 둘 이상의 조합과 같은 강염기일 수 있다. 이러한 강염기의 예는 Liu 등의 미국 특허 제8,470,925호에 기술된 바와 같이, 당업계에서 알려져 있다. 축합 촉매(J)로 사용하기에 적합한 강산 및 염기는, 예를 들어, Sigma Aldrich, Inc로부터 구매 가능하다. 출발 물질(J)은 위에서 기술된 하나의 강산 또는 강산 중 둘 이상의 조합일 수 있다. 대안적으로, 출발 물질(J)은 위에서 기술된 하나의 강염기 또는 강염기 중 둘 이상의 조합일 수 있다. 추가 축합 촉매(J)의 양은 촉매 선택성 및 R^6 의 선택을 포함하는 다양한 인자에 따라 달라지지만, 추가 축합 촉매(J)의 양은 위에서 기술된 방법의 단계(5)에서 사용된 출발 물질의 중량을 기준으로 0.01% 내지 10%일 수 있다. 대안적으로, 축합 촉매(J)의 양은 동일 기준으로 0.1% 내지 5%, 대안적으로 0.5% 내지 2%, 및 대안적으로 1%일 수 있다.

[0048] (K) 실록산-(메트)아크릴레이트 거대단량체

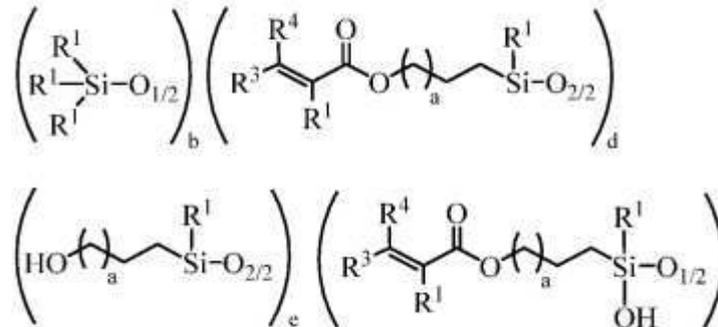
[0049] 상기 방법에 의해 형성된 실록산-(메트)아크릴레이트 거대단량체(K)는 화학식



[0050] 실록산-(메트)아크릴레이트 거대단량체(K)가 형성될 때, 고비점 올리고머(L) 및 저비점 올리고머(M)를 포함하

는 부산물은 또한 형성될 수 있다. 용어 "고비점"은 고비점 올리고머(L)가 실록산-(메트)아크릴레이트 거대단량체(K)보다 더 높은 비점을 갖는 것을 의미하고, 용어 "저비점"은 저비점 올리고머(M)가 실록산-(메트)아크릴레이트 거대단량체(K)보다 더 낮은 비점을 갖는 것을 의미한다. (K), (L), 및 (M)을 포함하는 반응 생성물이 증류되는 경우, 저비점 올리고머(M)는 광 컷에서 벗겨질 수 있고, 고비점 올리고머(L)는 하단 컷에서 벗겨진다.

[0051] (L) 고비점 올리고머



[0052] 고비점 올리고머는 단위 화학식

[0053] (여기서, R¹, R³, R⁴, 및 아래 첨자(a)는 위에서 기술된 바와 같고, 아래 첨자(b)는 0, 1 또는 2이고, 아래 첨자(f)는 0, 1 또는 2이고, 여기서 (b + f) = 2이며, 아래첨자(d)는 2 내지 10, 대안적으로 2 내지 4일 수 있고, 아래 첨자(e)는 0 내지 9, 대안적으로 0 또는 1일 수 있고, 여기서 (d + e)은 2 내지 10, 대안적으로 2 내지 4일 수 있음)을 포함할 수 있다.

[0054] (M) 저비점 올리고머

[0055] 저비점 올리고머는 하기 화학식 R²₃Si-O-SiR²₃(R²는 위에서 기술된 바와 같음)을 가질 수 있다. 출발 물질(M)은 헥사메틸디실록산을 포함할 수 있다. 저비점 올리고머는 위에서 기술된 방법에서 하나 이상의 단계의 제조된 (부산물)일 수 있다. 이렇게 제조된 저비점 올리고머에 더하여, 헥사메틸디실록산과 같은 저비점 올리고머는 또한, 예를 들어, Dow Silicones Corporation 및 Gelest, Inc로부터 구매 가능하다. 새로운 저비점 올리고머는 위에서 기술된 단계(3) 내지 단계(7) 중 하나에서 제조될 수 있고 선택적으로 첨가될 수 있다.

[0056] (N) 담금질제

[0057] 출발 물질(N)은 선택적인 단계(6)가 위에서 기술된 방법에 포함될 때 첨가되는 담금질제이다. 담금질제는 위에서 기술된 축합 촉매(J)를 담금질하기에 적합한 임의의 화합물일 수 있다. 담금질제는 위에서 기술된 중화제(I)와 동일하거나 상이할 수 있다. 담금질제는 암모니아 가스를 포함할 수 있고, 단계(6)는 축합 반응 생성물을 통해 암모니아 가스를 버블링하는 단계를 포함할 수 있다. 대안적으로, 담금질제는 염기일 수 있다(담금질은 염기를 첨가함으로써 수행될 수 있음). 염기는 피리딘, 이미다졸, 및/또는 4급 암모늄 양이온의 수산화물일 수 있다. 적합한 담금질제는, 예를 들어, 미국 매사추세츠주 윌섬 소재의 Fisher Chemical로부터 구매 가능하다. 출발 물질(N)은 위에서 기술된 하나의 담금질제 또는 담금질제 중 둘 이상의 조합일 수 있다. 담금질제의 양은 선택된 특정 담금질제 및 존재하는 축합 촉매(J)의 양을 포함하는 다양한 인자에 따라 달라지지만, 담금질제의 양은 축합 촉매(J)의 중량을 기준으로 0.01% 내지 10%일 수 있다. 대안적으로, 담금질제(N)의 양은 축합 반응 촉매(J)의 중량에 기반하여 100 당량과 동일 기준으로 0.1% 내지 5%, 대안적으로 0.5% 내지 2%, 및 대안적으로 1%일 수 있다. 대안적으로, 중화제의 양은 동일 기준으로 1.5 내지 75, 대안적으로 2 내지 50, 대안적으로 3 내지 25, 및 대안적으로 4 내지 10 당량일 수 있다.

[0058] (O) 추가 축합 촉매

[0059] 출발 물질(O)은 출발 물질(J)에 대해 위에서 기술된 바와 같은 추가 축합 촉매이다. 출발 물질(O)은 단계(7)이 본 방법에 존재할 때 첨가될 수 있다. 추가 축합 촉매는 단계(4)에서 사용된 출발 물질(J)에 대해 선택된 축합 촉매와 동일하거나 상이할 수 있다. 단계 (7)에서 사용된 추가 축합 촉매의 양. 출발 물질(O)은 위에서 기술된 하나의 강산 또는 강산 중 둘 이상의 조합일 수 있다. 대안적으로, 출발 물질(O)은 위에서 기술된 하나의 강염기 또는 강염기 중 둘 이상의 조합일 수 있다. 추가 축합 촉매(O)의 양은 촉매 선택성 및 R⁶의 선택을 포함하는 다양한 인자에 따라 달라지지만, 추가 축합 촉매(O)의 양은 위에서 기술된 방법의 단계(5)에서 사용된 출발 물질의 중량을 기준으로 0.01% 내지 10%일 수 있다. 대안적으로, 추가 축합 촉매(O)의 양은 동일 기준으로

0.1% 내지 5%, 대안적으로 0.5% 내지 2%, 및 대안적으로 1%일 수 있다.

[0060]

실시예

[0061]

이들 실시예는 본 발명을 당업자에게 예시하기 위한 것이며, 청구범위에 제시된 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 이들 실시예에 사용된 출발 물질은 아래의 표 1에 표시된다.

[0062]

[표 1]

출발 물질

약어	화학적 설명	공급업체
A1 AMA	알릴 메타크릴레이트	Sigma-Aldrich
D1 4-하이드록시 TEMPO 억제제	4-하이드록시 (2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-일)옥실?	Sigma-Aldrich
C1/E1	자일렌에 용해된 카르스테트 촉매(2% 백금을 제공하기에 충분한 양으로)	Sigma-Aldrich
B1	디클로로메틸실란((CH ₃) ₂ HSiCl ₂)	Sigma-Aldrich
F1 Cl ₂ (Me)Si-ALMA	메타크릴옥시프로필디클로로메틸실란	실시예 1에 따라 합성됨
H1 TMS-Cl	클로로트리메틸실란(Me ₃ SiCl)	Sigma-Aldrich
G1	물	DI 수
MD'M-ALMA	3-(1,1,1,3,5,5,5-헵타메틸트리실록산-3-일)프로필 메타크릴레이트	실시예 2 및 3에 따라 합성됨
I1 중화제	NaHCO ₃	Fisher Chemical
건조제	Na ₂ SO ₄	Fisher Chemical
J1 및 O1	파라-톨루엔설폰산 일수화물	Sigma-Aldrich
M1 HMDS	헥사메틸디실록산	단계(2)의 부산물

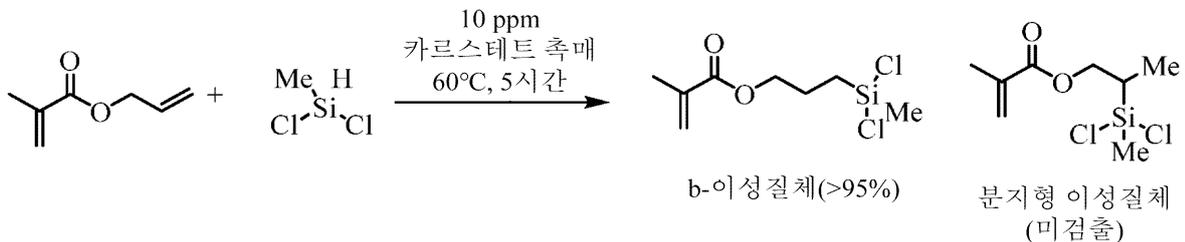
[0063]

실시예 1: 단계(1), MD'M-ALMA의 합성

[0064]

본 실시예 1에서, 메타크릴옥시프로필디클로로메틸실란을 다음과 같이 제조하였다.

[0065]



[0066]

[0067]

질소 퍼지 글로브-박스에서, 31.5 g(250 mmol)의 알릴 메타크릴레이트를 220 mL 유리 병에 충전하였다. 유리 병에, 60 내지 65 mg의 4-하이드록시 TEMPO(1000 ppm) 및 25 μL(10 ppm)의 카르스테트 촉매(자일렌 중 2% Pt)를 첨가하고, 이를 열 블록을 사용하여 60°C로 가열하였다. 일단 병이 평형 온도에 도달하면, 첨가 깔때기에 의해 30.2 g(262.5 mmol)의 디클로로메틸실란을 적가하였다. 첨가 중간에, 반응의 완료를 위해 다른 10 μL의 카르스테트 촉매(자일렌 중 2% Pt)를 첨가하였다. 가열 블록을 제거하고 반응을 발열시키고 GC-MS로 모니터링 하였다. 반응은 3 내지 5 시간 이내에 완료되었다.

[0068]

GC-FID를 표준 조건(2분 동안 50°C, 20°C/min의 승온조건, 및 250°C에서 10분 동안 유지 온도)으로 실행하였다. 옥시-실릴 에스테르의 형성은 관찰되지 않았다. 프로필렌 제거는 관찰되지 않았다. 이 반응은 검출 가능한 분지형 이성질체가 없는 하이드로실릴화된 생성물에 대한 매우 깨끗한 전환을 보여주었다.

[0069]

일단 GC-FID가 더 이상 출발 물질이 남아있지 않음을 나타내면, 교반을 중단하고, 60.2 g의 반응 생성물을 수득하고 추가 정제 없이 다음 단계에 직접 사용하였다.

[0070]

실시예 2: 단계(2), MD'M-ALMA의 합성

[0071]

본 실시예 2에서, 메타크릴옥시프로필디클로로메틸실란(430 mmol, 103 g) 및 클로로트리메틸실란(TMS-Cl, 900 mmol, 100 g)을 글로브-박스 내부의 500 mL 둥근 바닥 플라스크 내부에서 사전 혼합하였다. 글러브 박스에서 플라스크를 꺼내고, 내용물을 야외에서 첨가 깔때기를 통해 2 L 둥근 바닥 플라스크 내부의 물(1.25 L, 75mmol)에 1시간에 걸쳐 천천히 첨가하였다. 반응물을 실온에서 격렬하게 교반하였다. 일단 첨가가 완료되면, 플라스크

크의 내용물을 추가로 15분 동안 교반하였다. 분취물을 취하여 GC-FID로 분석하였다.

[0072] 실시예 3: 단계(3), MD'M-ALMA의 합성

[0073] 실시예 2에서 제조된 반응 혼합물을 분별 깔때기로 옮겨 수성 층으로부터 유기상을 분리하였다. 반복된 분리 후에, 모든 유기층을 수집하고 NaHCO₃으로 세척하여 임의의 산을 중화시키고 무수 Na₂SO₄로 건조시킨 후 1 L 둥근 바닥 플라스크로 옮겼다.

[0074] 이어서 900 mg 파라-톨루엔설포산 일수화물(1 중량 %)을 플라스크에 첨가하고, 이를 질소 분위기 하에서 예열(60°C)된 금속 블록 상에 배치하였다. 반응 혼합물을 평형을 위해 30분 동안 60°C에서 유지하였다. 30분 후, 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 또 다른 GC 분취물을 취하여 GC-FID로 분석하였다. GC-FID 분석은 아래의 표 2에 표시된 바와 같은 생성물 분포를 보여준다.

[0075] [표 2]

가수분해 반응 후 생성물 분포(GC-FID에 의해 측정)

조건	MD'M-ALMA	고비점 올리고머	HMDS
산의 첨가 후, 30 분, 60°C	43	19	39

[0077] 실시예 4: MD'M-ALMA의 합성

[0078] 실시예 3에서 평형화 후, 생성된 반응 혼합물을 반응 혼합물을 통해 암모니아 가스를 버블링하여 모든 잔류 파라-톨루엔설포산을 담금질하여 중화시켰다. 백색 무기염을 형성하고, 반응 혼합물을 여과하여, 증류 플라스크로 옮기기 전에 모든 무기 염을 제거하고, 이를 단경로 증류 컬럼과 연결하여, 저비점 헥사메틸디실록산 및 MD'M-ALMA를 제거하는 데 사용하였다.

[0079] 비교적 고품질 MD'M-ALMA를 단경로 증류로부터 회수하였다:

- [0080] • MD'M-ALMA 순도 = 95.7%
- [0081] • MD'M-ALMA 수율 = 28%
- [0082] • 라이트 및 하단 증류 컷에서 매우 적은 생성물 손실이 관찰됨.

생성물	양(g)	MD'M-ALMA 생성물 순도(%)	양(g)	MD'M-ALMA 수율(%)
단리된 MD'M-ALMA 생성물	43.9	95.7%	42.0	28.2%
라이트 컷 1 일	34.5	0.0%	0.0	0.0%
라이트 컷 2 일	5.3	0.0%	0.0	0.0%
라이트 컷 3 일	4.8	1.1%	0.1	0.03%
증류 하단	48.5	1.2%	0.6	0.38%
총계	137.0		42.6	28.6%

[0084] 실시예 5

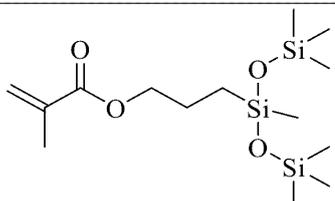
[0085] 일단 MD'M-ALMA 및 헥사메틸디실록산을 위에서 기술된 바와 같이 제조된 반응 혼합물로부터 제거하였고, 증류 하단(고비점 올리고머 함유)을 헥사메틸디실록산(라이트)와 조합하고 60 내지 70°C에서 파라-톨루엔설포산 일수화물로 다시 처리하였다. 반응 진행을 GC-FID로 모니터링하고, MD'M-ALMA의 느린 재생을 재평형 화학을 통해 반응 혼합물 내에서 관찰하였다. 결과는 아래의 표 6에 표시된다.

샘플	HMDS (GC-FID %)	MD'M-ALMA (GC-FID %)	고비점 올리고머 (GC-FID %)
라이트/하단(실시예 5 전에 조합됨)	45.3	0.9	37.5
평형 후	37.6	16.0	29.2

[0087] 용어의 정의 및 사용

[0088] 본원에서 모든 양, 비율, 및 백분율은 달리 명시되지 않는 한, 중량 기준이다. 발명의 내용 및 요약서는 본원에 인용되어 포함된다. 관사 'a', 'an' 및 'the'는 본 명세서의 맥락에서 달리 지시되지 않는 한 각각 하나 이상을 지칭한다. 이행구 "포함하는", "본질적으로 이루어지는", 및 "이루어지는"은 문헌[Manual of Patent Examining Procedure Ninth Edition, Revision 08.2017, Last Revised January 2018 at section §2111.03 I., II., and III]에 기재된 바와 같이 사용된다. 예시적 예를 열거하기 위한 "예를 들어(for example, e.g.)", "예컨대(such as)", 및 "포함하는(including)"의 사용은 오직 열거된 예로만 제한되지 않는다. 따라서, "예를 들어" 또는 "예컨대"는 "예를 들어, 그러나 이로 제한되지는 않는" 또는 "예컨대, 그러나 이로 제한되지는 않는"을 의미하며, 다른 유사하거나, 동등한 예를 포함한다. 본 명세서에 사용된 약어는 아래의 약어 표의 정의를 갖는다.

[0089] 약어 테이블

약어	정의
°C	섭씨 도
Et	에틸
g	그램
HMDS	헥사메틸디실록산
MD'M-ALMA	 <p>화학식 일)프로필 메타크릴레이트(MD'M-ALMA). 의 3-(1,1,1,3,5,5,5-헵타메틸트리실란-3-</p>
Me	메틸
(메트)아크릴레이트	아크릴레이트, 메타크릴레이트, 또는 둘 모두를 포함하는 화합물 또는 작용기의 분류
min	분
mL	밀리리터
Ph	페닐
ppm	백만분율
RPM	회전수/분
RT	23°C ± 2°C의 실온
Vi	비닐

[0090]

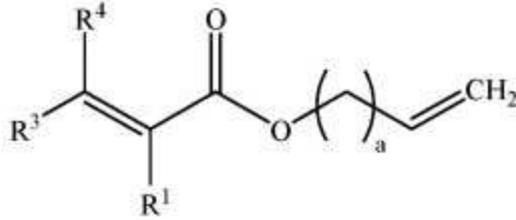
[0091] 본 발명은 예시적 방식으로 설명되었으며, 사용되었던 용어는 제한보다는 설명의 단어의 성질로 의도되는 것으로 이해되어야 한다. 특정 특성 또는 양태를 기술하기 위해 본원에 필요한 임의의 마쿠쉬 군(Markush group)과 관련하여, 상이한, 특별한, 그리고/또는 예측하지 않은 결과가 모든 다른 마쿠쉬 구성원과 독립적으로 개별적 마쿠쉬 군의 각각의 구성원으로부터 얻어질 수 있다. 마쿠쉬 군의 각 구성원은 개별적으로 또는 결합하여 의존할 수 있으며 다음의 구현예 및 청구범위의 범위 내에서 특정 구현예에 대한 적절한 지원을 제공한다.

[0092] 또한, 본 발명을 기술하는 데 필요한 임의의 범위 및 하위 범위는 독립적으로 및 집합적으로 다음의 구현예 및 청구범위의 범위 내에 속하며, 이러한 값이 본 명세서에 분명하게 기재되지 않더라도, 상기 범위 내의 정수 및/또는 분수 값을 포함하는 모든 범위를 기술하고, 고려하는 것으로 이해된다. 당업자는 열거된 범위 및 하위 범위가 본 발명의 다양한 구현예를 충분히 기술하고 가능하게 하며, 그러한 범위 및 하위 범위는 관련된 절반, 1/3, 1/4, 1/5, 및 해당 범위 내에 포함되는 임의의 다른 하위 범위로 추가로 세분될 수 있음을 용이하게 인식한다. 단지 일 예로서, "50 내지 70"의 범위는 하위 의1/3, 즉 50 내지 56, 중간 1/3, 즉 57 내지 63 및 상위 1/3, 즉 64 내지 70으로 추가로 기술될 수 있으며, 대안적으로, 범위 "50 내지 70"은 하위 범위 "60 내지 70"을 포함하며, 이들 각각은 개별적으로 및 집합적으로 다음의 구현예 및 청구범위 내에 있고, 개별적으로 및/또는 집합적으로 의존할 수 있고, 다음의 구현예 및 청구범위 내의 특정 구현예에 대해 적절한 지원을 제공할 수 있다. 또한, "적어도", "~ 초과", "~ 미만", "~ 이하의" 등과 같이 범위를 정의 또는 수식하는 언어와 관련하여, 이러한 언어는 하위 범위 및/또는 상한 또는 하한을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

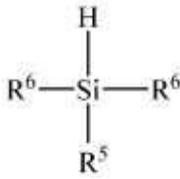
[0093] 본 발명의 구현예

[0094] 제1 구현예에서, 실록산-(메트)아크릴레이트 거대단량체를 제조하는 방법은:

[0095] (1) 하이드로실릴화 출발 물질로서,



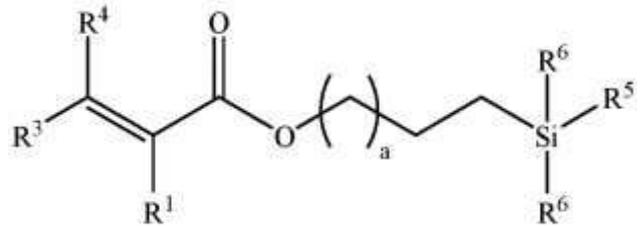
[0096] (A) 화학식 R^1 의 (메트)아크릴레이트 관능성 알케닐 화합물(여기서, R^1 은 H, 알킬, 및 아릴로 이루어지는 군으로부터 선택되고; R^3 은 수소, 알킬, 및 아릴로 이루어지는 군으로부터 선택되고; R^4 는 H, 알킬, 및 아릴로 이루어지는 군으로부터 선택되고; 아래 첨자(a)는 1 내지 6의 값을 갖는 정수임); 및



[0097] (B) 화학식 R^5 의 하이드리도할로실란(여기서, R^5 는 할로젠이고, 각각의 R^6 은 할로젠 및 알콕시로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택됨); 첨가제로서

[0098] (C) 하이드로실릴화 반응 촉매;

[0099] 선택적으로 (D) (메트)아크릴레이트 중합 억제제; 및



[0100] 선택적으로 (E) 용매를; 포함하며, 이에 의해, 화학식 $\text{R}^1, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6$ 의 (메트)아크릴옥시알킬 관능성 할로실란을 포함하는 하이드로실릴화 반응 생성물(여기서, $\text{R}^1, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6$, 및 아래 첨자(a)는 위에서 정의된 바와 같음)을 형성하는 단계;

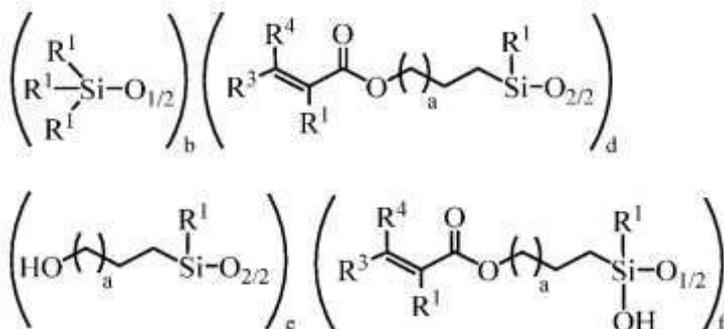
[0101] (2) 가수분해 화합물로서,

[0102] (F) 단계(1)에서 제조된 (메트)아크릴옥시알킬 관능성 할로실란;

[0103] (G) 물; 및

[0104] (H) 화학식 R^2_3SiR^5 의 유기할로실란(여기서, R^5 는 위에서 기술된 바와 같고, R^2 는 알킬임)을; 포함하며, 이에 의해, 가수분해 생성물을 형성하는 단계;

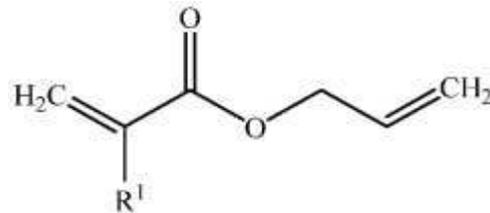
[0105] (3) (K) 실록산-(메트)아크릴레이트 거대단량체 및 (L) 단위 화학식



[0106] 의 고비점 올리고머(여기서 $\text{R}^1, \text{R}^3, \text{R}^4$, 및 아래 첨자(a)는 위에서 기술된 바와 같고, 아래 첨자(b)는 0, 1, 또는 2, 아래 첨자(f)는 0, 1, 또는 2이고, 여기

서 $(b + f) = 2$ 이며, 아래 첨자(d)는 2 내지 4, 아래 첨자(e)는 0 내지 1이고, 여기서 $(d + e)$ 는 2 내지 4임); 및 (M) 화학식 $R^2Si-O-SiR^2_3$ (여기서, R^2 는 위에서 기술된 바와 같음)의 저비점 올리고머를 포함하는 부산물을 포함하는 가수분해 생성물로부터 물의 전부 또는 일부를 제거하는 단계;

- [0107] 선택적 (4) 중화제(I)를 첨가하는 것을 포함하는 기술에 의해 가수분해 생성물을 중화시키며; 이에 의해, 중화된 혼합물을 형성하는 단계;
- [0108] 선택적 (5) 축합 촉매(J)를 첨가하는 것을 포함하는 기술에 의해 중화된 혼합물을 축합하며; 이에 의해, 추가량의 실록산-(메트)아크릴레이트 거대단량체(K), 및 고비점 올리고머(L) 및 저비점 올리고머(M)를 포함하는 추가량의 부산물을 포함하는 반응 혼합물을 제조하고; 이에 의해, 축합 반응 생성물을 형성하는 단계; 및
- [0109] 선택적 (6) 담금질제(N)를 축합 반응 생성물에 첨가하여 축합 촉매(J)를 담금질하며, 이에 의해, 축합 촉매(J) 및 담금질제(N)의 무기 염을 포함하는 담금질된 생성물을 형성하는 단계;
- [0110] 선택적 (7) 고비점 올리고머(L) 및 저비점 올리고머(M)를 추가 축합 촉매(O)(선행하는 단계의 임의의 단계에서 형성됨)의 존재 하에서 평형화시키며; 이에 의해, 추가량의 실록산-(메트)아크릴레이트 거대단량체(K)을 추가로 형성하는 단계; 및
- [0111] (8) 실록산-(메트)아크릴레이트 거대단량체(K)를 회수하는 단계를 포함한다.
- [0112] 제2 구현예에서, 제1 구현예의 방법은 고비점 올리고머(L)를 회수하는 단계를 추가로 포함한다.
- [0113] 제3 구현예에서, 제1 또는 제2 구현예의 방법은 저비점 올리고머(M)를 회수하는 단계를 추가로 포함한다.
- [0114] 제4 구현예에서, 제1 구현예 내지 제3 구현예 중 어느 하나의 방법은 추가 신선한 저비점(M) 올리고머를 첨가하는 단계를 추가로 포함한다.
- [0115] 제5 구현예에서, 제4 구현예의 방법은 추가 산 촉매(O)의 존재 하에 고비점 올리고머(L) 및 저비점 올리고머(M)를 평형화함으로써, 추가량의 실록산-(메트)아크릴레이트 거대단량체를 형성하는 단계를 추가로 포함한다.
- [0116] 제6 구현예에서, 제1 구현예 내지 제5 구현예 중 어느 하나의 방법에서, (메트)아크릴레이트 관능성 알케닐 화



합물(A)은 하기 화학식 (여기서, R^1 은 H 및 메틸로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 아래 첨자(a)는 위에서 기술된 바와 같음)을 갖는다.

- [0117] 제7 구현예에서, 선행하는 구현예 중 어느 하나의 방법에서, (메트)아크릴레이트 관능성 알케닐 화합물(A)은 알릴 아크릴레이트 및 알릴 메타크릴레이트로 이루어지는 군으로부터 선택된다.
- [0118] 제8 구현예에서, 제1 구현예 내지 제7 구현예 중 어느 하나의 방법에서, 하이드리도할로실록산(B)에서, R^5 는 Cl 이다.
- [0119] 제9 구현예에서, 제1 구현예 내지 제8 구현예 중 어느 하나의 방법에서, 하이드리도할로실록산(B)은 디클로로메틸실란($MeHSiCl_2$), 디메틸클로로실란(Me_2HSiCl), 페닐디클로로실란($PhHSiCl_2$), 디페닐클로로실란(Ph_2SiHCl), 에틸디클로로실란($EtHSiCl_2$), 디에틸클로로실란(Et_2HSiCl), 및 이의 둘 이상의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택된다
- [0120] 제10 구현예에서, 제1 구현예 내지 제9 구현예 중 어느 하나의 방법에서, 하이드로실릴화 반응 촉매(C)는 백금족 금속($C1$), 상기 백금족 금속의 화합물($C2$), 상기 화합물과 알케닐 관능성 오르가노폴리실록산 올리고머의 착물($C3$), 매트릭스 또는 코어셸형 구조로 마이크로캡슐화된 상기 화합물($C4$), 및 수지 매트릭스로 마이크로캡슐화된 상기 화합물의 착물($C5$)로 이루어지는 군으로부터 선택된다.
- [0121] 제11 구현예에서, 제10 구현예의 방법에서, 백금족 금속은 백금이다.
- [0122] 제12 구현예에서, 제1 구현예 내지 제11 구현예 중 어느 하나의 방법에서, (메트)아크릴레이트 중합 억제제(D)

가 존재한다.

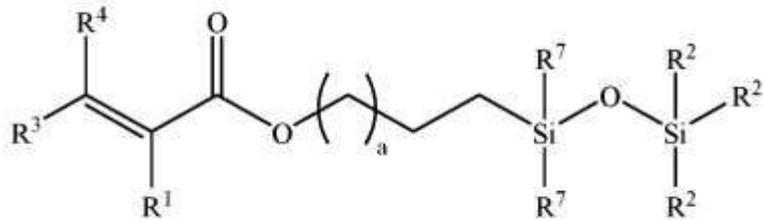
- [0123] 제13 구현예에서, 제12 구현예의 방법에서, (메트)아크릴레이트 중합 억제제(D)는 페놀성 화합물(D1), 퀴논 화합물(D2), 하이드로퀴논 화합물(D3), N-옥실 화합물(D4), 페노티아진 화합물(D5), 장애 아민 화합물(D6), 및 (D1) 내지 (D6) 중 둘 이상의 조합(D7)으로 이루어지는 군으로부터 선택된다.
- [0124] 제14 구현예에서, 제12 구현예 또는 제13 구현예의 방법에서, (메트)아크릴레이트 중합 억제제(D)는 (2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-일)옥실(TEMPO), 4-하이드록시 (2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-일)옥실, 비스(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-일)옥실 세바케이트(비스-TEMPO), 중합체 결합 TEMPO, 및 이의 둘 이상의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 N-옥실 화합물이다.
- [0125] 제15 구현예에서, 제1 구현예 내지 제14 구현예 중 어느 하나의 방법에서, 용매(E)가 존재한다.
- [0126] 제16 구현예에서, 제15 구현예의 방법에서, 용매(E)는 지방족 탄화수소, 방향족 탄화수소, 및 이의 둘 이상의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택된다.
- [0127] 제17 구현예에서, 제1 구현예 내지 제16 구현예 중 어느 하나의 방법에서, 단계(1)은 50℃ 내지 70℃의 온도에서 출발 물질을 혼합하고 가열하는 단계를 포함한다.
- [0128] 제18 구현예에서, 제1 구현예 내지 제17 구현예 중 어느 하나의 방법에서, 유기할로실란(H)은 화학식 $R^2_3SiR^5$ (여기서, R^2 는 위에서 기술된 바와 같고, R^5 는 Cl임)를 갖는다.
- [0129] 제19 구현예에서, 제18 구현예의 방법에서, 유기할로실란(H)은 클로로트리메틸실란(Me_3SiCl), 트리페닐클로로실란(Ph_3SiCl), 디메틸비닐클로로실란($Me_2ViSiCl$), 및 이의 둘 이상의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택된다.
- [0130] 제20 구현예에서, 제1 구현예 내지 제19 구현예 중 어느 하나의 방법에서, 단계(2)는 23℃ ± 2℃에서 혼합하는 것을 포함한다.
- [0131] 제21 구현예에서, 제1 구현예 내지 제20 구현예 중 어느 하나의 방법에서, 단계(3)는 단계(4) 전에 상분리하고 디캔팅하는 것을 포함한다.
- [0132] 제22 구현예에서, 제1 구현예 내지 제21 구현예 중 어느 하나의 방법에서, 단계(3)는 단계(4) 후에 건조제를 첨가하는 것을 포함한다.
- [0133] 제23 구현예에서, 제1 구현예 내지 제22 구현예 중 어느 하나의 방법에서, 단계(4)가 존재하고, 단계(4)는 23℃ ± 2℃에서 중화제를 가수분해 생성물과 혼합하는 단계를 포함한다.
- [0134] 제24 구현예에서, 제23 구현예의 방법에서, 중화제는 암모니아 가스, 탄산염, 중탄산염, 하이드로탈사이트, 또는 이의 둘 이상의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택된다.
- [0135] 제25 구현예에서, 제1 구현예 내지 제24 구현예 중 어느 하나의 방법에서, 촉합 촉매(J)는 강산 또는 강염기이다.
- [0136] 제26 구현예에서, 제1 구현예 내지 제25 구현예 중 어느 하나의 방법에서, 촉합 촉매(J)는 황산, 설폰산, 수산 화칼륨, 칼륨 메톡사이드, 수산화나트륨, 나트륨 메톡사이드, 칼륨 실란올레이트, 및 이의 둘 이상의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택된다.
- [0137] 제27 구현예에서, 제1 구현예 내지 제26 구현예 중 어느 하나의 방법에서, 저비점 올리고머(M)는 헥사메틸디실록산을 포함한다.
- [0138] 제28 구현예에서, 제1 구현예 내지 제27 구현예 중 어느 하나의 방법에서, 단계(5)는 존재하고, 단계(5)는 50℃ 내지 70℃의 온도에서 혼합되고 가열하는 것을 포함한다.
- [0139] 제29 구현예에서, 제28 구현예의 방법에서, 단계(6)가 존재한다.
- [0140] 제30 구현예에서, 제29 구현예의 방법에서, 담금질제(N)는 암모니아 가스를 포함하고, 단계(6)는 촉합 반응 생성물을 통해 암모니아 가스를 버블링하는 것을 포함한다.
- [0141] 제31 구현예에서, 제1 구현예 내지 제30 구현예 중 어느 하나의 방법에서, 단계(7)가 존재한다.
- [0142] 제32 구현예에서, 제31 구현예의 방법에서, 단계(7)에서, 추가 촉합 촉매(O)는 강산 또는 강염기이다.

[0143] 제33 구현예에서, 제32 구현예의 방법에서, (0) 추가 축합 촉매는 황산, 질산, 수산화칼륨, 포타슘 메톡사이드, 소듐 하이드록사이드, 소듐 메톡사이드, 칼륨 실란올레이트, 및 이의 둘 이상의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택된다.

[0144] 제34 구현예에서, 제1 구현예 내지 제33 구현예 중 어느 하나의 방법에서, 단계(8)는 스트리핑, 증류, 또는 둘 모두를 포함한다.

[0145] 제35 구현예에서, 실록산-(메트)아크릴레이트 거대단량체는 제1 구현예 내지 제34 구현예 중 어느 하나의 방법에 의해 제조된다.

[0146] 제36 구현예에서, 제35 구현예의 실록산-(메트)아크릴레이트 거대단량체는 화학식



(여기서, R1, R2, R3, R4, 및 아래 첨자 (a)는 위에서 기술된 바와 같고, 각각의 R⁷은 알킬 및 화학식 OSiR₃²의 기로부터 독립적으로 선택됨)을 갖는다.