



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년09월04일
 (11) 등록번호 10-1895020
 (24) 등록일자 2018년08월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08G 77/26 (2006.01) C08G 77/08 (2006.01)
 C08G 77/16 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
 C08G 77/26 (2013.01)
 C08G 77/08 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2017-7012303
 (22) 출원일자(국제) 2016년04월06일
 심사청구일자 2017년05월04일
 (85) 번역문제출일자 2017년05월04일
 (65) 공개번호 10-2017-0063952
 (43) 공개일자 2017년06월08일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2016/057471
 (87) 국제공개번호 WO 2016/173811
 국제공개일자 2016년11월03일
 (30) 우선권주장
 10 2015 207 673.3 2015년04월27일 독일(DE)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2005517749 A*
 (뒷면에 계속)
 전체 청구항 수 : 총 7 항

(73) 특허권자
와커 헤미 아게
 독일연방공화국 81737 문헨 한스-사이텔-플라츠 4
 (72) 발명자
프리츠-랑할스 엘케
 독일 85521 오토브룬 아이헨도르프슈트라세 40
뵘 알프레드
 독일 82008 운터하힝 부르거마이스터-프렌-슈트라
 세 6
 (74) 대리인
유미특허법인

심사관 : 윤종화

(54) 발명의 명칭 **아미노기를 가지는 유기실리콘 화합물의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 아미노-작용성 폴리유기실록산의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 하고, 상기 제조방법에서는 (A)Si-OH 기를 함유하는 유기실록산을 (B)Si-OH 기를 기준으로 화학량론적 양 이상의 모노알콕시(아미노알킬)실란과 반응시키는 것을 포함하고, 촉매성 활성 첨가제(catalytically active additives)는 0.1ppm 미만의 산, 30ppm 미만의 염기 및 0.4 % 미만의 유기 금속 화합물의 양으로, 산, 염기 또는 유기 금속 화합물(organometallic compound)로부터 선택된다.

(52) CPC특허분류
C08G 77/16 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌
JP3813486 B2
KR1020140127346 A
EP00628589 B1
KR1020140129387 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

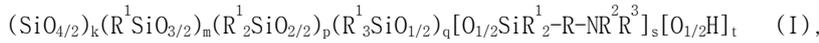
명세서

청구범위

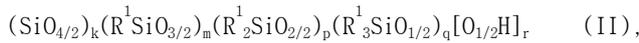
청구항 1

0.1ppm 미만의 산, 30ppm 미만의 염기 및 0.4 중량% 미만의 유기 금속 화합물의 양으로, 산, 염기 또는 유기 금속 화합물(organometallic compound)로부터 선택된 촉매성 활성 혼합물을 이용하는,

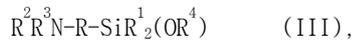
하기 일반식(I)의 아미노작용성 폴리유기실록산(aminofunctional polyorganosiloxanes)의 제조방법으로서,



(A)하기 일반식(II)의 Si-OH기를 함유하는 유기실록산(organosiloxanes)을



(B)Si-OH기를 기준으로 화학량론적 양 이상의, 하기 일반식(III)인 모노알콕시(아미노알킬)실란(monoalkoxy(aminoalkyl)silanes)과 반응시키는 것을 포함하고,



R은 탄소 원자수가 2 내지 12개인, 비치환된 또는 할로젠-치환된 알킬렌 라디칼(alkylene radical)이고,

R¹은, 수소 원자 또는 Si-C에 결합되어 있고 -CN, NR^x₂, COOH, COOR^x, -할로젠(-halogen), -아크릴로일(-acryloyl), -에폭시(-epoxy), -SH, -OH 및 -CONR^x₂ 로부터 선택된 치환기로 치환되거나 또는 비치환된, C₁-C₂₀ 하이드로카르빌 또는 C₁-C₁₅ 하이드로카르빌옥시(hydrocarbyloxy) 라디칼이고,

이들 각각에서 한번에 하나 이상의 상호 인접하지 않은 메틸렌 단위(methylene units)가 -O-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCOO-, -S- 또는 NR^x 로 이루어진 군에서 선택되는 기로 대체될 수 있고, 각각 하나 이상의 상호 인접하지 않은 메틴 단위(methine units)가 -N=, -N=N-, 또는 -P= 기에 의해 대체될 수 있고,

R² 및 R³은 각각 수소 또는 비분지형의(unbranched) 또는 분지형의(branched) 또는 고리형의 포화 또는 불포화형의, 또는 각각의 인접하지 않은 메틸렌 단위가 질소 원자나 산소 원자로 대체될 수 있는, 탄소 원자 1 내지 12 개를 갖는 알킬(alkyl) 또는 아릴(aryl) 또는 아르알킬(aralkyl)이고,

R⁴은 인접하지 않은 메틸렌 단위가 산소로 대체될 수 있는, 탄소 원자 1개 내지 8개의 선형 또는 분지형 알킬(alkyl)이고,

R^x는, 수소, 치환되지 않은 C₁-C₁₀ 하이드로카르빌(hydrocarbyl) 라디칼 또는 -CN 및 할로젠으로부터 선택된 치환기로 치환된 C₁-C₁₀ 하이드로카르빌 라디칼이고,

s는 1 이상이고,

r은 1 이상이고,

s + t 는 r 값과 동일하고,

k + m + p + q 는 2 이상이며,

t에 대한 s의 비율이 10 이상인, 아미노작용성 폴리유기실록산의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

R¹ 은 직선형-사슬(straight-chain), 분지형 또는 고리형의 C₁-C₆ 알킬 라디칼(alkyl radical)인, 아미노작용성

폴리유기실록산의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

R^2 및 R^3 가 각각 수소인, 아미노작용성 폴리유기실록산의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

R^4 은 1 내지 5개의 탄소 원자를 가지는 알킬(alkyl)인, 아미노작용성 폴리유기실록산의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

산이 0.01 ppm 미만으로 존재하는, 아미노작용성 폴리유기실록산의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

50° C 내지 150° C의 온도에서 수행되는, 아미노작용성 폴리유기실록산의 제조방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 모노알콕시(아미노알킬)실란(B)은 1.2몰 이상, 상기 유기실록산(A)에 존재하는 Si-OH 단위를 기준으로 10 당량 이하의 양으로 사용되는, 아미노작용성 폴리유기실록산의 제조방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 (아미노알킬)알콕시실란((aminoalkyl)alkoxysilanes)을 사용하여 Si-OH 및 Si-OR 모이어티(moieties)를 최소 비율로 가지는 아미노-함유 유기실리콘 화합물을 비촉매 방식으로 제조하는 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 아미노알킬폴리실록산(Aminoalkylpolysiloxanes)은 산업에서 널리 쓰인다. 예를 들어, 블록 코폴리머(block copolymers)는 이소시아네이트(isocyanates)를 사용하여 다중첨가를 통해 얻을 수 있다. 그러므로, 특별한-맞춤형의 특성을 갖는 다양한 제품들이 다양한 중합 블록들(polymeric blocks)을 조합하여 얻어질 수 있다. 순도는 블록 코폴리머를 만드는데 사용되는 아미노알킬폴리실록산에 있어서 매우 중요하다. 사슬 말단은 고도로 아미노-작용화(amino-functionalized)되어야 하고 그렇지 않으면, 높은 분자량이 상기 코폴리머에 의해 달성될 수 없다.

[0003] 아미노알킬폴리실록산의 제조방법은 이미 공지되어 있다.

[0004] US-A-5461134 및 EP-B-0739372에는, 1,3-비스(3-아미노프로필)-테트라-메틸디실록산(1,3-bis(3-aminopropyl)-tetra-methyldisiloxane)을 이용한 평형화 방법(Equilibration methods)이 기재되어 있다. 이러한 방법은 긴

반응 시간이 소요된다는 점에서 불편하다. 또한, 평형화 방법은 원칙적으로 수득된 생성물이 비교적 높은 실란올(silanol) 분율을 갖게 되는 단점을 가진다. 그러나, Si-OH 사슬 말단은 디이소시아네이트(diisocyanates)와의 후속 반응에서 화학적으로 불안정한 사슬 정지제로서 작용하여 고분자량의 달성을 방해한다. 아미노알킬폴리실록산에 존재하는 전환되지 않은 Si-OH 사슬말단의 또 다른 단점은, 전환되지 않은 Si-OH 사슬말단이 가수분해적 사슬 분해(hydrolytic chain degradation)의 시발점이 될 수 있다는 것이다. 따라서, 이러한 유형의 물질들은 수분의 존재하에서 낮은 안정성을 보인다.

- [0005] US-A-2011/301374은 잔류 Si-OH 사슬말단을 실라잔(silazanes)과 반응시켜 상응하는 아미노알킬기(aminoalkyl groups)로 전환시키는 방법을 기재하고 있다. 따라서, 높은 전환율을 달성하기 위해서는 2단계 반응이 필요하다; 이는 제조비용을 크게 증가시킨다.
- [0006] US-A-4633002는 0.4 내지 1%의 유기금속 촉매, 특히 주석 화합물(tin compounds)의 존재하에 실란올-말단 실록산(silanol-terminated siloxanes)을 아미노 작용성 트리알콕시실란(trialkoxysilanes)과 반응시켜 아미노알킬 폴리실록산을 제조하는 방법을 기재하고 있다.
- [0007] 이 방법은, 약 275 °C 정도의 고온이 요구되어 불리하며, 이 특허 문헌에서 보고된 바와 같이, 분해 과정으로 인해 상기 반응 생성물의 황화(yellowing)를 초래한다.
- [0008] EP-A-0628589는 실란올-말단 실록산(silanol-terminated siloxanes), 아미노 작용성 디알콕시실란(aminofunctional dialkoxysilanes) 및 한편으로는 염기성 촉매인 바륨 하이드록사이드(barium hydroxide) 또는 스트론튬 하이드록사이드(strontium hydroxide)와 다른 한편으로는 소듐 보레이트(sodium borate) 및/또는 소듐 포스페이트(sodium phosphate)의 적어도 0.01 내지 1 %의 조합물로부터 아미노알킬 폴리실록산을 제조하는 방법을 개시하고 있다. 특히 중금속 바륨과 스트론튬의 독성은 이 방법을 산업적으로 이용하는 데 있어 불리하다.
- [0009] EP-A-1580215는 30 내지 200ppm의 염기성 촉매인 소듐 하이드록사이드(sodium hydroxide), 소듐 메톡사이드(sodium methoxide) 또는 소듐 실록사이드(sodium siloxide)의 존재하에 실란올-말단 실록산 및 아미노-작용성 디알콕시실란으로부터 아미노-알킬폴리실록산을 제조하는 방법을 기재하고 있다.
- [0010] US-B-7238768은 카복실산(carboxylic acids)의 존재하에서 사용된 Si-OH 기를 기준으로 부족한 양의 아미노작용성 실란(aminofunctional silanes)과 하이드록실-작용성 폴리실록산을 반응시켜 아미노작용성 폴리실록산을 제조하는 방법을 개시하고 있다. 이 문헌에 개시된 바에 의하면, 상기 (아미노알킬)알콕시실란과 Si-OH기의 반응 후, Si-OH기와 Si-O-알킬기를 형성하기 위해 Si-OH기와 첨가된 알코올의 인시투 반응(insitu reaction)이 수행된다.
- [0011] 이 문헌에 설명된 바와 같이, 상기 수득된 아미노알킬폴리실록산은 예외 없이 모두 Si-OH기 및 Si-O-알킬기를 함유한다.
- [0012] US-B-7238768에 개시된 바에 따르면, (아미노알킬)알콕시실란과 Si-OH기의 상기 반응(사실상 사슬-멈춤 반응) 후에, Si-OH 단위와 Si-OH 단위의 사슬-연장 반응(chain-extending reaction)이 수행되고, 이 반응은 물을 제거하고 산성 촉매 작용에 의해 마찬가지로 촉매작용을 받는 반응이다.
- [0013] EP-A-1580215는 또한 US-B-7238768에 개시된 조건이 황색 및 짧은 수명(shelf life)을 갖는 생성물의 형성을 초래한다고 보고하고 있다.
- [0014] 따라서 상기 방법은 Si-OH기 및 Si-O-알킬기를 최소 비율로 가지는 아미노-작용성 폴리실록산을 제조하는데 적합하지 않다. Si-OH기뿐만 아니라 Si-O-알킬기 또한 불안정한 사슬 정지제로 작용하고, Si-O-알킬기는 대기 수분의 존재하에 저장될 때 가수분해에 의해 서서히 Si-OH기로 전환되고 그 과정에서 휘발성 알코올을 방출시키며, 이와 같이 생성된 Si-OH기는 전술한 단점을 가진다.
- [0015] 또한 이 방법은, 사슬 촉합이 명백히 증가된 분자량을 갖는 생성물을 형성하기 때문에, 일정한 분자량을 갖는 아미노작용성 폴리실록산을 제조하는데 적합하지 않다. 그러나 일정한 사슬 길이는 블록 코폴리머의 상기 용도와 관련하여 매우 중요한데, 이는 수득된 상기 물질의 물성을 담당하기 때문이다.
- [0016] 황화 및 이처럼 단축된 수명은 제품의 질을 떨어뜨린다.
- [0017] US-A-6284860은 브뢴스테드 산(Bronstedt acid) 또는 루이스 산(Lewis acids)의 존재하에, Si-O-알킬기를 약 30 내지 60% 함유하는 유기폴리실록산을 형성하기 위해 디- 및 트리- 알콕시(아미노알킬)실란(di-and

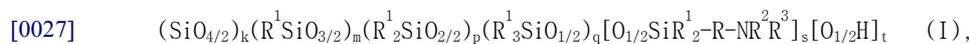
trialkoxo(aminoalkyl)silanes)과 OH-말단의 유기폴리실록산(OH-terminated organopolysiloxanes)의 반응을 개시하고 있다.

- [0018] US-A-6284860에 기재된 바에 의하면, 존재하는 Si-OH기를 기준으로, 상기 반응은 적어도 화학량론적 양의 산이 필요하며, 산은 반응 생성물에서 아민염(amine salts)으로 남아있게 된다.
- [0019] 따라서, 이 방법은 Si-O-알킬기를 최소 비율로 가지는 아미노-작용성 폴리실록산 제조에 적합하지 않다. 또한, 결과적으로 높은 염 함량으로 인해, 목표 생성물의 물성, 예를 들어 레올로지(rheology) 및 시각적 투명도와 같은 물성이 열등하게 되어 적합하지 않다.
- [0020] WO2013/160104는 촉매량의 산의 존재하에 (아미노알킬)모노알콕시실란을 사용하여 최소 비율의 Si-OH 및 Si-OR 모이어티를 갖는 아미노-함유 유기실리콘을 제조하는 방법을 기재하고 있다. 이 문헌에 기재된 방법은 고순도라는 장점으로 인해, 처음 제시된 용도에 원칙적으로 적합성을 갖는 아미노알킬폴리실록산의 제조에 적합하다.
- [0021] 하지만, 특히 고분자량의 아미노알킬폴리실록산의 제준에 있어서, 매우 적은 양의 촉매만으로도 물질의 투명도에 악영향을 끼칠 수 있다. 또한 매우 미세하게 분할된 촉매로 인해, 후속 제품에서 여전히 빈번한 헤이즈(haze)가 관찰될 수 있다. 고분자, 따라서 고점도인 물질의 헤이즈 제거(dehazing)는 기술적으로는 어렵다. 대부분의 경우 헤이즈는 물질 저장 과정에서 경시적으로 나타나며, 이는 그물질의 품질을 후속 반응을 위해 지속적으로 높이는 것은 불가능하다는 것을 의미한다.

발명의 내용

- [0022] 따라서, 본 발명은 0.1ppm 미만의 산, 30ppm 미만의 염기 및 0.4 % 미만의 유기금속 화합물의 양으로 산, 염기 또는 유기금속 화합물로부터 선택된 촉매성 활성 혼합물을 이용하면서, (A) Si-OH기를 함유하는 유기실록산을, (B) Si-OH기를 기준으로 화학량론적 양 이상의 모노알콕시(아미노알킬)실란과 반응시키는 것을 포함하는 아미노작용성 폴리유기실록산의 제조방법을 제공한다.
- [0023] 본 발명자들은, 놀랍게도, 최소 비율의 Si-OH기 및 Si-O-알킬기를 갖는 아미노알킬폴리실록산이, 하이드록시폴리실록산(A)을 화학량론적 양 이상의 모노알콕시(아미노알킬)실란(B)과 반응시킴으로써 얻어질 수 있다는 것을 발견했다. 여기에서 촉매성 활성 혼합물은 필요로 하지 않는다.
- [0024] 상기 수득된 아미노작용성 폴리유기실록산은 상기 아미노알킬기를 기준으로, 바람직하게는 Si-OH기 및 Si-O-알킬기를 합하여 5mol% 미만의 비율로 가진다.
- [0025] 본 발명의 상기 방법은 공정을 수행하고 고순도의 제품을 제조하기가 간단하다. 예를 들어, Si-O-알킬기의 형성과 같은 동시 반응(Concurrent reactions)은 아주 최소한으로만 일어난다. 상기 폴리실록산의 사슬 길이는 부착되어질 사슬-정지 단위(chain-stopping units)를 제외하고는, 본질적으로 변하지 않고 남아있게 된다. 사슬 축합 반응은, 일어난다고 해도 무시할 만한 정도로만 일어난다. 상기 수득된 아미노작용성 폴리실록산은 투명하고 무색이다. 또한, 이들은 특히 촉매 활성 혼합물이 없기 때문에 후속적으로 헤이즈가 발생하거나 수주 동안 장기간 저장하여도 착색되지 않는다.

[0026] 바람직하게는, 하기 일반식(I)의 아미노작용성 폴리실록산은



[0028] 하기 일반식(II)의 유기실록산을



[0030] 하기 일반식(III)의 화학량론적 양 이상의 모노알콕시(아미노알킬)실란과 반응시켜 수득되고



[0032] R은, 탄소 원자수가 1 내지 12개인, 비치환된, 또는 할로젠-치환된 알킬렌 라디칼(alkylene radical)이고,

[0033] R^x는, 수소, 치환되지 않은 C₁-C₁₀ 하이드로카르빌(hydrocarbyl) 라디칼 또는 -CN 및 할로젠으로부터 선택된 치환기로 치환된 C₁-C₁₀ 하이드로카르빌 라디칼(hydrocarbyl radical)이고,

- [0034] R^1 은, 수소 원자 또는 Si-C에 결합되어 있고 -CN, NR^x_2 , COOH, $COOR^x$, -할로젠(-halogen), -아크릴로일(-acryloyl), -에폭시(-epoxy), -SH, -OH 및 $-CONR^x_2$ 로부터 선택된 치환기로 치환되거나 또는 비치환되는, C_1-C_{20} 하이드로카르빌 또는 C_1-C_{15} 하이드로카르빌옥시(hydrocarbyloxy) 라디칼이고, 이들 각각에서 한번에 하나 이상의 상호 인접하지 않은 메틸렌 단위(methylene units)가 -O-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCOO-, -S- 또는 NR^x 로 이루어진 군에서 선택되는 기로 대체될 수 있고, 각각 하나 이상의 상호 인접하지 않은 메틴 단위(methine units)가 -N=, -N=N-, 또는 -P= 기에 의해 대체될 수 있고,
- [0035] R^2 및 R^3 은 각각 수소 또는 비분지형(unbranched) 또는 분지형의(branched) 또는 고리형의 포화 또는 불포화형의, 또는 각각의 인접하지 않은 메틸렌 단위가 질소 원자나 산소 원자로 대체될 수 있는, 탄소 원자 1 내지 12개를 갖는 알킬(alkyl) 또는 아릴(aryl) 또는 아르알킬(aralkyl)이고,
- [0036] R^4 은 인접하지 않은 메틸렌 단위가 산소들로 대체될 수 있는, 탄소 원자 1개 내지 8개의 선형 또는 분지형의 알킬(alkyl)이고,
- [0037] s는 1 이상이고,
- [0038] r은 1 이상이고,
- [0039] s + t 는 r 값과 동일하고,
- [0040] k + m + p + q 는 2 이상이며,
- [0041] s : t 는 10 이상이다.
- [0042] 알킬렌(alkylene) 라디칼 R은 비분지형 또는 분지형 또는 고리형이거나, 포화되거나 불포화형일 수 있다. R은 바람직하게는 2개의 비분지형 또는 분지형 포화 알킬렌 라디칼이고, 더욱 바람직하게는 n-프로필렌기(n-propylene group)로서, 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖고, 더욱 바람직하게는 2 내지 8개의 탄소 원자를 가지며, 가장 바람직하게는 3개의 탄소 원자를 가진다.
- [0043] R^1 은 바람직하게는, 1 내지 12개의 원자를 가지고, 특히 1 내지 6개의 원자를 가지고, 바람직하게는, 탄소 원자만 또는 하나의 알콕시 산소 원자(alkoxy oxygen atom) 및 그렇지 않으면 탄소 원자만을 가진다.
- [0044] 바람직하게는, R^1 은 직선형-사슬, 분지형 또는 고리형의 C_1-C_6 알킬 라디칼이다. 상기 라디칼은 메틸(methyl), 에틸(ethyl), 페닐(phenyl), 비닐(vinyl), 및 트리플루오르프로필(trifluoropropyl)인 것이 특히 바람직하다.
- [0045] 바람직하게는, R^2 및 R^3 은 각각 독립적으로 수소 또는 비분지형 또는 비분지형 또는 고리형의 포화 또는 불포화형의, 또는 인접하지 않은 메틸렌 단위가 질소 원자 또는 산소 원자로 대체될 수 있는, 탄소 원자 1 내지 6개를 갖는 알킬 또는 아릴이다.
- [0046] 더욱 바람직하게는, R^2 및 R^3 은 각각 수소 또는 각각의 인접하지 않은 메틸렌기가 질소 원자로 대체될 수 있는 C_1-C_5 알킬이다.
- [0047] 가장 바람직하게는, R^2 및 R^3 은 각각 수소이다.
- [0048] 바람직하게는, R^4 은 직선형 또는 분지형의 알킬기로서 1 내지 5개의 탄소 원자를 가지며, 바람직하게는 1 내지 2개의 인접하지 않은 메틸렌 단위가 산소에 의해 대체될 수 있는 알킬기이다.
- [0049] 1 내지 5개의 탄소 원자를 갖는 알킬기가 특히 바람직하며, 하나의 메틸렌 기가 산소로 대체되는 것이 특히 바람직하다.
- [0050] 라디칼 R^4 의 예로는, 메틸, 에틸, n-프로필(n-propyl), i-프로필(i-propyl), 2-메톡시에틸(2-methoxyethyl) 및 2-메톡시프로필(2-methoxypropyl)이 있다.
- [0051] 바람직하게는, 일반식 I의 상기 화합물에서 Si-OH기의 비율은 아미노작용성 알킬기 비율에 대해 최소가 된다.

바람직하게는, 일반식 I에서의 s:t 의 비율은 20이상이고, 더욱 바람직하게는 50이상이다.

- [0052] 상기 일반식 I의 아미노작용성 유기실록산은 선형, 고리형, 분지형일 수 있다.
- [0053] k, m, p, q, s 및 t의 총합은, 바람직하게는 10 내지 100000이고, 특히 20 내지 20000이다.
- [0054] 바람직한 분지형의 유기실록산은 일반식 I에 따라, T- 및 Q- 단위를 함유하는 유기실리콘 수지(organosilicone resins)이고, 즉 $k+m>0$ 이다.
- [0055] $k+m$ 이 k, m, p, q, s 및 t의 총합을 기준으로 5%이상 90%이하인 수지(resin)가 특히 바람직하다.
- [0056] 선호되는 선형 아미노작용성 유기실록산은 말단이 아미노작용화되어 있는 하기 일반식(Ia)의 유기실록산이다.
- [0057] $(R^1_2SiO_{2/2})_p(R^1_3SiO_{1/2})_q[O_{1/2}SiR^1_2-R-NR^2R^3]_s[O_{1/2}H]_t$ [Ia]
- [0058] 이 때 $s + t + q = 2$ 이고,
- [0059] q 는 0 또는 1일 수 있다.
- [0060] p 는 바람직하게는, 20 내지 50000이고, 특히 50 내지 2000이다.
- [0061] 특히 바람직한 선형 아미노작용성 유기실록산은 $q = 0$ 및 $s + t = 2$ 인, α, ω -말단 아미노작용성 유기실록산이다.
- [0062] 상기 공정에서 촉매성 활성 혼합물은 반드시 필요한 것은 아니지만, 실질적으로 필요하다. 산은 브린스테드 산 및 루이스 산으로 이해될 수 있고, 특히 pK_a 값(pK_a values)이 +5 이하인 브린스테드 산으로 이해될 수 있다. 염기는 구체적으로 메탈 하이드록사이드(metal hydroxides), 메탈 옥사이드(metal oxides), 메탈 알콕실레이트(metal alkoxylates) 및 메탈 실록사이드(metal siloxides)를 의미하는 것으로 이해될 수 있다. 유기 금속 화합물은 특히 유기주석 화합물(organotin compounds)을 의미하는 것으로 이해될 수 있다.
- [0063] 산을 0.01ppm 미만의 농도로 사용하는 것이 바람직하다. 염기는 10ppm 이하의 농도로 사용하는 것이 바람직하다. 유기 금속 화합물은 0.1% 농도 미만으로 사용하는 것이 바람직하다. 특히, 상기 공정은 촉매성 활성 혼합물 없이 수행된다.
- [0064] 본 발명의 방법이 수행되는 온도는 바람직하게는 50 °C이상이고, 더욱 바람직하게는 90°C이상 200°C이하이고, 더욱 바람직하게는 150°C이하이다.
- [0065] 본 발명의 방법은 바람직하게는 대기압하에서 또는 감압하에서 수행된다. 특히 바람직한 압력 범위는 500mbar 내지 1mbar 이다.
- [0066] 본 발명의 상기 방법은 회분 반응(batch reaction), 준-회분 반응(semi-batch reaction)으로서 또는 연속 방식으로 수행된다. 예를 들어, 반응 성분을 상온에서 혼합하고, 혼합물을 상기 반응 온도로 가열할 수 있다.
- [0067] 상기 반응은 바람직하게는 혼합(commixing)으로써 수행된다. 당업자에게 잘 알려진 혼합 방법이 여기에서 사용될 수 있다. 교반은 예를 들어 혼합을 행하는 데 사용될 수 있다.
- [0068] 바람직한 일 구현예에서, 상기 반응 중에 방출된 알코올은, 반응하는 동안 또는 반응 후에 상기 반응 혼합물로부터 제거된다. 제거는 바람직하게는 증류에 의해, 예를 들어 감압하의 증류에 의해 수행된다. 예를 들어, 컬럼(column)을 통한 평형 증류(equilibrium distillation), 숏 패스 증류(short path distillation) 또는 박막 증발(thin film evaporation)과 같은 당업자에게 잘 알려진 증류 기술이 본 목적을 위해 사용될 수 있다.
- [0069] 본 발명의 상기 반응은 또한 연속 방식으로 수행될 수 있다. 당업자에 잘 알려진 기술적인 방법이 이에 적합하고, 그 예로는 관형 반응기(tubular reactors), 루프 반응기(loop reactors) 또한 교반 탱크 배터리(stirred tank batteries)가 있다.
- [0070] 특히, 고분자량의 폴리실록산의 반응은 과량의 아미노-작용성 알콕시실란을 사용함에 따라 촉진된다. 이러한 시스템에서는, 실란의 필요한 중량 분율이 매우 적기 때문에, 상기 초과분은 공정의 경제성에 큰 영향을 미치지 않는다.
- [0071] 예를 들어, 분자량이 14,000인 화학식 Ia의 하이드록시폴리실록산을 사용하면, 3-아미노프로필디메틸-메톡시-실란(3-aminopropyldimethyl-methoxy-silane)의 화학양론적으로 요구되는 양은 전체 반응 질량의 단지 약 2 중

량%이다.

- [0072] 모노알콕시(아미노알킬)실란(B)은 바람직하게는 1.2몰 이상 및 Si-OH 단위를 기준으로 10 당량 이하의 양으로 사용되고, 더욱 바람직하게는 몰비로 1.5 이상, 유기실록산(A)에 존재하는 Si-OH 단위를 기준으로 5 당량 이하로 사용된다.
- [0073] 완전한 전환을 달성하기 위해 사용되어야 하는 과량의 (아미노알킬)알콕시실란(B)의 계산에서는 하이드록시폴리실록산(A)에 존재하는 물의 양을 고려해야 하는데, 이는 (아미노알킬)알콕시실란(B)은 물에 의해 소비되어 상응하는 디실록산을 형성하기 때문이다. 이는 반응 후 반응 혼합물을 탈휘발시킴으로써 간단히 제거할 수 있다.
- [0074] 상기 반응은 추가의 성분, 예를 들어 용매는 전체 반응 질량을 기준으로 1% 이상 200% 이하, 바람직하게는 10% 이상 100% 이하의 양으로 사용할 수 있다. 용매가 사용되는 경우, 0.1 MPa에서 120°C까지의 끓는점/범위를 갖는 용매 또는 용매 혼합물이 바람직하다. 용매의 예에는 메틸 터트부틸 에테르(methyl tertbutyl ether), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran) 또는 디옥산(dioxane), 아세토나이트릴(acetonitrile) 또는 프로피오나이트릴(propionitrile)과 같은 나이트릴(nitriles), DMSO, 예를 들어 헵탄(heptane), 메틸사이클로헥산(methylcyclohexane) 또는 톨루엔(toluene)과 같은 탄화수소(hydrocarbons)를 포함한다.
- [0075] 상기 화학식에서의 상기 기호들은 각각 서로 독립적으로 그 의미를 갖는다. 실리콘 원자는 모든 화학식에서 4가이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0076] 하기 실시예에서, 양 및 백분율은 모두 중량 기준이며, 압력은 모두 0.10 MPa abs이다. 온도는 다르게 명시되지 않는 한 모두 20°C이다.
- [0077] 실시예는 모두 비활성 및/또는 보호 가스 하에서 수행된다.
- [0078] 실시예 1
- [0079] ¹H-NMR 분광법에 의해 측정시 13810 g/mol의 M_n의 α, ω-비스하이드록시-말단의 폴리디메틸-실록산(α, ω-bishydroxy-terminated polydimethyl-siloxane) 100g(Si-OH기 7.24 mMol에 상응함) 및 칼 피셔 적정법에 의해 결정된 115 ppm 함량의 물(0.64mmol에 상응함)을 140°C로 가열시킨다.
- [0080] 이 온도 및 약 100 mbar의 압력에서 99 % 3-아미노프로필디메틸메톡시-실란(3-aminopropyldimethylmethoxy-silane) 3.2 g(21.7 mMol, Si-OH 기준 1.50 당량에 상응함)을 첨가하고, 형성된 메탄올(methanol)이 냉각된 수용기에서 증류액으로서 수집된다.
- [0081] 1시간의 전체 반응 시간 후, 반응 생성물인 α, ω-비스아미노프로필-말단의 폴리디메틸실록산을 NMR 분광법으로 분석한다.
- [0082] Si-OH 모이어티는 검출 가능하지 않았다.
- [0083] 상기 생성물은 폴리실록산의 아미노프로필 말단기의 몰량을 기준으로 여전히 21mol%의 3- 아미노프로필디메틸메톡시-실란을 함유한다.
- [0084] 상기 생성물에서 과량의 실란과 메탄올을 제거하기 위해, 상기 압력은 약 1 mbar로 낮춰진다.
- [0085] 상기 생성물은 투명하고 무색 액체이다.

실시예 2

- [0087] 13810g/mol의 M_n을 가진 200g의 α, ω-비스하이드록시-말단의 폴리디메틸실록산 및 4.7g(32mmol, 1.1 당량)의 실란을 사용하여 실시예 1을 반복한다. 전체 반응 시간은 4시간이다.
- [0088] 상기 반응 종료시 반응 생성물은 아미노프로필 말단기의 몰량을 기준으로 0.6 mol%의 Si-OH 말단기를 함유한다.
- [0089] 상기 압력을 약 1 mbar로 낮추어 상기 생성물에서 과량의 실란과 메탄올을 제거한다. 이 생성물은 투명하고 무색의 액체이다.

실시예 3

- [0091] 140° C/60 mbar에서 5.5g(37.7 mmol, 1.3당량)의 실란을 사용하여 실시예 2를 반복한다. 전체 반응 시간은 2

시간이다. 상기 반응 종료시의 반응 생성물은 아미노프로필 말단기의 몰량을 기준으로, 1.3 mol%의 Si-OH 말단기를 함유하고, 추가적으로 7.4 mol%의 전환되지 않은 실란을 더 포함한다. 상기 압력을 약 1 mbar로 낮추어 이를 생성물로부터 메탄올과 함께 제거한다. 이 생성물은 투명하고 무색의 액체이다.