



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0142534
(43) 공개일자 2023년10월11일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 7/18 (2006.01) C07F 7/20 (2006.01)
C08G 77/24 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C07F 7/1804 (2018.08)
C07F 7/20 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2023-7029113
- (22) 출원일자(국제) 2022년01월27일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2023년08월25일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2022/003177
- (87) 국제공개번호 WO 2022/168735
국제공개일자 2022년08월11일
- (30) 우선권주장
JP-P-2021-017792 2021년02월05일 일본(JP)

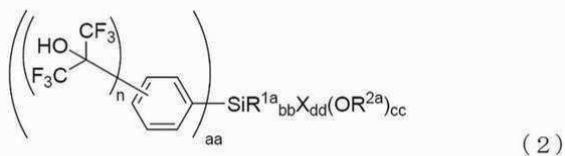
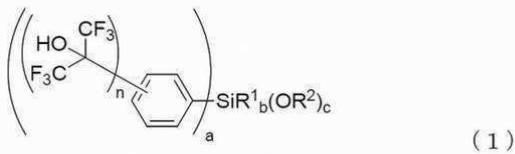
- (71) 출원인
센트랄 글래스 컴퍼니 리미티드
일본국, 야마구치, 우베-시 오아자 오키우베 5253
- (72) 발명자
가타무라 도모히로
일본국 사이타마켄 가와고에시 나카다이 2초메
17-5 센트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 케미칼 리서
치 센터 내
나카츠지 준야
일본국 사이타마켄 가와고에시 나카다이 2초메
17-5 센트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 케미칼 리서
치 센터 내
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인(유)화우

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **헥사플루오로이소프로판올기를 포함하는 규소 화합물, 규소 화합물의 제조 방법, 폴리실록산 및 폴리실록산의 제조 방법**

(57) 요약

특정한 할로젠화 실란 화합물의 함유량을 저감한 HFIP기를 함유하는 규소 화합물(HFIP기 함유 방향족 알콕시실란)과, 그 제조 방법, HFIP기를 함유하는 규소 화합물을 중합하여 이루어지는 폴리실록산, 및 그 제조 방법을 제공한다. 하기 식(1)로 나타내어지는 규소 화합물과, 하기 식(2)로 나타내어지는 할로젠화 실란 화합물을 포함하며, 식(2)로 나타내어지는 할로젠화 실란 화합물의 함유량이 0질량ppm보다 많고, 1000질량ppm 이하인, 규소 화합물이 제공된다.



(52) CPC특허분류
C08G 77/24 (2013.01)

(72) 발명자
스기타 유타카

일본국 사이타마켄 가와고에시 나카다이 2쵸메
17-5 센트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 케미칼 리서
치 센터 내

오이카와 유리

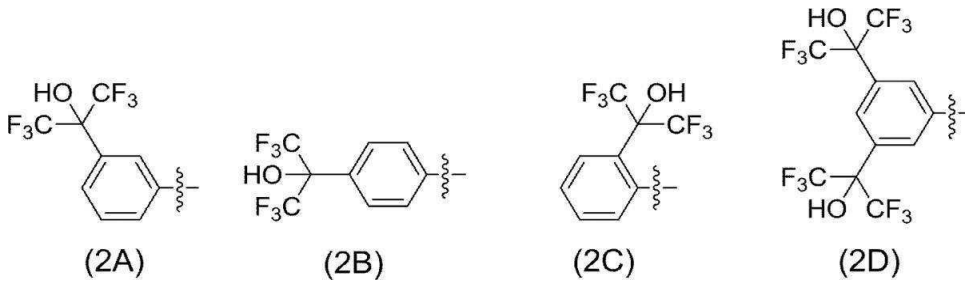
일본국 사이타마켄 가와고에시 나카다이 2쵸메
17-5 센트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 케미칼 리서
치 센터 내

야마나카 가즈히로

일본국 사이타마켄 가와고에시 나카다이 2쵸메
17-5 센트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 케미칼 리서
치 센터 내

하기 식(2A)~(2D)로 나타내어지는 기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는, 규소 화합물.

[화학식 4]



(각각, 파선과 교차하는 선분은 결합손을 나타낸다.)

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 aa가 1인, 규소 화합물.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 dd가 1인, 규소 화합물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 R^{2a}가 메틸기 또는 에틸기인, 규소 화합물.

청구항 7

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 할로겐화 실란 화합물이, 상기 aa가 1이고, 상기 bb가 0이고, 상기 dd가 1 또는 2이고, 상기 cc가 1 또는 2이며, 상기 R^{2a}가 메틸기 또는 에틸기인 상기 식(2)로 나타내어지는 화합물인, 규소 화합물.

청구항 8

제 3 항에 있어서,
상기 식(2A)로 나타내어지는 기로 구성되는 상기 식(1)로 나타내어지는 규소 화합물(메타체)의 함유량을 Xa몰,
상기 식(2B)로 나타내어지는 기로 구성되는 상기 식(1)로 나타내어지는 규소 화합물(파라체)의 함유량을 Ya몰로
했을 때에,

$$Ya/(Ya+Xa) < 0.10$$

의 관계를 충족시키는 것을 특징으로 하는, 규소 화합물.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,
할로겐화물 이온 농도가 100질량ppm 이하인, 규소 화합물.

청구항 10

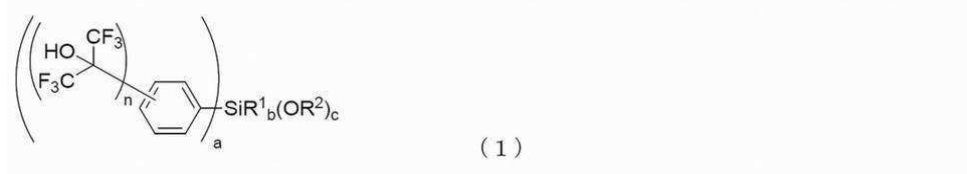
적어도 하기 식(1)로 나타내어지는 규소 화합물, 및, 하기 식(2)로 나타내어지는 할로겐화 실란 화합물을 포함

하는 혼합물을 증류하여, 식(1)로 나타내어지는 규소 화합물과, 식(1)로 나타내어지는 규소 화합물보다 저비점 성분을 포함하는 제 1 혼합물을 회수하는 제 1 증류 공정과,

제 1 공정에서 얻어진, 상기 제 1 혼합물을 증류하여, 식(1)로 나타내어지는 규소 화합물을 회수하는 제 2 증류 공정을 포함하고,

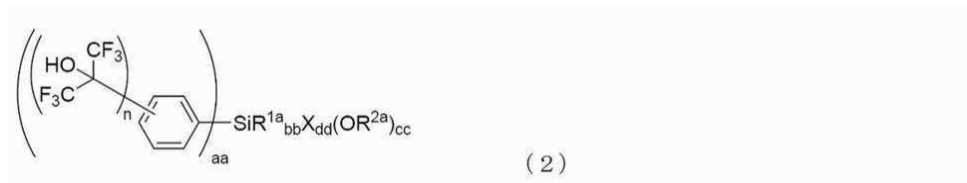
식(2)로 나타내어지는 할로겐화 실란 화합물의 함유량이 1000질량ppm 이하인 것을 특징으로 하는, 규소 화합물의 제조 방법.

[화학식 5]



(상기 식(1) 중, R¹은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 이상 5 이하의 알킬기, 페닐기, 또는 탄소수 1 이상 10 이하의 플루오로알킬기이고, R²는 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 탄소수 1 이상 5 이하의 알킬기이며, n은 1~5의 정수이고, a는 1 이상 3 이하의 정수, b는 0 이상 2 이하의 정수, c는 1 이상 3 이하의 정수이며, a+b+c=4이다.)

[화학식 6]



(상기 식(2) 중, R^{1a}는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 이상 5 이하의 알킬기, 페닐기, 또는 탄소수 1 이상 10 이하의 플루오로알킬기이고, R^{2a}는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 탄소수 1 이상 5 이하의 알킬기이며, X는 염소 원자, 브롬 원자 또는 요오드 원자이고, n은 1~5의 정수이며, aa는 1 이상 3 이하의 정수, bb는 0 이상 2 이하의 정수, cc는 0 이상 2 이하의 정수, dd는 1 이상 3 이하의 정수이고, aa+bb+cc+dd=4이다.)

청구항 11

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 기재된 규소 화합물을 중합하여 이루어지는 폴리실록산.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

할로겐화물 이온 농도가 1000질량ppm 이하인, 폴리실록산.

청구항 13

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 기재된 규소 화합물을 중합하는, 폴리실록산의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명의 일 실시형태는, 헥사플루오로이소프로판올기를 포함하는 규소 화합물 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 또는, 본 발명의 일 실시형태는, 그 규소 화합물을 중합하여 이루어지는 폴리실록산 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0001]

- [0002] 실록산 결합을 포함하는 고분자 화합물(이하, 폴리실록산 고분자 화합물, 또는 단순히 폴리실록산이라고 부르는 경우가 있음)은, 그 높은 내열성 및 투명성 등을 살려, 코팅 재료 및 밀봉재로서, 반도체 분야에서 사용되고 있다. 또한, 높은 산소 플라즈마 내성을 가지는 점에서 레지스트층의 재료로서도 이용되고 있다.
- [0003] 폴리실록산 고분자 화합물을 레지스트로서 이용하기 위해서는 알칼리 현상액 등의 알칼리에 가용인 것이 요구된다. 알칼리 현상액에 가용으로 하는 수단으로서는, 폴리실록산 고분자 화합물에 산성기를 도입하는 것을 들 수 있다. 이와 같은 산성기로서는, 페놀기, 카르복실기, 플루오로카르비놀기 등을 들 수 있다. 그러나, 페놀기 또는 카르복실기를 포함하는 폴리실록산 고분자 화합물은, 고온 하에서 사용하면 투명성의 열화 및 착색 등을 발생시키거나, 내열성이 뒤떨어지는 경우가 있는 것이 알려져 있다.
- [0004] 폴리실록산 고분자 화합물에, 산성기인 플루오로카르비놀기, 예를 들면, 헥사플루오로이소프로판올기{2-히드록시-1,1,1,3,3,3-플루오로이소프로필기[-C(CF₃)₂OH]}, 이하, HFIP기라고 부르는 경우가 있음}를 도입한 폴리실록산 고분자 화합물이 특허문헌 1과 특허문헌 2에 개시되어 있다.
- [0005] 특허문헌 1에는 HFIP기를 가지는 유기 규소 화합물(R₃Si-CH₂-CH₂-CH₂-C(CF₃)₂OH)의 제조 방법이 개시되어 있다(R은 탄소수 1 내지 3의 알콕시기를 의미한다). 당해 유기 규소 화합물은 CH₂=CH-CH₂-C(CF₃)₂OH로 나타내어지는 HFIP기를 가지는 화합물과, 탄소수 1~3의 알콕시기를 포함하는 트리알콕시실란을 히드로실릴화하는 것에 의해 얻어진다.
- [0006] 특허문헌 2에는, 실록산만으로 이루어지는 주쇄에, 탄소수 1~20의 직쇄상, 분기상, 환상(環狀) 또는 유교(有橋) 환상의 2가의 탄화수소기를 개재하여, 플루오로카르비놀기가 결합한 고분자 화합물이 개시되어 있다.
- [0007] 특허문헌 1에 기재된 유기 규소 화합물은, HFIP기와 규소 원자의 사이에 에틸렌 결합(-CH₂-CH₂-)을 포함하고, 특허문헌 2에 기재된 고분자 화합물은, HFIP기와 실록산 주쇄의 규소 원자간에 지방족 탄화수소기를 개재하고 있다.
- [0008] 또한, 특허문헌 3 및 특허문헌 4에는, HFIP기와 규소 원자가 직접 결합한 HFIP기 함유 유기 규소 화합물 (1)의 제조 방법 및 (1)을 중합하여 얻어지는 HFIP기 함유 함폴리실록산 고분자 화합물이 개시되어 있고, 당해 폴리실록산 고분자 화합물이, 상기 특허문헌 1에 기재된 고분자 화합물에 비해 높은 내열성을 나타내는 것이 나타내어져 있다. 당해 HFIP기 함유 폴리실록산 고분자 화합물은, 투명성과 알칼리 가용성도 겸비하는 것도 개시되어 있다.
- [0009] [화학식 1]



[0010]

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 일본공개특허 특개2004-256503호 공보
- (특허문헌 0002) 일본공개특허 특개2002-55456호 공보
- (특허문헌 0003) 일본공개특허 특개2014-156461호 공보
- (특허문헌 0004) 국제공보 제2019/167770호

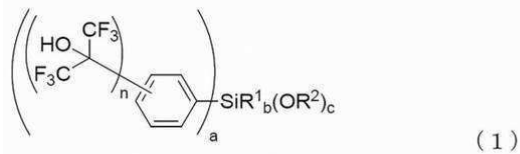
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 예를 들면, 특허문헌 3 및 특허문헌 4에 기재된 HFIP기 함유 규소 화합물 (1)의 제조 공정에 있어서는, 불소 이외의 할로젠을 포함하는 화합물이 이용되기 때문에, 불소 이외의 할로젠을 포함하는 불순물을 포함하는 HFIP기 함유 규소 화합물 (1)이 얻어질 가능성이 있다. 일반적으로 전자 재료 용도로 알콕시실란을 이용하기 위해서는, 할로젠 함유 불순물의 함유량이 낮은 것이 요구되는 경우가 있다.
- [0013] 본 발명자들은, 특허문헌 3 및 특허문헌 4에 기재된 HFIP기 함유 규소 화합물 (1)의 제조 방법에 있어서, 특정한 할로겐화 실란 화합물이 할로젠 함유 불순물의 하나로서 함유되는 것을 발견하고, 당해 할로겐화 실란 화합물의 함유량을 저감하는 것에 의해, 할로젠 함유 불순물의 함유량 저감에 개선의 여지가 있는 것을 발견했다.
- [0014] 그래서 본 개시에서는, 특정한 할로겐화 실란 화합물의 함유량을 저감한 HFIP기를 함유하는 규소 화합물(이하, HFIP기 함유 방향족 알콕시실란이라고도 한다.)과, 그 제조 방법, HFIP기를 함유하는 규소 화합물을 중합하여 이루어지는 폴리실록산, 및 그 제조 방법을 제공하는 것을 과제로 한다.

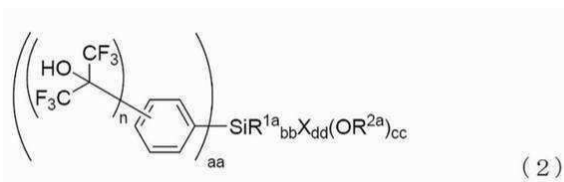
과제의 해결 수단

- [0015] 본 발명자들은 HFIP기 함유 알콕시실란 중에 잔류하는 할로젠 함유 불순물을 제거하기 위한 새로운 방법에 관하여 예의 검토를 행했다. 그 결과, 증류 조작으로 고비점 성분을 제거한 뒤에 재차 증류 조작을 행함으로써, HFIP기 함유 알콕시실란 중에 잔류하는 할로젠 함유 불순물을 제거할 수 있는 것을 발견했다.
- [0016] 본 발명의 일 실시형태는, 하기 식(1)로 나타내어지는 규소 화합물과, 하기 식(2)로 나타내어지는 할로겐화 실란 화합물을 포함하며, 식(2)로 나타내어지는 할로겐화 실란 화합물의 함유량이 0질량ppm보다 많고, 1000질량 ppm 이하인, 규소 화합물을 제공한다.
- [0017] [화학식 2]



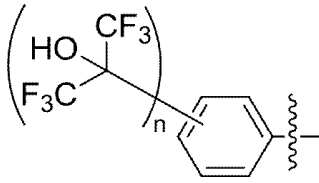
- [0018]
- [0019] (식(1) 중, R¹은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 이상 5 이하의 알킬기, 페닐기, 또는 탄소수 1 이상 10 이하의 플루오로알킬기이고, R²는 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 탄소수 1 이상 5 이하의 알킬기이며, n 은 1~5의 정수이고, a는 1 이상 3 이하의 정수, b는 0 이상 2 이하의 정수, c는 1 이상 3 이하의 정수이며, a+b+c=4이다.)

- [0020] [화학식 3]



- [0021]
- [0022] (식(2) 중, R^{1a}는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 이상 5 이하의 알킬기, 페닐기, 또는 탄소수 1 이상 10 이하의 플루오로알킬기이고, R^{2a}는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 탄소수 1 이상 5 이하의 알킬기이며, X는 염소 원자, 브롬 원자 또는 요오드 원자이고, n은 1~5의 정수이며, aa는 1 이상 3 이하의 정수, bb는 0 이상 2 이하의 정수, cc는 0 이상 2 이하의 정수, dd는 1 이상 3 이하의 정수이고, aa+bb+cc+dd=4이다.)
- [0023] 할로겐화 실란 화합물의 함유량의 상한이 100질량ppm 이하여도 된다.
- [0024] 식(1) 및 식(2) 중의

[0025] [화학식 4]



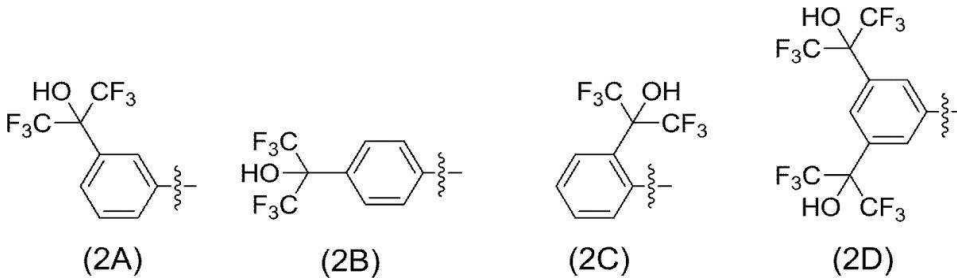
[0026]

[0027] (파선과 교차하는 선분은 결합손을 나타낸다.)

[0028] 로 나타내어지는 기가,

[0029] 하기 식(2A)~(2D)로 나타내어지는 기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상이어도 된다.

[0030] [화학식 5]



[0031]

[0032] (각각, 파선과 교차하는 선분은 결합손을 나타낸다.)

[0033] aa가 1이어도 된다.

[0034] dd가 1이어도 된다.

[0035] R^{2a}가 메틸기 또는 에틸기여도 된다.

[0036] 할로젠화 실란 화합물이, aa가 1이고, bb가 0이고, dd가 1 또는 2이고, cc가 1 또는 2이며, R^{2a}가 메틸기 또는 에틸기인 식(2)로 나타내어지는 화합물이어도 된다.

[0037] 식(2A)로 나타내어지는 기로 구성되는 식(1)로 나타내어지는 규소 화합물(메타체)의 함유량을 Xa몰,

[0038] 식(2B)로 나타내어지는 기로 구성되는 식(1)로 나타내어지는 규소 화합물(파라체)의 함유량을 Ya몰로 했을 때에,

[0039] $Y_a / (Y_a + X_a) < 0.10$

[0040] 의 관계를 충족시켜도 된다.

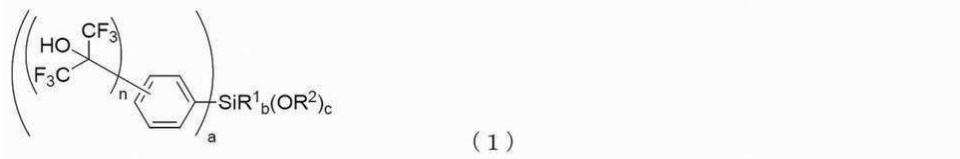
[0041] 할로젠화물 이온 농도가 100질량ppm 이하여도 된다.

[0042] 본 발명의 일 실시형태는, 적어도 하기 식(1)로 나타내어지는 규소 화합물, 및, 하기 식(2)로 나타내어지는 할로젠화 실란 화합물을 포함하는 혼합물을 증류하여, 식(1)로 나타내어지는 규소 화합물과, 식(1)로 나타내어지는 규소 화합물보다 저비점 성분을 포함하는 제 1 혼합물을 회수하는 제 1 증류 공정과,

[0043] 제 1 공정에서 얻어진, 식(1)로 나타내어지는 규소 화합물과, 식(1)로 나타내어지는 규소 화합물보다 저비점 성분을 포함하는 제 1 혼합물을 증류하여, 식(1)로 나타내어지는 규소 화합물을 회수하는 제 2 증류 공정을 포함하고,

[0044] 식(2)로 나타내어지는 할로젠화 실란 화합물의 함유량이 1000질량ppm 이하인 것을 특징으로 하는, 규소 화합물의 제조 방법을 제공한다.

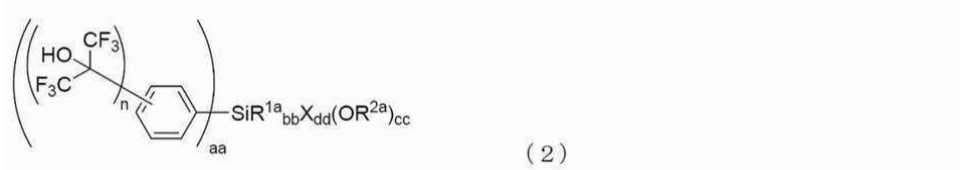
[0045] [화학식 6]



[0046]

[0047] (상기 식(1) 중, R¹은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 이상 5 이하의 알킬기, 페닐기, 또는 탄소수 1 이상 10 이하의 플루오로알킬기이고, R²는 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 탄소수 1 이상 5 이하의 알킬기이며, n은 1~5의 정수이고, a는 1 이상 3 이하의 정수, b는 0 이상 2 이하의 정수, c는 1 이상 3 이하의 정수이며, a+b+c=4이다.)

[0048] [화학식 7]



[0049]

[0050] (상기 식(2) 중, R^{1a}는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 이상 5 이하의 알킬기, 페닐기, 또는 탄소수 1 이상 10 이하의 플루오로알킬기이고, R^{2a}는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 탄소수 1 이상 5 이하의 알킬기이며, X는 염소 원자, 브롬 원자 또는 요오드 원자이고, n은 1~5의 정수이며, aa는 1 이상 3 이하의 정수, bb는 0 이상 2 이하의 정수, cc는 0 이상 2 이하의 정수, dd는 1 이상 3 이하의 정수이고, aa+bb+cc+dd=4이다.)

[0051] 본 발명의 일 실시형태는, 상기의 어느 규소 화합물을 중합하여 이루어지는 폴리실록산을 제공한다.

[0052] 할로겐화물 이온 농도가 1000질량ppm 이하여도 된다.

[0053] 본 발명의 일 실시형태는, 상기의 어느 규소 화합물을 중합하는, 폴리실록산의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0054] 본 발명에 의하면, 특정한 할로겐화 실란 화합물의 함유량을 저감한 HFIP기를 함유하는 규소 화합물(HFIP기 함유 방향족 알콕시실란)과, 그 제조 방법, HFIP기를 함유하는 규소 화합물을 중합하여 이루어지는 폴리실록산, 및 그 제조 방법을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0055] 이하, 본 발명의 실시형태에 관련된 규소 화합물(HFIP기 함유 방향족 알콕시실란), 그 제조 방법, 폴리실록산 및 그 제조 방법에 관하여 설명한다. 단, 본 발명의 실시형태는, 이하에 나타내는 실시형태 및 실시예의 기재 내용에 한정하여 해석되는 것은 아니다. 또한 본 명세서 중, 수치 범위의 설명에 있어서의 「X~Y」라는 표기는, 특별히 언급하지 않는 한, X 이상 Y 이하를 나타내는 것으로 한다.

[0056] 본 명세서에 있어서의 기(원자단)의 표기에 있어서, 치환인지 무치환인지를 기재하고 있지 않은 표기는, 치환기를 갖지 않는 것과 치환기를 가지는 것의 양방을 포함하는 것이다. 예를 들면 「알킬기」란, 치환기를 갖지 않는 알킬기(무치환 알킬기)뿐만 아니라, 치환기를 가지는 알킬기(치환 알킬기)도 포함하는 것이다.

[0057] 본 명세서에 있어서, 「환상의 알킬기」는, 단환 구조뿐만 아니라 다환 구조도 포함한다. 「시클로알킬기」도 마찬가지이다.

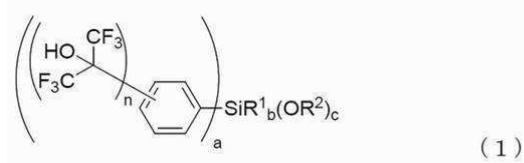
[0058] 본 명세서 중, -(CF₃)₂OH로 나타내어지는 헥사플루오로이소프로판올기를, 「HFIP기」라고 표기하는 경우가 있다.

[0059] 본 발명의 일 실시형태에 관련된 규소 화합물은, 이하에서 설명하는 HFIP기 함유 방향족 알콕시실란과, 할로겐화 실란 화합물을 포함한다.

[0060] <HFIP기 함유 방향족 알콕시실란>

[0061] 본 발명에 사용되는 HFIP기 함유 방향족 알콕시실란(규소 화합물)은 하기 일반식 (1)로 나타내어지며, HFIP기 및 규소 원자가 방향환에 직접 결합한 구조를 가진다.

[0062] [화학식 8]

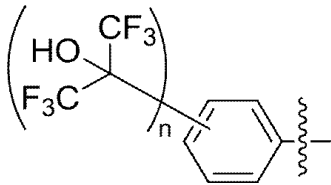


[0063]

[0064] 식(1) 중, R¹은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 이상 5 이하의 알킬기, 페닐기, 또는 탄소수 1 이상 10 이하의 플루오로알킬기이다. R²는 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 탄소수 1 이상 5 이하의 알킬기이고, n은 1~5의 정수이다. a는 1 이상 3 이하의 정수이고, b는 0 이상 2 이하의 정수이며, c는 1 이상 3 이하의 정수이고, a+b+c=4이다.

[0065] 이들 중, 식(1)로 나타내어지는 HFIP기 함유 방향족 알콕시실란 중의

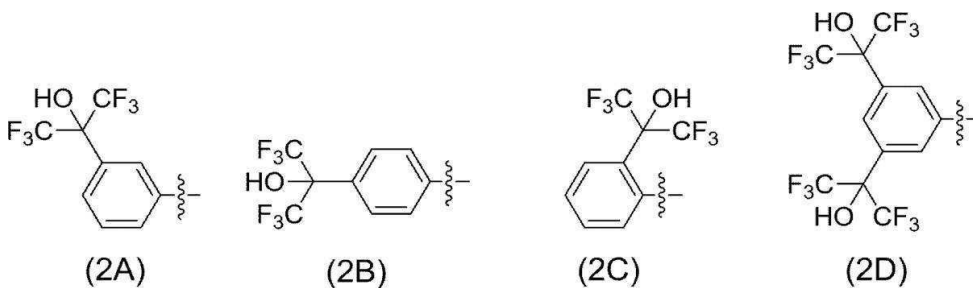
[0066] [화학식 9]



[0067]

[0068] 로 나타내어지는 기에 관하여, n은 1 또는 2가 바람직하고, 특히 다음의 식(2A)~식(2D)로 나타내어지는 기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 기가 바람직하다. 또한, a는 1이 바람직하다. 또한, 상기 식 및 식(2A)~식(2D)에 있어서, 파선과 교차하는 선분은 결합손을 나타낸다.

[0069] [화학식 10]



[0070]

[0071] R¹로서는, 탄소수 1~5의 알킬기가 바람직하고, 특히 메틸기가 바람직하다.

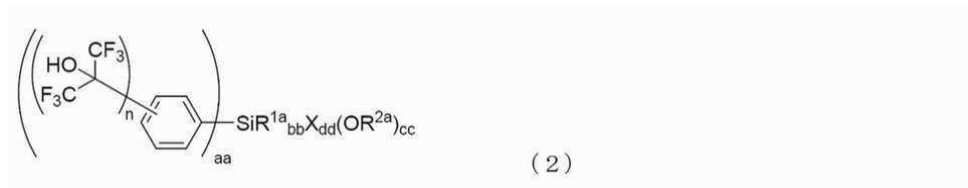
[0072] R²로서는 탄소수 1~4의 직쇄상의 알킬기, 또는, 탄소수 3~4의 분기상의 알킬기가 바람직하고, 알킬기 중의 수소 원자의 전부 또는 일부가 불소 원자와 치환되어 있어도 된다. 구체적으로는, R²로서는, 메틸기, 에틸기, 1-프로필기, 2-프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 2-플루오로에틸기, 2,2,2-트리플루오로에틸기, 3-플루오로프로필기, 3,3-디플루오로프로필기, 3,3,3-트리플루오로프로필기, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필기, 2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필기, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필기 등을 사용할 수 있고, 특히 메틸기 또는 에틸기가 바람직하다.

[0073] <할로젠화 실란 화합물>

[0074] 본 발명에 관련된 규소 화합물에 포함되는 할로젠화 실란 화합물은, 하기 식(2)로 나타내어진다. 후술하는 바와 같이, 하기 식(2)로 나타내어지는 할로젠화 실란 화합물은, 본 발명에 관련된 규소 화합물에 포함되지 않는 것이 바람직하지만, HFIP기 함유 방향족 알콕시실란 (1)의 제조 공정상, 원료로서, 또는 부반응물로서, 할로젠

및/또는 할로젠 화합물이 포함될 수 있기 때문에, 본 발명에 관련된 규소 화합물 중의 할로젠화 실란 화합물의 함유량을 0질량ppm으로 하는 것은 어렵다. 본 발명에 관련된 규소 화합물에 있어서는, 하기 식(2)로 나타내어지는 할로젠화 실란 화합물의 함유량이 종래에 없이 저감된 것을 특징으로 한다.

[0075] [화학식 11]

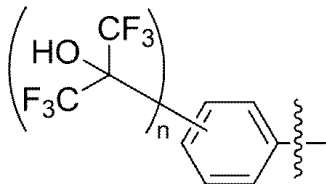


[0076]

[0077] 식(2) 중, R^{1a}는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 이상 5 이하의 알킬기, 페닐기, 또는 탄소수 1 이상 10 이하의 플루오로알킬기이고, R^{2a}는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 탄소수 1 이상 5 이하의 알킬기이다. X는 염소 원자, 브롬 원자 또는 요오드 원자이고, n은 1~5의 정수이며, aa는 1 이상 3 이하의 정수, bb는 0 이상 2 이하의 정수, cc는 0 이상 2 이하의 정수이고, dd는 1 이상 3 이하의 정수이며, aa+bb+cc+dd=4이다.

[0078] 이들 중, 식(2)로 나타내어지는 할로젠화 실란 화합물 중의

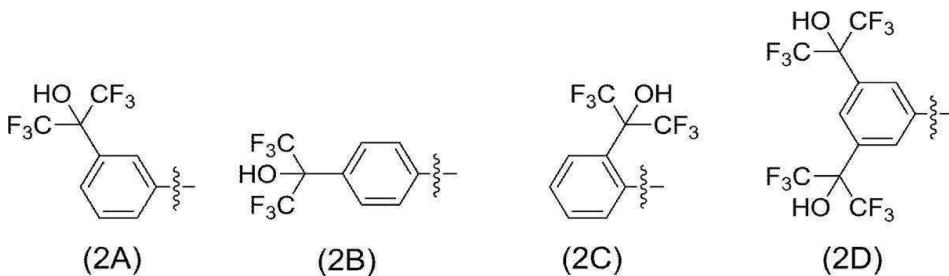
[0079] [화학식 12]



[0080]

[0081] 로 나타내어지는 기에 관하여, n이 1 또는 2인 것이어도 되고, 특히 다음의 식(2A)~식(2D)로 나타내어지는 기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상이어도 된다. 또한, aa는 1이어도 된다. 또한, 상기 식 및 식(2A)~식(2D)에 있어서, 파선과 교차하는 선분은 결합선을 나타낸다.

[0082] [화학식 13]



[0083]

[0084] 일 실시형태에 있어서, dd는 1이어도 된다.

[0085] R^{1a}는, 탄소수 1~5의 알킬기여도 되고, 특히 메틸기여도 된다.

[0086] R^{2a}로서는 탄소수 1~4의 직쇄상의 알킬기, 또는, 탄소수 3~4의 분기상의 알킬기여도 되고, 알킬기 중의 수소 원자의 전부 또는 일부가 불소 원자와 치환되어 있어도 된다. 구체적으로는, R^{2a}로서는, 메틸기, 에틸기, 1-프로필기, 2-프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 2-플루오로에틸기, 2,2,2-트리플루오로에틸기, 3-플루오로프로필기, 3,3-디플루오로프로필기, 3,3,3-트리플루오로프로필기, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필기, 2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필기, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필기 등을 예시할 수 있고, 특히 메틸기 또는 에틸기여도 된다.

[0087] 본 발명에 관련된 규소 화합물은, 식(1)로 나타내어지는 HFIP기 함유 방향족 알콕시실란을 주로 포함하며, 일 실시형태에 있어서, 식(2)로 나타내어지는 할로젠화 실란 화합물의 함유량이 0질량ppm보다 많고, 1000질량ppm 이하이다. 바람직하게는, 식(2)로 나타내어지는 할로젠화 실란 화합물의 함유량의 상한이 100질량ppm

이하이다. 본 발명에 관련된 규소 화합물에 있어서, 식(2)로 나타내어지는 할로겐화 실란 화합물의 함유량은 적을수록 바람직하고, 0질량ppm이어도 되지만, HFIP기 함유 방향족 알콕시실란 (1)의 제조 공정상, 원료로서, 또는 부반응물로서, 할로겐 및/또는 할로겐 화합물이 포함될 수 있기 때문에, 본 발명에 관련된 규소 화합물 중의 할로겐화 실란 화합물의 함유량을 0질량ppm으로 하는 것은 어렵다. 또한, 할로겐화 실란 화합물을 검출하기 위한 기술적인 관점에서, 검출 한계를 하한으로 해도 된다. 예를 들면, 10질량ppm을 하한으로 해도 된다. 본 명세서에 있어서, 식(2)로 나타내어지는 할로겐화 실란 화합물의 함유량은, 가스 크로마토그래피를 이용하여 측정하는 것으로 한다.

[0088] 일 실시형태에 있어서, 본 발명에 관련된 규소 화합물은, 할로겐화물 이온 농도가 100질량ppm 이하인 것이 바람직하다. 본 명세서에 있어서, 측정되는 할로겐화물 이온은, 식(2)로 나타내어지는 할로겐화 실란 화합물에 포함되는 할로겐도 포함시킨 할로겐화물 이온으로서 평가된다. 측정되는 할로겐화물 이온은, 염화물 이온, 브롬화물 이온 또는 요오드화물 이온이다.

[0089] 본 발명에 관련된 규소 화합물에 있어서, 할로겐화물 이온 농도는 0질량ppm이어도 되지만, 상술한 바와 같이, 할로겐 화합물을 이용하는 제조 공정상, 할로겐화물 이온 농도를 0으로 하는 것은 어렵고, 또한, 할로겐화물 이온 농도를 검출하기 위한 기술적인 관점에서, 검출 한계를 하한으로 해도 된다. 예를 들면, 0.1질량ppm을 하한으로 해도 된다. 본 명세서에 있어서, 할로겐화물 이온 농도는, 측정하는 시료에 따라 최적인 측정 방법을 선택할 수 있다. 본 발명의 규소 화합물이 고체상인 측정 시료 및 본 발명의 규소 화합물과 비수용성의 유기 용매를 포함하는 측정 시료는 이온 크로마토그래피를 이용하여 측정하는 것으로 한다. 또는, 본 발명의 규소 화합물 또는 폴리실록산과 수용성의 유기 용매를 포함하는 측정 시료, 예를 들면, 후술하는 폴리실록산의 제조 방법에 있어서 이용하는 반응 용매를 포함하는 측정 시료는, 염화은 비탁법(比濁法)을 이용하여 측정하는 것으로 한다.

[0090] 일 실시형태에 있어서, 규소 화합물을 포함하는 용액에 있어서 할로겐화물 이온 농도를 측정하는 경우에는, 유기 용매를 포함하는 측정 시료의 할로겐화물 이온 농도로부터, 본 발명의 규소 화합물의 할로겐화물 이온 농도를 계산할 수 있다. 예를 들면, 유기 용매를 포함하는 측정 시료의 할로겐화물 이온 농도(ppm)로부터 유기 용매의 할로겐화물 이온 농도(ppm)를 뺀 할로겐화물 이온 농도(ppm)와, 유기 용매를 포함하는 측정 시료의 중량(g)으로부터, 유기 용매 유래의 할로겐화물 이온을 제외한 상기 측정 시료의 할로겐화물 이온량(g)(이하, 할로겐화물 이온량 (1)이라고 함)을 얻을 수 있다. 또한, 유기 용매를 포함하는 측정 시료의 농도(질량%)와 유기 용매를 포함하는 측정 시료의 중량(g)으로부터 유기 용매를 포함하는 측정 시료 중의 규소 화합물의 질량(g)을 얻을 수 있다. 상기에서 얻어진, 할로겐화물 이온량 (1)은 규소 화합물에 유래한다고 생각할 수 있기 때문에, 할로겐화물 이온량 (1)과 측정 시료 중의 규소 화합물의 질량(g)으로부터, 규소 화합물의 할로겐화물 이온 농도(ppm)를 계산할 수 있다.

[0091] 일 실시형태에 있어서, 식(2A)로 나타내어지는 기로 구성되는 식(1)로 나타내어지는 규소 화합물(메타체)의 함유량을 X_a 몰, 식(2B)로 나타내어지는 기로 구성되는 식(1)로 나타내어지는 규소 화합물(파라체)의 함유량을 Y_a 몰로 했을 때에,

[0092] $Y_a / (Y_a + X_a) < 0.10$

[0093] 의 관계를 충족시켜도 된다.

[0094] 본 발명의 실시형태에 관련된 규소 화합물은, 실온(예를 들면 20℃)에 있어서 고체이며, 상기의 관계를 충족시키는 것에 의해, 당해 고체의 유동성을 향상시킬 수 있다. 특히 상기 관계식의 값이 작을수록 유동성이 향상되는 경향이 있어, 고체의 취급성의 관점에서 바람직하다.

[0095] 메타체와 파라체는, 중합 반응성이 상이한 것이 알려져 있고, 상기의 관계를 충족시킴으로써, 중합 반응성의 편차를 억제할 수 있다. 특히 상기 관계식의 값이 작을수록 중합 반응성의 편차가 억제되는 경향이 있어, 폴리머의 품질이나 제조의 안정성의 관점에서 바람직하다.

[0096] [규소 화합물의 제조 방법]

[0097] 본 발명에 관련된 규소 화합물의 제조 방법은, HFIP기 함유 방향족 알콕시실란 (1)의 제조 방법을 이용할 수 있고, 특별히 한정되지는 않는다. 전형적인 제조 방법을 이하에 설명한다.

[0098] 일반식 (1)에 의해 나타내어지는 화합물은 공지이며, 예를 들면 특허문헌 3이나 특허문헌 4에 기재된 방법을 참고하여 합성할 수 있다.

- [0099] [정제 방법]
- [0100] 합성한 HFIP기 함유 방향족 알콕시실란 (1)에는, 원료나 부반응에서 생긴 할로겐 및/또는 할로겐 화합물이 포함된다. 즉, 정제 전의 상태의 규소 화합물에는 상기와 같은 할로겐 및/또는 할로겐 화합물이 포함되기 때문에, 종래의 정제 조작을 행하면, 식(2)로 나타내어지는 할로겐화 실란 화합물이 생성되기 쉽다. 이 때문에, 본 발명에 관련된 규소 화합물의 제조 방법에 있어서는, 일 실시형태에 있어서, 이하의 정제 방법을 이용한다.
- [0101] 본 발명에 있어서의 정제 방법은 식(1)로 나타내어지는 HFIP기 함유 방향족 알콕시실란을 증류 공정에 보내어, 당해 HFIP기 함유 방향족 알콕시실란과, 당해 HFIP기 함유 방향족 알콕시실란보다 저비점 성분을 포함하는 혼합물을 회수하는 제 1 공정과, 이어서 제 1 공정에서 얻어진, 당해 HFIP기 함유 방향족 알콕시실란과, 당해 HFIP기 함유 방향족 알콕시실란보다 저비점 성분을 포함하는 혼합물을 재차 증류 공정에 보내어, 당해 HFIP기 함유 방향족 알콕시실란을 회수하는 제 2 공정을 행하는 것에 의해, 할로겐 함유 불순물을 저감하는 것을 특징으로 한다. 이하, 조작에 관하여 상세하게 설명한다.
- [0102] [전증류(前蒸溜)(제 1 증류 공정)]
- [0103] 본 발명에서는, 제 1 증류 공정으로서 HFIP기 함유 방향족 알콕시실란에 대하여 고비점 성분을 제거할 목적으로 증류(전증류)를 행한다. 전증류를 실시하지 않고 직접 정밀 증류(본증류)를 실시한 경우(종래의 정제 조작의 경우), 식(2)로 나타내어지는 할로겐화 실란 화합물이 부생성물로서 발생한다. 이것은, HFIP기 함유 방향족 알콕시실란 중에 잔류하는 고비점의 할로겐 함유 불순물이 증류 시의 열에 의해 분해되고, 그 때에 발생한 할로겐화 수소가 알콕시기(Si-OR^2)와 교환 반응을 일으켜 생성되었다고 추찰된다. 상기의 열분해 반응은 분해 속도가 느리지만, 증류 중 계속해서 일어나기 때문에, HFIP기 함유 방향족 알콕시실란으로부터 할로겐 함유 불순물인 할로겐화 실란 화합물을 완전히 분리하는 것은 곤란하다.
- [0104] 한편, 전증류를 행함으로써, 당해 HFIP기 함유 방향족 알콕시실란과, 당해 HFIP기 함유 방향족 알콕시실란보다 저비점 성분을 포함하는 혼합물을 회수하여, 열분해를 일으키는 고비점의 할로겐 함유 불순물을 증류기 잔류물로서 제거할 수 있다. 이 조작으로 얻어진 증류 유분(留分)에 대하여 재차 증류 정제를 행하여, HFIP기 함유 방향족 알콕시실란으로부터 할로겐화 실란 화합물의 분리를 행함으로써, 할로겐 함유 불순물의 저감이 가능해진다.
- [0105] 전증류의 방법에 관해서는 특별한 제한은 없으며, 단증류 외에, 이것을 반복한 다단의 증류나 정류탑을 구비한 배치식 증류, 연속식 증류, 또한 고비점 화합물의 경우에는 박막식 증류 등이 이용된다. 증류에 있어서의 최적의 증류 온도는, 정제 대상의 HFIP기 함유 방향족 알콕시실란 (1)의 종류에 따라 크게 상이하지만, 100℃ 내지 200℃의 범위에서 행하는 것이 바람직하다. 온도가 지나치게 높으면 열분해에 의해 수율이 저하할 우려가 있다. 보다 바람직하게는 100℃ 내지 180℃의 범위에서 전증류를 행한다. 전증류 시의 압력은 특별히 한정되지 않지만, HFIP기 함유 방향족 알콕시실란의 비점에 맞춰 조절하는 것이 바람직하고, 구체적으로는 0.01~101kPa(대기압)에서 전증류를 실시하는 것이 바람직하다.
- [0106] 본 발명에서는, 상기의 전증류를 실시 후, 얻어진 증류 유분을 재차 증류함으로써 할로겐 함유 불순물의 저감을 행한다. 이 때, 전증류의 증류 유분에 포함되는 주된 할로겐 함유 불순물은 전증류 시에 부생한 할로겐화 실란 화합물 (2)이다. 그 때문에, 본증류 전에 할로겐화 실란 화합물 (2)의 제거를 행해도 된다. 이와 같은 제거 공정으로서, 예를 들면, 식(1) 중의 OR^2 에 상당하는 알코올(소위, HOR^2)에 의한 재처리나 수세 등을 들 수 있다.
- [0107] [본증류(제 2 증류 공정)]
- [0108] 계속해서 제 2 증류 공정으로서, HFIP기 함유 방향족 알콕시실란 (1)의 회수 및 할로겐화 실란 화합물 (2)를 제거할 목적으로 본증류를 행한다. 본증류의 방법에 관해서는 특별한 제한은 없으며, 단증류 외에, 이것을 반복한 다단의 증류나 정류탑을 구비한 배치식 증류·연속식 증류, 또는 고비점 화합물의 경우에는 박막식 증류 등이 이용된다. 단, 할로겐화 실란 화합물 (2)와의 분리의 관점에서, 정류탑을 구비한 배치식 증류·연속식 증류가 바람직하다. 본증류에 있어서의 최적의 증류 온도는, 전증류와 마찬가지로 사용하는 정제 대상의 HFIP기 함유 방향족 알콕시실란 (1)의 종류에 따라 크게 상이하지만, 100℃ 내지 200℃의 범위에서 행하는 것이 바람직하고, 100℃ 내지 180℃의 범위에서 행하는 것이 보다 바람직하다. 본증류 시의 압력도 전증류 시와 마찬가지로, 특별히 한정되지 않지만, HFIP기 함유 방향족 알콕시실란의 비점에 맞춰 조절하는 것이 바람직하고, 구체적으로는 0.01~101kPa(대기압)에서 본증류를 실시하는 것이 바람직하다.

- [0109] [폴리실록산]
- [0110] 본 실시형태에 관련된 폴리실록산은, 상기 본 발명의 규소 화합물을 중합하여 이루어지는 폴리실록산이며, 적어도 1개 이상의 실록산 결합을 가지는 것이다. 폴리실록산의 제조 방법은 공지이며, 예를 들면 특허문헌 3이나 특허문헌 4에 기재된 방법을 참고하여 합성할 수 있다.
- [0111] 구체적으로는, 상기 본 발명의 규소 화합물을 반응 용기 내에 채취한 후, 상기 본 발명의 규소 화합물을 가수분해하기 위한 물, 중축합 반응을 진행시키기 위한 산 촉매 및 반응 용매를 반응기 내에 첨가하고, 이어서 반응 용액을 실온에서, 또는 가열하면서 교반하여, 가수분해 및 중축합 반응을 진행시키는 것에 의해, 본 발명의 HFIP기 함유 폴리실록산 고분자 화합물이 얻어진다.
- [0112] 상기 반응 용매는, 원료 화합물이 용해되는 용매이면 되고, 용매는 수용성이나 비수용성의 유기 용매여도 되며, 예를 들면 알코올계 용매나 에테르계 용매를 들 수 있다. 본 발명에 있어서의 수용성의 유기 용매란, 물에의 용해성이 50g/L보다 큰 유기 용매인 것이고, 비수용성의 유기 용매란, 물에의 용해성이 50g/L 이하인 유기 용매인 것이다. 수용성의 유기 용매로서는 저급 알코올, 저급 에테르, 저급 케톤, 및 저급 에스테르 등을 들 수 있고, 구체적으로는, 메탄올(물에의 용해성:임의로 혼화), 에탄올(물에의 용해성:임의로 혼화), 1-프로판올(물에의 용해성:임의로 혼화), 이소프로판올(물에의 용해성:1000g/L), 1-부탄올(물에의 용해성:77g/L), 디에틸에테르(물에의 용해성:60g/L), 아세토니트릴(물에의 용해성:1000g/L), 테트라히드로푸란(물에의 용해성: 임의로 혼화), N,N-디메틸포름아미드(물에의 용해성: 임의로 혼화), 및 N-메틸-2-피롤리돈(물에의 용해성: 임의로 혼화) 등을 들 수 있다. 비수용성의 용매로서는 탄화수소나 고급 에테르, 고급 케톤 등을 들 수 있고, 구체적으로는 톨루엔(물에의 용해성:0.526g/L), 디이소프로필에테르(물에의 용해성:11g/L), 및 메틸-t-부틸에테르(물에의 용해성:42g/L) 등을 들 수 있다.
- [0113] 본 발명에서는, 식(1)로 나타내어지는 HFIP기 함유 방향족 알콕시실란 중에 함유하는, 식(2)로 나타내어지는 할로젠화 실란의 함유율이 저감되어 있기 때문에, 그들을 중합함으로써, 할로젠 함유량이 낮은 폴리실록산을 얻을 수 있다. 일 실시형태에 있어서, 폴리실록산 중의 할로젠화물 이온 농도는 1000질량ppm 이하이다.
- [0114] **실시예**
- [0115] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0116] 본 실시예에 있어서의 각종 분석은, 이하에 나타내는 방법으로 행했다.
- [0117] [가스 크로마토그래프(GC)]
- [0118] 규소 화합물의 순도, 및 식(2)에 해당하는 클로로실란 화합물의 함유량은, 시마즈제작소주식회사제 가스 크로마토그래피, 상품명 Shimadzu GC-2010을 이용하고, 칼럼은 캐필러리 칼럼 DB1(60mm×0.25mm ϕ ×1 μ m)을 이용하여 측정을 행했다.
- [0119] [염화물 이온 측정]
- [0120] 본 실시예에서는, 할로젠으로서 염화물 이온을 측정했다.
- [0121] [이온 크로마토그래피]
- [0122] 본 발명의 규소 화합물이 고체상인 측정 시료 및 본 발명의 규소 화합물과 비수용성의 유기 용매를 포함하는 측정 시료는 이온 크로마토그래피를 이용하여 측정했다. 이온 크로마토그래피에 의한 염화물 이온 측정은 측정 시료에 메틸-t-부틸에테르 및 초순수를 첨가하여 교반한 후, 수층을 써모피셔사이언티픽주식회사제의 이온 크로마토그래프(DIONEX(등록상표) AQUION)에 주입하여, 측정했다. 칼럼에는 Dionex(등록상표) Ion Pac AS22를 이용했다.
- [0123] [염화은 비탁법]
- [0124] 본 발명의 규소 화합물 또는 폴리실록산과 수용성의 유기 용매를 포함하는 시료에 관해서는, 질산은을 사용한 염화은 비탁법에 의해 측정했다. 상기 염화은 비탁법은 JISB8224:2016에 준거하여 행할 수 있다. 또한, 질산은은 JIS K 8541에서 규정하는 질량 분율 60%의 질산을 이용하고, 질산은 수용액은 1.2mol/L의 질산은 수용액을 이용하여, 측정 시료에 메탄올을 첨가하여 균일한 시료를 조정한 후, 시료를 측정 파장 335nm로 측정을 실시했다.
- [0125] [분자량 측정]

- [0126] 중합물의 분자량은 겔 침투 크로마토그래프(토소주식회사제, HLC-8320GPC)를 이용하여 GPC를 측정하고, 폴리스티렌 환산에 의해, 중량 평균 분자량(Mw)을 산출했다.
- [0127] [합성례 1]
- [0128] 1L의 교반기를 구비하는 오토클레이브에, 페닐트리클로로실란 360g(1.70mol), 염화알루미늄 5.70g(0.0425mol)을 첨가했다. 이어서, 질소 치환을 실시한 뒤, 내부 온도를 5~15℃로 유지하면서, 헥사플루오로아세톤 271g(1.63mol)을 5시간 걸쳐 첨가하고, 그 후 12시간 교반을 계속했다. 반응 종료 후, 온도계, 메커니컬 스테러, 디로드 환류관을 비치하고, 건조 질소 분위기 하에 치환한 용량 3L의 유리 반응 장치에, 반응액을 옮겨, 플라스크 내용물을 교반하면서 60℃로 가열했다. 그 후 질소 버블링시키면서, 적하 펌프를 이용하여 무수 에탄올 376g(8.16mol)을 3시간 걸쳐 적하하고, 염화수소 제거를 행하면서 알콕시화 반응을 행했다. 그 후, 감압 펌프를 이용하여 과잉량의 에탄올을 증류 제거했다. 얻어진 혼합물에 대하여 수세 조작을 행함으로써, 3-(2-히드록시-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필)-트리에톡시실릴벤젠을 포함하는 혼합물 611g(GC area%:1-3치환체(메타체)=86.7%, 1-4치환체(파라체)=3.7%, 트리에톡시페닐실란=5.3%, 기타:4.3%)을 얻었다. 얻어진 혼합물 중, 식(2)로 나타내어지는 클로로실란 화합물인 3-(2-히드록시-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필)-클로로디에톡시실릴벤젠은 GC로 검출되지 않고(즉, 검출 하한의 10질량ppm 미만), 염화물 이온 농도는 1.4ppm이었다.
- [0129] [실시에 1]
- [0130] 합성례 1에서 얻어진 3-(2-히드록시-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필)-트리에톡시실릴벤젠을 포함하는 혼합물 200g에 대하여 증류 온도 125~135℃, 감압도 1.2kPa에서 단증류를 행하고, 190g의 3-(2-히드록시-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필)-트리에톡시실릴벤젠(메타체:GC 순도 88.2%), 4-(2-히드록시-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필)-트리에톡시실릴벤젠(파라체:GC 순도 3.9%), 3-(2-히드록시-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필)-클로로디에톡시실릴벤젠(GC로 검출:20질량ppm)으로 이루어지는 유분을 얻었다. 얻어진 유분을 증류 단수 15단의 증류 장치를 이용하여 증류 온도 143~146℃, 감압도 0.2kPa에서 정밀 증류를 행함으로써, 3-(2-히드록시-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필)-트리에톡시실릴벤젠(메타체:GC 순도 99.4%), 4-(2-히드록시-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필)-트리에톡시실릴벤젠(파라체:GC 순도 0.5%)을 고체로서 144g(수율 72%) 얻었다. 식(2)로 나타내어지는 클로로실란 화합물인 3-(2-히드록시-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필)-클로로디에톡시실릴벤젠은 GC로 검출되지 않고(즉, 검출 하한의 10질량ppm 미만), 염화물 이온 농도는 0.3ppm이었다.
- [0131] [비교예 1]
- [0132] 합성례 1에서 얻어진 3-(2-히드록시-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필)-트리에톡시실릴벤젠을 포함하는 혼합물 200g에 대하여 증류 단수 15단의 증류 장치를 이용하여 증류 온도 143~146℃, 감압도 0.1kPa에서 정밀 증류를 행함으로써, 3-(2-히드록시-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필)-트리에톡시실릴벤젠(메타체:GC 순도 99.2%), 4-(2-히드록시-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필)-트리에톡시실릴벤젠(파라체:GC 순도 0.4%)을 고체로서 146g(수율 73%) 얻었다. 식(2)로 나타내어지는 클로로실란 화합물인 3-(2-히드록시-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필)-클로로디에톡시실릴벤젠은 GC로 검출되어, 1700질량ppm이고, 염화물 이온 농도는 140ppm이었다.
- [0133] 실시예 1과 비교예 1을 비교하면, 식(1)로 나타내어지는 3-(2-히드록시-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필)-트리에톡시실릴벤젠(메타체)의 GC 순도와 수율이 대략 동등(실시에 1이 GC 순도 99.4%이고 수율 72%, 비교예 1이 GC 순도 99.2%이고 수율 73%)하지만, 식(2)로 나타내어지는 클로로실란 화합물과 염화물 이온 농도는, 실시예 1 쪽이 비교예 1보다 명확히 낮은 값이 얻어졌다.
- [0134] 실시예 1과 비교예 1에서는, 공통적으로 합성례 1에서 얻어진 원료를 이용하고 있는 점에서도, 본 발명의 범주인 실시예 1 쪽이 염소 함유 불순물의 저감 방법으로서 보다 유효함이 명확해졌다.
- [0135] [합성례 2]
- [0136] 1L의 교반기를 구비하는 오토클레이브에, 디클로로(메틸)페닐실란 325g(1.70mol), 염화알루미늄 5.70g(0.0425mol)을 첨가했다. 이어서, 질소 치환을 실시한 뒤, 내부 온도를 5~15℃로 유지하면서, 헥사플루오로아세톤 271g(1.63mol)을 5시간 걸쳐 첨가하고, 그 후 12시간 교반을 계속했다. 반응 종료 후, 온도계, 메커니컬 스테러, 디로드 환류관을 비치하고, 건조 질소 분위기 하로 치환한 용량 3L의 유리 반응 장치에, 반응액을 옮겨, 플라스크 내용물을 교반하면서 60℃로 가열했다. 그 후 질소 버블링시키면서, 적하 펌프를 이용하여

무수 에탄올 251g(5.44mol)을 3시간 걸쳐 적하하고, 염화수소 제거를 행하면서 알콕시화 반응을 행했다. 그 후, 감압 펌프를 이용하여 과잉량의 에탄올을 증류 제거했다. 얻어진 혼합물에 대하여 수세 조작을 행함으로써, 3-(2-히드록시-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필)-디에톡시(메틸)실릴벤젠을 포함하는 혼합물 514g(GC area%:1-3치환체(메타체)=79.9%, 1-4치환체(파라체)=6.2%, 디에톡시(메틸)페닐실란=4.4%, 기타:9.5%)을 얻었다. 얻어진 혼합물 중, 식(2)로 나타내어지는 클로로실란 화합물인 3-(2-히드록시-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필)-클로로(디에톡시)메틸실릴벤젠은 GC로 검출되지 않고(즉, 검출 하한의 10질량ppm 미만), 염화물 이온 농도는 6.8ppm이었다.

[0137] [실시에 2]

[0138] 합성례 2에서 얻어진 3-(2-히드록시-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필)-디에톡시(메틸)실릴벤젠을 포함하는 혼합물 200g에 대하여, 증류 온도 97~107℃, 감압도 0.5kPa에서 단증류를 행하고, 얻어진 유분을 재차, 증류 단수 15단의 증류 장치를 이용하여 증류 온도 103~106℃, 감압도 0.5kPa에서 정밀 증류를 행함으로써, 3-(2-히드록시-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필)-디에톡시(메틸)실릴벤젠(메타체:GC 순도 99.9%), 4-(2-히드록시-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필)-디에톡시(메틸)실릴벤젠(파라체:GC 순도 0.1%)을 고체로서 110g(수율 55%) 얻었다. 식(2)로 나타내어지는 클로로실란 화합물인 3-(2-히드록시-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필)-클로로(에톡시)메틸실릴벤젠은 GC로 검출되지 않고(즉, 검출 하한의 10질량ppm 미만), 염화물 이온 농도는 9.3ppm이었다.

[0139] [실시에 3]

[0140] 실시예 1에 기재된 방법으로 별도 합성한 3-(2-히드록시-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필)-트리에톡시실릴벤젠(메타체:GC 순도 99.4%), 4-(2-히드록시-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필)-트리에톡시실릴벤젠(파라체:GC 순도 0.5%)의 혼합물(염화물 이온 농도=2.5ppm) 30g(74mmol), 물 4.2g(233mmol), 아세트산 0.2g(3mmol)을 첨가하고, 75℃에서 24시간 교반함으로써, HFIP기 함유 폴리실록산 고분자 화합물을 얻었다. GPC를 측정된 결과, Mw=1970이고, 염화물 이온 농도는 3.9ppm이었다.

[0141] [실시에 4]

[0142] 폴리실록산 고분자 화합물을 얻기 위하여, 상술과 같이 중축합 반응을 진행시킬 목적으로 반응 용매를 이용할 수도 있다. 실시예 1에 기재된 방법으로 별도 합성한 3-(2-히드록시-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필)-트리에톡시실릴벤젠(메타체:GC 순도 99.4%), 4-(2-히드록시-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필)-트리에톡시실릴벤젠(파라체:GC 순도 0.5%)의 혼합물(염화물 이온 농도=2.5ppm) 28g에 반응 용매로서 에탄올 12g을 첨가하여, 70질량%의 에탄올 용액(염화물 이온 농도는 1.7ppm)으로 한 후, 실시예 3과 마찬가지로의 순서로 폴리실록산 고분자가 얻어지는 것이 확인되었다. 반응 후에 GPC를 측정된 결과, Mw=1850이고, 염화물 이온 농도는 2.7ppm이었다.

[0143] [실시에 5]

[0144] 마찬가지로, 실시예 1에 기재된 방법으로 별도 합성한 3-(2-히드록시-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필)-트리에톡시실릴벤젠(메타체:GC 순도 99.4%), 4-(2-히드록시-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필)-트리에톡시실릴벤젠(파라체:GC 순도 0.5%)의 혼합물(염화물 이온 농도=2.5ppm) 28g에 반응 용매로서 톨루엔 12g을 첨가하여, 70질량%의 톨루엔 용액(염화물 이온 농도는 1.0ppm)으로 한 후, 실시예 3과 마찬가지로의 순서로 폴리실록산 고분자가 얻어지는 것이 확인되었다. 반응 후에 GPC를 측정된 결과, Mw=1620이고, 염화물 이온 농도는 1.6ppm이었다.