



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0054285
 (43) 공개일자 2014년05월08일

- | | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
<i>C07F 7/08</i> (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7007111
(22) 출원일자(국제) 2012년09월07일
심사청구일자 2014년03월18일
(85) 번역문제출일자 2014년03월18일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2012/067462
(87) 국제공개번호 WO 2013/041385
국제공개일자 2013년03월28일
(30) 우선권주장
10 2011 083 109.6 2011년09월21일 독일(DE) | (71) 출원인
와커 헤미 아게
독일연방공화국 81737 문헨 한스-사이델-플라츠 4
(72) 발명자
스텝 미카엘
오스트리아 A-5122 위베라케른 벵 42
필리 마이클
독일 83410 라우펜 시델러슈트라세 11
페스차넬 버짓
독일 84489 버그하우젠 모짜르트슈트라세 7
(74) 대리인
유미특허법인 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 실라놀의 알칼리금속염으로부터 분말을 제조하는 방법

(57) 요약

본 발명은 제1단계에서 알콕시실란, 이들의 가수분해/축합 산물, 또는 알콕시실란과 이들의 가수분해/축합 산물 (여기에서 알콕시기는 메톡시, 에톡시, 1-프로폭시 및 2-프로폭시기 중에서 선택된다)을 알칼리금속 수산화물 및 물과 함께 가수분해하고, 제2단계에서 가수분해물 중에 존재하는 적어도 총 20 중량%의 물 및 알콜을 제1단계에서 제조된 가수분해물로부터 증류하고, 제3단계에서 잔류하는 물 및 알콜을 제2단계에서보다 낮은 압력에서 제거하는, 실라놀, 이들의 가수분해/축합 산물, 또는 실라놀과 이들의 가수분해/축합 산물의 염 및 알칼리금속 이온 중에서 선택되는 양이온(여기에서 규소에 대한 양이온의 몰비는 0.1 내지 3이다)으로부터 분말(P)을 제조하는 방법에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

제1단계에서 알콕시실란, 이들의 가수분해/축합 산물, 또는 알콕시실란과 이들의 가수분해/축합 산물(여기에서 알콕시기는 메톡시, 에톡시, 1-프로폭시 및 2-프로폭시기 중에서 선택된다)을 알칼리금속 수산화물 및 물과 함께 가수분해하고,

제2단계에서 가수분해물 중에 존재하는 적어도 총 20 중량%의 물 및 알코올을 제1단계에서 제조된 가수분해물로부터 증류하고,

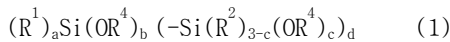
제3단계에서 잔류하는 물 및 알코올을 제2단계에서보다 낮은 압력에서 제거하는,

실라놀, 이들의 가수분해/축합 산물, 또는 실라놀과 이들의 가수분해/축합 산물의 염 및 알칼리금속 이온 중에서 선택되는 양이온(여기에서 규소에 대한 양이온의 몰비는 0.1 내지 3이다)으로부터 분말(P)을 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

제1단계에서 오가노실라놀의 염이 제조되며 화학식 (1)의 오가노알콕시실란 또는 이들의 가수분해/축합 산물, 또는 화학식 (1)의 오가노실란과 이들의 가수분해/축합 산물이 사용되는 방법:



R^1 , R^2 는 비치환되거나 할로젠 원자, 아미노기, C_{1-6} -알킬 또는 C_{1-6} -알콕시 또는 실릴기에 의해 치환되고, 여기에서 하나 이상의 인접하지 않은 $-CH_2-$ 단위가 그룹 $-O-$, $-S-$ 또는 $-NR^3-$ 에 의해 대체될 수 있으며, 여기에서 하나 이상의 인접하지 않은 $=CH-$ 단위가 그룹 $-N=$ 에 의해 대체될 수 있는 탄소 원자 1 내지 30개의 일가 Si-C-결합된 탄화수소 라디칼을 나타내고,

R^3 는 수소, 또는 비치환되거나 할로젠 원자 또는 NH_2 기에 의해 치환된 탄소 원자 1 내지 8개의 일가 탄화수소 라디칼을 나타내며,

R^4 는 메톡시, 에톡시, 1-프로폭시 또는 2-프로폭시기를 나타내고,

a는 수치 1, 2 또는 3을 나타내며,

b, c, d는 수치 0, 1, 2 또는 3을 나타내고,

단, $b+c \geq 1$ 이며 $a+b+d = 4$ 이다.

청구항 3

제2항에 있어서,

R^1 , R^2 가 탄소 원자 1 내지 6개의 알킬 라디칼을 나타내는 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

사용되는 알칼리금속 수산화물이 수산화나트륨 및 수산화칼륨 중에서 선택되는 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

단계 2에서 존재하는 알코올의 적어도 40%가 증류되는 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,
 단계 3에서 잔류하는 알콜 및 물이 단계 2에서와 동일한 온도에서 제거되는 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,
 단계 3에서의 압력이 200 hPa 이하인 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,
 단계 2에서의 압력이 단계 3의 압력보다 적어도 500 hPa 높은 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,
 단계 2에서 거품 방지제(antifoam)가 첨가되는 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 알콕시실란, 알칼리금속 수산화물 및 물로부터 실라놀염의 분말(P)을 제조하며, 여기에서 물과 알콜이 2 단계로 제거되는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 알칼리금속 오가노실리코네이트, 예를 들어, 포타슘 메틸 실리코네이트는 이미 수십년동안 특히 광물성 건설 재료의 소수화(hydrophobization)에 사용되어 왔다. 이들의 양호한 수용해도로 인하여, 이들은 수용액의 형태로 고체에 적용될 수 있으며, 이때 물이 증발된 후에 이들은 이산화탄소의 영향하에 단단히 부착되고 영구적으로 발수성인 표면을 형성한다. 이들은 가수분해에 의해 분해될 수 있는 유기 라디칼을 거의 포함하고 있지 않으므로, 바람직하지 않은 휘발성 유기 2차 산물의 방출 없이 유리하게 경화가 이루어진다.

[0003] 알칼리금속 오가노실리코네이트, 특히 포타슘 및 소듐 메틸 실리코네이트의 제조가 여러 차례 언급되었다. 대부분의 경우에, 즉시사용형이며 저장안정성인 수용액의 제조에 노력이 집중되었다. 예를 들어, 독일 특허 제 4336600호는 오가노트리클로로실란으로부터 출발하여 중간체인 오가노트리알콕시실란을 거치는 연속 공정을 청구한다. 이 공정의 이점은 형성되는 2차 산물인 염화수소 및 알콜이 수집되고, 형성되는 실리코네이트 용액이 염소를 거의 포함하지 않는다는 점이다.

[0004] 즉시사용형 건설 재료 혼합물, 예를 들어, 시멘트 또는 석고 렌더(gypsum render) 및 충전재 또는 타일 접착제는 주로 봉투 또는 사일로(silo) 내의 분말 형태로 건설 현장에 공급되며, 현장에서 혼합수와 혼합된다. 이러한 목적으로, 즉시사용형 건조 혼합물에 첨가되어 현장, 예를 들어, 건설 현장에서의 적용 중에 물의 첨가에 의해 짧은 시간 내에 소수화 작용을 발생시킬 수 있는 고체 소수화제가 요구된다. 이는 건조-믹스 적용으로 불린다. 고체 형태의 오가노실리코네이트는 이 목적에 매우 효율적인 소수화 첨가제인 것으로 입증되었다. 이들의 용도는 예를 들어 하기 명세서에 기재되어 있다: 국제 특허 출원 제PCT/EP2011/061766호는 감소된 알칼리금속 함량을 나타내는 고체 오가노실리코네이트를 청구한다. 이들은 알콕시- 또는 할로-실란을 알칼리금속 수산화물 수용액으로 가수분해하고, 생성된 임의로 알콜성-수성인 실리코네이트 용액을 분리용 매제(entrainer)로서 불활성 용매의 도움을 받아 공비 건조시켜 제조된다. 미국 특허 제2567110호는 알칼리금속 실(옥스)아놀레이트 및 클로로실란으로부터 출발하여 중성 (폴리)실록산으로 접근하는 것을 기재하고 있다. 실시예 1은 모노메틸실록산 가수분해물을 에탄올 존재하에 몰당량의 수산화나트륨 용액과 반응시켜 소듐 메틸 실리코네이트를 제조하는 것에 대해 기술한다. 용매를 증류시켜 고체를 분리한 다음 170 °C에서 일정한 중량이 될 때까지 건조시킨다. 고체를 분리하기 위한 이러한 공정은 공업적 규모에서는 실행할 수 없는데, 왜냐하면 증발에 의한 농축 중에 반응 용기의 벽면에 단단히 부착되는 침착물이 형성되기 때문이다.

[0005] 고체의 분리에 있어서 지금까지 기재된 증발에 의한 농축 공정의 추가적인 불리한 점은 알칼리금속 실리코네이트가 열적으로 분해되고 이는 반응 안전성 문제를 일으킨다는 사실이다. 예를 들어, 포타슘 메틸 실리코네이트 ($K : Si = 1 : 1$)는 메틸기가 상실되면서 643 J/g의 고도로 발열성인 반응에서 120 °C 초과 온도에서 분해된다. 단일 조건하에서 온도는 300 °C를 초과하여 상승한다. 또한, 결과적으로, 회전하는 핫플레이트 위의 350-400 °C에서 실리코네이트 수용액을 건조시키기 위한 독일 특허 제1176137호에 청구된 공정에서는 열분해가 발생하는 것으로 추정된다. 이와 무관하게, 이와 같은 고온은 특히 인화성 용매가 존재하는 경우 특정의 고가 재료 및 복잡한 안전 수단들을 필요로 한다. 또한, 주로 또는 순수하게 알칼리금속 실리코네이트의 수용액으로부터 출발하면, 용매인 물을 증발시키기 위해 매우 다량의 에너지가 필요하며, 이는 공정의 경제성을 해치거나 공업적 규모로 변환시키는데 장치의 측면에서 너무 복잡해진다.

[0006] 미국 특허 제2438055호는 고체 형태의 수화물로서 실리코네이트의 제조를 기술한다. 이 문서에서, 모노오가노트리알콕시실란 또는 모노오가노트리클로로실란의 가수분해물이 알콜 존재하에 1-3 몰당량의 알칼리금속 수산화물과 반응한다. 수화물로서 형성되는 실리코네이트는 알콜을 증발시키거나 상응하는 비극성 용매를 첨가함에 의해 결정화된다. 실시예 1에서 고체 소듐 메틸 실리코네이트 수화물의 제조를 기재하며: 이러한 목적으로 1 몰당량의 메틸트리에톡시실란을 포화된 수산화나트륨 용액의 형태로 1 몰당량의 수산화나트륨(즉, 50 중량%)과 반응시킨다. 실리코네이트를 결정화하기 위하여 용액에 메탄올을 첨가한다. 이에 따라, 명백히, 일부의 실리코네이트 만이 침전된다. 사실상, 증발에 의한 모액의 농축으로 인하여 추가의 고체가 분리되며, 이 고체는 140 °C에서 P_2O_5 상에서 건조시킬 때 21%의 중량 손실을 나타낸다. 상대적인 비율에 대해서는 아무것도 언급되어 있지 않다.

[0007] 미국 특허 제2803561호에서는 알킬트리클로로실란이 상응하는 알킬실릭산으로 가수분해되며, 이는 그 다음에 알칼리금속 수산화물과 반응하여 알칼리금속 실리코네이트의 수용액을 제공하고, 이는 10% 이하의 알콜 또는 케톤의 첨가에 의해 안정화된다. 어떻게 실리코네이트의 건조가 수행되는지에 대해서는 기재되어 있지 않다. 석고의 소수화를 위한 건조 실리코네이트의 용도가 언급되어 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 제1단계에서 알콕시실란, 이들의 가수분해/축합 산물, 또는 알콕시실란과 이들의 가수분해/축합 산물(여기에서 알콕시기는 메톡시, 에톡시, 1-프로폭시 및 2-프로폭시기 중에서 선택된다)을 알칼리금속 수산화물 및 물과 함께 가수분해하고, 제2단계에서 가수분해물 중에 존재하는 적어도 총 20 중량%의 물 및 알콜을 제1단계에서 제조된 가수분해물로부터 증류하고, 제3단계에서 잔류하는 물 및 알콜을 제2단계에서보다 낮은 압력에서 제거하는, 실라놀, 이들의 가수분해/축합 산물, 또는 실라놀과 이들의 가수분해/축합 산물의 염 및 알칼리금속 이온 중에서 선택되는 양이온(여기에서 규소에 대한 양이온의 몰비는 0.1 내지 3이다)으로부터 분말(P)을 제조하는 방법을 제공한다.

[0009] 본 방법은 단계적인 건조 공정에 의해 선행기술과 차별화된다. 그 공정에서, 그의 제조에 대해 예를 들어 국제 특허 출원 제PCT/EP2011/061766호 및 독일 특허 제4336600호에 기술되고 알칼리금속 수산화물 용액과 알콕시실란의 가수분해 반응에 의해 얻어지는 오가노실리코네이트의 수성-알콜성 용액은 제2단계에서 바람직하게 적어도 800 hPa의 압력에서 부분적으로 액화되며 제3단계에서 감압하의 증발에 의해 농축되어 건조된다. 놀랍게도, 이러한 단계적 과정에서 매우 점성이고 좀처럼 교반할 수 없는 덩어리의 중간 형성, 및 이에 따른 잘 부수어지지 않는 더 큰 고체 입자로의 응집을 피할 수 있으며, 그 결과 단순한 교반 단위 또는 패들(paddle) 건조기에서 신속하고 온화하게 건조시키는 것이 가능하다. 공비 용매가 필요치 않으며 최소로 요구되는 양의 물만이 증발되어야 하므로 이 방법은 매우 에너지 효율적이며 친환경적이다. 증류액은 알콜과 물만을 함유하므로 재사용가능한 재료의 간단한 재활용을 허용한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 방법이 수행되기 위해서는, 가수분해물에 존재하는 알콜이 물보다 낮은 비등점을 나타내어야 하는, 즉, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올 또는 2-프로판올 중에서 선택되어야 하는 전제조건이 있다.

[0011] 오가노실라놀의 염은 바람직하게 방법 중에 제조되며, 제1단계에서 화학식 (1)의 오가노알콕시실란 또는 이들의 가수분해/축합 산물, 또는 화학식 (1)의 오가노실란과 이들의 가수분해/축합 산물이 사용된다:

- [0012] $(R^1)_aSi(OR^4)_b(-Si(R^2)_{3-c}(OR^4)_c)_d$ (1)
- [0013] R^1, R^2 는 비치환되거나 할로젠 원자, 아미노기, C_{1-6} -알킬 또는 C_{1-6} -알콕시 또는 실릴기에 의해 치환되고, 여기에 하나 이상의 인접하지 않은 $-CH_2-$ 단위가 그룹 $-O-$, $-S-$ 또는 $-NR^3-$ 에 의해 대체될 수 있으며, 여기에서 하나 이상의 인접하지 않은 $=CH-$ 단위가 그룹 $-N=$ 에 의해 대체될 수 있는 탄소 원자 1 내지 30개의 일가 Si-C-결합된 탄화수소 라디칼을 나타내고,
- [0014] R^3 는 수소, 또는 비치환되거나 할로젠 원자 또는 NH_2 기에 의해 치환된 탄소 원자 1 내지 8개의 일가 탄화수소 라디칼을 나타내며,
- [0015] R^4 는 메톡시, 에톡시, 1-프로폭시 또는 2-프로폭시기를 나타내고,
- [0016] a는 수치 1, 2 또는 3을 나타내며,
- [0017] b, c, d는 수치 0, 1, 2 또는 3을 나타내고,
- [0018] 단, $b+c \geq 1$ 이며 $a+b+d = 4$ 이다.
- [0019] 방법의 제1단계에서, 화학식 (1) 화합물의 혼합된 올리고머, 또는 이들 혼합된 올리고머성 실록산과 화학식 (1)의 단량체성 실란의 혼합물도 사용될 수 있다. 화학식 (1)의 화합물 또는 이들의 올리고머 중에 존재하는, 가수분해에 의해 형성된 임의의 실라놀기는 문제를 일으키지 않는다.
- [0020] 방법의 제1단계에서, 테트라알콕시실란 및/또는 이들의 가수분해/축합 산물과 함께 화학식 (1)의 오가노알콕시실란 및/또는 이들의 가수분해/축합 산물도 사용될 수 있다.
- [0021] R^1, R^2 는 선형, 분지형, 환형, 방향족, 포화 또는 불포화될 수 있다. R^1, R^2 에서 아미노기의 예는 라디칼 $-NR^5R^6$ 이며, 여기에서 R^5 및 R^6 는 수소 또는 $-OR^7$ 에 의해 치환될 수 있는 C_1-C_8 -알킬, 사이클로알킬, 아릴, 아릴알킬, 알킬아릴 라디칼일 수 있고, 여기에서 R^7 은 C_1-C_8 -알킬, 아릴, 아릴알킬, 알킬아릴일 수 있다. R^5, R^6 가 알킬 라디칼인 경우, 그 안의 인접하지 않은 CH_2 단위는 그룹 $-O-$, $-S-$, 또는 $-NR^3-$ 에 의해 대체될 수 있다. R^5 및 R^6 는 또한 환을 나타낼 수 있다. R^5 는 바람직하게 수소 또는 탄소 원자 1 내지 6개의 알킬 라디칼이다.
- [0022] 화학식 (1)에서 R^1, R^2 는 바람직하게 비치환되거나 할로젠 원자에 의해 또는 아미노, 알콕시 또는 실릴기에 의해 치환된 탄소 원자 1 내지 18개의 일가 탄화수소 라디칼을 나타낸다. 특히 바람직하게는 비치환된 알킬 라디칼, 사이클로알킬 라디칼, 알킬아릴 라디칼, 아릴알킬 라디칼 및 페닐 라디칼이다. 탄화수소 라디칼 R^1, R^2 는 바람직하게 탄소 원자 1 내지 6개를 가진다. 특히 바람직하게는 메틸, 에틸, 프로필, 3,3,3-트리플루오로프로필, 비닐 및 페닐 라디칼이며, 가장 특히 바람직하게는 메틸 라디칼이다.
- [0023] 라디칼 R^1, R^2 의 추가 예는 다음과 같다: n-프로필, 2-프로필, 3-클로로프로필, 2-(트리메틸실릴)에틸, 2-(트리메톡시실릴)-에틸, 2-(트리에톡시실릴)-에틸, 2-(디메톡시메틸실릴)-에틸, 2-(디에톡시메틸실릴)-에틸, n-부틸, 2-부틸-, 2-메틸프로필, tert-부틸-, n-펜틸, 사이클로펜틸, n-헥실, 사이클로헥실, n-헵틸, n-옥틸, 2-에틸헥실, n-노닐, n-데실, n-운데실, 10-운데세닐, n-도데실, 이소트리데실, n-테트라데실, n-헥사데실, 비닐, 알릴, 벤질, p-클로로페닐, o-(페닐)페닐, m-(페닐)페닐, p-(페닐)페닐, 1-나프틸, 2-나프틸, 2-페닐에틸, 1-페닐에틸, 3-페닐프로필, 3-(2-아미노에틸)아미노프로필, 3-아미노프로필, N-몰폴리노메틸, N-피롤리디노메틸, 3-(N-사이클로헥실)아미노프로필, 1-N-이미다졸리디노프로필 라디칼. R^1, R^2 의 추가 예는 라디칼 $-(CH_2O)_n-R^8$, $-(CH_2CH_2O)_m-R^9$, 및 $-(CH_2CH_2NH)_oH$ 이며, 여기에서 n, m 및 o는 1 내지 10의 수치, 특히 1, 2, 3을 나타내고, R^8, R^9 는 R^5, R^6 의 의미를 나타낸다.
- [0024] R^3 는 바람직하게 수소, 또는 비치환되거나 할로젠 원자에 의해 치환된 탄소 원자 1 내지 6개의 알킬 라디칼을 나타낸다. R^3 의 예는 R^1 에 대해 상기 열거된 바와 같다.

- [0025] d는 바람직하게 수치 0을 나타낸다. d는 바람직하게 화학식 (1) 화합물의 20 몰% 이하, 특히 5 몰% 이하에서 수치 1, 2 또는 3을 나타낸다.
- [0026] a = 1인 화학식 (1) 화합물의 예는 다음과 같다: MeSi(OMe)₃, MeSi(OEt)₃, MeSi(OMe)₂(OEt), MeSi(OMe)(OEt)₂, MeSi(OCH₂CH₂OCH₃)₃, H₃C-CH₂-CH₂-Si(OMe)₃, (H₃C)₂CH-Si(OMe)₃, CH₃CH₂CH₂CH₂-Si(OMe)₃, (H₃C)₂CHCH₂-Si(OMe)₃, tBu-Si(OMe)₃, PhSi(OMe)₃, PhSi(OEt)₃, F₃C-CH₂-CH₂-Si(OMe)₃, H₂C=CH-Si(OMe)₃, H₂C=CH-Si(OEt)₃, H₂C=CH-CH₂-Si(OMe)₃, Cl-CH₂CH₂CH₂-Si(OMe)₃, cy-Hex-Si(OEt)₃, cy-Hex-CH₂-CH₂-Si(OMe)₃, H₂C=CH-(CH₂)₉-Si(OMe)₃, CH₃CH₂CH₂CH₂CH(CH₂CH₃)-CH₂-Si(OMe)₃, 헥사테실-Si(OMe)₃, Cl-CH₂-Si(OMe)₃, H₂N-(CH₂)₃-Si(OEt)₃, cyHex-NH-(CH₂)₃-Si(OMe)₃, H₂N-(CH₂)₂-NH-(CH₂)₃-Si(OMe)₃, O(CH₂CH₂)₂N-CH₂-Si(OEt)₃, PhNH-CH₂-Si(OMe)₃, 헥사테실-SiH₃, (MeO)₃Si-CH₂CH₂-Si(OMe)₃, (EtO)₃Si-CH₂CH₂-Si(OEt)₃, (MeO)₃SiSi(OMe)₂Me, MeSi(OEt)₂Si(OEt)₃.
- [0027] MeSi(OMe)₃, MeSi(OEt)₃, (H₃C)₂CHCH₂-Si(OMe)₃ 및 PhSi(OMe)₃가 바람직하며, 메틸트리메톡시실란 및 그의 가수분해/축합 산물이 특히 바람직하다.
- [0028] a = 2인 화학식 (1) 화합물의 예는 다음과 같다: Me₂Si(OMe)₂, Me₂Si(OEt)₂, Me₂Si(OCH(CH₃)₂)₂, MeSi(OMe)₂CH₂CH₂CH₃, Et₂Si(OMe)₂, Me₂Si(OCH₂CH₂OCH₃)₂, MeSi(OMe)₂Et, (H₃C)₂CH-Si(OMe)₂Me, Ph-Si(OMe)₂Me, t-Bu-Si(OMe)₂Me, Ph₂Si(OMe)₂, PhMeSi(OEt)₂, MeEtSi(OMe)₂, F₃C-CH₂-CH₂-Si(OMe)₂Me, H₂C=CH-Si(OMe)₂Me, H₂C=CH-CH₂-Si(OMe)₂Me, Cl-CH₂CH₂CH₂-Si(OMe)₂Me, cy-Hex-Si(OMe)₂Me, cy-Hex-CH₂-CH₂-Si(OMe)₂Me, H₂C=CH-(CH₂)₉-Si(OMe)₂Me, Cl-CH₂-SiMe(OMe)₂, H₂N-(CH₂)₃-SiMe(OEt)₂, cyHex-NH-(CH₂)₃-SiMe(OMe)₂, H₂N-(CH₂)₂-NH-(CH₂)₃-SiMe(OMe)₂, O(CH₂CH₂)₂N-CH₂-SiMe(OMe)₂, PhNH-CH₂-SiMe(OMe)₂, (MeO)₂MeSi-CH₂CH₂-SiMe(OMe)₂, (EtO)₂MeSi-CH₂CH₂-SiMe(OEt)₂, (MeO)₂MeSiSi(OMe)₂Me, MeSi(OEt)₂SiMe(OEt)₂, MeCl₂SiSiMeCl₂, Me₂Si(OMe)Si(OMe)₃, Me₂Si(OMe)Si(OMe)Me₂, Me₂Si(OMe)SiMe₃, Me₂Si(OMe)SiMe(OMe)₂.
- [0029] Me₂Si(OMe)₂, Me₂Si(OEt)₂, MeSi(OMe)₂CH₂CH₂CH₃ 및 Ph-Si(OMe)₂Me이 바람직하고, Me₂Si(OMe)₂ 및 MeSi(OMe)₂CH₂CH₂CH₃가 특히 바람직하다.
- [0030] Me는 메틸 라디칼, Et는 에틸 라디칼, Ph는 페닐 라디칼, t-Bu는 2,2-디메틸프로필 라디칼, cy-Hex는 사이클로헥실 라디칼, 헥사테실은 n-헥사테실 라디칼을 각각 표기한다.
- [0031] 바람직하게 a = 1 또는 2이다.
- [0032] 특히, 화학식 (1)의 화합물 또는 그의 가수분해/축합 산물에서 라디칼 R¹ 모두의 적어도 50%, 바람직하게 적어도 60%, 특히 바람직하게 적어도 70%, 및 100% 이하, 바람직하게 90% 이하, 특히 바람직하게 80% 이하가 메틸 라디칼, 에틸 라디칼 또는 프로필 라디칼이다.
- [0033] 사용되는 알칼리금속 수산화물은 바람직하게 수산화리튬, 수산화나트륨 및 수산화칼륨 중에서 선택된다.
- [0034] 알칼리금속 수산화물의 양은 바람직하게 규소에 대한 양이온의 몰비가 적어도 0.2, 바람직하게 적어도 0.4, 특히 바람직하게 적어도 0.5, 가장 특히 바람직하게 적어도 0.6, 및 2.0 이하, 바람직하게 1.0 이하, 특히 바람직하게 0.8 이하, 가장 특히 바람직하게 0.7 이하가 되도록 선택된다.
- [0035] 용액에 추가하여, 실라놀레이트염이 용해되지 않은 형태로 존재하는 현탁액을 사용하는 것도 가능하다. 상이한 실라놀레이트염의 알콜성-수성 혼합물의 혼합물도 본 발명에 따른 방법에 의해 건조될 수 있으며, 이에 의해 하나 이상의 알콜이 존재할 수 있다.
- [0036] 단계 2의 목적은 임의로 작은 부분의 존재하는 물과 함께 가능한 한 많은 비율의 알콜을 혼합물로부터 제거하는 것이다. 바람직하게 적어도 20%, 특히 바람직하게 적어도 40%, 특히 적어도 50%의 존재하는 알콜이 증류된다. 단계 3에서, 잔류하는 알콜 및 존재하거나 임의로 축합 공정에 의해 건조 공정 중에 형성된 물이 바람직하게 단계 2에서와 동일한 온도에서 그러나 감압하에 제거된다. 분말(P) 중의 잔류 수분 함량이 120 °C에서 측정하였을 때 원래 중량을 기준으로 하여 3 중량% 이하, 특히 바람직하게 1 중량% 이하, 특히 0.5 중량% 이하로 되도록 바람직하게 건조를 수행한다. 양쪽 단계는 바람직하게 산소를 제외하고, 특히 질소, 아르곤, 헬륨과 같은 불활성 기체 대기하에 수행된다.

- [0037] 제1단계에서 화학식 (1)의 오가노알콕시실란이 사용되는 경우, 건조 또는 벽면(wall) 온도, 즉, 건조시키고자 하는 혼합물이 접촉하게 되는 가장 높은 온도는 바람직하게 단계 2 및 3에서의 총 건조 시간 내에 반응 혼합물의 열분해를 대부분 피할 수 있도록 선택된다. 이러한 목적으로, 단일 조건 하에 열분해 최대 속도까지의 시간 (= 최대 속도까지의 시간 = TMR_{ad})은 통상적으로 가수분해 혼합물에 대한 DSC 측정을 사용하여 상이한 온도에서 결정되며, 임의로 안전 간격을 관찰하는 동안, 건조 중에 열적 로딩의 기간 이내에 제어되지 않는 발열 분해의 위험이 없는 최대 온도가 선택된다. 건조 또는 벽면 온도는 바람직하게 TMR_{ad} 가 건조 시간의 적어도 200%, 바람직하게 적어도 150%, 특히 바람직하게 적어도 100%가 되도록 선택된다. 이는 단계 2에서 최대로 얻을 수 있는 양의 증류액을 제공한다: 더 낮은 온도에서보다 더 높은 온도에서 더 많은 양의 증류액이 얻어진다. 따라서 높은 공간-시간 수율을 달성하기 위해서는 단계 2에서 가능한 한 높은 온도가 요구된다. 단계 2 및 3에서 건조 또는 벽면 온도는 바람직하게 적어도 70 °C, 특히 바람직하게 적어도 90 °C, 특히 적어도 100 °C, 및 바람직하게 200 °C 이하, 특히 바람직하게 160 °C 이하, 특히 140 °C 이하이며, 단, 이들 온도에서 와해(disruptive) 열분해는 발생하지 않는다. 단계 2에서 온도는 일정하게 유지될 수 있거나 상승 또는 하강 구배를 따를 수 있고, 상승 구배가 바람직하다.
- [0038] 단계 3에서 달성될 수 있는 건조 정도는 건조 또는 벽면 온도, 압력 및 기간에 의해 결정된다. 건조 또는 벽면 온도는 바람직하게 단계 2에 대해 언급된 범위 내에 있다. 그러나, 이는 더 높거나 낮을 수 있거나, 상승 또는 하강 구배를 따를 수 있다. 단계 3의 압력은 건조 기간을 가능한 한 짧게 유지함으로써 공간-시간 수율을 최대화하기 위하여 가능한 한 낮게 선택한다. 이는 바람직하게 200 hPa 이하, 더욱 바람직하게 100 hPa 이하, 특히 바람직하게 50 hPa 이하, 특히 20 hPa 이하이다. 단계 2는 일반적으로 단계 3보다 높은 압력 하에, 바람직하게 단계 3의 압력보다 적어도 500 hPa 높게, 특히 바람직하게 단계 3의 압력보다 적어도 700 hPa 높게, 특히 장치를 불활성 기체로 뒤덮음으로써 확립된 압력 하에, 즉, 대기압과 비교하여 5 hPa 이하의 과압력 하에 수행된다. 단계 2 및 3이 단일 장치, 예를 들어, 교반 단위 또는 패들 건조기와 같은 배치 반응기 내에서 연속하여 수행된다면, 비등 지연 및 가능한 거품 과잉(foaming over)을 피하면서 가능한 한 신속히 수행하기 위하여 압력은 바람직하게 단계 2에서 단계 3으로의 이행 중에 갑자기 감소되지 않는다. 단계 2 및 3이 각각 별개의 장치에서 수행된다면, 한 장치에서 다른 장치로의 이행은 압력 점프를 수반할 수 있다. 이 경우에, 증발 공정을 촉진하기 위하여, 단계 2 산물의 미세 분무에 따라 더 넓은 표면이 얻어질 수 있도록 단계 3의 장치 내로의 이완이 노즐을 통해 이루어지는 소위 순간 증발(flash evaporation)이 일어날 수 있다.
- [0039] 단계 2의 건조 시작에서부터 단계 3의 건조 종료까지 압력 구배가 뒤따르는 것도 가능하다. 예를 들어, 자동화 시간-최적화 배치 공정에 이 방법이 권장된다. 또한, 기체, 예를 들어, 질소와 같은 불활성 기체 또는 증기, 예를 들어, 스팀의 적어도 일시적인 통과는 단계 2 및 단계 3 양자 모두에서의 건조 공정을 촉진하는 추가적인 가능한 방법을 구성한다.
- [0040] 다중목적 설비에서 통상적으로 수행되는 바와 같이, 방법은 배치 양식으로, 예를 들어, 교반 탱크 또는 패들 건조기와 함께 증류 헤드를 사용하여 수행될 수 있다. 단계 2 및 3이 동일 온도에서 진행되는 경우에, 예를 들어 전기적 저항 가열, 인덕션 가열, 마이크로웨이브 가열, 불/뜨거운 기체 가열을 사용하는 직접적인 가열과 대조적으로, 열 전달 매체, 예를 들어, 스팀, 물, 열 전달 오일을 사용하는 간접적인 열 전달의 경우에 공정의 관점에서 그리고 시간적 이유로 인하여 더욱 유리하다.
- [0041] 낮은 수준의 오염으로 인하여, 보통은 생산 캠페인 중에 개별적인 배치들 사이의 고체 잔류물 반응기를 세정할 필요가 없다. 그럼에도 불구하고 세정이 요구되는 경우, 예를 들어, 캠페인의 종료시 설비를 간단히 물로 행구거나 임의로 씻어냄으로써 쉽게, 저렴하게 그리고 유해한 배출물 없이 수행할 수 있다. 바람직하게 다양한 공정 단계들을 위한 복수개의 챔버를 갖는, 관상 반응기 또는 혼합/운반 단위, 예를 들어, 반죽기 또는 단일-나사 또는 이중-나사 압출기 또는 수평적 패들 건조기에서 연속 공정도 마찬가지로 가능하며 대규모 생산에 유리하다.
- [0042] 거품 형성을 피하기 위하여, 실리콘 오일과 같은 거품 방지제, 계면활성제 또는 고분산 실리카 및 실리콘 오일의 소포제 혼합물이 단계 2에서, 특히 단계 3에서 압력 감소 중에 바람직하게 첨가된다. 소포 첨가제의 첨가는 단계 2에서 사용된 출발 혼합물을 기준으로 하여 바람직하게 3 중량% 이하, 특히 바람직하게 1 중량% 이하, 특히 0.5 중량% 이하로 이루어진다.
- [0043] 또한, 추가의 첨가제, 예를 들어, 흐름-조절제, 케이킹 방지제가 본 발명에 따른 방법의 전, 도중 또는 후에 첨가될 수 있다.

[0044] 필요한 경우, 본 발명에 따른 방법에 의해 얻어진 고체를 가루로 만들거나 압축하여 거친 입자 또는 성형체, 예를 들어, 과립, 조개탄(briquette)을 형성한 다음 선별하고 분류할 수 있다.

[0045] 상기 화학식의 상기 모든 기호들은 각 경우에 독립적으로 이들의 의미를 나타낸다. 모든 화학식에서, 규소 원자는 4가이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0046] 후술하는 실시예 및 비교 실시예에서, 달리 표시되지 않는 한, 모든 양 및 퍼센트는 중량을 기준으로 하며, 모든 반응은 1000 hPa (abs.)의 압력에서 수행된다.

[0047] 실시예 1: 포타슘 메틸 실리코네이트(K : Si = 0.65 : 1)를 건조시키기 위한 본 발명에 따른 3-단계 방법

[0048] 단계 1에서, 1 몰당량의 메틸트리메톡시실란(1 몰당량의 메틸트리클로로실란과 2 * 1.5 몰당량의 메탄올로부터 제조됨), 0.65 몰당량의 수산화칼륨 및 3.5 몰당량의 물(37% 수산화칼륨 용액의 형태)로부터 독일 특허 제 4336600호의 실시예 1과 유사하게 가수분해물 H1을 제조하였다.

[0049] 고체 함량 = 42 중량%(메틀러 툴레도(Mettler Toledo)의 고체 함량 저울 HR73 할로젠 수분 분석기를 사용하여 160 °C에서 측정하였으며, NMR에 따른 44.5 중량% 메탄올 및 13.5 중량% 물을 함유한다).

[0050] 건조 공정 중의 열적 안정성의 변화를 측정하기 위하여, 그 혼합물의 시료를 먼저 정상 압력에서 다음에 5 hPa로의 감압에서 연속하여 액화시켰다. 방법의 다양한 단계에서 DSC 측정을 위한 시료를 취하였다. 이러한 측정에 따라, 촉촉하지만 이미 고체인 증류 잔류물은 가장 낮은 개시 온도(약 174 °C) 및 가장 높은 분해 에너지(약 806 kJ/kg)를 나타내었다.

[0051] 단열 조건 하에서 열적 분해의 시간 대 최대 속도(TMR_{ad})를 측정하기 위하여, 실온 내지 400 °C의 온도 범위에서 질소 하의 압력-저항성 스테인레스 스틸 도가니에서 상이한 가열 속도로 이 잔류물의 DSC 측정을 수행하였다. 등온(isothermal) 및 비등온 데이터의 동력학적 분석에 대한 S. Vyzovkin, C.A. Wright, 모델-결여 및 모델-적합 접근법(Thermochim. Acta, 1999, 340-341, 53-68)에 따른 변환-의존성 활성화 에너지를 사용하는 소위 "등변환(isoconversion)" 방법에 의해 평가하였다. 문헌(B. Roduit, Ch. Borgeat, B. Berger, P. Folly, B. Alonso, J.N. Aebischer, F. Stoessel, Advanced Kinetic Tools for the Evaluation of Decomposition Reactions, J. Thermal Anal. and Calor. 2005, 80, 229-236)에 따른 프로그램 AKTS, 열동력학, 버전 3.24를 사용하여 평가를 수행하였다. 변환-의존성 활성화 에너지를 사용하여 상이한 온도에 대해 TMR_{ad}를 계산하였다.

[0052] 이에 따라, 118 °C에서 > 24 h, 120 °C에서 > 20 h 및 130 °C에서 > 8 h의 TMR_{ad}가 얻어졌다.

[0053] 이들 데이터를 기초로 하여, 건조 공정에 대해 120 °C 이하의 벽면 온도가 확립되었다.

[0054] 포타슘 메틸 실리코네이트 용액의 건조

[0055] 400 g의 가수분해물 H1을 질소에 의해 불활성화되고 블레이드(blade) 교반기, 온도계 및 증류 브릿지를 갖는 2-리터 이중-재킷 유리 실험실 반응기에 넣고, 0.12 g의 실리콘 오일 AK 100(WACKER CHEMIE AG로부터 상업적으로 구입가능함)을 소포 첨가제로 첨가하였다.

[0056] 단계 2: 교반기를 230 rpm으로 설정하고, 온도 조절 장치를 사용하여 120 °C의 온도로 조정된 열 전달 오일을 반응기 재킷 내로 넣었다. 반응기 함유물을 가열하면 71 °C에서 비등하기 시작하였고, 증류액을 제거하는 동안 비등 온도를 77 °C로 올린 다음에, 증류액의 유량(mass flow)이 떨어졌다. 20분의 시간 이내에 총 89.2 g의 맑은 무색의 응축물이 수집되었으며, 기체 크로마토그래피 분석에 따르면 이 응축물은 93.8 중량%의 메탄올과 6.2 중량%의 물을 함유하였다. 이는 메탄올 총량의 약 47% 및 물 총량의 약 10%에 해당한다.

[0057] 단계 3: 120 °C의 재킷 온도에서, 진공 펌프를 사용하여 압력을 점진적으로 5 hPa까지 감소시켜 휘발성 성분들을 응축시켰다. 단계 1에서 얻은 점성의 혼탁한 증류 잔류물을 가시적으로 거품상의 백색 점성 덩어리로 변화시키고 최종적으로 미세 건조 분말로 변화시켰다.

[0058] 30분의 시간 이내에 리시버(receiver)에는 144.4 g의 맑은 무색의 증류액이 수집되었으며, 기체 크로마토그래피 분석에 따르면 이 증류액은 67.6%의 메탄올과 32.4%의 물을 함유하였다. 이는 메탄올 총량의 약 55% 및 물 총량의 약 87%에 해당한다. 120 °C/5 hPa에서 1시간 동안 건조시킨 후, 167.9 g의 미세한, 백색의, 쏟을 수 있는

분말이 얻어졌으며, 이의 고체 함량은 99.4%(메틀러 톨레도의 고체 함량 저울 HR73 할로젠 수분 분석기를 사용하여 160 °C에서 측정함)이고, 이는 물에서 50%의 정도까지 용해된다.

[0059] 결론적으로, 99.3% 양의 고체가 사용되었고, 메탄올의 전체 양 및 물 양의 약 97%가 분리되었다.

[0060] **실시예 2: 포타슘 이소부틸 실리코네이트(K : Si = 1 : 1)의 건조를 위한 본 발명에 따른 3-단계 방법**

[0061] **a) 포타슘 이소부틸 실리코네이트 용액의 제조, 단계 1**

[0062] 100 g의 메탄올을 질소를 사용하여 불활성화되고 블레이드 교반기, 적하 깔때기, 온도계 및 증류 브릿지를 갖는 2-리터 이중-재킷 유리 실험실 반응기에 넣고, 50 °C로 가열하였다. 737 g의 이소부틸트리메톡시실란(97%, Alfa-Aesar로부터 상업적으로 구입가능함) 및 500 g의 45% 수산화칼륨 용액을 1 시간 이내에 동시 계량하여 넣었다. 환류 온도(75 °C)에서 30 분간 가열한 다음, 반응기 내에 위치한 메탄올의 양을 증류하였다. 잔류물로서 1222.4 g의 맑은 무색의 액체가 남았고, 그의 고체 함량은 57.9%였다(메틀러 톨레도의 고체 함량 저울 HR73 할로젠 수분 분석기를 사용하여 160 °C에서 측정함). 계산 결과, 이는 31.3 중량%의 메탄올 함량 및 10.8 중량%의 물 함량을 나타내었다.

[0063] **b) 포타슘 이소부틸 실리코네이트 용액의 건조**

[0064] a)로부터의 포타슘 이소부틸 실리코네이트 용액 40 g을 질소에 의해 불활성화되고 블레이드 교반기, 적하 깔때기, 온도계 및 증류 브릿지를 갖는 250-ml 4구 둥근바닥 플라스크에 놓았다.

[0065] 단계 2: 교반기를 230 rpm으로 설정하고, 120 °C의 온도로 조정된 열 전달 오일을 반응기 재킷 내로 넣었다. 반응기 함유물을 가열하면 82 °C에서 비등하기 시작하였고, 증류액의 유량(mass flow)이 10 분 후에 떨어졌다.

[0066] 단계 3: 120 °C의 재킷 온도에서, 진공 펌프를 사용하여 30 분의 시간 이내에 압력을 5 hPa까지 감소시켜 휘발성 성분들을 응축시켰다. 단계 2에서 얻은 젤리같은 증류 잔류물을 가시적으로 개개의 깨지기 쉬운 입자로 변환시키고 최종적으로 미세 건조 분말로 변화시켰다. 120 °C의 오일 배스 온도 및 5 hPa에서 추가의 30 분 후에, 21.7 g의 미세한 백색의 쏟을 수 있는 분말이 얻어졌으며, 이의 고체 함량은 99.2%(메틀러 톨레도의 고체 함량 저울 HR73 할로젠 수분 분석기를 사용하여 160 °C에서 측정함)이었다. 리시버에는 총 17.4 g의 맑은 무색의 증류액이 수집되었고, 이 증류액은 기체 크로마토그래피 분석에 따르면 74.2 중량%의 메탄올 및 25.8 중량%의 물을 함유하였다. 결론적으로, 약 94% 양의 고체가 사용되었고, 메탄올의 전체 양 및 물 양의 약 96%가 분리되었다.

[0067] **본 발명에 따르지 않은 비교 실시예 1 - 120 °C/진공에서 포타슘 메틸 실리코네이트(K : Si = 0.65 : 1)의 수성/메탄올성 용액의 건조**

[0068] 휘발성 성분의 더욱 신속한 제거 - 즉, 그 자체로 더욱 경제적인 방법의 경우에 고체의 응집("덤플링(dumpling) 형성")이 발생하는 것으로 나타났으며, 이는 건조 작업을 상당히 더욱 어렵게 만들었다.

[0069] 실시예 1에 따른 120 g의 가수분해물 H1 및 소포 첨가제로서 0.04 g의 실리콘 오일 AK 100(WACKER CHEMIE AG로부터 상업적으로 구입가능함)을 블레이드 교반기, 온도계 및 리시버가 달린 증류 브릿지를 갖는 500-ml 3구 플라스크에 놓았다. 플라스크를 120 °C의 온도로 조정된 오일 배스로 가열하였다. 71 °C에서 환류가 일어났다. 진공 펌프를 사용하여, 혼합물 온도가 50 °C 내지 60 °C로 유지되도록 압력을 감소시켰다. 응축물을 액체 질소로 냉각된 차가운 트랩 및 리시버에서 수집하였다. 16분 후, 220 hPa에 도달하면, 50 °C로 냉각된 혼합물이 거품을 형성하기 시작하는 동시에 점착성의 벽면이 거품으로 덮이기 시작하며, 이는 가시적으로 응집하여 스패틀러를 사용하여 깨는 경우에만 더 작은 조각들로 분해하는 큰 클럼프(clump)를 형성하였다. 5 hPa 및 120 °C의 오일 배스 온도에서 1 시간 후, 49.1 g의 백색 과립형 입자가 얻어졌으며, 이의 고체 함량은 99.8%(메틀러 톨레도의 고체 함량 저울 HR73 할로젠 수분 분석기를 사용하여 160 °C에서 측정함)이었다.

[0070] 결론적으로, 사용된 고체 양의 97.4%가 분리되었다. 68.3 g의 맑은 무색의 증류액이 리시버 및 차가운 트랩에 수집되었고, 이 증류액은 기체 크로마토그래피 분석에 따를 때 74.2 중량%의 메탄올 및 25.7 중량%의 물을 함유하였다. 이는 메탄올의 총량 및 물 총량의 98%에 해당한다.

[0071] **본 발명에 따르지 않은 비교 실시예 2 - 50 °C 내지 120 °C/진공에서 포타슘 메틸 실리코네이트(K : Si = 0.65 : 1)의 수성/메탄올성 용액의 건조**

[0072] 더욱 온화한 조건에서는 바람직하지 않게 높은 메탄올 함량을 나타내는 점착성의 최종 산물이 얻어지는 것으로 나타났다.

[0073] 1 몰당량의 메틸트리메톡시실란(1 몰당량의 메틸트리클로로실란 및 2 * 1.5 몰당량의 메탄올로부터 제조됨), 0.65 몰당량의 수산화칼륨 및 3.5 몰당량의 물(37% 수산화칼륨 용액의 형태)로부터 독일 특허 제4336600호의 실시예 1과 유사하게 제조된 가수분해물 120 g, 고체 함량 = 44.3 중량%(메틀러 툴레도의 고체 함량 저울 HR73 할로겐 수분 분석기를 사용하여 160 °C에서 측정하였으며, NMR에 따른 42.3 중량% 메탄올 및 13.4 중량% 물을 함유한다), 및 소포 첨가제로서 0.04 g의 실리콘 오일 AK 100(WACKER CHEMIE AG로부터 상업적으로 구입가능함)을 블레이드 교반기, 온도계 및 리시버가 달린 증류 브릿지를 갖는 500-ml 3구 플라스크에 놓았다. 50 °C의 온도로 조정된 오일 배스에 의해 플라스크를 가열하였다. 진공 펌프를 사용하여 5 hPa로 압력을 감소시켰다. 혼합물의 온도는 신속하게 -1 °C로 떨어졌다. 액체 질소로 냉각된 차가운 트랩에서 응축물을 수집하였다. 오일 배스 온도는 서서히 일정한 압력에서 상승하였다. 7 분 후, 60 °C의 오일 배스 온도에 도달하였고, 내부 온도는 5 °C였다. 고체 벽면 코팅이 점성의 바다 산물로부터 침전되었다. 추가의 10 분 후, 오일 배스는 70 °C의 온도를 나타내었고, 내부 온도는 10 °C였다. 점성의 덩어리가 교반기 주위를 스스로 감쌌다. 120 °C의 오일 배스 온도 및 5 hPa에서 1 시간 동안 계속 교반하면, 스펙트러를 사용한 복잡한 기계적 분리 후에야 57 g의 백색의 점착성이고 치밀한 고체가 얻어졌으며; 고체의 고체 함량은 91.9%였다(메틀러 툴레도의 고체 함량 저울 HR73 할로겐 수분 분석기를 사용하여 160 °C에서 측정함).

[0074] 60.6 g의 맑은 무색의 증류액이 리시버 및 차가운 트랩에 수집되었으며, 이 증류액은 기체 크로마토그래피 분석에 따를 때 73.4 중량%의 메탄올 및 26.5 중량%의 물을 함유하였다. 이는 메탄올 양의 88% 및 물의 총량에 해당한다. 사용된 고체 양의 107%가 분리되었다. 이는 약 8 중량% 양의 메탄올이 고체 중에 잔류하고 있으며; 분리되지 않은 나머지 메탄올은 분명히 응축되지 않고 폐 기체 통로(waste gas path)를 통해 사라졌음을 의미한다.

[0075] **본 발명에 따르지 않은 비교 실시예 3 - 70 °C/진공에서 포타슘 메틸 실리코네이트(K : Si = 0.65 : 1)의 수성/메탄올성 용액의 건조**

[0076] 더욱 온화한 조건에서는 바람직하지 않게 높은 메탄올 함량을 나타내는 점착성의 최종 산물이 얻어지는 것으로 나타났다.

[0077] 실시예 1과 유사하게 제조된 가수분해물 H1 120 g 및 소포 첨가제로서 0.04 g의 실리콘 오일 AK 100(WACKER CHEMIE AG로부터 상업적으로 구입가능함)을 블레이드 교반기, 온도계 및 리시버가 달린 증류 브릿지를 갖는 500-ml 3구 플라스크에 놓았다. 70 °C의 온도로 조정된 오일 배스에 의해 플라스크를 가열하였다. 혼합물 온도가 50 내지 60 °C가 되도록 진공 펌프를 사용하여 5 hPa로 압력을 감소시켰다. 액체 질소로 냉각된 차가운 트랩 및 리시버에서 응축물을 수집하였다. 200 hPa에서, 함유물이 격렬하게 거품을 내기 시작하였으며 벽면 코팅이 형성되었다. 50 hPa에서, 점착성-점성의 잔류물이 교반기 손잡이(shaft) 주위를 스스로 감쌌다. 120 °C의 오일 배스 온도 및 5 hPa에서 1 시간 동안 계속 교반하면, 스펙트러를 사용한 복잡한 기계적 분리 후에야 56.7 g의 백색의 점착성이고 과립형의 고체가 얻어졌으며; 고체의 고체 함량은 88.6%였다(메틀러 툴레도의 고체 함량 저울 HR73 할로겐 수분 분석기를 사용하여 160 °C에서 측정함).

[0078] 60.6 g의 맑은 무색의 증류액이 리시버 및 차가운 트랩에 수집되었으며, 이 증류액은 기체 크로마토그래피 분석에 따를 때 75 중량%의 메탄올 및 24.9 중량%의 물을 함유하였다. 이는 메탄올 양의 약 90% 및 물 양의 약 94%에 해당한다. 사용된 고체 양의 107%가 분리되었다. 이는 약 2 중량%의 물에 추가하여 약 9 중량% 양의 메탄올이 고체 중에 잔류하고 있음을 의미한다.