

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2017-0140992 (43) 공개일자 2017년12월22일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C07F 7/18</i> (2006.01) <i>B01J 23/42</i> (2006.01) <i>C07F 7/08</i> (2006.01) <i>C07F 7/14</i> (2006.01) (52) CPC특허분류 <i>C07F 7/18</i> (2013.01) <i>B01J 23/42</i> (2013.01) (21) 출원번호 10-2016-0073854 (22) 출원일자 2016년06월14일 심사청구일자 2016년06월14일		(71) 출원인 제이에스아이실리콘주식회사 경기도 성남시 중원구 사기막골로 124, 에스케이 테크노파크 메가 1511 (상대원동) (72) 발명자 정일남 경기도 용인시 기흥구 신촌로47번길 11 신촌마을 포스홈타운2단지아파트 302-1703 김성민 경기도 성남시 수정구 제일로 101 셋별오피스텔 105호 김영민 경기도 성남시 중원구 둔촌대로389번길 3-1, 201 호 (74) 대리인 양정근

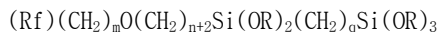
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 플루오로알킬기 또는 퍼플루오로알킬 이더기 치환 비스(실릴)알칸 실리콘 결합제 및 그의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 플루오로알킬기 또는 퍼플루오로알킬 이더기가 치환된 지문방지용 실리콘 결합제 및 그의 제조 방법에 관한 것이고, 구체적으로 플루오로알킬기 또는 퍼플루오로알킬 이더기가 치환된 알켄에 Si-H 결합을 가진 비스(클로로실릴)알칸을 수소규소화반응으로 부가시켜 제조되는 플루오로알킬기가 치환된 실란화합물의 클로로기를 트리메틸/에틸오르소포메이트로 반응시켜 알콕시기가 치환된 실리콘 결합제 및 그의 제조방법에 관한 것이다. 실리콘 결합제는 아래의 화학식 4로 표시되고,

화학식 4



상기에서 Rf는 F(CF₂)_o, F(CF(Y)CF₂O)_p, 또는 (CF₃)₂가 되고, o=1~10, Y=F, CF₃, p=2~200가 되고, q= 1, 2, 3, 4, 6, 8, 10 또는 11이 되고, m=1, 2 또는 3이고, n= 2, 4, 6, 8 또는 9가 되고, R은 Me 또는 Et가 된다.

(52) CPC특허분류

C07F 7/0834 (2013.01)

C07F 7/14 (2013.01)

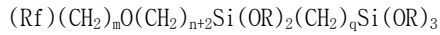
명세서

청구범위

청구항 1

아래의 화학식 4로 표시되고,

화학식 4

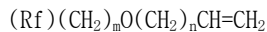


상기에서 Rf는 $F(CF_2)_o$, $F(CF(Y)CF_2O)_p$, 또는 $(CF_3)_2$ 가 되고, $o=1\sim10$, $Y=F$, CF_3 , $p=2\sim200$ 가 되고, $q=1, 2, 3, 4, 6, 8, 10$ 또는 11 이 되고, $m=1, 2$ 또는 3 이고, $n=2, 4, 6, 8$ 또는 9 가 되고, R은 Me 또는 Et가 되는 것을 특징으로 하는 실리콘 결합제.

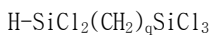
청구항 2

화학식 1로 표시되는 화합물에 화학식 2로 표시는 화합물을 반응시켜 화학식 3으로 표시되는 화합물을 생성하고,

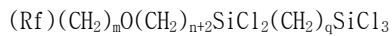
화학식 1



화학식 2

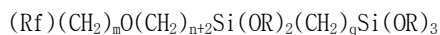


화학식 3



상기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 트리메틸/에틸오로소포메이트로 반응시켜 화학식 4로 표시되는 화합물을 생성하고,

화학식 4



상기에서, Rf는 $F(CF_2)_o$, $F(CF(Y)CF_2O)_p$, 또는 $(CF_3)_2$ 가 되고, $o=1\sim10$, $Y=F$, CF_3 , $p=2\sim200$ 가 되고, $q=1, 2, 3, 4, 6, 8, 10$ 또는 11 이 되고, $m=1, 2$ 또는 3 이고, $n=2, 4, 6, 8$ 또는 9 가 되고, R은 Me 또는 Et가 되는 것을 특징으로 하는 실리콘 결합제의 제조방법.

청구항 3

청구항 2에 있어서, 화학식 1 및 화학식 2로 표시되는 화합물의 반응은 수소규소화 반응이 되는 것을 특징으로 하는 실리콘 결합제의 제조방법.

청구항 4

청구항 2에 있어서, 화학식 1 및 화학식 2로 표시되는 화합물이 반응에서 온도는 상온에서 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 가 되고, 상기 반응의 용매는 메탄올, 에탄올, 디메톡시에탄, 톨루엔, THF, 메톡시노나플루오로부탄, 에틸노나플루오로부틸이 더, 트리스(헥타플루오로프로필)아민 또는 1,3-비스(트리플루오로메틸)벤젠이 되는 것을 특징으로 하는 실리콘 결합제의 제조방법.

청구항 5

청구항 2에 있어서, 화학식 1 및 화학식 2로 표시되는 화합물의 반응 과정에서 스콰이어, 카르스테트, 오쓰코, 애쉬비-카르스테트 또는 라모록스 촉매가 추가되는 것을 특징으로 하는 실리콘 결합제의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 플루오로알킬기 또는 퍼플루오로알킬 이더기가 치환된 지문방지용 실리콘 결합제 및 그의 제조 방법에 관한 것이고, 구체적으로 플루오로알킬기 또는 퍼플루오로알킬 이더기가 치환된 알켄에 Si-H 결합을 가진 비스(클로로실릴)알칸을 수소규소화반응으로 부가시켜 제조되는 플루오로알킬기가 치환된 실란화합물의 클로로기를 트리메틸/에틸오르소포메이트로 반응시켜 알콕시기가 치환된 실리콘 결합제 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 불소가 치환된 유기화합물은 다른 유기화합물에 비하여 표면장력이 더 낮으며 우수한 극소수성을 갖는 안정성이 높은 화합물이다. 이와 같은 성질로 인하여 불소 치환 유기화합물은 발수제, 발유제 또는 방오제로 널리 사용될 수 있다. 이와 같은 목적을 위하여 탄소가 3에서 12까지의 알킬기에 불소가 치환된 물질이 주로 사용될 수 있다. 또한 이러한 불소화합물의 우수한 소수성과 내마모성으로 인하여 불소화합물은 전자제품의 터치 화면의 표면처리에 사용될 수 있다. 예를 들어 터치 화면 기관의 접촉 표면의 처리를 위하여 퍼플루오로폴리이더 알콕시실란과 같은 유기금속화합물이 코팅제로 사용될 수 있다. 불소 계통 기능성 소재는 첨단산업인 광통신, 광전자, 반도체, 자동차 또는 컴퓨터 분야에서 차세대 기술의 핵심소재로서 많은 관심이 집중되고 있으며, 특히 급증하는 액정 디스플레이와 같은 각종 디스플레이의 최외각 층에 사용되는 광학필름에 대한 산업적인 수요가 급증하고 있다. 일반적으로 광학필름은 액정 또는 편광기능 층, 액정을 보호하고 평판화하기 위한 하드코팅 층, 외부의 광 간섭을 방지하여 선명한 화질을 제공하기 위한 반사방지층 및 표면의 오염을 방지하는 방오층으로 이루어질 수 있다. 이러한 구조에서 방오층을 포함하는 광학필름을 제조하기 위한 각종 소재기술이 산업적으로 매우 중요하고, 공지된 기술에 따르면 반사방지막은 굴절률과 두께를 조절하기 위해서 친수성이 매우 큰 무기산화물 박막의 다층구조로 된다. 그러나 이러한 층은 사용 중 쉽게 오염되고 오염물질의 제거가 용이하지 않은 문제점을 가진다. 또한 용제를 사용하여 오염물질을 제거할 경우 디스플레이 박막표면이 손상될 수 있다는 단점을 가진다. 이와 같은 문제의 해결을 위하여 광기능성 필름, 유리 등의 표면의 오염방지 및 발수성을 부여하는 실리콘 혹은 불화탄소 고분자를 최외각 표면의 경화 막으로 형성하는 방법이 공지되어 있다.

[0003] 이와 같은 기관의 각종 오염방지 표면 처리제로 사용될 수 있는 다양한 구조를 가진 실리콘 결합제가 공지되어 있다. 그러나 이러한 실리콘 결합물에서 실리콘이 단독으로 사용되는 경우 마찰내구성이 불량하거나 충분한 가교결합이 이루어지지 않아 유리전이온도가 낮으며 오염물이 누적되고 손으로 만지면 지문이 남아 표면이 쉽게 더러워지는 문제점을 발생시킨다. 이러한 단점의 보완을 위하여 발수성과 발유성이 우수한 불소화합물을 사용하면 표면과 접착성이 약해질 수 있다. 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여 불소가 치환된 유기기가 실리콘에 도입된 플루오로실리콘 결합제가 사용될 수 있다.

[0004] 불소가 치환된 유기기 중에서 퍼플루오로이더기가 치환된 실리콘은 화학적으로 불활성이며 열안정성이 높아서 최근에 가장 각광을 받고 있는 새로운 불소표면처리제가 될 수 있다. 예를 들어 플루오로알칸이 치환된 실리콘이 퍼플루오로이더 실리콘처럼 화학적 불활성과 열안정성이 장시간 동안 유지될 수 있어 불소표면처리제로 사용될 수 있다.(Henne, A. L., Richter, S. B., *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 5420 (1952); Henne, A. S., Smook, M. S., *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 4378 (1950); Banks, R. E., *Fluorocarbons and Their Derivatives*, MacDonald and Company, Ltd., London (1970) pp. 162.).

[0005] 미국특허등록번호 US 6,841,079은 초발수와 발유 코팅에 적합한 알릴기를 가진 퍼플루오로이더($\text{Rf-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH=CH}_2$)를 Si-H결합을 가진 실란과 수소규소화반응으로 부가시킨 화합물에 대하여 개시한다. 미국특허등록번호 US 7,794,843 및 US 7,601,428은 초발수와 초발유처리에 적합한 여러 종류의 불소가 치환된 알킬유기산과 여러 가지의 아미노알킬실란들을 아마이드 결합으로 결합시킨 화합물에 대하여 개시한다. 불소가 치환된 알킬유기산에서 불소가 치환된 알킬기 또는 퍼플루오로폴리이더가 사용되고, 실리콘 부분으로 디실록산을 포함한 폴리실록산이 사용된다. 미국특허등록번호 US 9,035,082은 터치스크린 디스플레이의 지문 방지 처리에 유용한 분자량이 약 4,000이 되는 퍼플루오로이더 화합물($\text{Rf-CH}_2\text{-O-(CH}_2\text{)}_3\text{-Si(OMe)}_3$)에 대하여 개시한다. 상기 선행기술은 퍼플루오로이더($\text{Rf-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH=CH}_2$)를 트리클로로실란과 수소규소화반응으로 결합시킨 생성물인 퍼플루오로이더메톡시프로필트리클로로실란 ($\text{Rf-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$)을 트리메틸오르소포메이트[CH(OMe)_3]과 반응하여 염소를 대신하

여 메톡시기가 사용될 수 있는 것에 대하여 개시한다.

[0006] 그러나 플루오로알킬기 또는 퍼플루오로알킬 이더기가 치환된 알켄에 비스실릴알칸을 결합시킨 화합물이 사용될 수 있고, 이에 의하여 플루오로실리콘 결합제는 공지된 플루오로실리콘 결합제에 비하여 가수분해하여 코팅에 참여할 수 있는 규소에 결합된 알콕시기가 5개가 되어 공지 화합물에 비하여 추가로 두 개가 더 많고, 이로 인하여 더욱 좋은 효과를 가질 수 있다. 상기 선행기술은 이와 같은 실리콘 화합물에 대하여 개시하지 않는다.

[0007] 본 발명은 선행기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로 아래와 같은 목적을 가진다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 선행기술 1: 미국특허등록번호 US 6,841,079(3M Innovative Properties Company, 2003년12월 11일 공개) Fluorochemical Treatment for Silicon Articles

(특허문헌 0002) 선행기술 2: 미국특허등록번호 US 7,794,843(Yamane Yuji Kokie 등, 2007년06월28일 공개) Fluorine-containing Organopolysiloxane, a Surface Treatment Composition Comprising the Same and an Article Treated with the Composition

(특허문헌 0003) 선행기술 3: 미국특허등록번호 US 7,601,428(Yamane Yuji Kokie 등, 2007년06월28일 공개) Fluorine-containing Organopolysiloxane, a Surface Treatment Composition Comprising the Same and an Article Treated with the Composition

(특허문헌 0004) 선행기술 4: 미국특허등록번호 US 9,035,082(James F. Brown, 2013년07월11일 공개) Low Surface Energy Touch Screens, Coatings and Methods

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 플루오로알킬기 또는 퍼플루오로알킬 이더기가 치환된 알켄에 Si-H 결합을 가진 비스(클로로 실릴)알칸을 수소규소화반응으로 부가시켜 제조되는 플루오로알킬기가 치환된 화합물의 클로로기를 트리메틸/에틸오르소포메이트로 반응시켜 알콕시기로 치환된 실리콘 결합제 및 그의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 적절한 실시 형태에 따르면, 실리콘 결합제는 아래의 화학식 4로 표시되고,

[0011] 화학식 4

[0012] $(Rf)(CH_2)_mO(CH_2)_{n+2}Si(OR)_2(CH_2)_qSi(OR)_3$

[0013] 상기에서 Rf는 $F(CF_2)_o$, $F(CF(Y)CF_2O)_p$, 또는 $(CF_3)_2$ 가 되고, $o=1\sim10$, $Y=F$, CF_3 , $p=2\sim200$ 가 되고, $q=1, 2, 3, 4, 6, 8, 10$ 또는 11 이 되고, $m=1, 2$ 또는 3 이고, $n=2, 4, 6, 8$ 또는 9 가 되고, R은 Me 또는 Et가 된다.

[0014] 본 발명의 다른 적절한 실시 형태에 따르면, 실리콘 결합제의 제조방법은 화학식 1로 표시되는 화합물에 화학식 2로 표시는 화합물을 반응시켜 화학식 3으로 표시되는 화합물을 생성하고,

[0015] 화학식 1

[0016] $(Rf)(CH_2)_mO(CH_2)_nCH=CH_2$

[0017] 화학식 2

[0018] $H-SiCl_2(CH_2)_qSiCl_3$

[0019] 화학식 3

- [0020] $(Rf)(CH_2)_mO(CH_2)_{n+2}SiCl_2(CH_2)_qSiCl_3$
- [0021] 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 트리메틸/에틸오로소포메이트로 반응시켜 화학식 4로 표시되는 화합물을 생성하고,
- [0022] 화학식 4
- [0023] $(Rf)(CH_2)_mO(CH_2)_{n+2}Si(OR)_2(CH_2)_qSi(OR)_3$
- [0024] 상기에서, Rf는 $F(CF_2)_o$, $F(CF(Y)CF_2O)_p$, 또는 $(CF_3)_2$ 가 되고, $o=1\sim10$, $Y=F$, CF_3 , $p=2\sim200$ 가 되고, $q=1, 2, 3, 4, 6, 8, 10$ 또는 11이 되고, $m=1, 2$ 또는 3이고, $n=2, 4, 6, 8$ 또는 9가 되고, R은 Me 또는 Et가 된다.
- [0025] 본 발명의 또 다른 적절한 실시 형태에 따르면, 화학식 1 및 화학식 2로 표시되는 화합물의 반응은 수소규소화 반응이 된다.
- [0026] 본 발명의 또 다른 적절한 실시 형태에 따르면, 화학식 1 및 화학식 2로 표시되는 화합물이 반응에서 온도는 상온에서 180 °C가 되고, 상기 반응의 용매는 메탄올, 에탄올, 디메톡시에탄, 톨루엔, THF, 메톡시노나플루오로부탄, 에틸노나플루오로부틸이더, 트리스(헵타플루오로프로필)아민 또는 1,3-비스(트리플루오로메틸)벤젠이 된다.
- [0027] 본 발명의 또 다른 적절한 실시 형태에 따르면, 화학식 1 및 화학식 2로 표시되는 화합물의 반응 과정에서 스파이어, 카르스테트, 오쓰코, 애쉬비-카르스테트 또는 라모록스 촉매가 추가된다.

발명의 효과

- [0028] 본 발명에 따른 실리콘 결합체는 터치스크린 디스플레이의 표면 처리제로 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 실리콘 결합체는 마찰 내구성이 우수하면서 지문이 디스플레이의 표면에 남지 않도록 하면서 코팅제가 높은 부착성을 가지도록 한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 아래에서 본 발명은 제시된 실시 예를 참조하여 상세하게 설명이 되지만 실시 예는 본 발명의 명확한 이해를 위한 것으로 본 발명은 이에 제한되지 않는다.
- [0030] 본 발명에 따른 실리콘 결합체는 아래의 화학식 4로 표시되고,
- [0031] 화학식 4
- [0032] $(Rf)(CH_2)_mO(CH_2)_{n+2}Si(OR)_2(CH_2)_qSi(OR)_3$
- [0033] 상기에서 Rf는 $F(CF_2)_o$, $F(CF(Y)CF_2O)_p$, 또는 $(CF_3)_2$ 가 되고, $o=1\sim10$, $Y=F$, CF_3 , $p=2\sim200$ 가 되고, $q=1, 2, 3, 4, 6, 8, 10$ 또는 11이 되고, $m=1, 2$ 또는 3이고, $n=2, 4, 6, 8$ 또는 9가 되고, R은 Me 또는 Et가 된다.
- [0034] 또한 본 발명에 따른 실리콘 결합체는 화학식 1로 표시되는 화합물에 화학식 2로 표시는 화합물을 반응시켜 화학식 3으로 표시되는 화합물을 생성하고,
- [0035] 화학식 1
- [0036] $(Rf)(CH_2)_mO(CH_2)_nCH=CH_2$
- [0037] 화학식 2
- [0038] $H-SiCl_2(CH_2)_qSiCl_3$
- [0039] 화학식 3
- [0040] $(Rf)(CH_2)_mO(CH_2)_{n+2}SiCl_2(CH_2)_qSiCl_3$
- [0041] 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 트리메틸/에틸오로소포메이트로 반응시켜 생성될 수 있다.
- [0042] 위와 같은 반응 과정에서 화학식 1 및 화학식 2로 표시되는 화합물을 반응시켜 화학식 3으로 표시되는 화합물을 생성하는 과정에서 스파이어, 카르스테트, 오쓰코, 애쉬비-카르스테트 또는 라모록스 촉매가 추가될 수 있다.

- [0044] 아래에서 구체적으로 설명된다.
- [0045] 지문방지용 초발수와 발유 코팅피막을 형성하기 위하여 불소가 치환된 유기기를 가진 실리콘 결합체의 생성을 위하여 상업적으로 생산되고 있는 플루오로알킬기 또는 퍼플루오로알킬이 치환된 알코올을 할로젠노알켄과 반응하여 플루오로알킬기 또는 퍼플루오로알킬이 치환된 화학식 1과 같은 알켄에 화학식 2와 같은 Si-H결합을 가진 비스(클로로실릴)알칸을 수소규소화반응으로 부가시켜 플루오로알킬기 혹은 퍼플루오로알킬 치환된 비스(클로로실릴)알칸을 얻을 수 있고, 아래와 같은 반응식 1로 표시될 수 있다.
- [0046] 반응식 1
- [0047] $(Rf)(CH_2)_mO(CH_2)_nCH=CH_2 + H-SiCl_2(CH_2)_qSiCl_3 \rightarrow$
- [0048] $(Rf)(CH_2)_mO(CH_2)_{n+2}SiCl_2(CH_2)_qSiCl_3$
- [0050] 반응식 1에서 얻어진 플루오로알킬기 또는 퍼플루오로알킬 치환된 비스(클로로실릴)알칸로부터 아래의 반응식 2와 같이 트리메틸/에틸오르소포메이트를 반응시켜 대응하는 알콕시화합물을 얻을 수 있다.
- [0051] 반응식 2
- [0052] $(Rf)(CH_2)_mO(CH_2)_{n+2}SiCl_2(CH_2)_qSiCl_3 + CH(OMe)_3/ \text{혹은} CH(OEt)_3 \rightarrow$
- [0053] $(Rf)(CH_2)_mO(CH_2)_{n+2}Si(OR)_2(CH_2)_qSi(OR)_3$
- [0055] 본 발명에 실리콘 결합체의 제조를 위하여 필요한 출발물질은 상업적으로 생산되는 물질로부터 쉽게 합성될 수 있다. 화학식 1의 화합물은 알켄닐기를 붙이기 전의 불소가 치환된 알코올($(Rf)(CH_2)_mOH$)로 예를 들면 아래와 같은 화합물을 포함할 수 있다.
- [0056] 1H, 1H-펜타플루오로프로판올, 2-(퍼플루오로부틸)에탄올, 3-(퍼플루오로부틸)프로판올, 2-(퍼플루오로헥실)에탄올, 3-(퍼플루오로헥실)프로판올, 2-(퍼플루오로옥틸)에탄올, 3-(퍼플루오로옥틸)프로판올, 2-(퍼플루오로데실)에탄올, 2H-헥사플루오로-2-프로판올
- [0057] 이와 같은 형태의 분자량이 큰 퍼플루오로알킬이더기가 치환된 알코올은 미국의 솔베이 사 또는 듀폰(Dupont de Nemours) 사에 의해 플루오로링크 D10, D10H, D400 (Fluorolink D10, D10H, D400) 또는 Formbil Y, PFPE-Y라는 제품의 형태로 판매되고 있고, 상기 제품 중 분자량이 약 4,000 정도의 화합물이 지문방지제를 제조를 위한 원료로 적절하게 사용될 수 있다.
- [0058] 화학식 2로 표시되는 화합물에 해당하는 비스(클로로실릴)알칸은 예를 들어 아래와 같은 화합물을 포함할 수 있다.
- [0059] 비스(디클로로실릴)(트리클로로실릴)메탄, 1,2-비스(디클로로실릴)(트리클로로실릴)에탄, 1,3-비스(디클로로실릴)(트리클로로실릴)프로판, 1,4-비스(디클로로실릴)(트리클로로실릴)부탄, 1,6-비스(디클로로실릴)(트리클로로실릴)헥산, 1,8-비스(디클로로실릴)(트리클로로실릴)옥탄, 1,10-비스(디클로로실릴)(트리클로로실릴)데칸, 1,11-비스(디클로로실릴)(트리클로로실릴)운데칸
- [0060] 이러한 화합물의 일부는 상업적으로 생산되고 있으며 나머지는 상응하는 비스(트리클로로실릴)알칸과 Si-H결합을 가진 알킬클로로실란과 재분배 반응으로 합성될 수 있다. 상기 재분배 반응은 테트라부틸포스포니움 클로라이드가 촉매로 사용되어 진행될 수 있다.
- [0061] 본 발명에 따른 실리콘 결합체의 제조방법은 아래와 같은 두 단계의 반응을 포함할 수 있다.
- [0062] 단계 1: 화학식 1로 표시되는 플루오로알킬기 또는 퍼플루오로알킬 이더기가 치환된 알켄을 화학식 2로 표시되는 비스(실릴)알칸을 수소규소화반응으로 부가시키는 반응
- [0063] 단계 2: 화학식 3으로 표시되는 플루오로알킬기 혹은 퍼플루오로알킬 이더기가 치환된 비스(클로로실릴)알칸을 메틸/에틸오르소포메이트로 반응시켜 비스(클로로실릴)알칸의 클로로기 대신에 알콕시기로 치환하는 반응

[0064] 1 단계에서 화학식 1로 표시되는 플루오로알킬기 또는 퍼플루오로알킬 이더기가 치환된 알켄에 Si-H결합을 가진 화학식 2로 표시되는 비스(클로로실릴)알칸을 부가시키는 반응은 수소규소화반응으로 이미 잘 알려진 바와 같이 백금계 촉매가 사용될 수 있다. 상기 반응에서 플루오로 화합물이 비스(클로로실릴)알칸과 잘 혼합되지 않으므로 두 화합물을 녹이는 용매를 사용하는 것이 좋다. 이러한 목적을 위한 용매는 1,3-비스(트리플루오로메틸)벤젠을 포함한다.

[0065] 2 단계 반응에서 화학식 3으로 표시되는 규소에 치환된 클로로를 알콕시기로 치환하는 반응은 알코올을 사용하며 부산물로 생성되는 염화수소를 트리에틸아민으로 포집할 수 있다. 상기 반응에서 사용하는 알코올과 아민 그리고 용매는 잘 건조하여 수분이 들어가지 않게 하는 것이 중요하다. 메탄올이나 에탄올을 대신하여 트리메틸오르소포메이트 또는 트리에틸오르소포메이트가 사용될 수 있다.

[0066] 플루오로알킬기 또는 퍼플루오로알킬 이더기가 치환된 알켄에 여러 가지 유기규소화합물에 부가시키기 위한 수소규소화반응을 위하여 일반적으로 실험실에서 사용하는 가압 장치가 있는 반응조가 사용될 수 있다. 반응 장치는 불활성 기체 하에서 원료를 천천히 주입할 수 있는 장치를 포함하고, 교반기, 히터 또는 냉각 수단을 포함할 수 있다. 상기 반응을 위하여 용매를 사용될 수 있지만, 대부분의 경우 용매를 사용되지 않는 조건에서 반응이 진행될 수 있다. 합성 공정을 위하여 불활성 기체 하에서 클로로실란과 촉매를 반응조에 넣고 불포화결합을 갖는 유기화합물이 서서히 주입될 수 있다. 필요에 따라 클로로실란과 유기화합물의 주입순서가 바뀔 수 있다. 사용되는 화합물의 종류에 따라 반응은 상당한 발열 반응이 될 수 있고, 클로로실란의 주입속도를 조절하는 것에 의하여 외부로부터 가열하지 않고 환류가 될 수 있다. 클로로실란의 주입이 끝난 후 반응의 완결을 위하여 일정 시간 동안 교반이 계속될 수 있다. 이후 반응이 끝나면 용액을 분별 증류하여 생성물이 획득될 수 있다.

[0067] 아래에서 본 발명에 따른 실시 예가 설명된다.

[0068] 실시 예

[0069] 실시 예 1: 1-(11-(1H, 1H-펜타플루오로프로폭시)운데실디클로로실릴)메틸트리클로로실란의 합성

[0070] 1000ml들이 3구 플라스크에 응축기와 자석 교반기를 장치하고 응축기 끝부분에 건조된 질소가 통과하도록 하여 전 장치가 질소대기 하로 유지되도록 장치한 후 11-(1H, 1H-펜타플루오로프로폭시)운데센 105.7g (0.3mol)과 반응물 전체 무게의 100ppm의 백금을 포함하는 스파이러스 촉매를 넣고 교반을 시키면서 비스(디클로로실릴)(트리클로로실릴)메탄 149g (0.6mol)을 적가깔때기를 통하여 천천히 넣어주었다. 이 용액을 85℃에서 3시간동안 교반 후 감압증류를 통하여 1-(11-(1H, 1H-펜타플루오로프로폭시)운데실디클로로실릴)메틸트리클로로실란 130.1g (0.22mol, 수율 72.2%)을 얻었다. 얻어진 생성물은 300MHz 수소핵자기공명 분석결과, 1.2ppm(t, 2H)에서 Si-CH₂, 1.30ppm(m, 16H)에서 C-CH₂-C, 1.4ppm(s, 2H)에서 Si-CH₂-Si, 1.46ppm(m, 2H)에서 O-C-CH₂, 3.37ppm(t, 2H)에서 O-CH₂, 3.69ppm(s, 2H)에서 O-CH₂-CF₂ 피크를 확인하였다.

[0072] 실시 예 2: 1-(11-(1H, 1H-펜타플루오로프로폭시)운데실디메톡시실릴)메틸트리메톡시실란의 합성

[0073] 500ml들이 3구 플라스크에 응축기와 자석 교반기를 장치하였다. 응축기 끝 부분에는 건조된 질소가 통과하도록 하여 질소대기 하로 유지되도록 장치한 후 플라스크에 1-(11-(1H, 1H-펜타플루오로프로폭시)운데실디클로로실릴)메틸트리클로로실란 90.12g (0.15mol)과 트리메틸오르소포메이트 159.2g (1.5mol)을 넣고 자석 교반기로 저어주며 100℃에서 12시간동안 반응 후 감압증류를 통하여 1-(11-(1H, 1H-펜타플루오로프로폭시)운데실디메톡시실릴)메틸트리메톡시실란 72g (0.125mol, 수율 83%)을 얻었다. 얻어진 생성물은 300MHz 수소핵자기공명 분석결과, 0.6ppm(s, 2H)에서 Si-CH₂-Si, 1.2ppm(t, 2H)에서 Si-CH₂, 1.30ppm(m, 16H)에서 C-CH₂-C, 1.46ppm(m, 2H)에서 O-C-CH₂, 3.37ppm(t, 2H)에서 O-CH₂, 3.55ppm(s, 15H)에서 Si-O-CH₃, 3.69ppm(s, 2H)에서 O-CH₂-CF₂ 피크를 확인하였다.

[0075] 실시 예 3: 3-(8-(2-(퍼플루오로부틸)에톡시)옥틸디클로로실릴)프로필트리클로로실란의 합성

[0076] 실시 예 1과 같은 방법으로 8-(2-(퍼플루오로부틸)에톡시)옥텐 187.1g (0.5mol), 카르스테트 촉매, 1,3-비스(디클로로실릴)(트리클로로실릴)프로판 276.5g (1mol)을 넣고 반응 하여 3-(8-(2-(퍼플루오로부틸)에톡시)옥틸디클로로실릴)프로필트리클로로실란 209.5g (0.376mol, 수율 75.2%)을 얻었다. 얻어진 생성물은 300MHz 수소핵자기

공명 분석결과, 1.2ppm(t, 6H)에서 Si-CH_2 , 1.30ppm(m, 12H)에서 $\text{C-CH}_2\text{-C}$, 1.46ppm(m, 2H)에서 O-C-CH_2 , 1.78ppm(t, 2H)에서 $\text{CF}_2\text{-CH}_2\text{-C-O}$, 3.37ppm(t, 4H)에서 O-CH_2 피크를 확인하였다.

[0078] 실시 예 4: 3-(8-(2-(퍼플루오로부틸)에톡시)옥틸디메톡시실릴)프로필트리메톡시실란의 합성

[0079] 실시 예 2와 같은 방법으로 3-(8-(2-(퍼플루오로부틸)에톡시)옥틸디클로로실릴)프로필트리클로로실란 162.7g (0.25mol)과 트리메틸오르소포메이트 265.3g (2.5mol)을 넣고 반응 하여 3-(8-(2-(퍼플루오로부틸)에톡시)옥틸디메톡시실릴)프로필트리메톡시실란 133.6g (0.212mol, 수율 85%)을 얻었다. 얻어진 생성물은 300MHz 수소핵자기공명 분석결과, 0.58ppm(t, 2H)에서 $\text{Si-CH}_2\text{-C-C-Si}$, 1.2ppm(t, 4H)에서 C-Si-CH_2 , 1.30ppm(m, 12H)에서 $\text{C-CH}_2\text{-C}$, 1.46ppm(m, 2H)에서 O-C-CH_2 , 1.78ppm(t, 2H)에서 $\text{CF}_2\text{-CH}_2\text{-C-O}$, 3.37ppm(t, 4H)에서 O-CH_2 , 3.55ppm(s, 15H)에서 Si-O-CH_3 피크를 확인하였다.

[0081] 실시 예 5: 4-(6-(3-(퍼플루오로부틸)프로폭시)헥실디클로로실릴)부틸트리클로로실란의 합성

[0082] 실시 예 1과 같은 방법으로 6-(3-(퍼플루오로부틸)프로폭시)헥센 180.2g (0.5mol), 오쓰코 촉매, 1,4-비스(디클로로로실릴)(트리클로로실릴)부탄 290.5g (1mol)을 넣고 반응 하여 4-(6-(3-(퍼플루오로부틸)프로폭시)헥실디클로로실릴)부틸트리클로로실란 260.9g (0.401mol, 수율 80.2%)을 얻었다. 얻어진 생성물은 300MHz 수소핵자기공명 분석결과, 1.2ppm(t, 6H)에서 Si-CH_2 , 1.3ppm(m, 10H)에서 $\text{C-CH}_2\text{-C}$, 1.46ppm(m, 4H)에서 O-C-CH_2 , 1.61ppm(t, 2H)에서 $\text{CF}_2\text{-CH}_2$, 3.37ppm(t, 4H)에서 O-CH_2 피크를 확인하였다.

[0084] 실시 예 6: 4-(6-(3-(퍼플루오로부틸)프로폭시)헥실디메톡시실릴)부틸트리메톡시실란의 합성

[0085] 실시 예 2와 같은 방법으로 4-(6-(3-(퍼플루오로부틸)프로폭시)헥실디클로로실릴)부틸트리클로로실란 162.7g (0.25mol)과 트리메틸오르소포메이트 265.3g (2.5mol)을 넣고 반응 하여 4-(6-(3-(퍼플루오로부틸)프로폭시)헥실디메톡시실릴)부틸트리메톡시실란 135.2g (0.215mol, 수율 86%)을 얻었다. 얻어진 생성물은 300MHz 수소핵자기공명 분석결과, 0.58ppm(t, 2H)에서 O-Si-CH_2 , 1.2ppm(t, 4H)에서 Si-CH_2 , 1.3ppm(m, 10H)에서 $\text{C-CH}_2\text{-C}$, 1.46ppm(m, 4H)에서 O-C-CH_2 , 1.61ppm(t, 2H)에서 $\text{CF}_2\text{-CH}_2$, 3.37ppm(t, 4H)에서 O-CH_2 , 3.55ppm(s, 15H)에서 Si-O-CH_3 피크를 확인하였다.

[0087] 실시 예 7: 2-(10-(2-(퍼플루오로헥실)에톡시)데실디클로로실릴)에틸트리클로로실란의 합성

[0088] 실시 예 1과 같은 방법으로 10-(2-(퍼플루오로헥실)에톡시)데센 251.2g (0.5mol), 애쉬비-카르스테트 촉매, 1,2-비스(디클로로로실릴)(트리클로로실릴)에탄 262.5g (1mol)을 넣고 반응 하여 2-(10-(2-(퍼플루오로헥실)에톡시)데실디클로로실릴)에틸트리클로로실란 307.8g (0.403mol, 수율 80.5%)을 얻었다. 얻어진 생성물은 300MHz 수소핵자기공명 분석결과, 1.2ppm(t, 6H)에서 Si-CH_2 , 1.3ppm(m, 14H)에서 $\text{C-CH}_2\text{-C}$, 1.46ppm(m, 2H)에서 O-C-CH_2 , 1.78ppm(t, 2H)에서 $\text{CF}_2\text{-CH}_2$, 3.37ppm(t, 4H)에서 O-CH_2 피크를 확인하였다.

[0090] 실시 예 8: 2-(10-(2-(퍼플루오로헥실)에톡시)데실디메톡시실릴)에틸트리메톡시실란의 합성

[0091] 실시 예 2와 같은 방법으로 2-(10-(2-(퍼플루오로헥실)에톡시)데실디클로로실릴)에틸트리클로로실란 382.4g (0.25mol)과 트리메틸오르소포메이트 265.3g (2.5mol)을 넣고 반응 하여 2-(10-(2-(퍼플루오로헥실)에톡시)데실디메톡시실릴)에틸트리메톡시 160.4g (0.216mol, 수율 86.4%)을 얻었다. 얻어진 생성물은 300MHz 수소핵자기공명 분석결과, 0.60ppm(t, 2H)에서 O-Si-CH_2 , 1.2ppm(t, 4H)에서 C-Si-CH_2 , 1.3ppm(m, 14H)에서 $\text{C-CH}_2\text{-C}$, 1.46ppm(m, 2H)에서 O-C-CH_2 , 1.78ppm(t, 2H)에서 $\text{CF}_2\text{-CH}_2$, 3.37ppm(t, 4H)에서 O-CH_2 , 3.55ppm(s, 15H)에서 Si-O-CH_3 피크를 확인하였다.

- [0093] 실시 예 9: 8-(8-(3-(퍼플루오로헥실)프로폭시)옥틸디클로로실릴)옥틸트리클로로실란의 합성
- [0094] 실시 예 1과 같은 방법으로 8-(3-(퍼플루오로헥실)프로폭시)옥텐 244.2g (0.5mol), 라모록스 촉매, 1,8-비스(디클로로실릴)(트리클로로실릴)옥탄 346.6g (1mol)을 넣고 반응 하여 8-(8-(3-(퍼플루오로헥실)프로폭시)옥틸디클로로실릴)옥틸트리클로로실란 301.8g (0.361mol, 수율 72.3%)을 얻었다. 얻어진 생성물은 300MHz 수소핵자기공명 분석결과, 1.2ppm(t, 6H)에서 Si-CH_2 , 1.3ppm(m, 22H)에서 $\text{C-CH}_2\text{-C}$, 1.46ppm(m, 4H)에서 O-C-CH_2 , 1.61ppm(t, 2H)에서 $\text{CF}_2\text{-CH}_2\text{-C}$, 3.37ppm(t, 4H)에서 O-CH_2 피크를 확인하였다.
- [0096] 실시 예 10: 8-(8-(3-(퍼플루오로헥실)프로폭시)옥틸디에톡시실릴)옥틸트리에톡시실란의 합성
- [0097] 실시 예 2와 같은 방법으로 8-(8-(3-(퍼플루오로헥실)프로폭시)옥틸디클로로실릴)옥틸트리클로로실란 208.7g (0.25mol)과 트리에틸오르소포메이트 370.5g (2.5mol)을 넣고 반응 하여 8-(8-(3-(퍼플루오로헥실)프로폭시)옥틸디에톡시실릴)옥틸트리에톡시실란 188.1g (0.213mol, 수율 85.2%)을 얻었다. 얻어진 생성물은 300MHz 수소핵자기공명 분석결과, 0.58ppm(t, 2H)에서 O-Si-CH_2 , 1.2ppm(t, 4H)에서 C-Si-CH_2 , 1.22ppm(t, 15H)에서 Si-O-C-CH_3 , 1.3ppm(m, 22H)에서 $\text{C-CH}_2\text{-C}$, 1.46ppm(m, 4H)에서 O-C-CH_2 , 1.61ppm(t, 2H)에서 $\text{CF}_2\text{-CH}_2\text{-C}$, 3.37ppm(t, 4H)에서 O-CH_2 , 3.83ppm(m, 10H)에서 Si-O-CH_2 피크를 확인하였다.
- [0099] 실시 예 11: 6-(6-(2-(퍼플루오로옥틸)에톡시)헥실디클로로실릴)헥실트리클로로실란의 합성
- [0100] 실시 예 1과 같은 방법으로 6-(2-(퍼플루오로옥틸)에톡시)헥센 273.1g (0.5mol), 스파이어 촉매, 1,6-비스(디클로로실릴)(트리클로로실릴)헥산 318.6g (1mol)을 넣고 반응 하여 6-(6-(2-(퍼플루오로옥틸)에톡시)헥실디클로로실릴)헥실트리클로로실란 337.7g (0.39mol, 수율 78.1%)을 얻었다. 얻어진 생성물은 300MHz 수소핵자기공명 분석결과, 1.2ppm(t, 6H)에서 Si-CH_2 , 1.3ppm(m, 14H)에서 $\text{C-CH}_2\text{-C}$, 1.46ppm(m, 2H)에서 O-C-CH_2 , 1.78ppm(t, 2H)에서 $\text{CF}_2\text{-CH}_2\text{-C-O}$, 3.37ppm(t, 4H)에서 O-CH_2 피크를 확인하였다.
- [0102] 실시 예 12: 6-(6-(2-(퍼플루오로옥틸)에톡시)헥실디메톡시실릴)헥실트리에톡시실란의 합성
- [0103] 실시 예 2와 같은 방법으로 6-(6-(2-(퍼플루오로옥틸)에톡시)헥실디클로로실릴)헥실트리클로로실란 210.6g (0.25mol)과 트리에틸오르소포메이트 265.3g (2.5mol)을 넣고 반응 하여 6-(6-(2-(퍼플루오로옥틸)에톡시)헥실디메톡시실릴)헥실트리에톡시실란 183.9g (0.218mol, 수율 87.3%)을 얻었다. 얻어진 생성물은 300MHz 수소핵자기공명 분석결과, 0.58ppm(t, 2H)에서 O-Si-CH_2 , 1.2ppm(t, 4H)에서 C-Si-CH_2 , 1.3ppm(m, 14H)에서 $\text{C-CH}_2\text{-C}$, 1.46ppm(m, 2H)에서 O-C-CH_2 , 1.78ppm(t, 2H)에서 $\text{CF}_2\text{-CH}_2\text{-C-O}$, 3.37ppm(t, 4H)에서 O-CH_2 , 3.55ppm(s, 15H)에서 Si-O-CH_3 피크를 확인하였다.
- [0105] 실시 예 13: 10-(11-(3-(퍼플루오로옥틸)프로폭시)운데실디클로로)데실트리클로로실란의 합성
- [0106] 실시 예 1과 같은 방법으로 11-(3-(퍼플루오로옥틸)프로폭시)운데센 315.21g (0.5mol), 카르스테트 촉매, 1,10-비스(디클로로실릴)(트리클로로실릴)데칸 (1mol)을 넣고 반응 하여 10-(11-(3-(퍼플루오로옥틸)프로폭시)운데실디클로로)데실트리클로로실란 417.5g (0.415mol, 수율 83.1%)을 얻었다. 얻어진 생성물은 300MHz 수소핵자기공명 분석결과, 1.2ppm(t, 6H)에서 Si-CH_2 , 1.3ppm(m, 32H)에서 $\text{C-CH}_2\text{-C}$, 1.46ppm(m, 4H)에서 O-C-CH_2 , 1.61ppm(t, 2H)에서 $\text{CF}_2\text{-CH}_2\text{-C}$, 3.37ppm(t, 4H)에서 O-CH_2 피크를 확인하였다.
- [0108] 실시 예 14: 10-(11-(3-(퍼플루오로옥틸)프로폭시)운데실디메톡시)데실트리에톡시실란의 합성
- [0109] 실시 예 2와 같은 방법으로 10-(11-(3-(퍼플루오로옥틸)프로폭시)운데실디클로로)데실트리클로로실란 245.8g

(0.25mol)과 트리메틸오르소포메이트 265.3g (2.5mol)를 넣고 반응 하여 10-(11-(3-(퍼플루오로옥틸)프로폭시)운데실디메톡시)데실트리메톡시실란 209.6g (0.213mol, 수율 85.3%)을 얻었다. 얻어진 생성물은 300MHz 수소핵자기공명 분석결과, 0.58ppm(t, 2H)에서 O-Si-CH₂, 1.2ppm(t, 4H)에서 C-Si-CH₂, 1.3ppm(m, 32H)에서 C-CH₂-C, 1.46ppm(m, 4H)에서 O-C-CH₂, 1.61ppm(t, 2H)에서 CF₂-CH₂-C, 3.37ppm(t, 4H)에서 O-CH₂, 3.55ppm(s, 15H)에서 Si-O-CH₃ 피크를 확인하였다.

[0111] 실시 예 15: 2-(6-(2-(퍼플루오로데실)에톡시)헥실디클로로실릴)에틸트리클로로실란의 합성

[0112] 실시 예 1과 같은 방법으로 6-(2-(퍼플루오로데실)에톡시)헥센 323.1g (0.5mol), 오쓰코 촉매, 1,2-비스(디클로로실릴)(트리클로로실릴)에탄 262.5g (1mol)을 넣고 반응 하여 2-(6-(2-(퍼플루오로데실)에톡시)헥실디클로로실릴)에틸트리클로로실란 304.9g (0.335mol, 수율 67.1%)을 얻었다. 얻어진 생성물은 300MHz 수소핵자기공명 분석결과, 1.2ppm(t, 6H)에서 Si-CH₂, 1.3ppm(m, 6H)에서 C-CH₂-C, 1.46ppm(m, 2H)에서 O-C-CH₂, 1.78ppm(t, 2H)에서 CF₂-CH₂-C-O, 3.37ppm(t, 4H)에서 O-CH₂ 피크를 확인하였다.

[0114] 실시 예 16: 2-(6-(2-(퍼플루오로데실)에톡시)헥실디메톡시실릴)에틸트리메톡시실란의 합성

[0115] 실시 예 2와 같은 방법으로 2-(6-(2-(퍼플루오로데실)에톡시)헥실디클로로실릴)에틸트리클로로실란 227.2g (0.25mol)과 트리메틸오르소포메이트 265.3g (2.5mol)을 넣고 반응 하여 2-(6-(2-(퍼플루오로데실)에톡시)헥실디메톡시실릴)에틸트리메톡시실란 203.9g (0.23mol, 수율 90.2%)을 얻었다. 얻어진 생성물은 300MHz 수소핵자기공명 분석결과, 0.58ppm(t, 2H)에서 O-Si-CH₂, 1.2ppm(t, 4H)에서 C-Si-CH₂, 1.3ppm(m, 6H)에서 C-CH₂-C, 1.46ppm(m, 2H)에서 O-C-CH₂, 1.78ppm(t, 2H)에서 CF₂-CH₂-C-O, 3.37ppm(t, 4H)에서 O-CH₂, 3.55ppm(s, 15H)에서 Si-O-CH₃ 피크를 확인하였다.

[0117] 실시 예 17: 4-(6-(2H-헥사플루오로-2-프로폭시)헥실디클로로실릴)부틸트리클로로실란의 합성

[0118] 실시 예 1과 같은 방법으로 6-(2H-헥사플루오로-2-프로폭시)헥센 125.1g (0.5mol), 라모록스 촉매, 1,4-비스(디클로로실릴)(트리클로로실릴)부탄 290.5g (1mol)을 넣고 반응 하여 4-(6-(2H-헥사플루오로-2-프로폭시)헥실디클로로실릴)부틸트리클로로실란 203.3g (0.376mol, 수율 75.2%)을 얻었다. 얻어진 생성물은 300MHz 수소핵자기공명 분석결과, 1.2ppm(t, 6H)에서 Si-CH₂, 1.3ppm(m, 10H)에서 C-CH₂-C, 1.46ppm(m, 2H)에서 O-C-CH₂, 3.37ppm(t, 2H)에서 O-CH₂, 4.47ppm(s, 1H)에서 O-CH₂-CF₂ 피크를 확인하였다.

[0120] 실시 예 18: 4-(6-(2H-헥사플루오로-2-프로폭시)헥실디메톡시실릴)부틸트리메톡시실란의 합성

[0121] 실시 예 2와 같은 방법으로 4-(6-(2H-헥사플루오로-2-프로폭시)헥실디클로로실릴)부틸트리클로로실란 185.2g (0.25mol)과 트리메틸오르소포메이트 265.3g (2.5mol)을 넣고 반응 하여 4-(6-(2H-헥사플루오로-2-프로폭시)헥실디메톡시실릴)부틸트리메톡시실란 116.9g (0.225mol, 수율 90.2%)을 얻었다. 얻어진 생성물은 300MHz 수소핵자기공명 분석결과, 0.58ppm(t, 2H)에서 O-Si-CH₂, 1.2ppm(t, 4H)에서 Si-CH₂, 1.3ppm(m, 10H)에서 C-CH₂-C, 1.46ppm(m, 2H)에서 O-C-CH₂, 3.37ppm(t, 2H)에서 O-CH₂, 4.47ppm(s, 1H)에서 O-CH₂-CF₂, 3.55ppm(s, 15H)에서 Si-O-CH₃ 피크를 확인하였다.

[0123] 실시 예 19: F(CF₂CF₂O)_pCH₂O(CH₂)₁₁SiCl₂CH₂SiCl₃의 합성

[0124] 125mL들이 스테인리스관으로 된 고온, 고압 반응조에 건조된 질소기체 하에서 F(CF₂CF₂O)_pCH₂O(CH₂)₉CH=CH₂ 30g (0.0095mol), 반응물 전체 무게의 1000ppm의 백금을 포함하는 스파이어 촉매, 비스(디클로로실릴)(트리클로로실릴)메탄 47.3g (0.19mol), 비스(트리플루오로메틸)벤젠 30ml을 넣고 130도에서 24시간 반응시켰다. 이 용액을

둥근바닥 플라스크에 꺼내고 여과한 다음 감압증류를 통하여 $F(CF_2CF_2O)_pCH_2O(CH_2)_{11}SiCl_2CH_2SiCl_3$ 29.2g (0.0085mol, 수율 90.2%)을 얻었다. 얻어진 생성물은 300MHz 수소핵자기공명 분석결과, 1.2ppm(t, 2H)에서 $Si-CH_2$, 1.3ppm(m, 16H)에서 $C-CH_2-C$, 1.4ppm(s, 2H)에서 $Si-CH_2-Si$, 1.46ppm(m, 2H)에서 $O-C-CH_2$, 3.37ppm(t, 2H)에서 $O-CH_2-C$, 3.55ppm(s, 2H)에서 $O-CH_2-O$ 피크를 확인하였다.

[0126] 실시 예 20: $F(CF_2CF_2O)_pCH_2O(CH_2)_{11}Si(OMe)_2CH_2Si(OMe)_3$ 의 합성

[0127] 실시 예 2와 같은 방법으로 $F(CF_2CF_2O)_pCH_2O(CH_2)_{11}SiCl_2CH_2SiCl_3$ 20g (0.0058mol)과 트리메틸오르소포메이트 31.1g (0.29mol)을 넣고 반응 하여 $F(CF_2CF_2O)_pCH_2O(CH_2)_{11}Si(OMe)_3$ 18.2g (0.0054mol, 수율 91.7%)을 얻었다. 얻어진 생성물은 300MHz 수소핵자기공명 분석결과, 0.6ppm(s, 2H)에서 $Si-CH_2-Si$, 1.2ppm(t, 2H)에서 $Si-CH_2$, 1.3ppm(m, 16H)에서 $C-CH_2-C$, 1.46ppm(m, 2H)에서 $O-C-CH_2$, 3.37ppm(t, 2H)에서 $O-CH_2-C$, 3.55ppm(s, 2H)에서 $O-CH_2-O$, 3.55ppm(s, 15H)에서 $Si-O-CH_3$ 피크를 확인하였다.

[0129] 실시 예 21: $F(CF_2CF_2O)_pCH_2O(CH_2)_8SiCl_2(CH_2)_6SiCl_3$ 의 합성

[0130] 실시 예 19와 같은 방법으로 $F(CF_2CF_2O)_pCH_2O(CH_2)_6CH=CH_2$ 30g (0.0096mol), 에쉬비-카르스테트 촉매, 1,6-비스(디클로로실릴)(트리클로로실릴)헥산 61.5g (0.19mol), 비스(트리플루오로메틸)벤젠 30ml 을 넣고 반응 하여 $F(CF_2CF_2O)_pCH_2O(CH_2)_8SiCl_2(CH_2)_6SiCl_3$ 30.5g (0.0088mol, 수율 92.1%)을 얻었다. 얻어진 생성물은 300MHz 수소핵자기공명 분석결과, 1.2ppm(t, 6H)에서 $Si-CH_2$, 1.3ppm(m, 18H)에서 $C-CH_2-C$, 1.46ppm(m, 2H)에서 $O-C-CH_2$, 3.37ppm(t, 2H)에서 $O-CH_2-C$, 3.55ppm(s, 2H)에서 $O-CH_2-O$ 피크를 확인하였다.

[0132] 실시 예 22: $F(CF_2CF_2O)_pCH_2O(CH_2)_8Si(OMe)_2(CH_2)_6Si(OMe)_3$ 의 합성

[0133] 실시 예 2와 같은 방법으로 $F(CF_2CF_2O)_pCH_2O(CH_2)_8SiCl_2(CH_2)_6SiCl_3$ 20g (0.0058mol)과 트리메틸오르소포메이트 30.9g (0.29mol)을 넣고 반응 하여 $F(CF_2CF_2O)_pCH_2O(CH_2)_8Si(OMe)_2(CH_2)_6Si(OMe)_3$ 18.5g (0.0054mol, 수율 93.2%)을 얻었다. 얻어진 생성물은 300MHz 수소핵자기공명 분석결과, 0.58ppm(t, 2H)에서 $O-Si-CH_2$, 1.2ppm(t, 4H)에서 $Si-CH_2$, 1.3ppm(m, 18H)에서 $C-CH_2-C$, 1.46ppm(m, 2H)에서 $O-C-CH_2$, 3.37ppm(t, 2H)에서 $O-CH_2-C$, 3.55ppm(s, 2H)에서 $O-CH_2-O$, 3.55ppm(s, 15H)에서 $Si-O-CH_3$ 피크를 확인하였다.

[0134] 위에서 본 발명은 제시된 실시 예를 참조하여 상세하게 설명이 되었지만 이 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 제시된 실시 예를 참조하여 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위에서 다양한 변형 및 수정 발명을 만들 수 있을 것이다. 본 발명은 이와 같은 변형 및 수정 발명에 의하여 제한되지 않으며 다만 아래에 첨부된 청구범위에 의하여 제한된다.