



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년01월26일
(11) 등록번호 10-1588914
(24) 등록일자 2016년01월20일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 7/20 (2006.01) C07F 7/18 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2010-7027076
- (22) 출원일자(국제) 2009년04월20일
심사청구일자 2014년01월17일
- (85) 번역문제출일자 2010년12월02일
- (65) 공개번호 10-2011-0014174
- (43) 공개일자 2011년02월10일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2009/054649
- (87) 국제공개번호 WO 2009/146972
국제공개일자 2009년12월10일
- (30) 우선권주장
10 2008 002 183.0 2008년06월03일 독일(DE)
- (56) 선행기술조사문헌
US06500883 B1*
DE10140563 A1
EP01111002 A2
US05260470 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자
에보닉스 테구사 게엠베하
독일 45128 에센 렐링하우저 스트라쎄 1-11
- (72) 발명자
알베르트, 필리프
독일 79539 괴라흐 스피탈스트라쎄 72아
유스트, 에크하르트
독일 79618 라인펠덴 뒤러스트라쎄 57
- (74) 대리인
양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 11 항

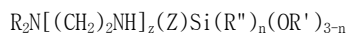
심사관 : 김범직

(54) 발명의 명칭 **아미노-관능성 유기실란의 제조 동안 생성된 염을 함유하는 잔류물을 처리하는 방법**

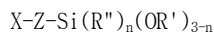
(57) 요약

본 발명은 하기 화학식 Ia의 아미노-관능성 유기실란의 제조 동안 생성된, 암모늄 할로게나이드 및/또는 유기 아민 히드랄로게나이드를 함유하는 잔류물을 처리하는 방법에 관한 것이고, 여기서 화학식 Ia에 따르는 아미노-관능성 유기실란의 제조는 하기 화학식 II의 할로겐-관능성 유기실란의 과량의 암모니아 또는 하기 화학식 III의 유기 아민에 의한 전환, 및 조 생성물의 후속 분리 및 처리로 염을 함유하는 잔류물이 생성되는 것에 기초한다.

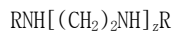
[화학식 Ia]



[화학식 II]



[화학식 III]



상기 처리는 본질적으로 비극성인 유기 용매 및 수성 가성소다를 잔류물에 첨가하는 것으로 이루어진다. 상기 혼합물을 반응시키고, 후속적으로 수성상을 유기상으로부터 분리하고, 유기상에 함유된 유기 용매를 상기 상으로부터 제거하고 잔류 유기상을 회수한다.

명세서

청구범위

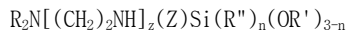
청구항 1

하기 화학식 Ia의 아미노-관능성 유기실란의 제조로부터의 암모늄 할라이드 및/또는 유기 아민 히드로할라이드를 함유하는 잔류물을 후처리하는 방법이며, 여기서 하기 화학식 Ia의 아미노-관능성 유기실란의 제조는 하기 화학식 II의 할로젠-관능성 유기실란과 과량의 암모니아 또는 하기 화학식 III의 유기 아민의 반응 및

- 본질적으로 비극성인 유기 용매 및 수성 알칼리를 상기 잔류물에 첨가하고,
- 이들을 반응시키고,
- 이어서 수성상을 유기상으로부터 분리하고,
- 유기 용매를 유기상으로부터 제거하여
- 잔류 유기상을 수득함으로써

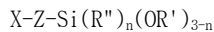
수득된 조 생성물 및 염-함유 잔류물의 후속 분리 및 후처리에 기초하는 것인 방법:

[화학식 Ia]



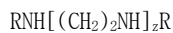
(상기 식 중, R기는 동일하거나 상이하고 R은 수소(H) 또는 탄소수 1 내지 4인 선형 또는 분지형 알킬기이고, R'기는 동일하거나 상이하고 R'는 수소(H) 또는 탄소수 1 내지 8인 선형 또는 분지형 알킬기 또는 아릴기이고, R''기는 동일하거나 상이하고 R''는 탄소수 1 내지 8인 선형 또는 분지형 알킬기 또는 아릴기이고, Z는 -CH₂-, -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄- 또는 -(CH₂)(CH)CH₃(CH₂)-의 군으로부터의 2가 알킬기이고, n은 0, 1, 2 또는 3이며, z는 0, 1 또는 2임)

[화학식 II]



(상기 식 중, X는 Cl, Br 또는 I이고, Z는 -CH₂-, -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄- 또는 -(CH₂)(CH)CH₃(CH₂)-의 군으로부터의 2가 알킬기이고, R'기는 동일하거나 상이하고, R'는 수소(H) 또는 탄소수 1 내지 8인 선형 또는 분지형 알킬기 또는 아릴기이고, R''기는 동일하거나 상이하고 R''는 탄소수 1 내지 8인 선형 또는 분지형 알킬기, 또는 아릴기이며, n은 0, 1, 2 또는 3임)

[화학식 III]



(상기 식 중, R기는 동일하거나 상이하고 R은 수소(H) 또는 탄소수 1 내지 4인 선형 또는 분지형 알킬기이며, z는 0, 1 또는 2임).

청구항 2

제1항에 있어서, 조 생성물의 증류 후처리에서 수득된 암모늄 할라이드 및/또는 유기 아민 히드로할라이드를 함유하는 잔류물을 후처리하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 유기 용매를 조 생성물의 증류 후처리로부터의 잔류물에 교반하면서 첨가하고, 강한 수성 알칼리를 추가적으로 첨가하고, 상기 혼합물을 충분히 혼합하면서 30분 동안 반응시켜 후속적으로 2개의 상을 형성하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 사용된 유기 용매가 톨루엔인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 사용된 수성 알칼리가 수산화나트륨 용액 또는 수산화칼륨 용액인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, pH가 12 내지 14인 수성 알칼리를 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 알칼리의 첨가 후에, 이에 따라 수득된 혼합물을 교반하면서 10초 이상 30분 이하로 반응시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 알칼리의 첨가 후에, 혼합물을 5 내지 100℃ 범위의 온도에서 반응시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 유기 용매를 감압하에 유기상으로부터 증류 제거하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

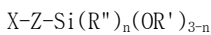
제1항 또는 제2항에 있어서, 상 분리후에 남아있는 유기상을 여과하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서,

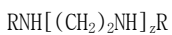
- A) 압력 하에 온도 증가와 함께 하기 화학식 II의 할로젠-관능성 유기실란을 액체상으로 과량의 암모니아 또는 하기 화학식 III의 유기 아민과 반응시키고,
- B) 이어서 과량의 암모니아 또는 유기 아민을 제거하여, 액체상에 완전히 용해된 암모늄 할라이드 또는 유기 아민 히드로할라이드를 남기고,
- C) 이에 따라 수득된 액체상을 결정화기로 이동시키고, 상기 결정화기를 이전 반응 단계보다 낮은 압력 수준에서 작동시키며, 암모늄 할라이드 또는 유기 아민 히드로할라이드 및 조 생성물을 분리하고,
- D) 증류하여 조 생성물로부터 화학식 Ia의 1종 이상의 아미노-관능성 유기실란을 수득하고,
- E) 증류로부터의 잔류물에 비극성 유기 용매 및 강한 수성 알칼리를 첨가하고, 혼합하고 이들을 반응시키고, 이어서 수성 염-함유 상을 유기상으로부터 분리하고, 유기 용매를 유기상으로부터 증류하고, 임의로 저부에 남아있는 유기상을 여과하여 생성물을 수득하는 것인 방법:

[화학식 II]



(상기 식 중, X는 Cl, Br 또는 I이고, Z는 -CH₂-, -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄- 또는 -(CH₂)(CH)CH₃(CH₂)-의 군으로부터의 2가 알킬기이고, R'기는 동일하거나 상이하고, R'는 수소(H) 또는 탄소수 1 내지 8인 선형 또는 분지형 알킬기 또는 아릴기이고, R''기는 동일하거나 상이하고 R''는 탄소수 1 내지 8인 선형 또는 분지형 알킬기 또는 아릴기이며, n은 0, 1, 2 또는 3임)

[화학식 III]



(상기 식 중, R기는 동일하거나 상이하고 R은 수소(H) 또는 탄소수 1 내지 4인 선형 또는 분지형 알킬기이며, z

는 0, 1 또는 2임).

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

발명의 설명

기술분야

[0001]

본 발명은 아미노-관능성 유기실란의 제조에서 할로젠-관능성 유기실란을 과량의 암모니아 또는 유기 아민과 반응시킴으로써 수득된 염-함유 잔류물을 후처리하는 신규 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 특정 비스- 및 트리스-아미노-관능성 유기실란을 함유하는 조성물, 및 이의 용도에 관한 것이다. 아미노-관능성 유기실란은 또한 하기에서 간략하게 아미노실란으로 지칭한다. 또한, 아미노-관능성 유기실란의 제조에서 할로젠-관능성 유기실란을 암모니아 또는 유기 아민과 반응시킴으로써 수득한 암모늄 할라이드 및/또는 유기 아민 히드로할라이드를 함유하는 잔류물은 또한 여기서 및 하기에서 간략하게 염-함유 잔류물, 또는 보다 간략한 형태로 잔류물로 지칭한다.

배경 기술

[0002]

아미노실란은 광범위하게 적용된다. 이들은, 예를 들어 유리 섬유 사이징(size)을 위해 또는 파운드리(foundry) 산업에서 가공 보조제로서 사용되고; 이들은 마찬가지로 저장-안정성 수지를 위한 접착 촉진제로서 작용한다.

[0003]

아미노-관능성 유기실란은 특히 염소-관능성 유기실란 및 암모니아 또는 유기 아민으로부터 제조할 수 있고; 상기 경우에, 형성된 암모늄 클로라이드 또는 형성된 유기 아민 히드로클로라이드는 제거해야 한다고 오래전부터 알려져 왔다 (DE-C 10 23 462호, DE-C 27 49 316호, DE-C 27 53 124호, EP 0 702 017 A2호, EP 0 741 137 A2호, EP 0 849 271 A2호, EP 1 295 889 A2호).

[0004]

EP 1 262 484 A2호, EP 1 209 162 A2호 및 DE 101 40 563 A1호에서의 절차는 다양한 압력 단계에 걸쳐 제조 공정을 수행하는 것이고, 이의 결과로서, 특히 염 케이킹의 문제로 인한 결과가 감소된다.

[0005]

상응하는 유기할로-관능성 실란을 암모니아 또는 아민과 반응시킴으로써 아미노-관능성 유기실란을 제조하는 방법의 일반적인 특징은 일반적으로 제거되어야 하는 염-함유 잔류물이 수득된다는 것이다. 상기 잔류물은, 예를 들어 암모늄 클로라이드, 3-아미노프로필트리에톡시실란 히드로클로라이드 (AMEO 히드로클로라이드로 알려짐), 및 또한 비스-AMEO 히드로클로라이드 또는 트리스-AMEO 히드로클로라이드, 및 가능하게는 상응하는 가수분해-관련 디실록산 등을 함유할 수 있다. 상기 잔류물의 이용에 대한 연구는 일반적으로 잔류물의 높은 클로라이드 함량으로 인해 실패했다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006]

따라서 본 발명의 목적은 아미노-관능성 유기실란의 제조에서 부가 가치 (added-value) 후처리의 추가 수단을 발견하는 것이다. 특정 목적은 아미노-관능성 유기실란의 제조로부터의 염-함유 잔류물을 경제적 용도에 공급하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007]

상기 목적은 본 발명에 따르는 청구항의 세부사항에 따라 달성된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0008] 놀랍게도, 아미노실란으로부터 형성된 히드로클로라이드를, 상당량으로 존재하는 아미노알콕시실란을 가수분해하지 않고 강한 알칼리 수용액으로 후처리할 수 있다는 것이 밝혀졌다. 본 발명의 방법은 일반적으로 유리하게는 모든 아미노-관능성 유기실란에 적용가능하다. 보다 특히, 이는 유리하게는 아미노실란 합성으로부터의 잔류물, 특히 아미노실란 합성의 증류로부터의 잔류물의 부가 가치 후처리의 단순하고 경제적인 수단을 제공한다.
- [0009] 이에 따라 놀랍게도 특히, 바람직하게는 압력 하에 및 액체상의 할로젠-관능성, 바람직하게는 염소-관능성 유기알콕시실란과 과량의 암모니아 또는 유기 아민의 반응, 수득된 조 생성물 및 염의 후속 분리 및 후처리에 기초하는, 아미노-관능성 유기실란의 제조로부터의 암모늄 할라이드 및/또는 유기 아민 히드로할라이드를 함유하는 잔류물을, 임의로는 먼저 본질적으로 비극성인 유기 용매를 상기 잔류물에 첨가하고, 추가적으로 강한 수성 알칼리를 첨가하고, 이들을 반응시키고- 바람직하게는 반응 동안 조절하면서-, 이어서 2개의 상의 형성 후에, 수성상을 유기상으로부터 분리하고, 유기 용매를 유기상으로부터 제거하여 저부에 남아있는 유기상을 수득함으로써 단순하고 경제적인 방식으로 후처리할 수 있다. 따라서, 단순하고 경제적으로 실행가능한 방식으로, 유리하게는 유기상의 여과 후에, 투명하고, 일반적으로 황색 내지 진한 오렌지색이며, 유리하게는 많은 적용에서 비가교된 아미노-관능성 유기실란 대신에 높은 첨가값(high addition of value)으로 사용할 수 있는, 고급(high-value) 비스- 및 트리스-아미노-관능성 유기실란을 함유하는 조성물을 수득할 수 있다. 또한, 본 발명에 따르는 방법에 의해 수득된 상기 조성물은 유리하게는 100 중량ppm 미만의 가수분해가능한 클로라이드 함량을 6 중량ppm의 검출 한계로 낮춘다. 가수분해가능한 클로라이드의 예는 유기 아민 히드로클로라이드, 암모늄 클로라이드, 클로로실란 등을 포함한다. 가수분해가능한 클로라이드는 예를 들어 질산은에 의한 전위차적정(potentiographically)으로 결정할 수 있다.
- [0010] 상기 언급된 아미노-관능성 유기실란의 제조에서 부산물로서 수득되는 비스- 또는 트리스-아미노-관능성 유기실란 (하기에서 비스- 및 트리스-실릴화 아민으로도 지칭함)은 일반적으로 가교된 아미노실란을 의미하는 것으로 이해된다. 상기 아미노-관능성 유기실란의 경우, 하기 화학식이 예시로 제공된다.
- [0011] 비가교된 아미노-관능성 유기실란, 즉 모노실릴화 아민은 하기 화학식 Ia로 나타낼 수 있다:
- [0012] [화학식 Ia]
- [0013] $R_2N[(CH_2)_2NH]_z(Z)Si(R'')_n(OR')_{3-n}$
- [0014] (상기 식 중, R기는 동일하거나 상이하고 R은 수소(H) 또는 탄소수 1 내지 4인 선형 또는 분지형 알킬기, 바람직하게는 H 또는 n-부틸이고, R' 기는 동일하거나 상이하고 R'는 수소(H) 또는 탄소수 1 내지 8인 선형 또는 분지형 알킬기 또는 아릴기, 바람직하게는 메틸 또는 에틸이고, R''기는 동일하거나 상이하고 R''는 탄소수 1 내지 8인 선형 또는 분지형 알킬기, 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 바람직하게는 메틸, 또는 아릴기이고, Z는 $-CH_2-$, $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$ 또는 $-(CH_2)(CH)CH_3(CH_2)-$ 의 군으로부터의 2가 알킬기, 바람직하게는 프로필이고, n은 0, 1, 2 또는 3, 바람직하게는 0이며 z는 0, 1 또는 2임).
- [0015] 비스-아미노-관능성 유기실란, 즉 비스-실릴화 아민은 하기 화학식 Ib:
- [0016] [화학식 Ib]
- [0017] $(R'O)_{3-n}(R'')_nSi(Z)[NH(CH_2)_2]_yNR[(CH_2)_2NH]_z(Z)Si(R'')_n(OR')_{3-n}$
- [0018] (상기 식 중, R은 수소(H) 또는 탄소수 1 내지 4인 선형 또는 분지형 알킬기, 바람직하게는 H 또는 n-부틸이고, R' 기는 동일하거나 상이하고 R'는 수소(H) 또는 탄소수 1 내지 8인 선형 또는 분지형 알킬기 또는 아릴기, 바람직하게는 메틸 또는 에틸이고, R''기는 동일하거나 상이하고 R''는 탄소수 1 내지 8인 선형 또는 분지형 알킬기, 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 바람직하게는 메틸, 또는 아릴기이고, Z기는 동일하거나 상이하고 Z는 $-CH_2-$, $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$ 또는 $-(CH_2)(CH)CH_3(CH_2)-$ 의 군으로부터의 2가 알킬기, 바람직하게는 프로필이고, n은 독립적으로 0, 1, 2 또는 3, 바람직하게는 0이며, y 및 z는 각각 독립적으로 0, 1 또는 2임),
- [0019] 바람직하게는
- [0020] $(H_3CO)_3Si(CH_2)_3NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ (비스-AMMO),

- [0021] $(H_3C_2O)_3Si(CH_2)_3NH(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$ (비스-AMEO)
- [0022] 로 설명할 수 있다.
- [0023] 트리스-아미노-관능성 유기실란, 즉 트리-실릴화 아민은 일반적으로 하기 화학식 Ic:
- [0024] [화학식 Ic]
- [0025] $[(R'O)_{3-n}(R'')_nSi(Z)[NH(CH_2)_2]_x]_3N$
- [0026] (상기 식 중, R'기는 동일하거나 상이하고 R'는 수소(H) 또는 탄소수 1 내지 8인 선형 또는 분지형 알킬기 또는 아릴기, 바람직하게는 메틸 또는 에틸이고, R''기는 동일하거나 상이하고 R''는 탄소수 1 내지 4인 선형 또는 분지형 알킬기, 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 바람직하게는 메틸, 또는 아릴기이고, Z기는 동일하거나 상이하고 Z는 $-CH_2-$, $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$ 또는 $-(CH_2)(CH)CH_3(CH_2)-$ 의 군으로부터의 2가 알킬기, 바람직하게는 프로필이고, n은 독립적으로 0, 1, 2 또는 3, 바람직하게는 0이며, X는 독립적으로 0, 1 또는 2임),
- [0027] 바람직하게는
- [0028] $[(H_3CO)_3Si(CH_2)_3]_3N$ (트리스-AMMO),
- [0029] $[(H_3C_2O)_3Si(CH_2)_3]_3N$ (트리스-AMEO)
- [0030] 로 나타낼 수 있다.
- [0031] 따라서 본 발명은 하기 화학식 Ia의 아미노-관능성 유기실란의 제조로부터의 암모늄 할라이드 및/또는 유기 아민 히드로할라이드를 함유하는 잔류물을 후처리하는 방법을 제공하고, 여기서 하기 화학식 Ia의 아미노-관능성 유기실란의 제조는 하기 화학식 II의 할로겐-관능성 유기실란을 과량의 암모니아 또는 하기 화학식 III의 유기 아민과 반응시키고 수득된 조 생성물 및 염을 후속 분리 및 후처리하여
- [0032] - 본질적으로 비극성인 유기 용매 및 수성 알칼리를 상기 잔류물에 첨가하고,
- [0033] - 이들을 바람직하게는 한정된 시간 동안 반응시키고,
- [0034] - 이어서 수성상을 유기상으로부터 분리하고,
- [0035] - 유기 용매를 유기상으로부터 제거하여
- [0036] - 잔류 유기상을 수득함으로써
- [0037] 암모늄 할라이드 및/또는 유기 아민 히드로할라이드를 함유하는 잔류물, 바람직하게는 조 생성물의 증류 후처리로부터의 잔류물을 수득하는 것에 기초한다:
- [0038] [화학식 Ia]
- [0039] $R_2N[(CH_2)_2NH]_z(Z)Si(R'')_n(OR')_{3-n}$
- [0040] (상기 식 중, R'기는 동일하거나 상이하고 R은 수소(H) 또는 탄소수 1 내지 4인 선형 또는 분지형 알킬기이고, R''기는 동일하거나 상이하고 R''는 수소(H) 또는 탄소수 1 내지 8인 선형 또는 분지형 알킬기 또는 아릴기이고, R'''기는 동일하거나 상이하고 R'''는 탄소수 1 내지 8인 선형 또는 분지형 알킬기 또는 아릴기이고, Z는 $-CH_2-$, $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$ 또는 $-(CH_2)(CH)CH_3(CH_2)-$ 의 군으로부터의 2가 알킬기이고, n은 0, 1, 2 또는 3이며, z는 0, 1 또는 2임)
- [0041] [화학식 II]
- [0042] $X-Z-Si(R'')_n(OR')_{3-n}$
- [0043] (상기 식 중, X는 Cl, Br 또는 I, 바람직하게는 Cl이고, Z는 $-CH_2-$, $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$ 또는 $-(CH_2)(CH)CH_3(CH_2)-$ 의 군으로부터의 2가 알킬기, 바람직하게는 프로필이고, R'기는 동일하거나 상이하고, R'는 수소(H) 또는 탄소수 1 내지 8인 선형 또는 분지형 알킬기 또는 아릴기, 바람직하게는 메틸 또는 에틸이고, R''기는 동일하거나 상이하고 R''는 탄소수 1 내지 8인 선형 또는 분지형 알킬기, 예컨대 메틸, 에틸, 프로필,

부틸, 바람직하게는 메틸, 또는 아틸기이며, n은 0, 1, 2 또는 3, 바람직하게는 0임)

[0044] [화학식 III]

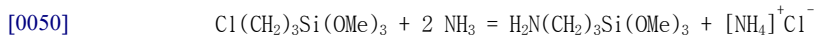
[0045] $RNH[(CH_2)_nNH]_zR$

[0046] (상기 식 중, R기는 동일하거나 상이하고 R은 수소(H) 또는 탄소수 1 내지 4인 선형 또는 분지형 알킬기, 바람직하게는 H 또는 n-부틸이며, z는 0, 1 또는 2임).

[0047] 사용되는 화학식 II의 할로젠-관능성 유기알콕시실란은 바람직하게는 3-클로로프로필트리메톡시실란, 3-클로로프로필트리에톡시실란, 3-클로로프로필메틸디메톡시실란 또는 3-클로로프로필메틸디에톡시실란이지만, 이에 한정되지는 않는다. 그러나, 또한 다른 클로로알킬알콕시실란, 예를 들어 3-클로로프로필디에틸메톡시실란 또는 3-클로로프로필메틸프로필에톡시실란을 사용할 수 있다.

[0048] 또한, 화학식 Ia의 유기아미노알킬-관능성 알콕시실란의 제조에서, 이미 언급한 암모니아 대신, 유리하게는 화학식 III의 유기 아민, 예를 들어 메틸아민, 디메틸아민, 에틸아민, 디에틸아민 또는 프로필아민을 사용할 수 있지만, 이에 한정되지는 않는다.

[0049] 아미노-관능성 유기실란을 위한 상기 제조 방법에서, 잔류물은 히드로할라이드 또는 할로젠 염을 형성한다. 상기 절차는 하기 식에 의해 예시로서 설명할 수 있다:



[0053] 아미노실란 제조 공정의 염 제거로부터의 잔류물은 고체 또는 액체 형태로 존재할 수 있고 바람직하게는 조 생성물의 결정화 유닛에서 또는 증류 후처리에서 수득된다.

[0054] 본 발명에 따라 후처리되는 잔류물은 임의로는 먼저 바람직하게는 핵산, 헵탄, 옥탄, 시클로헥산, 특히 톨루엔, 및 추가의 비극성 용매의 군으로부터 선택된 본질적으로 비극성인 유기 용매와 혼합시킬 수 있고, 후속적으로 보다 특히 수성 알칼리, 바람직하게는 pH가 12 이상, 보다 바람직하게는 13 내지 14인 강한 알칼리와 충분히 혼합할 수 있다. pH는 당업자에게 그 자체로 알려진 방식으로, 예를 들어 pH 시험지에 의해 측정할 수 있다. 사용된 알칼리는 바람직하게는 NaOH 또는 KOH 용액이다.

[0055] 수성 알칼리의 농도는 후처리 후에 수성상의 pH가 12가 되도록 선택할 수 있다. 12 초과인 pH 값이 바람직하다. 수성상의 부피는 후처리 동안 형성된 NaCl의 양에 의해 측정할 수 있고, 일반적으로 원료의 유리 클로라이드 함량에 따라 달라진다.

[0056] 이에 따라 수득된 혼합물은 적절하게는 교반하면서 30분 이하, 바람직하게는 15초 내지 10분, 보다 바람직하게는 20초 내지 5분, 매우 보다 바람직하게는 25초 내지 3분, 특히 30초 내지 1분 동안 반응시킬 수 있다.

[0057] 후처리를 5 내지 100°C, 보다 바람직하게는 10 내지 60°C, 특히 바람직하게는 20 내지 40°C의 범위의 온도에서 실시하는 것이 바람직하다. 저부 출구 및 표시창(viewing window)을 포함하는 원추상으로 점차 좁아지는 (conically tapering) 저부를 가지는 가열가능한/냉각가능한 교반된 탱크에서 작업하는 것이 바람직하다. 탱크 및 교반기는 바람직하게는 비-러스팅(non-rusting) 물질, 예를 들어 스테인리스 강철 또는 에나멜 강철로부터 제조된다.

[0058] 일반적으로, 2개의 상은 단지 짧은 정지 시간 후에 형성되고, 이는 서로로부터 뚜렷이 분리된다. 2개의 상의 형성 후에, 수성상을 탱크의 저부 밸브를 통해 유기상으로부터 배출시켜 유기상으로부터 분리할 수 있다.

[0059] 수성상은 일반적으로 반응에서 형성된 염을 용해된 형태로 함유하고; 예를 들어 수산화나트륨 용액을 사용하는 경우에, 이에 따라 수성상은 용해된 NaCl을 함유한다. 제거된 수성상은 적합하게는 추가로 12 이상의 pH를 가져야 한다.

[0060] 이어서 유기상을 추가의 분리 유닛으로, 예를 들어 증류 단계로 이동시킬 수 있거나, 박막 증발기를 통해 또는 단-경로 증발기를 통해 수행할 수 있다. 여기서 유기 용매, 바람직하게는 톨루엔을 바람직하게는, 감압하의 제

거에 의해 적절하게 제거한다.

- [0061] 유기상은 저부에 남게되고, 적절하게는 여과하고/하거나 증류하여 비스- 및 트리스-아미노-관능성 유기실란을 함유하는 조성물을 수득한다. 따라서, 본 발명에 따르면, 투명하고, 일반적으로 무색이고, 황색 내지 진한 오렌지색이며, 유리하게는 많은 적용에서 비가교된 아미노-관능성 유기실란 대신에 사용할 수 있는, 고급 비스- 및 트리스-아미노-관능성 유기실란을 함유하는 조성물을 수득할 수 있다.
- [0062] 그러나, 본 발명에 따라 수득된 유기상의 특정 개별 구성성분을 수득하기 위해 본 발명에 따르는 방법에 의해 수득가능한 유기상을 미세 증류할 수도 있다.
- [0063] 보다 특히, 본 발명에 따르는 방법에서의 절차는 하기와 같을 수 있다:
- [0064] - A) 압력 하에 온도 증가와 함께, 바람직하게는 10 내지 100 bar 및 10 내지 120°C에서, 하기 화학식 II의 할로젠-관능성 유기실란을 액체상으로 과량의 암모니아 또는 하기 화학식 III의 유기 아민과 반응시키고,
- [0065] - B) 이어서 과량의 암모니아 또는 유기 아민을, 예를 들어 플래싱 오프(flashing off) 또는 증류에 의해 제거하여, 액체상에 완전히 용해된 암모늄 할라이드 또는 유기 아민 히드로할라이드를 남기고,
- [0066] - C) 이에 따라 수득된 액체상을 결정화기로 이동시키고, 상기 결정화기를 이전 반응 단계보다 낮은 압력 수준에서 작동시키고, 암모늄 할라이드 또는 유기 아민 히드로할라이드 및 조 생성물을 분리하고,
- [0067] - D) 증류하여 조 생성물로부터 화학식 Ia의 1종 이상의 아미노-관능성 유기실란을 수득하고,
- [0068] - E) 증류로부터의 잔류물에 비극성 유기 용매 및 강한 수성 알칼리를 첨가하고, 혼합하고 이들을 반응시키고, 이어서 수성 염-함유 상을 유기상으로부터 분리하고, 유기 용매를 유기상으로부터 증류하고, 임의로는 저부에 남아있는 유기상을 여과하여 비스- 및 트리스-아미노-관능성 유기실란(화학식 Ib 및 Ic 참조)을 함유하는 조성물을 수득하는 것
- [0069] 이 바람직하다:
- [0070] [화학식 II]
- [0071] $X-Z-Si(R'')_n(OR')_{3-n}$
- [0072] (상기 식 중, X는 Cl, Br 또는 I이고, Z는 $-CH_2-$, $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$ 또는 $-(CH_2)(CH)CH_3(CH_2)-$ 의 군으로부터의 2가 알킬기이고, R'기는 동일하거나 상이하고, R'는 수소(H) 또는 탄소수 1 내지 8인 선형 또는 분지형 알킬기 또는 아틸기이고, R''기는 동일하거나 상이하고 R''는 탄소수 1 내지 8인 선형 또는 분지형 알킬기 또는 아틸기이며, n은 0, 1, 2 또는 3임)
- [0073] [화학식 III]
- [0074] $RNH(CH_2)_zNH_zR$
- [0075] (상기 식 중, R기는 동일하거나 상이하고 R은 수소(H) 또는 탄소수 1 내지 4인 선형 또는 분지형 알킬기, 바람직하게는 H 또는 n-부틸이며, z는 0, 1 또는 2임).
- [0076] 따라서, 보다 특히는 유리한 방식으로, 폐기되어야 하는, 조 생성물 (D)의 증류로부터의 잔류물로부터 높은 첨가값으로 화학식 Ib 및 Ic의 비스- 및 트리스-실릴화 아민을 함유하는 조성물을 수득할 수 있다.
- [0077] 1-아미노메틸트리메톡시실란, 1-아미노메틸트리에톡시실란, 1-아미노메틸메틸디메톡시실란, 1-아미노메틸메틸디에톡시실란, 2-아미노에틸트리메톡시실란, 2-아미노에틸트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란 (AMMO), 3-아미노프로필트리에톡시실란 (AMEO), 3-아미노프로필메틸디메톡시실란, 3-아미노프로필메틸디에톡시실란, N-메틸-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-메틸-3-아미노프로필트리에톡시실란, N-부틸-3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필디메틸메톡시실란, 3-아미노프로필디메틸에톡시실란, 3-아미노프로필트리메틸실란, 3-아미노-2-메틸프로필트리메톡시실란, 3-아미노-2-메틸프로필트리에톡시실란, N-[2-아미노에틸]-3-아미노프로필트리메톡시실란 (DAMO), N-[2-아미노에틸]-3-아미노프로필트리에톡시실란, N-[2-아미노에틸]-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-[2-아미노에틸]-3-아미노프로필메틸디에톡시실란, N,N-비스[2-아미노에틸]-3-아미노프로필트리메톡시실란, N,N-비스[2-아미노에틸]-3-아미노프로필트리에톡시실란, N-[2-아미노에틸]-N'-[2-아미노에틸]-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-[2-아미노에틸]-N'-[2-아미노에틸]-3-아미노프로필트리에톡시실란(이들 몇몇 예는 단지 예로서 언급한 것이다) (화학식 Ia 참조), 및 비스- 및 트리스-아미노-관능성 유기실란을 함유하는 상응하

는 본 발명의 조성물, 즉 화학식 Ib 및 Ic의 상응하는 비스- 및 트리스-실릴화 아민을 함유하는 조성물의 제조에서 본 발명에 따르는 방법을 실시하는 것이 바람직하다.

[0078] 상기 상술한 공정 단계, 특히 단계 A 내지 D의 바람직한 실시를 위해, 추가로 EP 1 295 889 A2호, EP 1 209 162 A2호, DE 101 40 563 A1호 및 EP 0 849 271 A2호의 내용을 참조한다. 이들은 본 출원의 개시물에 완전히 포함된다.

[0079] 본 발명에 따르는 방법의 상기 기재한 바람직한 실시양태에서, 일반적으로 화학식 II의 할로젠-관능성 유기실란을 압력하에 및 온도 증가와 함께 액체상으로 과량의 암모니아 또는 화학식 III의 유기 아민과 반응시킬 수 있다. 후속적으로, 과량의 암모니아 또는 유기 아민을 압력하에 플래싱 오프 또는 증류 제거할 수 있고, 이 경우에 형성된 암모늄 할라이드 또는 유기 아민 히드로할라이드는 적합하게는 액체상에 완전히 용해된 채로 남아있게 된다. 이어서, 이에 따라 수득된 액체상을 예를 들어 결정화기로 이동시키고, 상기 결정화기를 초기에 유기 액체 또는 유기규소 액체 또는 상기 액체의 혼합물, 바람직하게는 톨루엔 또는 헥산, 헵탄, 옥탄, 시클로헥산 또는 이들의 혼합물로 충전하며, 상기 결정화기를 이전 반응 단계보다 낮은 압력 수준에서 작동시킬 수 있다. 일반적으로, 암모니아 또는 유기 아민의 잔량을, 임의로는 추가로 온도-조절된 에너지 공급에 의해 증류 제거한다. 또한 상기 결정화기를 냉각시킬 수 있다. 암모늄 할라이드 또는 유기 아민 히드로할라이드를 함유하고 결정화기에서 형성되는 염을 이어서 조 생성물로부터, 예를 들어 여과에 의해 제거할 수 있고, 순수한 아미노-관능성 유기실란을 그 자체로 알려진 방식으로 조 생성물로부터 수득할 수 있다. 이를 위해, 임의로는 표준 압력 또는 감압 하에 수행할 수 있는 분별 증류를 일반적으로 실시한다. 유기 아민을 사용하는 경우에, 결정화기로부터의 염 잔류물을 유리하게는 증류로부터의 잔류물과 배합할 수 있다. 후속적으로, 수득된 잔류물을 본 발명에 따라 개별적으로 또는 함께 후처리할 수 있다. 예를 들어, 비스- 및 트리스-아미노-관능성 조성물을 수득하기 위해, 단순하고 경제적으로 실행가능한 방식으로, 본질적으로 비극성인 유기 용매 및 강한 수성 알칼리를 상기 잔류물에 첨가할 수 있고, 상기 혼합물을 임의로는 가열하고, 혼합하고 바람직하게는 조절된 방식으로 반응시킬 수 있다. 후속적으로, 유리하게는 실제로 양적으로 염이 용해된 (taken up) 수성상을 유기상으로부터 제거할 수 있고, 상기 용매를 유기상으로부터, 바람직하게는 감압하에 제거할 수 있다. 비스- 및 트리스-아미노-관능성 유기실란을 함유하는 조성물(화학식 Ib 및 Ic 참조)을 수득하기 위해, 저부에 남아있는 유기상을, 예를 들어 여과기 또는 원심분리기를 사용하여 여과할 수도 있다. 또한, 유리하게는 재순환하고 특히 결정화기 및/또는 증류로부터의 잔류물과 배합하고, 본 발명에 따라 후처리할 수 있는, 암모늄 할라이드 또는 암모늄 히드로할라이드를 함유하는 잔류물이 남아있을 수 있다.

[0080] 따라서 본 발명은 또한 본 발명에 따르는 방법에 의해 수득가능한 비스- 및 트리스-아미노-관능성 유기실란을 함유하는 조성물을 제공한다.

[0081] 보다 특히, 본 발명에 따라 수득되는 것은 각 경우에 전체 조성물을 기준으로, 비스-아미노-관능성 유기실란 70 내지 98 몰%, 바람직하게는 80 내지 95 몰%, 보다 바람직하게는 88 내지 91 몰%, 트리스-아미노-관능성 유기실란 0 내지 20 몰%, 바람직하게는 0.5 내지 15 몰%, 보다 바람직하게는 4 내지 8 몰%, 매우 보다 바람직하게는 4 내지 6 몰%, 소위 디실록산 1 내지 20 몰%, 바람직하게는 3 내지 15 몰%, 보다 바람직하게는 4 내지 6 몰%, 및 가수분해가능한 할라이드 20 중량ppm 미만, 바람직하게는 검출 한계 아래인 6 중량ppm 미만의 함량을 가지는 조성물이다. 또한, 본 발명의 조성물은 모노실릴화 아민 소량, 조성물을 기준으로 일반적으로 0 내지 10 몰%, 예를 들어 0.1, 0.5, 1, 1.5, 2 내지 5 몰%를 함유할 수 있다.

[0082] 이어서 단순하고 경제적으로 실행가능한 방식으로 잔류물로부터 수득된 상기 조성물을 높은 첨가값으로 유리하게는 단지 몇몇 유리한 적용 예로 언급되는 접착 촉진제로서, 코팅 시스템에서 구성성분으로서, 페인트 및 코팅 물질에서 구성성분으로서, 드릴링 보조제로서, 미네랄 오일의 추출 및 수송에서 제제로서 또는 첨가제로서, (예를 들어 WO 05/124100호, WO 05/124099호, US 4,498,538호, US 4,580,633호 및 US 2004/0177957 A1호로부터 자명함), 특히 모래-풍부 토양층의 강화 또는 통합을 위한 제제로서 또는 제제에서, 에폭시 수지 및 페놀 수지에서 구성성분으로서, 플라스틱에서 구성성분으로서, 유리 섬유 및 미네랄 섬유 표면의 개질, 또는 플라스틱의 유리 섬유 보강을 위한 유기적으로 개질된 유리에서 구성성분으로서, 사이징에서 및 충전제 및 안료의 처리를 위한 구성성분으로서, 및 접착제 및 밀봉제에서 첨가제로서 사용할 수 있다.

[0083] 따라서 본 발명은 마찬가지로 본 발명의 조성물의 상기 언급한 적용을 위한 용도를 제공한다.

[0084] 이용가능한 아미노실란의 본 발명에 따르는 방법에 의한 상기 잔류물의 후처리에 의한 회수율은 유리하게는 약 98% 이상이다. 본 발명은 하기 실시예에 의해 제한되는 것 없이 상세하게 설명된다.

- [0085] 실시예:
- [0086] 가수분해가능한 클로라이드의 질산은에 의한 직접적인 전위차 적정에 의한 분석 방법:
- [0087] 적용 범위:
- [0088] 6 - 1,000 mg/kg
- [0089] 화학물질
- [0090] 물 : 증류수 또는 탈이온수
- [0091] 아세트산 : 분석용, ≥ 99.8% (빙초산), 보관 수명 5년
- [0092] 에탄올 : 변성, 보관 수명 10년
- [0093] 질산은 : 0.1 몰/ℓ, 예를 들어 머크(Merck)로부터 사용 준비된 검정 용액, 보관 수명: 2년, 개봉후 2개월
- [0094] 질산은 : 0.01 몰/ℓ 또는 0.005 몰/ℓ, 검정 용액, 6.4로부터의 용액을 희석시켜 제조함, 보관 수명 2개월
- [0095] 염화나트륨 : 0.01 몰/ℓ, 검정 용액: 보관 수명: 6개월
- [0096] c(NaCl)=0.1 몰/ℓ 인 머크로부터의 앰플, 예를 들어 티트리졸(Titrisol)7로부터 검정 용액의 제조
- [0097] 기구 및 소프트웨어
- [0098] 150 ml 비커, 긴 형태(tall form)
- [0099] 10 ml, 25 ml 및 100 ml 측정 실린더
- [0100] 자동 적정기: 예를 들어 은 막대 전극 및 Ag/AgCl 기준 전극을 가지는 메트로姆(Metrohm) 682
- [0101] 자석 교반기 및 테플론-피복된 교반 막대
- [0102] 절차
- [0103] 적정량의 샘플을 150 ml 비커에 넣고 에탄올 20 ml 및 아세트산 80 ml와 혼합하였다. 이어서 이를 질산은 용액에 의해 전위차 적정을 실시하였다. 동일한 양의 시약을 바탕값(blank value)을 측정하는 데에 사용하였다.
- [0104] 평가:
- [0105] 타이트로프로세서(titroprocessor)를 일반적으로 클로라이드의 질량에 의한 비율을 적정 직후에 mg/kg으로 표현하도록 프로그래밍하였다.
- [0106] 이를 위해 그리고 수동 평가를 위해, 하기 식을 적용하였다:

$$\frac{(V_T - V_{BI}) \times C_{AgNO_3} \times 35.5 \times 1000}{E} = \text{mg Cl}^-/\text{kg}$$
- [0107] E
- [0108] V_T = AgNO₃ 용액의 소비량, ml
- [0109] V_{BI} = AgNO₃ 용액의 측정된 바탕값, ml
- [0110] C_{AgNO_3} = AgNO₃ 용액의 농도, 몰/ℓ
- [0111] 35.5 = 클로라이드의 몰 질량, g/몰
- [0112] 1000 = 전환 계수, g/kg
- [0113] E = 출발 중량, g

- [0114] pH 측정:
- [0115] pH 값은 pH 지시약 스트립(strip) (머크로부터)에 의해 측정하였다.
- [0116] 실시예 1 (EJ/V35/06)
- [0117] DE 101 40 563 A1호에 따르는 AMEO 제조 공정으로부터 클로라이드 함량이 7.2 중량%인 갈색 잔류물 500 g을 교반된 기구에서 50℃에서 톨루엔 250 ml와 혼합하고, 25℃로 냉각시켰다. 후속적으로, NaOH 용액 (NaOH 62 g, H₂O 200 g)을 첨가하고 상기 용액을 30초 동안 격렬하게 교반하였다. 자발적으로 상 분리가 일어났다. 수성상을 배출하였다. NaCl을 수성상에 완전히 용해시키고, pH가 14로 측정되었다. 80℃에서 감압하에 유기상으로부터 톨루엔을 제거하였다. 생성물을 여과하였다.
- [0118] 이로써, 가수분해가능한 클로라이드 함량이 6 중량ppm 미만인 투명한 황갈색 액체가 수득되었다. 내부 표준에 의한 GC 분석은 비스-AMEO 88 중량%, 트리스-AMEO 8.0 중량%를 나타내었다. 디실록산 함량 5.6 몰%는 ²⁹Si NMR 스펙트럼으로부터 추론하였다. 수율은 95%이었다.
- [0119] 가수분해 또는 축합을 ²⁹Si NMR에 의해 검사하였다. M 구조에서 4.4 몰% 내지 5.6 몰%의 적은 증가만이 발견되었고, 즉 수성 후처리 동안 가수분해 또는 축합이 거의 일어나지 않았다.
- [0120] 실시예 2 (EJ/V32/06)
- [0121] DE 101 40 563 A1호에 따르는 AMEO 제조 공정으로부터 클로라이드 함량이 7.5 중량%인 황색 잔류물 500 g을 교반된 기구에서 50℃에서 톨루엔 250 ml와 혼합하고, 25℃로 냉각시켰다. 후속적으로, NaOH 용액 (NaOH 62 g, H₂O 150 g)을 첨가하고 상기 용액을 30초 동안 격렬하게 교반하였다. 자발적으로 상 분리가 일어났다. 수성상을 배출하였다. 수성상에 소량의 고체 NaCl이 여전히 존재하였고, 수성상의 pH는 14이었다. 80℃에서 감압하에 유기상으로부터 톨루엔을 제거하였다. 생성물을 여과하였다.
- [0122] 이로써, 클로라이드 함량이 9.0 중량ppm인 투명한 황색 액체가 수득되었다. 내부 표준에 의한 GC 분석은 비스-AMEO 81.8 중량%, 트리스-AMEO 5.7 중량%를 나타내었다. 디실록산 함량 4 몰%는 ²⁹Si NMR 스펙트럼으로부터 추론하였다. 수율은 98%이었다.
- [0123] 실시예 3 (EJ/V33/06)
- [0124] DE 101 40 563 A1호에 따르는 AMEO 제조 공정으로부터 클로라이드 함량이 7.1 중량%인 황색 잔류물 500 g을 교반된 기구에서 50℃에서 톨루엔 250 g과 혼합하고, 25℃로 냉각시켰다. 후속적으로, NaOH 용액 (NaOH 25.6 g, H₂O 180 g)을 첨가하고 상기 용액을 30초 동안 격렬하게 교반하였다. 자발적으로 상 분리가 일어났다. 수성상을 배출하였다. 수성상에 소량의 고체 NaCl이 여전히 존재하였고, 수성상의 pH는 14이었다. 80℃에서 감압하에 유기상으로부터 톨루엔을 제거하였다. 생성물을 여과하였다.
- [0125] 이로써, 클로라이드 함량이 6.0 중량ppm 미만인 투명한 황색 액체가 수득되었다. 내부 표준에 의한 GC 분석은 비스-AMEO 88.1 중량%, 트리스-AMEO 8.0 중량%를 나타내었다. 디실록산 함량 5.3 몰%는 ²⁹Si NMR 스펙트럼으로부터 추론하였다. 수율은 96%이었다.
- [0126] 실시예 4 (EJ/V40/06)
- [0127] DE 101 40 563 A1호에 따르는 AMEO 제조 공정으로부터 클로라이드 함량이 6.1 중량%인 황색 잔류물 125 g을 교반된 기구에서 50℃에서 톨루엔 31.25 g과 혼합하고, 25℃로 냉각시켰다. 후속적으로, NaOH 용액 (NaOH 15.5 g, H₂O 50 g)을 첨가하고 상기 용액을 30초 동안 격렬하게 교반하였다. 자발적으로 상 분리가 일어났다. 수성상을 배출하였다. 형성된 NaCl을 수성상에 완전히 용해시켰고, 수성상의 pH는 14이었다. 80℃에서 감압하에 유기상으로부터 톨루엔을 제거하고, 생성물을 여과하였다.
- [0128] 이로써, 가수분해가능한 클로라이드 함량이 30 중량ppm인 투명한 황색 액체가 수득되었다. 내부 표준에 의한 GC 분석은 비스-AMEO 64.6 중량%, 트리스-AMEO 6.6 중량%를 나타내었다. 디실록산 함량 8.4 몰%는 ²⁹Si NMR 스펙트럼으로부터 추론하였다. 수율은 89%이었다.
- [0129] 실시예 5 (EJ/V76/06)

- [0130] AMEO 히드로클로라이드, 비스-AMEO 히드로클로라이드 및 트리스-AMEO 히드로클로라이드를 포함하고 클로라이드 함량이 5.2 중량%인 황색 잔류물 546.8 g을 교반된 기구에서 50℃에서 톨루엔 273.4 g과 혼합하고, 25℃로 냉각시켰다. 후속적으로, NaOH 용액 (NaOH 67.8 g, H₂O 219.0 g)을 첨가하고 상기 용액을 30초 동안 격렬하게 교반하였다. 자발적으로 상 분리가 일어났다. 수성상을 배출하였다. 형성된 NaCl을 수성상에 완전히 용해시켰고, 수성상의 pH는 14이었다. 80℃에서 감압하에 유기상으로부터 톨루엔을 제거하였다. 생성물을 여과하였다.
- [0131] 이로써, 가수분해가능한 클로라이드 함량이 6 중량ppm 미만인 투명한 황색 액체가 수득되었다. 내부 표준에 의한 GC 분석은 AMEO 19.0 중량%, 비스-AMEO 56.0 중량%, 트리스-AMEO 12.0 중량%를 나타내었다. 디실록산 함량 9.9 몰%는 ²⁹Si NMR 스펙트럼으로부터 추론하였다. 수율은 92%이었다.
- [0132] 실시예 6 (EJ/V80/06)
- [0133] AMEO 히드로클로라이드, 비스-AMEO 히드로클로라이드 및 트리스-AMEO 히드로클로라이드를 포함하고 클로라이드 함량이 6.2 중량%인 황색 잔류물 286.0 g을 교반된 기구에서 50℃에서 톨루엔 143 g과 혼합하고, 25℃로 냉각시켰다. 후속적으로, NaOH 용액 (NaOH 35.5 g, H₂O 114.6 g)을 첨가하고 상기 용액을 30초 동안 격렬하게 교반하였다. 자발적으로 상 분리가 일어났다. 수성상을 배출하였다. 형성된 NaCl을 수성상에 완전히 용해시켰고, 수성상의 pH는 14이었다. 80℃에서 감압하에 유기상으로부터 톨루엔을 제거하였다. 생성물을 여과하였다.
- [0134] 이로써, 가수분해가능한 클로라이드 함량이 40 중량ppm인 투명한 황색 액체가 수득되었다. 내부 표준에 의한 GC 분석은 AMEO 32.0 중량%, 비스-AMEO 46.6 중량%, 트리스-AMEO 12.4 중량%를 나타내었다. 디실록산 함량 8.1 몰%는 ²⁹Si NMR 스펙트럼으로부터 추론하였다. 수율은 93%이었다.
- [0135] 실시예 7 (EJ/V82/06)
- [0136] AMEO 히드로클로라이드, 비스-AMEO 히드로클로라이드 및 트리스-AMEO 히드로클로라이드를 포함하고 클로라이드 함량이 7.3 중량%인 황색 잔류물 242.1 g을 교반된 기구에서 50℃에서 톨루엔 143.2 g과 혼합하고, 25℃로 냉각시켰다. 후속적으로, NaOH 용액 (NaOH 35.5 g, H₂O 114.6 g)을 첨가하고 상기 용액을 30초 동안 격렬하게 교반하였다. 자발적으로 상 분리가 일어났다. 수성상을 배출하였다. 형성된 NaCl을 수성상에 완전히 용해시켰고, 수성상의 pH는 14이었다. 80℃에서 감압하에 유기상으로부터 톨루엔을 제거하였다. 생성물을 여과하였다.
- [0137] 이로써, 가수분해가능한 클로라이드 함량이 9 중량ppm인 투명한 황색 액체가 수득되었다. 내부 표준에 의한 GC 분석은 AMEO 19.4 중량%, 비스-AMEO 52.6 중량%, 트리스-AMEO 26.5 중량%를 나타내었다. 디실록산 함량 6.3 몰%는 ²⁹Si NMR 스펙트럼으로부터 추론하였다. 수율은 95%이었다.
- [0138] 실시예 8 (EJ/V91/06)
- [0139] 비스-AMMO 히드로클로라이드 및 트리스-AMMO 히드로클로라이드를 포함하고 클로라이드 함량이 9.1 중량%인 황색 잔류물 125.0 g을 교반된 기구에서 50℃에서 톨루엔 125 g과 혼합하고, 25℃로 냉각시켰다. 후속적으로, NaOH 용액 (NaOH 15.5 g, H₂O 50.0 g)을 첨가하고 상기 용액을 30초 동안 격렬하게 교반하였다. 자발적으로 상 분리가 일어났다. 수성상을 배출하였다. H₂O 10 g을 첨가한 후에, 형성된 NaCl을 수성상에 완전히 용해시켰고, 수성상의 pH는 14이었다. 80℃에서 감압하에 유기상으로부터 톨루엔을 제거하였다. 생성물을 여과하였다.
- [0140] 이로써, 가수분해가능한 클로라이드 함량이 6 중량ppm 미만인 투명한 황색 액체가 수득되었다. 내부 표준에 의한 GC 분석은 비스-AMMO 81.2 중량%, 트리스-AMMO 7.0 중량%를 나타내었다. 수율은 90%이었다.
- [0141] 실시예 9 (EJ/V84/06)
- [0142] DAMO 히드로클로라이드, 비스-DAMO 히드로클로라이드 및 트리스-DAMO 히드로클로라이드를 포함하고 클로라이드 함량이 6.6 중량%인 황색 잔류물 266.3 g을 교반된 기구에서 50℃에서 시클로헥산 155.6 g과 혼합하고, 25℃로 냉각시켰다. 후속적으로, NaOH 용액 (NaOH 33.0 g, H₂O 106.5 g)을 첨가하고 상기 용액을 30초 동안 격렬하게 교반하였다. 자발적으로 상 분리가 일어났다. 수성상을 배출하였다. 형성된 NaCl을 수성상에 완전히 용해시켰고, 수성상의 pH는 14이었다. 80℃에서 감압하에 유기상으로부터 시클로헥산을 제거하였다. 생성물을 여과하였다.
- [0143] 이로써, 가수분해가능한 클로라이드 함량이 720 중량ppm인 투명한 황색 액체가 수득되었다. 내부 표준에 의한

GC 분석은 DAMO 23.2 중량%, 비스-DAMO 56.2 중량%, 트리스-DAMO 5.6 중량%를 나타내었다. 수율은 85%이었다.