



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년03월07일
(11) 등록번호 10-2776100
(24) 등록일자 2025년02월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 71/04 (2006.01) C07D 327/04 (2006.01)
C09D 175/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 71/04 (2013.01)
C07D 327/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-7028332
(22) 출원일자(국제) 2020년02월07일
심사청구일자 2023년02월07일
(85) 번역문제출일자 2021년09월03일
(65) 공개번호 10-2021-0126639
(43) 공개일자 2021년10월20일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2020/053083
(87) 국제공개번호 WO 2020/161281
국제공개일자 2020년08월13일
(30) 우선권주장
19156254.5 2019년02월08일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
US20210395450 A1
US20210395439 A1
WO1998026005 A1

(73) 특허권자
바스프 에스이
독일 루트비히스하펜 암 라인 67056 칼-보쉬-스트라세 38
(72) 발명자
티엘, 인드레
독일 67056 루트빅샤펜 칼-보쉬-스트라세 38
부름, 토마스
독일 67056 루트빅샤펜 칼-보쉬-스트라세 38
루돌프, 피터
독일 67056 루트빅샤펜 칼-보쉬-스트라세 38
(74) 대리인
장덕순, 이귀동

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 유은결

(54) 발명의 명칭 **우레탄 기 및 규소 원자를 포함하는 경화 중합체의 제조**

(57) 요약

우레탄 기 및 규소 원자를 포함하는 가교 중합체의 제조 방법으로서, 여기서 a) 5-원 시클릭 모노티오카르보네이트 기를 갖는 화합물 A), 및 1급 또는 2급 아미노 기 또는 블로킹된 아미노 기로부터 선택된 아미노 기를 갖는 화합물 B), 및 임의적으로, -SH 기와 반응하는 적어도 1개의 관능기를 갖는 화합물 C)를 출발 물질로서 사용하고, 여기서 상기 화합물 중 1종은 규소-관능기를 포함하고, 여기서 화합물 A), B) 및 임의적으로 C)는, 예를 들어, 하기와 같이 b1) 화합물 A) 및 B) 및 임의적으로 C)를 물의 배제 하에 반응시켜 경화성 규소-관능기를 갖는 중합체를 수득하는 단계, 및 b2) 상기 중합체를 표면, 간극 또는 3차원적 주형에 적용하고, 규소-관능기를 주위의 물로 경화시키는 단계에 의해 가공되는 것인 방법이 제공된다. 중합체는 중합체 100 g당 0.001 내지 0.3 mol의 규소를 포함한다.

(52) CPC특허분류
C09D 175/00 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

우레탄 기 및 규소 원자를 포함하는 가교 중합체의 제조 방법으로서, 여기서

a) 적어도 1개의 5-원 시클릭 모노티오카르보네이트 기를 갖는 화합물 A), 및

하기에서 아미노 기로서 지칭되는, 1급 또는 2급 아미노 기 또는 블로킹된 1급 또는 2급 아미노 기로부터 선택된 적어도 1개의 아미노 기를 갖는 화합물 B),

및 임의적으로, -SH 기와 반응하는 적어도 1개의 관능기를 갖는 화합물 C)

를 출발 물질로서 사용하고,

여기서 출발 물질로서 사용되는 화합물 중 적어도 1종은 규소-관능기를 포함하고,

여기서 화합물 A), B) 및 임의적으로 C)는 하기와 같은 단계에 의해 가공되는 것인 방법:

b1) 화합물 A) 및 B) 및 임의적으로 C)를 물의 배제 하에 반응시켜 여전히 경화성인 규소-관능기를 갖는 중합체를 수득하는 단계, 및

b2) b1)에서 수득된 중합체를 표면, 간극 또는 3차원적 주형에 적용하고, 규소-관능기를 주위의 물로 경화시키는 단계,

또는 대안적으로,

c1) 화합물 A) 및 B) 및 임의적으로 C)를 표면, 간극 또는 3차원적 주형에 적용하는 단계, 및

c2) 1 단계로 화합물을 반응시키고 규소-관능기를 주위의 물로 경화시키는 단계,

또는 대안적으로,

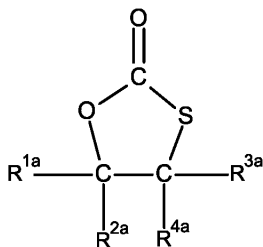
d1) 규소-관능기를 갖는 화합물 A) 또는 규소-관능기를 갖는 화합물 B) 또는 규소-관능기를 갖는 화합물 C) 또는 이러한 화합물의 추가의 화합물 A) 내지 C)와의 혼합물로서, 화합물 A) 및 B)를 조합하여 포함하지 않는 혼합물을 표면, 간극 또는 3차원적 주형에 적용하는 단계, 및

d2) 규소-관능기를 주위의 물로 경화시키는 단계, 및

d3) 이어서, 결여된 화합물 A), B) 및 임의적으로 C)를 첨가하고, 이들 화합물을 반응시키는 단계.

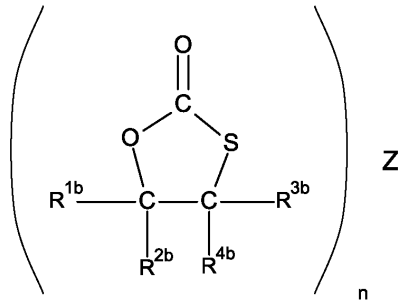
청구항 2

제1항에 있어서, 화합물 A)가 화학식 (I)의 화합물:



여기서 R^{1a} 내지 R^{4a}는 서로 독립적으로 수소 또는 50개 이하의 탄소 원자를 갖는 유기 기를 나타내며, 여기서, 대안적으로, R^{2a}, R^{4a} 및 티오카르보네이트 기의 2개의 탄소 원자는 또한 함께 5 내지 10-원 탄소 고리를 형성할 수 있음,

또는 화학식 (II)의 화합물인 방법:



여기서 R^{1b} 내지 R^{4b} 는 서로 독립적으로 수소 또는 50개 이하의 탄소 원자를 갖는 유기 기를 나타내며, 여기서, 대안적으로, R^{2b} , R^{4b} 및 모노티오카르보네이트 기의 2개의 탄소 원자는 또한 함께 5 내지 10-원 탄소 고리를 형성할 수 있고, 여기서 R^{1b} 내지 R^{4b} 기 중 하나는 Z에 대한 연결기이고, n은 적어도 2의 정수를 나타내고, Z는 n-가 유기 기를 나타냄.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 화합물 B)가 1 내지 5개의 아미노 기를 포함하는 것인 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, -SH와 반응하는 화합물 C)의 관능기가 비-방향족 에틸렌계 불포화 기 또는 에폭시 기로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 화합물 B)가 규소-관능기를 포함하는 것인 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 규소-관능기가 화학식 $-SiR^{1s}R^{2s}R^{3s}$ 의 알콕시실란 기이며, 여기서 R^{1s} 내지 R^{3s} 기 중 적어도 1개는 알콕시 기이고, 다른 나머지 R^{1s} 내지 R^{3s} 기는 수소 또는 알킬 기인 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, R^{1s} 내지 R^{3s} 기 중 2 또는 3개가 알콕시 기이고, 나머지 R^{1s} 내지 R^{3s} 기가 알킬 기인 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 화합물 A), B) 및 C)의 혼합물이 21°C, 1 bar에서 액체인 방법.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 방법 단계 b1) 내지 b2)가 수행되는 것인 방법.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 우레탄 기 및 규소 원자를 포함하는 가교 중합체 내의 규소의 함량이 중합체 100 g 당 0.001 내지 0.3 mol 규소인 방법.

청구항 11

제1항 또는 제2항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 방법에 의해 수득가능한 코팅물, 실링된 물질 또는 성형체.

청구항 12

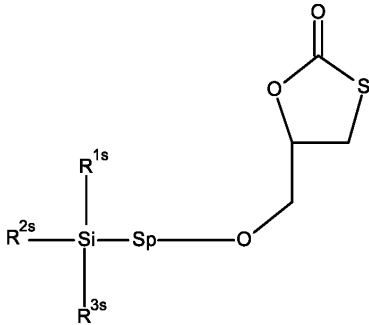
중합체 100 g당 0.001 내지 0.3 mol의 규소를 포함하는, 화합물 A), B) 및 임의적으로 C)의 중합체.

청구항 13

1 또는 2개의 5-원 시클릭 모노티오카르보네이트 기 및 1개의 알콕시실란 기 $-\text{SiR}^{1s}\text{R}^{2s}\text{R}^{3s}$ 를 포함하는 화합물로서, 여기서 R^{1s} 내지 R^{3s} 기 중 적어도 1개는 알콕시 기이고, 다른 나머지 R^{1s} 내지 R^{3s} 기는 수소 또는 알킬 기인 화합물.

청구항 14

제13항에 있어서, 화합물이 화학식 (IV)의 것인 화합물:



여기서 R^{1s} 내지 R^{3s} 기 중 적어도 1개는 알콕시 기이고, 다른 나머지 R^{1s} 내지 R^{3s} 기는 수소 또는 알킬 기이고, Sp는 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 유기 기인 스페이서 기이다.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명의 목적은 우레탄 기 및 규소 원자를 포함하는 가교 중합체의 제조 방법으로서, 여기서
- [0002] a) 적어도 1개의 5-원 시클릭 모노티오카르보네이트 기를 갖는 화합물 A), 및
- [0003] 하기에서 아미노 기로서 지칭되는, 1급 또는 2급 아미노 기 또는 블로킹된 1급 또는 2급 아미노 기로부터 선택된 적어도 1개의 아미노 기를 갖는 화합물 B),
- [0004] 및 임의적으로, $-\text{SH}$ 기와 반응하는 적어도 1개의 관능기를 갖는 화합물 C)
- [0005] 를 출발 물질로서 사용하고,
- [0006] 여기서 출발 물질로서 사용되는 화합물 중 적어도 1종은 규소-관능기를 포함하고,
- [0007] 여기서 화합물 A), B) 및 임의적으로 C)는 하기와 같은 단계에 의해 가공되는 것인 방법이다:
- [0008] b1) 화합물 A) 및 B) 및 임의적으로 C)를 물의 배제 하에 반응시켜 여전히 경화성인 규소-관능기를 갖는 중합체를 수득하는 단계, 및
- [0009] b2) b1)에서 수득된 중합체를 표면, 간극 또는 3차원적 주형에 적용하고, 규소-관능기를 주위의 물로 경화시키는 단계,
- [0010] 또는 대안적으로,
- [0011] c1) 화합물 A) 및 B) 및 임의적으로 C)를 표면, 간극 또는 3차원적 주형에 적용하는 단계, 및
- [0012] c2) 1 단계로 화합물을 반응시키고 규소-관능기를 주위의 물로 경화시키는 단계,
- [0013] 또는 대안적으로,
- [0014] d1) 규소-관능기를 갖는 화합물 A) 또는 규소-관능기를 갖는 화합물 B) 또는 규소-관능기를 갖는 화합물 C) 또는 이러한 화합물의 추가의 화합물 A) 내지 C)와의 혼합물로서, 화합물 A) 및 B)를 조합하여 포함하지 않는 혼

합물을 표면, 간극 또는 3차원적 주형에 적용하는 단계, 및

- [0015] d2) 규소-관능기를 주위의 물로 경화시키는 단계, 및
- [0016] d3) 이어서, 결합된 화합물 A), B) 및 임의적으로 C)를 첨가하고, 이들 화합물을 반응시키는 단계.

배경 기술

- [0017] 폴리우레탄은 중요한 산업용 중합체이다. 이들은 매우 우수한 기계적 특성을 가지며, 따라서 많은 기술적 적용에서, 예를 들어, 발포체로서 또는 코팅 또는 접착제의 결합체로서 사용된다.
- [0018] 폴리우레탄은, 특히 알콕시실란 기인 실릴 기로 개질된 바 있다. 이러한 실릴-개질된 폴리우레탄은 수분 경화성이고, 예를 들어, 코팅 또는 접착제의 1-성분 결합제 또는 수지로서 사용되어 왔다.
- [0019] US 3632557에 따르면 이소시아네이트 종결된 예비중합체를 아미노실란과 반응시킴으로써 규소-종결된 폴리우레탄이 수득된다.
- [0020] US 4625012 및 US 6355127 B1에는 실릴-개질된 폴리우레탄을 수득하기 위해 이소시아네이트-유기실란을 사용하는 것이 개시되어 있다.
- [0021] WO 2012/003187 A1에서는 수소-규소 결합 및 가교가능한 기를 갖는 규소 화합물이 폴리우레탄을 개질시키기 위해 사용된다.
- [0022] 우레탄 기 및 수분 경화성 실릴 기를 갖는 대안적 중합체를 찾는 것이 요구되고 있다. 대안적 중합체는, 예를 들어, 이러한 중합체의 기술적 적용을 개선시키거나 또는 기술적 적용 분야를 확장할 수 있게 하는 추가의 헤테로원자 또는 관능기를 포함할 수 있다.
- [0023] 또한, 실릴-개질된 폴리우레탄의 신규 제조 방법, 특히 이소시아네이트의 사용을 수반하지 않는 방법을 찾는 것이 요구되고 있다.
- [0024] EP 2468791 A1의 목적은 산소 및 황을 포함하는 5-원 시클릭 고리계를 갖는 화합물을 포함하는 에폭시 조성물이다.
- [0025] 문헌 [D.D. Reynolds, D.L. Fields and D.L. Johnson, Journal of Organic Chemistry, 1961, page 5111 to 5115]에는 5-원 시클릭 모노티오카르보네이트 고리계를 갖는 화합물 및 그의 반응이 개시되어 있다. 특히 아미노 화합물과의 반응이 언급되어 있다.
- [0026] WO 2019/034468 A1 및 WO 2019/034469 A1은 적어도 1개의 모노티오카르보네이트 기를 갖는 화합물의 합성 방법에 관한 것이다.
- [0027] WO 2019/034470 A1 및 WO 2019/034473 A1은 적어도 1개의 모노티오카르보네이트 기를 갖는 화합물을 반응시킴으로써 수득되는 중합체에 관한 것이다.
- [0028] 본 발명의 목적은 대안적 실릴-개질된 중합체 및 실릴-개질된 폴리우레탄의 대안적 제조 방법을 제공하는 것이었다. 대안적 방법은 경제적이고 융통성이 있어야 하며, 따라서 다양한 기술적 적용에 적합한 실릴-개질된 폴리우레탄의 용이한 제조를 가능하게 해야 한다.

발명의 내용

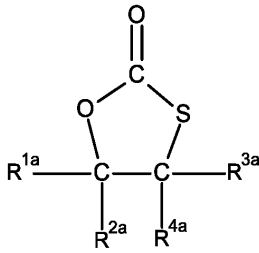
- [0029] 이에 따라, 우레탄 및 티오에테르 기를 포함하는 실릴 개질된 중합체 및 방법이 밝혀졌다.
- [0030] 본 발명은 우레탄 기 및 규소 원자를 포함하는 가교 중합체의 제조 방법으로서, 여기서
- [0031] a) 적어도 1개의 5-원 시클릭 모노티오카르보네이트 기를 갖는 화합물 A), 및
- [0032] 하기에서 아미노 기로서 지칭되는, 1급 또는 2급 아미노 기 또는 블로킹된 1급 또는 2급 아미노 기로부터 선택된 적어도 1개의 아미노 기를 갖는 화합물 B),
- [0033] 및 임의적으로, -SH 기와 반응하는 적어도 1개의 관능기를 갖는 화합물 C)
- [0034] 를 출발 물질로서 사용하고,
- [0035] 여기서 출발 물질로서 사용되는 화합물 중 적어도 1종은 규소-관능기를 포함하고,

- [0036] 여기서 화합물 A), B) 및 임의적으로 C)는 하기와 같은 단계에 의해 가공되는 것인 방법에 관한 것이다:
- [0037] b1) 화합물 A) 및 B) 및 임의적으로 C)를 물의 배제 하에 반응시켜 여전히 경화성인 규소-관능기를 갖는 중합체를 수득하는 단계, 및
- [0038] b2) b1)에서 수득된 중합체를 표면, 간극 또는 3차원적 주형에 적용하고, 규소-관능기를 주위의 물로 경화시키는 단계,
- [0039] 또는 대안적으로,
- [0040] c1) 화합물 A) 및 B) 및 임의적으로 C)를 표면, 간극 또는 3차원적 주형에 적용하는 단계, 및
- [0041] c2) 1 단계로 화합물을 반응시키고 규소-관능기를 주위의 물로 경화시키는 단계,
- [0042] 또는 대안적으로,
- [0043] d1) 규소-관능기를 갖는 화합물 A) 또는 규소-관능기를 갖는 화합물 B) 또는 규소-관능기를 갖는 화합물 C) 또는 이러한 화합물의 추가의 화합물 A) 내지 C)와의 혼합물로서, 화합물 A) 및 B)를 조합하여 포함하지 않는 혼합물을 표면, 간극 또는 3차원적 주형에 적용하는 단계, 및
- [0044] d2) 규소-관능기를 주위의 물로 경화시키는 단계, 및
- [0045] d3) 이어서, 결여된 화합물 A), B) 및 임의적으로 C)를 첨가하고, 이들 화합물을 반응시키는 단계.
- [0046] 추가의 측면에서, 본 발명은 본원에 정의된 바와 같은 방법에 의해 수득가능한 코팅물, 실링된 물질 또는 성형체에 관한 것이다.
- [0047] 추가의 측면에서, 본 발명은 중합체 100 g당 0.001 내지 0.3 mol의 규소를 포함하는, 화합물 A), B) 및 임의적으로 C)로부터 유래된 중합체에 관한 것이다.
- [0048] 추가의 측면에서, 본 발명은 1 또는 2개의 5-원 시클릭 모노티오카르보네이트 기 및 1개의 알콕시실란 기 -SiR^{1s}R^{2s}R^{3s}를 포함하는 화합물에 관한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0049] 화합물 A)에 대해
- [0050] 화합물 A)는 적어도 1개의 5-원 시클릭 모노티오카르보네이트 기를 포함한다.
- [0051] 5-원 시클릭 모노티오카르보네이트 기는 5개의 구성원을 가지며, 이들 중 3개가 모노티오카르보네이트 -O-C(=O)-S- 유래의 것이고, 추가의 2개의 구성원이 5-원 사이클을 폐환하는 탄소 원자인 고리계이다.
- [0052] 화합물 A)는 저분자량 화합물 또는 중합체성 화합물일 수 있으며, 예를 들어, 1000개 이하, 특히 500개 이하, 바람직하게는 100개 이하의 5-원 시클릭 모노티오카르보네이트 기를 포함할 수 있다.
- [0053] 바람직한 실시양태에서, 화합물 A)는 1 내지 3개의 시클릭 모노티오카르보네이트 기를 포함한다.
- [0054] 가장 바람직한 실시양태에서, 화합물 A)는 1 또는 2개의 5-원 시클릭 모노티오카르보네이트 기를 포함한다.
- [0055] 바람직한 화합물 A)는 10000 g/mol 이하, 특히 5000 g/mol 이하, 특별히 1000 g/mol 이하의 분자량을 갖는다. 500 g/mol 이하의 분자량을 갖는 화합물 A)가 가장 바람직하다.
- [0056] 화합물 A)는 다른 관능기, 예를 들어, 비-방향족 에틸렌계 불포화 기, 에테르 기, 티오에테르 기 또는 카르복실산 에스테르 기 또는 규소-관능기를 포함할 수 있다.
- [0057] 바람직한 실시양태에서, 화합물 A)는 시클릭 모노티오카르보네이트 기, 비-방향족 에틸렌계 불포화 기, 에테르 기, 티오에테르 기 또는 카르복실산 에스테르 기 또는 규소-관능기 이외의 다른 관능기를 포함하지 않는다.

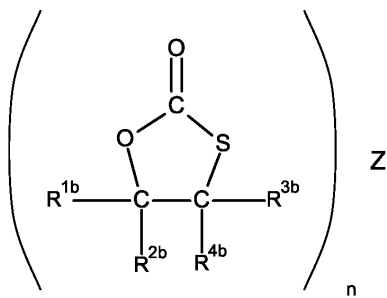
[0058] 바람직한 화합물 A)는 화학식 (I)의 화합물:



[0059]

[0060] 여기서 R^{1a} 내지 R^{4a}는 서로 독립적으로 수소 또는 50개 이하의 탄소 원자를 갖는 유기 기를 나타내며, 여기서, 대안적으로, R^{2a}, R^{4a} 및 티오카르보네이트 기의 2개의 탄소 원자는 또한 함께 5 내지 10-원 탄소 고리를 형성할 수 있음;

[0061] 또는 화학식 (II)의 화합물이다:



[0062]

[0063] 여기서 R^{1b} 내지 R^{4b}는 서로 독립적으로 수소 또는 50개 이하의 탄소 원자를 갖는 유기 기를 나타내며, 여기서, 대안적으로, R^{2b}, R^{4b} 및 모노티오카르보네이트 기의 2개의 탄소 원자는 또한 함께 5 내지 10-원 탄소 고리를 형성할 수 있고,

[0064] 여기서 R^{1b} 내지 R^{4b} 기 중 하나는 Z에 대한 연결기이고,

[0065] n은 적어도 2의 정수를 나타내고,

[0066] Z는 n-가 유기 기를 나타냄.

[0067] 화학식 (I)의 화합물 A)에 대해

[0068] 화학식 (I)의 화합물 A)는 단 1개의 5-원 시클릭 모노티오카르보네이트 기를 갖는다.

[0069] R^{1a} 내지 R^{4a} 중 임의의 것이 유기 기를 나타내는 경우에, 이러한 유기 기는 바람직하게는 30개 이하, 보다 바람직하게는 20개 이하의 탄소 원자를 갖는 유기 기이다. 추가의 바람직한 실시양태에서, R^{2a} 및 R^{4a}는 티오카르보네이트 기의 2개의 탄소 원자와 함께 5 내지 10-원 탄소 고리를 형성하지 않는다.

[0070] R^{1a} 내지 R^{4a} 중 임의의 것이 유기 기를 나타내는 경우에, 이러한 유기 기는 헤테로원자 및 상기 열거된 바와 같은 관능기를 포함할 수 있다. 특히, 이는 산소, 질소, 황, 규소 및 클로라이드를 포함할 수 있다. R^{1a} 내지 R^{4a}는 산소를, 예를 들어, 에테르 기, 히드록시 기, 알데히드 기, 케토 기 또는 카르복시 기의 형태로 포함할 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 유기 기는 산소, 질소 또는 클로라이드, 특히 산소를 포함할 수 있는, 30개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 유기 기이다.

[0071] 본원에 사용된 용어 "할로게나이드"는 공유 결합된 할로젠 원자, 바람직하게는 Cl 원자의 관용명이다.

[0072] 본원에 사용된 용어 "클로라이드"는 공유 결합된 Cl 원자의 관용명이다.

[0073] 보다 바람직한 실시양태에서, 유기 기는 알킬 기, -CH₂-O-R^{5a} 기 또는 -CH₂-O-C(=O)-R^{6a} 기 또는 -CH₂-NR^{7a}R^{8a} 기

로부터 선택되며, 여기서 R^{5a} 내지 R^{8a} 는 30개 이하의 탄소 원자, 바람직하게는 20개 이하의 탄소 원자를 갖는 유기 기이다. 특히, R^{5a} 내지 R^{8a} 는 지방족 또는 방향족 기를 나타내며, 이는 산소를, 예를 들어, 에테르 기의 형태로 포함할 수 있다. 바람직한 실시양태에서, R^{5a} 내지 R^{8a} 는 지방족 탄화수소 기, 예컨대 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기, 알콕시 기 또는 폴리-알콕시 기를 나타낸다. 가장 바람직한 실시양태에서, R^{5a} 내지 R^{8a} 는 지방족 탄화수소 기, 특히 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기를 나타낸다.

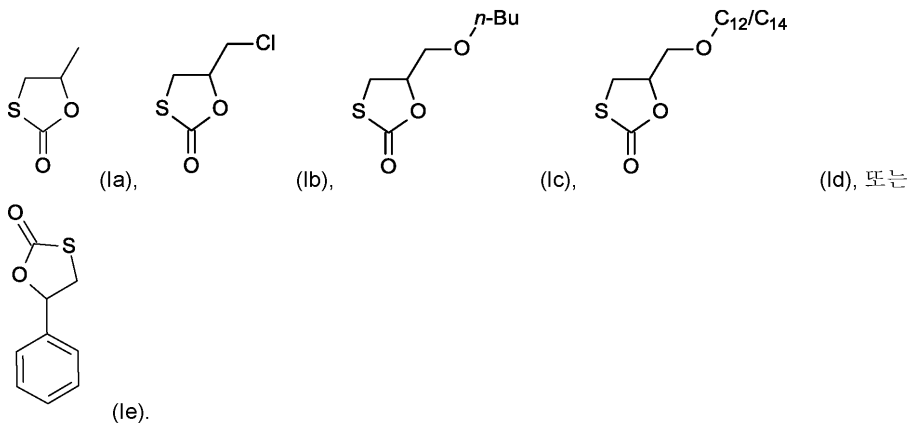
[0074] 가장 바람직한 실시양태에서, 유기 기는 $-\text{CH}_2-\text{O}-R^{5a}$ 기 또는 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-R^{6a}$ 기이다.

[0075] 바람직하게는, 화학식 (I)에서의 R^{1a} 내지 R^{4a} 중 2개 내지 4개 모두가 수소를 나타내고, 나머지 R^{1a} 내지 R^{4a} 기는 유기 기를 나타낸다.

[0076] 보다 바람직하게는, 화학식 (I)에서의 R^{1a} 내지 R^{4a} 중 2 또는 3개가 수소를 나타내고, 나머지 R^{1a} 내지 R^{4a} 기는 유기 기를 나타낸다.

[0077] 가장 바람직하게는, 화학식 (I)에서의 R^{1a} 내지 R^{4a} 중 3개가 수소를 나타내고, R^{1a} 내지 R^{4a} 의 나머지 기는 유기 기를 나타낸다. 바람직한 실시양태에서, R^{1a} 또는 R^{2a} 가 유기 기를 나타내는 나머지 기이다.

[0078] 1개의 5-원 시클릭 모노티오카르보네이트 기를 갖는 바람직한 화합물 A)로서, 예를 들어, 하기 화학식의 화합물 A)가 언급될 수 있다:



[0079] 치환기 " $\text{C}_{12}/\text{C}_{14}$ "는 $\text{C}_{12}/\text{C}_{14}$ 지방 알콜로부터 유래된 치환기를 의미한다.

[0081] 화학식 (II)의 화합물 A)에 대해

[0082] 화학식 (II)의 화합물 A)는 적어도 2개의 5-원 시클릭 모노티오카르보네이트 기를 갖는다.

[0083] R^{1b} 내지 R^{4b} 중 임의의 것이 유기 기를 나타내는 경우에, 이러한 유기 기는 바람직하게는 30개 이하의 탄소 원자를 갖는 유기 기이다. 추가의 바람직한 실시양태에서, R^{2b} 및 R^{4b} 는 티오카르보네이트 기의 2개의 탄소 원자와 함께 5 내지 10-원 탄소 고리를 형성하지 않는다.

[0084] R^{1b} 내지 R^{4b} 중 임의의 것이 유기 기를 나타내는 경우에, 이러한 유기 기는 탄소 및 수소 이외의 다른 원소를 포함할 수 있다. 특히, 이는 산소, 질소, 황, 규소 및 클로라이드를 포함할 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 유기 기는 산소 또는 클로라이드를 포함할 수 있다. R^{1b} 내지 R^{4b} 는 산소를, 예를 들어, 에테르 기, 히드록시 기, 알데히드 기, 케토 기 또는 카르복시 기의 형태로 포함할 수 있다.

[0085] R^{1b} 내지 R^{4b} 기 중 하나는 Z에 대한 연결기이다.

[0086] 바람직하게는, 연결기는 단순히 결합이거나 또는 CH_2- , $\text{CH}_2-\text{O}-$ 또는 $\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 또는 $\text{CH}_2-\text{NR}^{5b}-$ 기이며, 여기서

R^{5b} 는 지방족 기, 특히 최대 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기이다.

[0087] 보다 바람직하게는, 연결기는 단순히 결합이거나 또는 CH_2- 기 또는 CH_2-O- 기 또는 $CH_2-O-C(=O)-$ 기이다.

[0088] 가장 바람직한 실시양태에서, 연결기는 CH_2-O- 기이다.

[0089] 바람직하게는, 화학식 (II)에서의 R^{1b} 내지 R^{4b} 기 중 2 또는 3개가 수소이다.

[0090] 가장 바람직한 실시양태에서, R^{1b} 내지 R^{4b} 기 중 3개가 수소를 나타내고, R^{1b} 내지 R^{4b} 의 나머지 기는 Z에 대한 연결기이다.

[0091] 가장 바람직한 실시양태에서, R^{1b} 또는 R^{2b} 기가 Z에 대한 연결기이다.

[0092] n은 적어도 2의 정수를 나타낸다. 예를 들어, n은 2 내지 1000, 특히 2 내지 100, 각별히 2 내지 10의 정수일 수 있다.

[0093] 바람직한 실시양태에서, n은 2 내지 5의 정수이고, 특히 n은 2 또는 3이다.

[0094] 가장 바람직한 실시양태에서, n은 2이다.

[0095] Z는 n-가 유기 기를 나타낸다. 예를 들어, 10 내지 1000과 같은 큰 수의 n의 경우에, Z는 중합체성 기, 특히, 예를 들어, 에틸렌계 불포화 단량체의 중합 또는 공중합, 예컨대 라디칼 중합, 중축합 또는 중부가에 의해 수득된 중합체-백본일 수 있다. 예를 들어, 폴리에스테르 또는 폴리아미드가 중축합을 통해 물 또는 알코올의 탈리하에 수득되고, 폴리우레탄 또는 폴리우레아가 중부가를 통해 수득된다.

[0096] 화학식 (II)의 이러한 화합물은, 예를 들어, 모노티오키아르보네이트 기를 포함하는 에틸렌계 불포화 단량체 또는 후속적으로 모노티오키아르보네이트 기로 변환되는 에폭시 기를 포함하는 단량체의 라디칼 중합 또는 공중합에 의해 수득된 중합체이다.

[0097] 바람직한 실시양태에서, Z는 50개 이하의 탄소 원자, 특히 30개 이하의 탄소 원자를 갖는 n-가 유기 기이며, 이는 탄소 및 수소 이외의 다른 원소를 포함할 수 있고, n은 2 내지 5의 정수, 특히 2 또는 3, 가장 바람직하게는 2이다.

[0098] 특히 바람직한 실시양태에서, Z는 50개 이하의 탄소 원자, 특히 30개 이하의 탄소 원자를 갖는 n-가 유기 기이며, 이는 단지 탄소, 수소 및 임의적으로 산소를 추가의 원소 없이 포함하고, n은 2 내지 5의 정수, 특히 2 또는 3, 가장 바람직하게는 2이다.

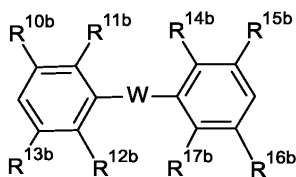
[0099] 바람직한 실시양태에서, Z는 화학식 (G1)의 폴리알콕실렌 기이다:



[0101] 여기서 V는 C_2-C_{20} -알킬렌 기를 나타내고, m은 적어도 1의 정수이다. 말단 알킬렌 기 V는 R^{1b} 내지 R^{4b} 기 중 하나인 연결기에 결합된다 (상기 참조).

[0102] 바람직하게는, C_2-C_{20} -알킬렌 기는 C_2-C_4 -알킬렌 기, 특히 에틸렌 또는 프로필렌이다. m은, 예를 들어, 1 내지 100, 특히 1 내지 50의 정수일 수 있다.

[0103] 추가의 바람직한 실시양태에서, Z는 화학식 (G2)의 기이다:



[0104] 여기서 W는 최대 10개의 탄소 원자를 갖는 2가 유기 기이고, n은 2이고, R^{10b} 내지 R^{17b} 는 서로 독립적으로 H 또는 C_1-C_4 -알킬 기를 나타내고, 여기서 W에 대해 파라 위치에 있는 2개의 수소 원자는 R^{1b} 내지 R^{4b} 기 중 하나인

를 제2 단계에서 금속 염 촉매의 존재 하에 가열하여 에틸렌 모노티오카르보네이트를 제공한다.

- [0124] US 3517029에 따르면 메르캅토에탄올 및 카르보네이트 디에스테르를 토폴의 촉매 활성 염의 존재 하에 반응시킴으로써 알킬렌 모노티오카르보네이트가 수득된다.
- [0125] US 3349100에 개시된 방법에 따르면 에폭시드를 카르보닐 술폰과 반응시킴으로써 알킬렌 모노티오카르보네이트가 수득된다. 카르보닐 술폰의 이용가능성은 제한적이다. 수득된 알킬렌 모노티오카르보네이트의 수율 및 선택성이 낮다.
- [0126] 출발 물질로서 포스젠을 사용하는 합성이 US 2828318로부터 공지되어 있다. 포스젠을 히드록시메르캅탄과 반응시킨다. 모노티오카르보네이트의 수율은 여전히 낮고, 중합으로부터의 부산물이 관찰된다.
- [0127] 화합물 A) 및 C)의 바람직한 제조 방법은 하기 방법이다:
- [0128] a) 적어도 1개의 에폭시기를 갖는 화합물 (에폭시 화합물로서 약칭됨)을 출발 물질로서 사용하고;
- [0129] b) 상기 화합물을 포스젠 또는 알킬 클로로포르메이트와 반응시켜 이에 따라 부가물을 제공하고;
- [0130] c) 상기 부가물을 음이온성 황을 포함하는 화합물과 반응시켜 적어도 1개의 5-원 시클릭 모노티오카르보네이트기를 갖는 화합물을 제공한다.
- [0131] 상기 방법은 WO 2019/034469 A1에 상세히 기재되어 있다.
- [0132] 화합물 B)에 대해
- [0133] 화합물 B)는 1급 또는 2급 아미노 기로부터 선택된 적어도 1개의 아미노기를 갖는 화합물이다. 본 특허 출원에서, 단어 "아미노기"는, 달리 지시되거나 또는 내용으로부터 달리 명백하지 않는 한, 1급 또는 2급 아미노기를 의미할 것이다.
- [0134] 화합물 B)는 임의의 모노티오카르보네이트기를 포함하지 않는다.
- [0135] 화합물 B)는, 예를 들어, 500,000 g/mol 이하의 분자량을 가질 수 있다. 후자는 화합물 B)가 아미노기를 포함하는 중합체와 같은 고분자량 화합물인 경우에 해당될 수 있다. 중합체의 경우에 용어 "분자량"은 GPC에 의해 표준물질로서 폴리스티렌에 대비하여 결정된 수 평균 분자량 Mn을 의미한다.
- [0136] 화합물 B)는, 예를 들어, 시클릭 모노티오카르보네이트기를 갖는 화합물 및 1급 또는 2급 아미노기를 갖는 화합물을 반응시킴으로써 수득된 우레탄기 포함 부가물일 수 있으며, 여기서 아미노기가 모노티오카르보네이트기와 비교하여 화학량론적 과량으로 존재하므로, 이에 따라 1급 또는 2급 아미노기를 여전히 갖지만, 모노티오카르보네이트기는 갖지 않는 우레탄기 포함 부가물을 제공한다.
- [0137] 바람직한 화합물 B)는 10000 g/mol 이하, 특히 5000 g/mol 이하, 특별히 1000 g/mol 이하의 분자량을 갖는다. 60 g/mol 내지 500 g/mol의 분자량을 갖는 화합물 B)가 가장 바람직하다.
- [0138] 화합물 B)는, 예를 들어, 중합성 에틸렌계 불포화기, 에테르기, 카르복실산 에스테르기 또는 규소-관능기를 포함할 수 있다.
- [0139] 바람직한 실시양태에서, 화합물 B)는 1급 또는 2급 아미노기, 3급 아미노기, 중합성 에틸렌계 불포화기, 에테르기 또는 규소-관능기 이외의 임의의 다른 관능기를 포함하지 않는다.
- [0140] 바람직한 실시양태에서, 화합물 B)는 1 내지 10개의 아미노기, 바람직하게는 1 내지 5개, 각별히 1 내지 3개의 아미노기를 포함하고, 가장 바람직한 실시양태에서, 화합물 B)는 1 내지 2개의 아미노기를 포함한다.
- [0141] 바람직한 실시양태에서, 화합물 B)의 아미노기 중 적어도 1개가 1급 아미노기이다.
- [0142] 가장 바람직한 실시양태에서, 화합물 B)의 모든 아미노기가 1급 아미노기이다.
- [0143] 1개의 아미노기를 갖는 화합물 B)는, 예를 들어, 1급 아미노기를 갖는 모노알킬아민 예컨대 C₁-C₂₀-알킬아민 또는 시클로알킬-아민 또는 에테르아민 예컨대 2-메톡시에틸아민 또는 3-메톡시프로필아민 또는 디- 또는 폴리 에테르 아민 예컨대 디- 또는 폴리글리콜 아민 또는 폴리옥시프로필렌 아민이다.
- [0144] 1개 초과인 아미노기를 갖는 화합물 B)는, 예를 들어, 하기이다:
- [0145] - 알킬렌 디아민 또는 알킬렌 폴리아민 예컨대 에틸렌 디아민, 프로필렌 디아민, 부틸렌 디아민, 펜타메틸렌 디

아민, 헥사메틸렌 디아민, 네오펜탄 디아민, 옥타메틸렌 디아민, 1,3-디아미노펜탄, 또는 2-메틸펜탄-1,5-디아민;

- [0146] - 에테르 기를 포함하는 알킬렌 디아민 또는 알킬렌 폴리아민 (폴리에테르아민) 예컨대 폴리글리콜 디아민 또는 폴리옥시프로필렌 디아민;
- [0147] - 시클로지방족 디아민, 예컨대 시클로헥실디아민, 예를 들어, 1,2-디아미노시클로헥산, 1-메틸-2,4-디아미노시클로헥산, 1-메틸-2,6-디아미노시클로헥산 또는 그의 혼합물, 이소포론 디아민, 비스(4-아미노-시클로헥실)-메탄, 1,3-비스(아미노메틸)-시클로헥산, 1,4-비스(아미노메틸)-시클로헥산, 2,5-비스아미노메틸 테트라히드로푸란, 또는 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노-디시클로헥실메탄;
- [0148] - 방향족 디아민, 예컨대 1,2-페닐렌-디아민 또는 1,4-페닐렌-디아민, 톨루엔 디아민, 4,4'-디아미노-디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 또는 2,5-비스아미노메틸 푸란.
- [0149] 화합물 B)는 또한 아미노 기가 보호기로 보호되어 있는 형태로 사용될 수 있다. 보호기의 제거가 필요하거나 또는 바람직하게 되는 즉시, 보호기가 제거되어 유리 아미노 기를 갖는 상기 화합물 B)가 수득된다. 통상적으로, 보호기의 제거는 반응 조건 하에 발생한다. 아미노 기의 경우에 통상의 보호된 아미노 기는, 예를 들어, 케티민, 알디민, 이미다졸리딘, 옥사졸리딘, 루이스 산 착물형성된 아민, 카르바메이트, 벤질옥시카르보닐 아민, 아실옥심, 또는 포름아닐리드이다. 탈보호 반응은, 예를 들어, 온도, 광, pH 또는 물/습기의 존재에 의해 촉발될 수 있다.
- [0150] 추가의 적합한 화합물 B)는, 예를 들어, WO 2019/034470 A1 및 WO 2019/034473 A1에 열거되어 있다.
- [0151] 화합물 B)는 상이한 화합물 B)의 혼합물일 수 있다.
- [0152] 화합물 C)에 대해
- [0153] 화합물 C)는 티올 기 -SH와 반응하는 적어도 1개의 관능기를 갖는 화합물이다.
- [0154] 화합물 C)는 5-원 시클릭 모노티오카르보네이트 기도 포함하지 않고, 아미노 기도 포함하지 않는다.
- [0155] 화합물 C)는, 예를 들어, 500,000 g/mol 이하의 분자량을 가질 수 있다. 후자는 화합물 C)가 중합체와 같은 고분자량 화합물인 경우에 해당될 수 있다.
- [0156] 바람직한 화합물 C)는 10000 g/mol 이하, 특히 5000 g/mol 이하, 특별히 1000 g/mol 이하의 분자량을 갖는다. 60 g/mol 내지 500 g/mol의 분자량을 갖는 화합물 C)가 가장 바람직하다.
- [0157] 화합물 C)는, 예를 들어, -SH 기와 반응하는 관능기를 1000개 이하로, 특히 -SH 기와 반응하는 관능기를 500개 이하로, 바람직하게는 100개 이하로 가질 수 있다.
- [0158] 바람직한 실시양태에서, 화합물 C)는 -SH 기와 반응하는 관능기를 1 내지 10개, 특히 2 내지 6개 포함한다.
- [0159] 가장 바람직한 실시양태에서, 화합물 C)는 -SH 기와 반응하는 관능기를 2 또는 3개 포함한다.
- [0160] 바람직한 실시양태에서, 화합물 C)의 관능기와 -SH 기의 반응은 황-탄소 결합의 형성을 초래한다.
- [0161] 화합물 C)의 관능기와 -SH 기의 반응은 부가 반응, 축합 반응 또는 친핵성 치환 반응일 수 있다.
- [0162] -SH 기와 부가 반응을 진행하는 화합물 C)는, 예를 들어, 관능기로서 비-방향족 에틸렌계 불포화 기를 갖는 화합물 또는 에폭시 기를 갖는 화합물 또는 이소시아네이트 기를 갖는 화합물이다. 비-방향족 에틸렌계 불포화 기는 비-방향족 탄소-탄소 이중 결합 또는 탄소-탄소 삼중 결합이다.
- [0163] -SH 기와 축합 반응을 진행하는 화합물 C)는, 예를 들어, 관능기로서 카르보닐 기를 갖는 화합물, 예를 들어, 모노카르보닐 화합물 또는 디카르보닐 화합물 예컨대 디알데히드 또는 디케톤이다.
- [0164] -SH 기와 친핵성 치환 반응을 진행하는 화합물 C)는, 예를 들어, 관능기로서 할로게나이드, 특히 클로라이드를 갖는 화합물이다.
- [0165] -SH 기와 반응하는 바람직한 관능기는 비-방향족 에틸렌계 불포화 기 또는 에폭시 기이다.
- [0166] 중합성 에틸렌계 불포화 기의 바람직한 예는 비닐 기 $H_2C=CH-$, 올레핀계 기 $-HC=CH-$ (여기서 이중 결합의 2개의 탄소 원자는 각각 단 1개의 수소에 의해 치환되고, 추가의 치환기는 특히 탄소 원자, 예컨대 시클릭계의 탄소 원자임), 및 (메트)아크릴 기로서 약칭되는 아크릴 또는 메타크릴 기이다. 본 특허 출원에서, 용어 "비닐 기"

는 (메트)아크릴 기를 포함하지 않는다.

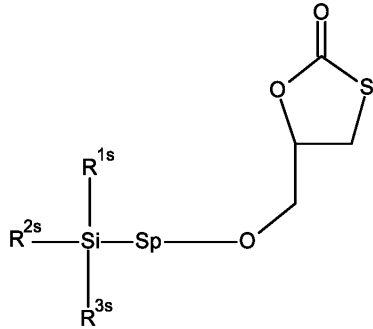
- [0167] 특히 바람직한 화합물 C)는 비닐 기, (메트)아크릴 기 또는 에폭시 기를 갖는 화합물이다.
- [0168] 비닐 기, (메트)아크릴 기 또는 에폭시 기를 갖는 화합물은 널리 공지되어 있다.
- [0169] 적합한 화합물 C)는, 예를 들어, WO 2019/034470 A1 및 WO 2019/034473 A1에 열거되어 있다.
- [0170] 화합물 C)는 상이한 화합물 C)의 혼합물일 수 있다.
- [0171] 규소-관능기에 대해
- [0172] 반응되는 화합물 중 적어도 1종은 규소-관능기를 포함한다.
- [0173] 화합물 A) 및 B)가 반응되는 경우에는, 화합물 A) 또는 B) 중 적어도 1종이 규소-관능기를 포함한다.
- [0174] 화합물 A), B) 및 C)가 반응되는 경우에는, 화합물 A), B) 또는 C) 중 적어도 1종이 규소-관능기를 포함한다.
- [0175] A) 및 B), 각별히 A), B) 및 C) 중 1종 초과인 화합물이 규소-관능기를 포함할 수 있다. 통상적으로, 반응되는 화합물 중 1종만이 규소-관능기를 포함하는 화합물일 것이다.
- [0176] 상기에 이미 언급된 바와 같이, 화합물 A), B) 및 C)는 상이한 화합물 A), B) 및 C)의 혼합물일 수 있다. 따라서, 화합물 A), B) 및 임의적으로 C)로부터 수득되는 중합체 내의 규소-관능기의 목적하는 함량이 규소-관능기를 갖는 화합물 및 규소-관능기를 갖지 않는 화합물의 혼합물을 사용함으로써 용이하게 획득될 수 있다.
- [0177] 바람직한 실시양태에서, 화합물 B)가 규소-관능기를 포함한다.
- [0178] 규소-관능기는 바람직하게는 적어도 1개의 규소 원자 및 실란올 가교 반응을 통해 가교가능한 적어도 1개의 기를 갖는 기이다.
- [0179] 규소-관능기는 1개 초과인 규소 원자를 포함할 수 있다. 규소 원자는 직접적으로 또는 산소 가교를 통해 서로 결합될 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 규소-관능기는 1 내지 3개의 규소 원자를 포함한다. 단 1개의 규소 원자를 갖는 규소-관능기가 가장 바람직하다.
- [0180] 실란올 가교 반응을 통해 가교가능한 기는 바람직하게는 히드록시 기 및 가수분해성 기, 특히 알콕시 기이고; 알콕시 기, 특히 C₁-C₁₀-알콕시 기가 바람직하다.
- [0181] 규소-관능기는 실란올 가교 반응을 통해 가교가능한 기를 1개 초과로 포함할 수 있다. 실란올 가교 반응을 통해 가교가능한 기의 가능한 수는 규소-관능기 내의 규소 원자 수에 따라 달라진다.
- [0182] 규소-관능기는, 추가로, 규소 원자에 결합된 수소 또는 알킬 기를 포함할 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 규소-관능기는 알킬 기를 포함할 수 있지만, 규소 원자에 결합된 수소는 포함하지 않는다.
- [0183] 바람직하게는, 규소-관능기는 규소, 실란올 가교 반응을 통해 가교가능한 기, 수소 또는 알킬 기 (이들 모두 규소에 결합됨) 및 규소 원자 간의 가능한 가교로서의 산소 이외의 임의의 다른 구성성분을 포함하지 않는다.
- [0184] 가장 바람직하게는, 규소-관능기는 하기 화학식의 알콕시실란 기이다:
- [0185] $-\text{SiR}^{1s} \text{R}^{2s} \text{R}^{3s}$
- [0186] 여기서 R^{1s} 내지 R^{3s} 기 중 적어도 1개는 알콕시 기이고, 다른 나머지 R^{1s} 내지 R^{3s} 기는 수소 또는 알킬 기이다.
- [0187] 알콕시 기는 바람직하게는 C₁-C₁₀-알콕시 기, 특히 C₁-C₄-알콕시 기, 예를 들어, 부톡시 기, 프로톡시 기, 에톡시 기 또는 메톡시 기이다. 가장 바람직하게는, 알콕시 기는 에톡시 기 또는 메톡시 기이다.
- [0188] 알킬 기는 바람직하게는 C₁-C₁₀-알킬 기, 특히 C₁-C₄-알킬 기, 예를 들어, 부틸 기, n-프로필 기, 에틸 기 또는 메틸 기이다. 가장 바람직하게는, 알킬 기는 에틸 기 또는 메틸 기이다.
- [0189] 바람직하게는, R^{1s} 내지 R^{3s} 기 중 2 또는 3개가 알콕시 기이고, 나머지 R^{1s} 내지 R^{3s} 기는 수소 또는 알킬 기이다.
- [0190] 보다 바람직하게는, R^{1s} 내지 R^{3s} 기 중 2 또는 3개가 알콕시 기이고, 임의의 나머지 R^{1s} 내지 R^{3s} 기는 알킬 기이

다.

[0191] 가장 바람직하게는, 3개의 R^{1s} 내지 R^{3s} 기 모두가 알콕시 기이다.

[0192] 규소-관능기를 갖는 바람직한 화합물 A)는 1 또는 2개의 5-원 시클릭 모노티오카르보네이트 기, 특히 1개의 5-원 시클릭 모노티오카르보네이트 기, 및 1개의 알콕시실란 기 -SiR^{1s}R^{2s}R^{3s}를 포함한다.

[0193] 특히 바람직한 화합물은 화학식 (IV)의 화합물이다:

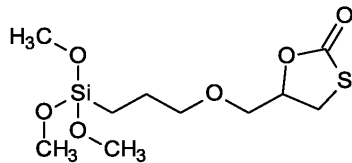


[0194]

[0195] 여기서 R^{1s} 내지 R^{3s}는 상기 의미를 갖고, Sp는 1 내지 20개, 특히 1 내지 10개, 바람직하게는 1 내지 6개, 특히 1 내지 3개의 탄소 원자를 갖는 유기 기인 스페이서 기이다.

[0196] Sp는 탄소 및 수소 이외의 다른 원자, 예를 들어, 질소, 산소 또는 황을 포함할 수 있다. 바람직하게는, Sp는 산소를, 예를 들어, 에테르 기의 형태로 포함할 수 있는 탄화수소 기이며, 하지만 이는 다른 헤테로원자는 포함하지 않는다. 특히 바람직한 실시양태에서, Sp는 1 내지 20개, 특히 1 내지 10개, 가장 바람직하게는 1 내지 6개, 특히 1 내지 3개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 기이다.

[0197] 화학식 (IV)의 화합물의 구체적 예는 하기 화합물이다:



[0198]

[0199] 규소-관능기를 갖는 바람직한 화합물 B)는 1 또는 2개의 아미노 기, 특히 1개의 아미노 기, 및 1개의 알콕시실란 기 -SiR^{1s}R^{2s}R^{3s}를 포함한다.

[0200] 규소-관능기를 갖는 화합물 B)의 예는 트리메톡시실릴프로필 아민이다.

[0201] 규소-관능기를 갖는 바람직한 화합물 C)는 -SH 기와 반응하는 1 또는 2개의 관능기, 특히 1개의 관능기, 및 1개의 알콕시실란 기 -SiR^{1s}R^{2s}R^{3s}를 포함한다.

[0202] 규소-관능기를 갖는 화합물 C)의 예는 트리메톡시실릴프로필 메타크릴레이트 및 트리메톡시실릴프로필 글리시딜 에테르이다.

[0203] 방법에 대해

[0204] 본 발명의 방법에 따르면,

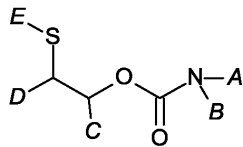
[0205] 적어도 1개의 5-원 시클릭 모노티오카르보네이트 기를 갖는 화합물 A), 및

[0206] 하기에서 아미노 기로서 지칭되는, 1급 또는 2급 아미노 기 또는 블로킹된 1급 또는 2급 아미노 기로부터 선택된 적어도 1개의 아미노 기를 갖는 화합물 B),

[0207] 및 임의적으로, -SH 기와 반응하는 적어도 1개의 관능기를 갖는 화합물 C)

[0208] 가 출발 물질로서 사용되며,

- [0209] 여기서 출발 물질로서 사용되는 화합물 중 적어도 1종은 규소-관능기를 포함한다.
- [0210] 화합물 A), B) 및 임의적으로 C)의 반응 원리 뿐만 아니라 반응의 파라미터의 세부사항은 WO 2019/034470 A1 및 WO 2019/034473 A1에 기재되어 있다.
- [0211] 화합물 A)의 5-원 시클릭 모노티오카르보네이트 기의 고리계는 화합물 B)의 아미노 기에 의해 개환되어, 우레탄 기 및 -SH 기를 포함하는 부가물을 생성한다.
- [0212] 부가물의 -SH 기는 -SH 반응성 기, 특히 화합물 C) 또는 또한 화합물 A) 및 B) (비-방향족 에틸렌계 불포화 기를 포함하는 화합물 A) 또는 B)가 또한 존재하므로), 예를 들어, 5-(메타크릴로일옥시)메틸-1,3-옥사티올란-2-온 또는 5-(아크릴로일옥시)메틸-1,3-옥사티올란-2-온 (화합물 C), 알릴 아민 또는 아미노알킬비닐에테르 (화합물 B)의 비-방향족 에틸렌계 불포화 기 또는 에폭시 기와 추가로 반응될 수 있다.
- [0213] -SH 기는 -SH 반응성 기와 반응한다. 예를 들어, 비-방향족 에틸렌계 불포화 기의 -SH에 대한 부가는 마이클 (Michael) 부가 또는 티올-엔 반응으로서 공지되어 있다.
- [0214] 반응되지 않은 -SH 기가 산화될 수 있으며, 디설피드 가교를 형성할 것이라는 것이 주지되어야 한다. 이러한 산화는 실온에서 산소 또는 다른 산화제의 존재 하에 발생할 수 있다. 디설피드 가교는 수득되는 중합체의 기계적 특성을 개선시킬 수 있다.
- [0215] 수득된 중합체는 구조적 요소로서 우레탄 기를 포함하며, 상기 우레탄 기의 산소에 에틸렌 기를 통해 황 원자가 결합되어 있다. 이러한 구조적 요소는 하기 화학식에 의해 나타내어질 수 있다:

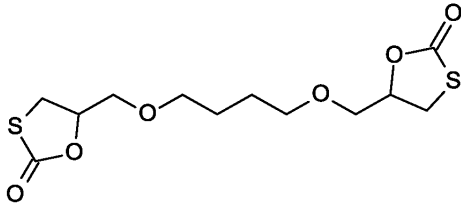


- [0216]
- [0217] 가변기 A 내지 E는 치환기에 의한 임의의 가능한 치환을 나타낸다.
- [0218] 하기 진술은 3가지의 방법 대안 b1) 내지 b2), 또는 대안적으로 c1) 내지 c2), 또는 대안적으로 d1) 내지 d3) 각각에 적용된다:
- [0219] 화합물 B)는 바람직하게는 반응 혼합물 중 화합물 A)의 5-원 시클릭 모노티오카르보네이트 기 1 mol당 0.8 내지 1.2 mol의 화합물 B)의 아미노 기를 갖는 양으로 사용된다.
- [0220] 바람직하게는, -SH와 반응하는 관능기의 양은 화합물 A)의 5-원 시클릭 모노티오카르보네이트 기 1 mol당 0.5 내지 1.2 mol이다.
- [0221] 바람직하게는, -SH와 반응하는 관능기는 화합물 C)의 기이다.
- [0222] 바람직하게는, 출발 물질은 화합물 A), B) 및 C)이다.
- [0223] 방법 단계에서 반응되는 화합물 A), B) 및 C)의 조합의 예가 하기에 열거되어 있으며, 여기서 관능기는 하기와 같이 축약된다:
- [0224] 화합물 A)의 시클릭 모노티오카르보네이트 기: CTC
- [0225] 화합물 B)의 1급 아미노 기: PA
- [0226] -SH와 반응하는, 화합물 C), A) 또는 B)의 관능기: FG
- [0227] 규소-관능기: SIL
- [0228] - 2개의 CTC를 갖는 화합물 A), 1개의 PA 및 1개의 SIL을 갖는 화합물 B), 및 1 내지 5개의 FG, 바람직하게는 2 내지 5개의 FG를 갖는 화합물 C);
- [0229] - 2개의 CTC를 갖는 화합물 A), 적어도 2개의 PA를 갖는 화합물 B), 및 1개의 FG (불포화 기) 및 1개의 SIL을 갖는 화합물 C);
- [0230] - 2개의 CTC를 갖는 화합물 A), 적어도 2개의 PA를 갖는 화합물 B), 및 1개의 FG (에폭시 기) 및 1개의 SIL을 갖는 화합물 C);

- [0231] - 2개의 CTC를 갖는 화합물 A), 1개의 PA를 갖는 화합물 B), 및 1개의 FG (에폭시 기) 및 1개의 SIL을 갖는 화합물 C);
- [0232] - 2개의 CTC를 갖는 화합물 A), 1개의 PA를 갖는 화합물 B), 및 1개의 FG (불포화 기) 및 1개의 SIL을 갖는 화합물 C).
- [0233] 바람직하게는, 화합물 A), B) 및 임의적으로 C)는 21°C, 1 bar에서 액체인 A), B) 및 임의적으로 C)의 혼합물을 제공하도록 선택된다. 이러한 혼합물은 액체가 되도록 하기 위한 추가의 용매를 필요로 하지 않는다. 화합물 A), B) 및 임의적으로 C)의 액체 혼합물을 위해, 화합물 A), B) 및 C) 중 적어도 1종, 바람직하게는 2종이 액체이고, 이로써 나머지 고체 화합물 A), B) 또는 C)를 위한 용매가 되는 것으로 충분하다.
- [0234] 화합물 A), B) 및 임의적으로 C) 사이의 반응은 통상적으로 실온 (약 20°C)에서 이미 시작되고, 실온에서 완료될 수 있다. 반응은 코팅 조성물 또는 실란트의 온도를, 예를 들어, 최대 100°C까지 증가시키는 것에 의해 보조될 수 있다. 대안적으로 또는 추가적으로, 반응을 위한 임의의 활성화 에너지가 고에너지 방사선 예컨대 가시광 또는 UV-광에 의해 제공될 수 있다. 본 발명의 이점은 반응이 저온에서 용이하게 발생하고, 상당한 추가의 에너지의 공급 예컨대 고온 또는 고에너지 방사선을 필요로 하지 않는다는 것이다.
- [0235] 화합물 A), B) 또는 C), 또는 그의 임의의 혼합물은 첨가제, 예컨대 안정화제 예컨대 살생물제, 촉매, 또는 가교 중합체의 의도된 최종 용도를 위해 바람직하거나 또는 필요한 첨가제, 예를 들어, 착색제 예컨대 안료를 포함할 수 있다. 촉매는 수소-관능기의 경화를 위한 촉매, 특히 Sn 포함 촉매를 포함한다. 화합물 A), B) 또는 C), 또는 그의 임의의 혼합물은 용매를 포함할 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 용매를 필요로 하지 않는다 (상기 참조).
- [0236] 바람직하게는, 화합물 A), B) 및 임의적으로 C)를 반응시킴으로써 수득된 중합체 내의 규소의 함량은 중합체 100 g당 0.001 내지 0.4 mol Si, 특히 중합체 100 g당 0.001 내지 0.3 mol Si이다.
- [0237] 보다 바람직하게는, 화합물 A), B) 및 임의적으로 C)를 반응시킴으로써 수득된 중합체 내의 규소의 함량은 중합체 100 g당 0.005 내지 0.2 mol Si이다.
- [0238] 가장 바람직하게는, 화합물 A), B) 및 임의적으로 C)를 반응시킴으로써 수득된 중합체 내의 규소의 함량은 중합체 100 g당 0.01 내지 0.15 mol Si이다.
- [0239] Si의 상기 함량은 단계 b1)에서 수득된 중합체 뿐만 아니라, 방법 단계 b1) 및 b2)에 의해, 또는 대안적으로, 방법 단계 c1) 내지 c2)에 의해 또는 방법 단계 d1) 내지 d3)에 의해 최종적으로 수득된 가교 중합체에도 적용된다.
- [0240] 화합물 A), B) 및 임의적으로 C)는 방법 단계 b1) 내지 b2)에 의해, 또는 대안적으로, 방법 단계 c1) 내지 c2)에 의해 또는 방법 단계 d1) 내지 d3)에 의해 가공된다.
- [0241] 단계 b1) 내지 b2)의 방법은 2-단계 방법이다. 방법 단계 b1)에서, 화합물 A) 및 B) 및 임의적으로 C)가 반응되어 중합체를 형성한다. 방법 단계 b1)은 물의 배제 하에 수행된다. 임의의 습기를 회피하기 위해 방법 단계 b1)은 불활성 기체 하에 수행될 수 있다. 수득된 중합체는 여전히 물, 특히 습기 경화성인 수소-관능기를 포함한다.
- [0242] 방법 단계 b2)에서, 수득된 중합체는 코팅물, 충전물 또는 임의의 다른 3차원체인 목적하는 형태가 된다. 수소-관능기는 임의의 주위의 물, 예를 들어, 습기 또는 공급된 물의 존재 하에 서로와 가교된다. 통상적으로 표준 습도이면 완전 가교 중합체를 최종적으로 얻는데 충분하다. 가교 공정은 추가의 물을 제공함으로써 가속될 수 있다. 예를 들어, 물은 단계 b1)이 끝나고 단계 b2)를 시작하기 직전에 중합체에 첨가될 수 있다.
- [0243] 방법 단계 c1) 내지 c2)에서는, 화합물들이 먼저 코팅물, 충전물 또는 임의의 다른 3차원체인 목적하는 형태가 되고, 그 다음에 상기 기재된 바와 같은 A), B) 및 임의적으로 C)의 중합체의 형성을 포함함과 동시에 수소-관능기의 경화 반응을 포함하는 1 단계 반응인 단계 c2)가 이어진다. 방법 단계 c2)에서, 습기가 없는 것은 회피되어야 한다. 방법 단계 c2)는 추가의 물을 제공함으로써 가속될 수 있다.
- [0244] 방법 단계 d1) 내지 d3)에서는, 수소-관능기의 경화가 먼저 발생하고, 그 다음에 화합물 A), B) 및 임의적으로 C)의 중합체의 형성이 이어진다.
- [0245] 따라서, 화합물 A), B) 또는 C)일 수 있는, 수소-관능기를 갖는 화합물이 목적하는 형태가 되고, 수소-관능기가 경화되어 수소-기반 네트워크를 제공한다. 수소-관능기를 갖는 화합물은 임의의 다른 화합물 A), B) 및 C)를

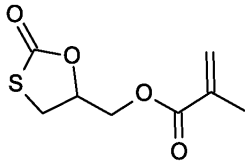
포함하는 혼합물의 형태로 사용될 수 있다. 그러나, 혼합물이 화합물 A) 및 B)의 임의의 조합을 포함하는 것은 회피되어야 한다. 혼합물은 화합물 A), 또는 대안적으로, 화합물 B)를 포함할 수 있지만, 둘 다를 포함하지는 않고, 이는 A), B) 및 임의적으로 C)의 중합체의 형성이 B)의 아미노 기와 A)의 모노티오카르보네이트 기의 교환 반응으로 즉각적으로 시작되기 때문이다. 방법 단계 d1) 및 d2)에서, 습기가 없는 것은 회피되어야 한다. 방법 단계 d2)는 추가의 물을 제공함으로써 가속될 수 있다.

- [0246] 방법 단계 d3)에서, A), B) 및 C)의 중합체의 형성이 중합체의 형성을 시작하는데 있어서 결여된 화합물 B), 또는 대안적으로, 결여된 화합물 A)를 첨가함으로써 이어진다. 결여된 화합물 A) 또는 B)는 화합물 C)를 포함하는 혼합물의 형태로 사용될 수 있다.
- [0247] 바람직하게는, 화합물 A), B) 및 임의적으로 C)는 방법 단계 b1) 내지 b2)에 의해, 또는 대안적으로, 방법 단계 c1) 내지 c2)에 의해 가공된다.
- [0248] 보다 바람직하게는, 화합물 A), B) 및 임의적으로 C)는 방법 단계 b1) 내지 b2)에 의해 가공된다.
- [0249] 방법 단계 b1) 내지 b2)에 의해, 또는 대안적으로, 방법 단계 c1) 내지 c2)에 의해 또는 방법 단계 d1) 내지 d3)에 의해 수득된 코팅물, 충전물 또는 다른 3차원체는 완전히 경화되어 있으며, 우수한 기계적 특성 예컨대 경도 및 강성을 갖는다.
- [0250] 방법은 임의의 기술적 적용 또는 임의의 다른 목적을 위한 코팅물, 실링된 물질 또는 3차원체를 수득하는데 유용하다.
- [0251] 방법은 장식성, 보호성 또는 기능성 코팅에 유용하다.
- [0252] 방법은 코팅된 기관을 보호하고 장식용으로 사용되는 이중 용도를 통상적으로 갖는 페인트 및 래커에 유용하다.
- [0253] 방법은 기관의 표면 특성을 변화시키거나 또는 개선시키기 위한 또는 기관의 표면을 보호하기 위한, 예를 들어, 접착, 습윤성, 내부식성 또는 내마모성을 개선시키기 위한 목적을 갖는 기능성 코팅에 유용하다. 섬유 상의 기능성 코팅은 종종 복합체의 중합체 매트릭스와 섬유 사이의 상호작용 또는 접착을 개선시키기 위한 상용화제로서 사용된다.
- [0254] 본 발명의 방법으로 우레탄 및 황 관능기를 갖는 실릴-개질된 중합체가 용이하게 그리고 경제적으로 수득된다. 방법은 추가의 에너지 공급 없이 실온에서 수행될 수 있다. 방법은 이소시아네이트 또는 메르캡탄 기를 갖는 출발 물질의 사용을 필요로 하지 않는다. 방법은 다양한 생성물, 특히 소정의 함량의 황, 우레탄 및 실릴 가교로부터 초래되는 이익, 예를 들어, 내화학적, 장벽 특성, 대전방지 및 부식방지 특성과 조합된 기계적 특성을 갖는 하이브리드 생성물을 제조할 수 있는 가능성을 제공한다.
- [0255] 화학식 (IV)의 화합물, 예를 들어, 5-(3-트리메톡시실릴프로폭시메틸)-1,3-옥사티올란-2-온은 주위 대기에서 실록산 네트워크를 형성하는 것으로 널리 공지된 트리메톡시실릴알킬-글리시딜에테르와 같은 공지된 실란에 대한 적합한 대안을 제공한다.
- [0256] 화학식 (IV)의 화합물은 친핵성 반응 파트너가 시클릭 모노티오카르보네이트 단위와 선택적으로 반응하여, 광범위한 후속 반응을 제공하는 SH-관능기의 유리를 가능하게 할 수 있다는 이점을 추가로 제공한다. 따라서 화학식 (IV)의 화합물은 반응성 단량체보다는 쇠 연장제로서 이용될 수 있다.
- [0257] 따라서, 화학식 (IV)의 화합물은, 특히 고분자량 화합물 및 중합체의 합성을 위한 새로운 빌딩 블록을 나타낸다. 이들은 쇠 연장제로서 반응할 수 있을 뿐만 아니라, 직교 방향으로의 실록산 연결을 통해 경화 메카니즘을 가능하게 할 수 있다. 따라서, 추가의 실록산 화합물이 필요하지 않다. 아민을 친핵체로서 이용할 경우에, 반응은 가치있는 실란-관능화된 우레탄 화합물을 생성한다.
- [0258] 실시예
- [0259] 하기 화합물이 실시예에서 사용되었다:
- [0260] 화합물 A:
- [0261] 하기 화학식의 비스-1,3-옥사티올란-2-온-5,5'-[1,4-부탄디일비스(옥시메틸렌)] (BDO-CTC, 미공개된 출원 PCT/EP2019/081639에 따라 제조됨):



[0262]

[0263] 하기 화학식의 5-(메타크릴로일옥시)메틸-1,3-옥사티올란-2-온 (MMA-CTC, WO 2019/034469 A1의 실시예 8에 따라 제조됨):

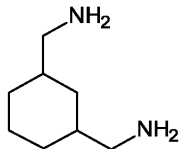


[0264]

[0265] 화합물 B:

[0266] 부틸아민

[0267] 하기 화학식의 1,3-비스(아미노메틸)시클로헥산 (BAC):



[0268]

[0269] 3-아미노프로필-트리메톡시실란 (APTMS)

[0270] 화합물 C:

[0271] 트리메톡시실릴프로필 메타크릴레이트 (CAS 2530-85-0)

[0272] 트리메톡시실릴프로필 글리시딜에테르 (3-(3-글리시딜옥시프로필)트리메톡시실란 (CAS 2530-83-8)

[0273] 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트 (TMPTMA, CAS 3290-92-4)

[0274] 비스페놀-A-글리세롤레이트-디메틸아크릴레이트 (CAS 1565-94-2)

[0275] 디우레탄-디메타크릴레이트 (디우레탄-DMA, CAS 72869-86-4)

[0276] 실시예 1: BDO-CTC + 3-아미노프로필-트리메톡시실란 + TMPTMA

[0277] 비스-1,3-옥사티올란-2-온-5,5'-[1,4-부탄디일비스(옥시메틸렌)] (5 g) 및 TMPTMA (1.75 g)를 실온에서 교반 하에 혼합하였다. 그 다음에, 3-아미노프로필-트리메톡시실란 (5.5 g)을 첨가하고, 실온에서 추가로 3 min 동안 교반을 계속하였으며, 점도가 시간의 경과에 따라 증가하였다. 반응 혼합물의 한 부분을 다양한 기판 (유리, 강철)을 사용하는 닥터 블레이드를 통한 코팅 적용 (60 μm 두께)으로 전환하였다. 반응 혼합물의 다른 나머지 부분을 원통형 금형 (직경: 45 mm)으로 옴기고, 주위 조건에서 유지하였다. 60시간 후에 제2 샘플이 경화되어 표면이 평탄하지 않은 경질 및 취성 시편을 생성하였다.

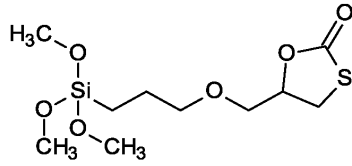
[0278] 코팅은 실온에서 1시간 후에 완전 건조된 것으로 확인되었다.

[0279] 실시예 2: BDO-CTC + BAC + 트리메톡시실릴프로필 메타크릴레이트

[0280] 비스-1,3-옥사티올란-2-온-5,5'-[1,4-부탄디일비스(옥시메틸렌)] (5 g) 및 3-(트리메톡시실릴)-프로필 메타크릴레이트 (7.7 g)를 실온에서 교반 하에 혼합하였다. 그 다음에, 1,3-비스(아미노메틸)시클로헥산 (2.2 g)을 첨가하고, 실온에서 추가로 3 min 동안 교반을 계속하였으며, 온도 및 점도에서의 증가가 나타났다. 그 다음에, 5.5 g의 혼합물을 원통형 금형 (직경: 45 mm)으로 옴기고, 주위 조건에서 유지하였다. 1시간 후에 샘플이 표면에서의 피막형성을 제시하였다. 샘플은 밤새 완전히 경화되었다. 시편은 상당한 수축 및 경도를 제시하였다.

- [0281] 실시예 3: BDO-CTC + BAC + 트리메톡시실릴프로필 글리시딜에테르
- [0282] 비스-1,3-옥사티올란-2-온-5,5'-[1,4-부탄디일비스(옥시메틸렌)] (5 g) 및 트리메톡시실릴프로필 글리시딜에테르 (7.3 g)를 실온에서 교반 하에 혼합하였다. 그 다음에, 1,3-비스(아미노메틸)시클로헥산 (2.2 g)을 첨가하고, 실온에서 추가로 3 min 동안 교반을 계속하였으며, 온도 및 점도에서의 증가가 나타났다. 그 다음에, 5.5 g의 혼합물을 원통형 금형 (직경: 45 mm)으로 옹기고, 주위 조건에서 유지하였다. 샘플은 1시간 후에 피막형성을 제시하였고; 5시간 후에 샘플이 거의 경화되었다. 샘플은 밤새 완전히 경화되었다. 투명하고 유연한 중합체가 가요성 및 중간 정도의 취성을 제시하였다.
- [0283] 실시예 4: BDO-CTC + 부틸아민 + 트리메톡시실릴프로필 글리시딜에테르
- [0284] 비스-1,3-옥사티올란-2-온-5,5'-[1,4-부탄디일비스(옥시메틸렌)] [5 g] 및 트리메톡시실릴프로필 글리시딜에테르 (7.3 g)를 실온에서 교반 하에 혼합하였다. 그 다음에, 부틸아민 (2.26 g)을 첨가하고, 실온에서 추가로 3 min 동안 교반을 계속하였으며, 온도 및 점도에서의 증가가 나타났다. 그 다음에, 5.5 g의 혼합물을 원통형 금형 (직경: 45 mm)으로 옹기고, 주위 조건에서 유지하였다. 1시간 후에 샘플은 여전히 점성인 샘플의 위로 표면에서의 피막형성을 제시하였다. 샘플은 주위 조건에서 58시간 이내에 완전히 경화되었다. 시편은 매우 취성이었다.
- [0285] 실시예 5: BDO-CTC + 부틸아민 + 트리메톡시실릴프로필 메타크릴레이트
- [0286] 비스-1,3-옥사티올란-2-온-5,5'-[1,4-부탄디일비스(옥시메틸렌)] (5 g) 및 3-(트리메톡시실릴)프로필 메타크릴레이트 (7.7 g)를 실온에서 교반 하에 혼합하였다. 그 다음에, 부틸아민 (2.26 g)을 첨가하고, 실온에서 추가로 3 min 동안 교반을 계속하였으며, 온도 및 점도에서의 증가가 나타났다. 그 다음에, 5.5 g의 혼합물을 원통형 금형 (직경: 45 mm)으로 옹기고, 주위 조건에서 유지하였다. 1시간 후에 샘플은 여전히 점성인 샘플의 위로 표면에서의 피막형성을 제시하였다. 샘플은 주위 조건에서 60시간 이내에 완전히 경화되었다. 시편은 매우 취성이었다.
- [0287] 실시예 6: BDO-CTC + BPA-Gly-DMA + 1,3-BAC + APTMS
- [0288] 비스-1,3-옥사티올란-2-온-5,5'-[1,4-부탄디일비스(옥시메틸렌)] (5 g) 및 비스페놀-A-글리세롤레이트-디메틸아크릴레이트 (7.95 g)를 실온에서 교반 하에 혼합하였다. 그 다음에, 1,3-비스(아미노메틸)시클로헥산 (1.1 g) 및 3-아미노프로필-트리메톡시실란 (2.78 g)의 혼합물을 교반 하에 첨가하였다. 혼합물을 균질화하고, 주위 조건에서 교반을 계속하였다. 혼합물은 점도가 증가하였고, 3 min 후에 혼합물을 닥터 블레이드를 통해 강철 상에 코팅 (60 μ m 두께)으로서 적용하였다. 샘플을 주위 온도에서 유지하였다. 60 min 후에 코팅은 표면 피막형성을 제시하였고; 샘플은 주위 조건에서 24시간 이내에 완전히 경화되었다. 크로스해치 시험을 통해 표면에 대한 탁월한 접착이 밝혀졌다.
- [0289] 코팅된 중합체 내의 규소의 함량은 0.1 mol Si / 100 g 중합체였다.
- [0290] 규소 함량 (mol)은 출발 물질의 사용량을 기준으로 하여, 즉, 규소 / 출발 물질의 총 중량으로서 계산되었다.
- [0291] 실시예 7: BDO-CTC + MMA-CTC + 디우레탄-DMA + APTMS + BAC
- [0292] 비스-1,3-옥사티올란-2-온-5,5'-[1,4-부탄디일비스(옥시메틸렌)] (5 g) 및 디우레탄-디메틸아크릴레이트 (7.2 g)를 실온에서 교반 하에 혼합한 다음에, 5-(메타크릴로일옥시)메틸-1,3-옥사티올란-2-온 (2.0 g)을 첨가하였다. 그 다음에, 1,3-비스(아미노메틸)시클로헥산 (2.2 g) 및 3-아미노프로필-트리메톡시실란 (1.76 g)의 혼합물을 교반 하에 첨가하였다. 혼합물을 균질화하고, 주위 조건에서 교반을 계속하였다. 혼합물은 점도가 증가하였고, 3 min 후에 혼합물을 닥터 블레이드를 통해 강철 상에 코팅 (60 μ m 두께)으로서 적용하였다. 샘플을 주위 온도에서 유지하였다. 코팅은 주위 조건에서 24시간 이내에 완전히 경화되었다.
- [0293] 코팅된 중합체 내의 규소의 함량은 0.054 mol Si / 100 g 중합체였다.
- [0294] 실시예 8: 화학식 (IV)의 화합물의 합성
- [0295] 화학식 (IV)의 화합물은 WO 2019/034469 A1에 기재된 방법에 따라 제조할 수 있다.

[0296] 하기 화학식의 화합물:



[0297]

[0298] 을 하기와 같이 2 단계로 제조하였다:

[0299] 제1 단계: [1-(클로로메틸)-2-(3-트리메톡시실릴프로폭시)에틸] 카르보노클로리데이트의 합성

[0300] 2개의 응축기 (-30℃ 및 -78℃ (드라이 아이스)), 포스겐 덩 파이프 및 내부 온도계가 장착된 0.25 L 교반 탱크 유리 반응기를 밤새 건조 질소로 퍼징하였다. 그 후에 113.6 g (0.47 mol, 1.00 eq.)의 3-글리시옥시프로필트 리메톡시실란을 질소 분위기 하에 도입하였다. 탱크 반응기의 냉각을 작동시켜 15℃로 조정하였다. 반응기가 이 온도에 도달한 후에, 1.30 g (0.005 mol, 1.00 mol%)의 테트라부틸암모늄 클로라이드 (TBACl)를 출발 물질에 현탁시켰다. 그 후에 포스겐 (총 61 g, 0.67 mol, 1.31 eq.)을 덩 파이프를 통해 반응기에 첨가하였다. 반응 혼합물의 온도를 지속적으로 모니터링하고, 포스겐의 첨가 속도를 조심스럽게 조정함으로써 20℃ 미만으로 유지하였다. 모두 첨가하는데 대략 4시간이 걸렸다. 포스겐 첨가를 완료한 후에, 반응기의 초기 냉각을 끄고, 반응기가 천천히 실온에 도달하도록 하였다. 그 후에 반응 혼합물을 추가로 2시간 동안 실온에서 교반하였다. 마지막으로, 반응 혼합물을 실온에서 건조 아르곤으로 스트리핑하여 4시간 이내에 포스겐-무함유가 되었다. 생성된 무색 오일 (151 g, 0.45 mol, 96%의 수율, 위치이성질체 순도: > 95%)을 추가의 정제 없이 그대로 티오카르보네이트 형성을 위해 사용하였다.

[0301] 제2 단계: 5-(3-트리메톡시실릴프로폭시메틸)-1,3-옥사티올란-2-온의 합성

[0302] [1-(클로로메틸)-2-(3-트리메톡시실릴프로폭시)에틸] 카르보노클로리데이트 (20 g, 0.06 mol) 및 아세트니트릴 (50 mL)을 KPG 반월형 교반기, 적하 깔때기, 온도계 및 환류 응축기가 장착된 250 mL 4구 둥근 바닥 플라스크에 넣었다. 용액을 빙조로 0℃로 냉각시킨 다음에, 온도를 5℃로 유지하면서 고체 Na₂S (1 eq.)를 천천히 첨가하였다. 첨가 완료 후에 빙조를 제거하고, 반응 혼합물이 실온으로 가온되도록 하였다. 4시간 동안 교반한 후에 현탁액을 여과하고, 용매를 감압 하에 제거하였다. 조 시클릭 티오카르보네이트를 투명한 오일 (17 g, 95%)로 수득하였다.