(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl. [7]
C07F 7/18

(11) 공개번호 특2002-0021027
(43) 공개일자 2002년03월18일

(21) 출원번호 10-2001-0055710
(22) 출원일자 2001년09월11일

(30) 우선권주장 10045269.8 2000년09월13일 독일(DE)

(71) 출원인 데구사 아게
펠드만 마르틴 및 봅 후베르트
독일 데-40474 뒤쎌도르프 벤니그젠플라츠 1

(72) 발명자 크라프치크롤란트
독일데-79618라인펠덴바리슈트라쎄6
데슐러울리히
독일데-63877자일라우프슈페싸르트슈트라쎄22
미헬루돌프
독일데-63579프라이게리히트요제프슈트라쎄36
바츠-존크리스토프
독일데-63454하나우밋텔부헨리트슈트라쎄10아

(74) 대리인 이병호

심사청구 : 없음

(54) 황색 비스(3-[트리에톡시실릴]프로필)폴리설판의 제조방법

요약

본 발명은 중성 클로로프로필트리에톡시실란을 클로로프로필트리클로로실란과 혼합한 다음, 에탄올 속에서 황화나트륨(Na_2S)과 황을, 또는 사황화이나트륨(Na_2S_4)과 Na_2S를, 또는 삼황화이나트륨(Na_2S_3)과 Na_2S를 반응시킴을 포함하는, 평균 황원자 쇄의 길이가 4 이하이고 요오드 색도(iodine color value)가 10mg 요오드/100ml 이하인 황색 비스(3-[트리에톡시실릴]프로필)폴리설판의 제조방법에 관한 것이다.

색인어
비스(3-[트리에톡시실릴]프로필)폴리설판, 요오드 색도, 중성 클로로프로필트리에톡시실란, 황화나트륨, 사황화이나트륨, 삼황화이나트륨

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 황색 비스(3-[트리에톡시실릴]프로필)폴리설판의 제조방법에 관한 것이다.

비스(3-[트리에톡시실릴]프로필)디설판은 클로로프로필트리에톡시실란을 황화나트륨(Na_2S) 및 황과 반응시킴으로써 제조할 수 있다. 사용되는 클로로프로필트리에톡시실란은 클로로프로필트리클로로실란의 에탄올 첨가분해반응에 의해 제조될 수 있다. 독일 특허원 제20 61 189호 및 제32 36 628호에 공지되어 있는 바와 같이, 당해 반응으로부터는 오직 매우 소량의 클로로프로필모노클로로디에톡시실란을 함유하는 완전 반응된 생성물만이 수득된다. 이들 완전 반응된 클로로프로필트리에톡시실란은 이후 " 중성" 으로서 언급된다.

중성 클로로프로필트리에톡시실란을 황화나트륨(Na_2S) 및 황과 반응시켜 비스(3-[트리에톡시실릴]프로필)디설판을 형성할 경우, 암황색 내지 적색 생성물(요오드 색도(iodine color value)≥20mg 요오드/100ml)이 수득된다. 그러나, 중성 클로로프로필트리에톡시실란으로부터 수득될 수 없는 밝은 황색 생성물이 시장에 소개되고 있다. 밝은 황색 비스(3-[트리에톡시실릴]프로필)디설판(요오드 색도≤10mg 요오드/100ml)을 수득하기 위해 소위 잔류 산 내용물이 클로로프로필모노클로로디에톡시실란의 형태로 클로로프로필트리에톡시실란 중에 존재해야 한다. 이들은 에탄올 첨가분해반응이 충분히 완전하지 못할 경우에만 수득될 수 있다. 그러나, 작업 실행에 있어서 이러한 수단은 대수롭지 않지 않은 추가 경비를 발생시키는데, 그 이유는 특히, 잔류 산 내용물을 매우 좁은 범위 내로 유지시켜야 하므로 반응을 완전 전환 직전의 특정 지점에서 매우 확실하게 종결시켜야 하기 때문이다.

중성 클로로프로필트리에톡시실란을 상기한 가황제(thionating agent)와 반응시키기 전에 알콜성 염화수소산으로 산성화시킴으로써 밝은 황색 비스(3-[트리에톡시실릴]프로필)디설판이 아닌 암황색 내지 적색 화합물로 되게 할 수 있다.

유럽 공개특허공보 제0 963 995호에는 M이 알칼리 금속 및 암모늄이고 N이 알칼리 토금속, 아연, 황 및 할로프로필트리알콕시실란인 M_2S 또는 NS로부터 수득되는 단쇄 폴리설파이드 실란의 제조방법에 관해 공지되어 있다.

또한, 독일 특허원 제100 34 493.3호에는 M_2S 및 오가노실릴 알킬 할라이드를 사용하여 황원자 쇄의 길이를 감소시킴으로써 수득되는 오가노실릴 알킬 폴리설판의 제조방법에 관해 공지되어 있다. 장쇄인 고유의 황원자 쇄를 갖는 오가노실릴 알킬 폴리설판은 이것이 오가노실릴 알킬 할라이드 및 M_2S_y로부터 형성되자마자 M_2S 및 오가노실릴 알킬 할라이드와 반응할 수 있다.

이들 공지된 방법들의 단점은 사실 암황색 내지 적색의 생성물을 수득하는 데 있다.

독일 특허원 제100 24 037.2호에는 밝은 황색 비스(3-[트리에톡시실릴]프로필)테트라설판의 제조방법에 관해 공지되어 있으며, 당해 방법에서는 클로로프로필트리클로로실란을 중성 클로로프로필트리에톡시실란에 첨가한 다음, 에탄올 속에서 다황화나트륨 또는 Na_2S 및 황과 반응시킨다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 황색 비스(3-[트리에톡시실릴]프로필)폴리설판을 수득하는데 도움이 되는 다른 방법을 제공하는데 있다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 중성 클로로프로필트리에톡시실란을 클로로프로필트리클로로실란과 혼합한 다음, 에탄올 속에서 황화나트륨(Na_2S)과 황을, 사황화이나트륨(Na_2S_4)과 Na_2S를, 또는 삼황화이나트륨과 Na_2S를 반응시킴을 특징으로 하는, 평균 황원자 쇄의 길이가 4 이하, 바람직하게는 3.1 이하, 특히 바람직하게는 2.5 이하이고 요오드 색도가 10mg 요오드/100ml 이하, 바람직하게는 5 내지 7mg 요오드/100ml 이하인 황색 비스(3-[트리에톡시실릴]프로필)폴리설판의 제조방법을 제공한다. 삼황화이나트륨(Na_2S_3)은 Na_2S_2와 Na_2S_4의 1:1 혼합일 수 있다.

비스(3-[트리에톡시실릴]프로필)폴리설판은 폴리설판 혼합물일 수 있다.

바람직한 양태에서, 비스(3-[트리에톡시실릴]프로필설판은 비스(3-[트리에톡시실릴]프로필)디설판 또는 비스(3-[트리에톡시실릴]프로필)트리설판일 수 있다.

본 발명의 방법의 이점은 에탄올 첨가분해반응이 중성 클로로프로필트리에톡시실란으로서의 완전 전환이 이루어지기 직전에 어떠한 특정 지점에서 매우 확실하게 종결될 필요 없이, 중성 클로로프로필트리에톡시실란으로의 완전 전환이 이루어지도록 수행될 수 있다는 것이다. 밝은 황색 비스(3-[트리에톡시실릴]프로필)폴리설판의 제조를 위해 요구되는 소량의 클로로프로필모노클로로디에톡시실란은 클로로프로필트리클로로실란을 중성 클로로프로필에톡시실란에 단순히 첨가함으로써 수득될 수 있다.

클로로프로필트리클로로실란을 중성 클로로프로필트리에톡시실란과 에탄올의 용액에 첨가할 수도 있고 클로로프로필트리클로로실란을 중성 클로로프로필트리에톡시실란에 첨가한 후에 에탄올을 첨가할 수도 있다.

클로로프로필트리클로로실란은 0.1 내지 20중량%, 바람직하게는 0.5 내지 5중량%, 특히 바람직하게는 0.8 내지 1.2 중량%의 양으로 첨가될 수 있다. 클로로프로필트리에톡시실란: Na_2S: S 또는 다황화나트륨의 비는 비스(3-[트리에톡시실릴]프로필)폴리설판에서의 황원자 쇄의 길이에 따라 결정된다.

반응 혼합물은 다황화나트륨과 Na_2S, 또는 Na_2S와 황을 첨가하기 전에 바람직하게는 온도 20 내지 90℃로 가열될 수 있다.

본 발명에 따른 방법에 의해 제조된 비스(3-[트리에톡시실릴]프로필)폴리설판은 요오드 색도가 10mg 요오드/100ml 이하이다.

실시예

실시예 1:

실온에서 클로로프로필트리클로로실란 4.8g을 에탄올 480ml 중의 클로로프로필트리에톡시실란(중성)의 용액 481.6g에 적가한다. 이어서, 반응 혼합물을 환류하에 교반하면서 82℃에서 1시간 동안 비등시킨다. 60℃까지 냉각시킨 후, 황 33.7g 및 황화나트륨(Na_2S) 89.7g을 첨가하고 반응 혼합물을 환류하에 교반하면서 82℃에서 1.5시간 동안 비등시킨다. 실온까지 냉각시킨 후, 침전된 염화나트륨을 여과하여 제거하고 에탄올을 회전 증발기를 사용하여 제거한다. 이어서, 여과에 의하여 요오드 색도가 5 내지 7mg 요오드/100ml인 밝은 황색 비스(3-[트리에톡시실릴]프로필)디설판 441.8g을 수득하며 이를 ^1H-NMR 분광분석법에 의하여 확인한다.

실시예 2:

실온에서 클로로프로필트리클로로실란 2.4g을 클로로프로필트리에톡시실란(중성) 240.8g에 적가한다. 이어서, 80℃에서 1시간 동안 교반한다. 에탄올 240ml를 첨가한 후, 온도를 60℃까지 감소시키고 황 18.4g 및 황화나트륨(Na_2S) 44.8g을 첨가한 다음, 반응 혼합물을 환류하에 교반하면서 81℃에서 1.5시간 동안 비등시킨다. 실온까지 냉각시킨 후, 침전된 염화나트륨을 여과하여 제거하고 에탄올을 회전 증발기를 사용하여 제거한다. 이어서, 여과에 의하여 요오드 색도가 7 내지 10mg 요오드/100ml인 밝은 황색 비스(3-[트리에톡시실릴]프로필)디설판 210.4g을 수득하며 이를 ^1H-NMR 분광분석법에 의하여 확인한다.

실시예 3:

실온에서 클로로프로필트리클로로실란 1.8g을 에탄올 180ml중의 클로로프로필트리에톡시실란(중성)의 용액 180.6g에 적가한다. 이어서, 반응 혼합물을 환류하에 교반하면서 82℃에서 30분 동안 비등시킨다. 60℃까지 냉각시킨 후, 사황화이나트륨(Na_2S_4) 21.8g 및 황화나트륨(Na_2S) 19.5g을 첨가하고 반응 혼합물을 환류하에 교반하면서 82℃에서 2시간 동안 비등시킨다. 실온까지 냉각시킨 후, 침전된 염화나트륨을 여과하여 제거하고 에탄올을 회전 증발기를 사용하여 제거한다. 이어서, 여과에 의하여 요오드 색도가 5 내지 7mg 요오드/100ml인 밝은 황색 비스(3-[트리에톡시실릴]프로필)디설판 163.2g을 수득하며 이를 ^{1}H-NMR 분광분석법에 의하여 확인한다.

실시예 4:

실온에서 클로로프로필트리클로로실란 1.2g을 에탄올 120ml중의 클로로프로필트리에톡시실란(중성)의 용액 126.4g에 적가한다. 이어서, 반응 혼합물을 환류하에 교반하면서 82℃에서 30분 동안 비등시킨다. 60℃까지 냉각시킨 후, 삼황화이나트륨(Na_2S_3) 17.8g 및 황화나트륨(Na_2S) 10.7g을 첨가하고 반응 혼합물을 환류하에 교반하면서 82℃에서 2시간 동안 비등시킨다. 실온까지 냉각시킨 후, 침전된 염화나트륨을 여과하여 제거하고 에탄올을 회전 증발기를 사용하여 제거한다. 이어서, 여과에 의하여 요오드 색도가 5 내지 7mg 요오드/100ml인 밝은 황색 비스(3-[트리에톡시실릴]프로필)디설판 122.0g을 수득하며 이를 ^{1}H-NMR 분광분석법에 의하여 확인한다.

실시예 5(비교 실시예 1):

실온에서 황 33.7g 및 황화나트륨(Na_2S) 89.7g을 에탄올 480ml중의 클로로프로필트리에톡시실란(중성)의 용액 481.6g에 첨가한다. 반응 혼합물의 온도를 60℃까지 상승시킨다. 반응 혼합물을 환류하에 교반하면서 82℃에서 1.5시간 동안 비등시킨다. 실온까지 냉각시킨 후, 침전된 염화나트륨을 여과하여 제거하고 에탄올을 회전 증발기를 사용하여 제거한다. 이어서, 여과에 의하여 요오드 색도가 20mg 요오드/100ml 이상인 적색 비스(3-[트리에톡시실릴]프로필)디설판 440.2g을 수득하며 이를 ^{1}H-NMR 분광분석법에 의하여 확인한다.

실시예 6(비교 실시예 2):

실온에서 사황화이나트륨(Na_2S_4) 21.8g 및 황화나트륨(Na_2S) 19.5g을 에탄올 180ml중의 클로로프로필트리에톡시실란(중성)의 용액 180.6g에 첨가하고 반응 혼합물을 환류하에 교반하면서 82℃에서 2시간 동안 비등시킨다. 실온까지 냉각시킨 후, 침전된 염화나트륨을 여과하여 제거하고 에탄올을 회전 증발기를 사용하여 제거한다. 이어서, 여과에 의하여 요오드 색도가 20mg 요오드/100ml 이상인 적색 비스(3-[트리에톡시실릴]프로필)디설판 161.5g을 수득하며 이를 ^{1}H-NMR 분광분석법에 의하여 확인한다.

실시예 7(비교 실시예 3):

실온에서 삼황화이나트륨(Na_2S_3) 17.8g 및 황화나트륨(Na_2S) 10.7g을 에탄올 120ml중의 클로로프로필트리에톡시실란(중성)의 용액 126.4g에 첨가하고 반응 혼합물을 환류하에 교반하면서 82℃에서 2시간 동안 비등시킨다. 실온까지 냉각시킨 후, 침전된 염화나트륨을 여과하여 제거하고 에탄올을 회전 증발기를 사용하여 제거한다. 이어서, 여과에 의하여 요오드 색도가 20mg 요오드/100ml 이상인 적색 비스(3-[트리에톡시실릴]프로필)디설판 121.1g을 수득하며 이를 ^{1}H-NMR 분광분석법에 의하여 확인한다.

실시예 8:

실온에서 클로로프로필트리클로로실란 4.8g을 에탄올 480ml중의 클로로프로필트리에톡시실란(중성)의 용액 481.7g에 적가한다. 이어서, 반응 혼합물을 환류하에 교반하면서 82℃에서 1시간 동안 비등시킨다. 60℃까지 냉각시킨 후, 황 50.5g 및 황화나트륨(Na_2S) 89.7g을 첨가하고 반응 혼합물을 환류하에 교반하면서 82℃에서 1.5시간 동안 비등시킨다. 실온까지 냉각시킨 후, 침전된 염화나트륨을 여과하여 제거하고 에탄올을 회전 증발기를 사용하여 제거한다. 이어서, 여과에 의하여 평균 황원자 쇄의 길이가 2.5이고 요오드 색도가 5 내지 7mg 요오드/100ml인 밝은 황색 비스(3-[트리에톡시실릴]프로필)디설판 492.4g을 수득하며 이를 ^{1}H-NMR 분광분석법에 의하여 확인한다.

실시예 9:

실온에서 클로로프로필트리클로로실란 4.8g을 에탄올 480ml중의 클로로프로필트리에톡시실란(중성)의 용액 481.7g에 적가한다. 이어서, 반응 혼합물을 환류하에 교반하면서 82℃에서 1시간 동안 비등시킨다. 60℃까지 냉각시킨 후, 황 92.2g 및 황화나트륨(Na_2S) 89.7g을 첨가하고 반응 혼합물을 환류하에 교반하면서 82℃에서 1.5시간 동안 비등시킨다. 실온까지 냉각시킨 후, 침전된 염화나트륨을 여과하여 제거하고 에탄올을 회전 증발기를 사용하여 제거한다. 이어서, 여과에 의하여 평균 황원자 쇄의 길이가 3.5이고 요오드 색도가 5 내지 7mg 요오드/100ml인 밝은 황색 비스(3-[트리에톡시실릴]프로필)디설판 478.8g을 수득하며 이를 ^1H-NMR 분광분석법에 의하여 확인한다.

실시예 10:

실온에서 클로로프로필트리클로로실란 2.4g을 에탄올 180ml중의 클로로프로필트리에톡시실란(중성)의 용액 240.8g에 적가한다. 이어서, 반응 혼합물을 환류하에 교반하면서 82℃에서 30분 동안 비등시킨다. 60℃까지 냉각시킨 후, 다황화이나트륨($Na_2S_{3.8}$) 44.0g 및 황화나트륨(Na_2S) 20.5g을 첨가하고 반응 혼합물을 환류하에 교반하면서 82℃에서 2시간 동안 비등시킨다. 실온까지 냉각시킨 후, 침전된 염화나트륨을 여과하여 제거하고 에탄올을 회전 증발기를 사용하여 제거한다. 이어서, 여과에 의하여 평균 황원자 쇄의 길이가 2.3이고 요오드 색도가 5 내지 7mg 요오드/100ml인 밝은 황색 비스(3-[트리에톡시실릴]프로필)디설판 232.6g을 수득하며 이를 ^1H-NMR 분광분석법에 의하여 확인한다.

요요드 색도는 DIN 6162에 따라 측정된다.

평균 황원자 쇄의 길이는 ^1H-NMR 스펙트럼에서 다양한 CH_2-S_x 피크의 적분에 의해 측정된다.

발명의 효과

본 발명의 방법은 에탄올 첨가분해반응이 선행 기술에서와 같이 중성 클로로프로필트리에톡시실란으로의 완전 전환이 이루어지기 직전에 어떠한 특정 지점에서 매우 확실하게 종결될 필요 없이, 중성 클로로프로필트리에톡시실란으로의 완전 전환이 이루어지도록 수행하면서도 황색 비스(3-[트리에톡시실릴]프로필)폴리설판을 제조할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

중성 클로로프로필트리에톡시실란을 클로로프로필트리클로로실란과 혼합한 다음, 에탄올 속에서 황화나트륨(Na_2S)과 황을, 사황화이나트륨(Na_2S_4)과 Na_2S를, 또는 삼황화이나트륨과 Na_2S를 반응시킴을 특징으로 하는, 평균 황원자 쇄의 길이가 4 이하이고 요오드 색도가(iodine color value)가 10mg 요오드/100ml 이하인 황색 비스(3-[트리에톡시실릴]프로필)폴리설판의 제조방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 클로로프로필트리클로로실란을 0.1 내지 20중량%의 양으로 첨가함을 특징으로 하는 방법.

청구항 3.

제1항에 있어서, 황화나트륨(Na_2S)과 황을, 또는 다황화나트륨과 Na_2S를 첨가하기 전에 반응 혼합물을 20 내지 90℃로 가열함을 특징으로 하는 방법.

청구항 4.

제1항에 있어서, 비스(3-[트리에톡시실릴]프로필)폴리설판이 폴리설판 혼합물임을 특징으로 하는 방법.

청구항 5.

제1항에 있어서, 비스(3-[트리에톡시실릴]프로필)폴리설판이 비스(3-[트리에톡시실릴]프로필)디설판 또는 비스(3-[트리에톡시실릴]프로필)트리설판임을 특징으로 하는 방법.