(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[3]
C07F 7/18

(45) 공고일자 1984년07월26일
(11) 공고번호 특1984-0001043

(21) 출원번호	특1981-0001097	(65) 공개번호	특1983-0005252
(22) 출원일자	1981년04월01일	(43) 공개일자	1983년08월03일
(30) 우선권주장	136640 1980년04월02일 미국(US)		
(71) 출원인 제네랄 일렉트릭 캄파니 아더 엠. 킹
미합중국 뉴욕주 12305, 쉐넥터디 리버 로우드 1

(72) 발명자 티론 둔칸 미첼
미합중국 뉴욕주 알바니 가드슨 코드 19

(74) 대리인 이병호, 김성기

심사관 : 김등수 (책자공보 제953호)

(54) 알콕실화 실란의 제조방법

요약

내용 없음.

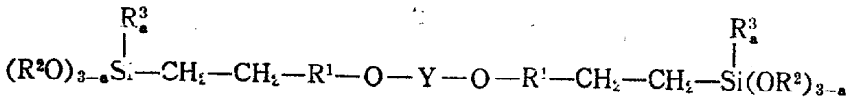
명세서

[발명의 명칭]

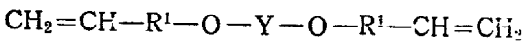
알콕실화 실란의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

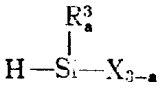
본 발명은 말리에이트, 푸마레이트, 석시네이트 또는 프탈레이트를 함유하는 일반식(II)의 올레핀을 백금 촉매 존재하에서 일반식(III)의 화합물과 반응시키고 생성된 일반식(IV)의 중간체 생성물의 액층에 적어도 6시간 걸쳐 일반식 R^2OH의 지방족 알콜을 서서히 첨가함으로써 생성물을 알콜과 반응시키고 알콜, 물 및 반응중에 형성된 HCL을 공비적으로 제거함을 특징으로 하여 일반식(I)의 실릴 말리에이트, 푸마레이트, 석시네이트 및 프탈레이트를 제조하는 방법에 관한 것이다.



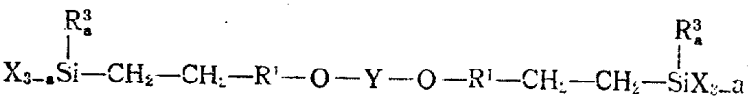
(I)



(II)

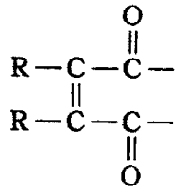
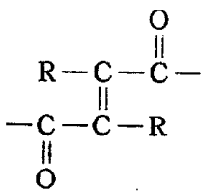
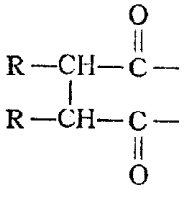


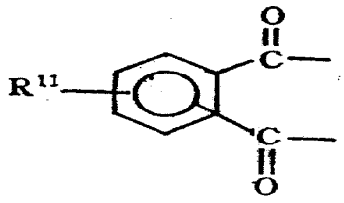
(III)



(IV)

상기식에서,

Y는  ,  ,  또는



(여기에서 R은 수소 또는 탄소수 1 내지 8의 1가 탄화수소기이며, R^{11}은 탄화수소, 할로겐, 니트로 또는 수소이다)를 나타내며; R^{1}은 탄소수 0 내지 8의 2가 탄화수소기를 나타내고; R^{2} 및 R^{3}는 탄소수 1 내지 8의 1가 탄화수소기를 나타내며; a는 0 내지 20이고; X는 할로겐을 나타낸다.

본 발명은 특히 실릴 말리에이트의 제조 방법에 관한 것이며, 더욱 특히는 실릴 말리에이트, 푸마레이트, 석시네이트 및 프탈레이트의 제조 수율을 극대화시키는 신규 방법에 관한 것이다.

실릴 말리에이트는 잘알려져 있는 물질로 예를 들면 미합중국 특허 제3,759,968호에 기재되어 있으며, 또한 실릴말리에이트는 프랑스 공화국 특허 제1,337,516호미합중국 특허 제3,179,612호 및 영국 특허 제1,099,619호에도 기재되어 있다. 이러한 실릴 말리에이트가 처음 개발되었을때, 이 실릴 말리에이트는 열경화성 실리콘 고무 조성물의 자체-결합 첨가제로 사용된다고 알려졌다. 그후, 아직 계류중인 특허원에서 실릴 말리에이트, 푸마레이트 및 석시네이트는 단일성분, 실온경화성 실리콘 고무 조성물에 혼입되는 자체-결합 첨가제로써 언급되고 있다. 실릴프탈레이트는 상기 특허원[특허원 제52,042호; 출원일 1979년 2월 28일; 출원인 Smith et al; 발명의 명칭 "저장안전성 단일 성분 실온 경화성 실리콘 고무 조성물"]에 기술되지 않았다. 비록 실릴 프탈레이트의 자체-결합 첨가제로써의 용도가 상기 특허원에 언급되지는 않았지만, 실릴 프탈레이트는 열경화성 실리콘 고무 조성물의 자체-결합 첨가제로써 어느정도 유용성을 가지고 있다. 그러나 이러한 실릴 말리에이트, 푸마레이트, 석시네이트, 프탈레이트의 제조방법에는 약간의 단점이 있다. 이하에서는 실릴 말리에이트에 대해 언급하나, 푸마레이트, 석시네이트, 프탈레이트에도 동일한 공정조건이 적용된다.

따라서 미합중국 특허 제3,773,817호, 및 실릴 말릴에이트, 푸마레이트 및 다른 관련 화합물의 제조에 관한 특허원에서 언급된 공정이 모두 유용한 것은 아니다. 이러한 공정의 단점은 아래에서 언급할 것이지만 간단히 말해서 이들 공정으로 부터의 총수율은 대부분의 경우 60%를 초과하지 않고 거의 모든 경우에 총수율은 상당히 낮다. 선행기술로, 실릴 말리에이트의 제조에 관한 버거(Berger)등의 미합중국 특허 제3,773,817호에 기술된 두가지의 다른 방법이 있다. 하나의 방법은 트리메톡시 하이드로게노 실란을 올레핀성 말리에이트와 반응시키는 방법이다. 이 방법의 단점은 하이드로게노 트리메톡시 실란이 눈을 손상시킬 수 있는 위험한 물질이기 때문에 취급이 매우 힘들다는 점이다.

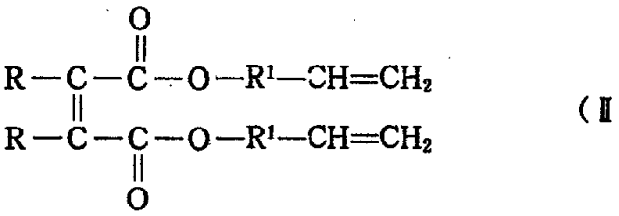
또한 이반응은 발열반응이며 조절하기가 힘들다. 또 다른 면에서는 트리메톡시 하이드로게노 실란은 하이드로게노 트리클로로실란의 알콕실화 생성물로 그 자체가 다음에 기술하는 이유 때문에 어려운 공정이다. 따라서 반응물 취급의 관점에서 더 용이한 공정은 백금 촉매존재하에서 트리클로로 실란과 올레핀성 말리레이트를 반응시켜 트리클로롤 실리프로필 말리에이트를 제조하는 방법이다. 그후, 생성된 말리에이트는 전술한 미합중국 특허 제3,773,817호에 기술한 바와 같이 25 내지 75℃의 온도에서 방향족 용매존재하에 트리클로로 실릴프로필 말리에이트를 메낱올과 반응 시킴으로써 알콕실화 시킨다. 이러한 반응의 단점은 메탄올이 형성된 염화수소와 반응하여 메틸클로라이드와 물을 생성한다는 점이다.

이 반응은 우세한 경쟁 반응이므로 원하는 메톡실화 생성물의 수율이 매우 소량이다. 만일 트리클로로 실릴 프로필말리에이트의 메틸옥실화가 계속된다면 알콜이 염화 수소 존재하에서 메톡시 실릴 프로필 말리에이트와 반응하여 트리메톡시실릴프로필 에스테르 그룹을 분해하여 메톡시 말리에이트 에스테르를 생성하는 바람직하지 못한 부반응이 일어난다. 예상될 수 있는 바와 같이 이 두 반응은 원하는 수율의 메톡실화 실릴 프로필 말리에이트 화합물을 생성한다. 따라서 이러한 메톡실화 반응은 다루기 어렵고 미합중국 특허 제3,773,817호와 그 이외에 이미 언급한 기술로 높은 수율을 얻기는 어렵다.

다른 또하나의 방법은 트리메틸오르토 포르메이트를 사용하여 비스-(트리클로로실릴 프로필(말리에이트의 메톡실화를 수행하는 것이다. 그러나 이 공정은 비용이 엄청나게 많이 소요되므로 비록 이 공정이 적절하게 수행되어 높은 수율로 생성물을 수득한다 하더라도 사용에 단점이 있다. 이 공정에서는 말리에이트 1몰당 트리메틸오르토포르메이트 6몰을 반응시켜 원하는 메톡실화 생성물을 생성시킨다. 따라서 트리메틸오르토포르메이트를 사용하는 공정이 부반응을 최소로 하면서 높은 수율로 생성물을 수득할 수 있다는 점에서는 바람직하지만 이 방법은 비용이 많이든다. 그러므로 메톡실화 실릴프로필말리에이트, 푸마레이트, 석시네이트, 프탈레이트를 제조하는 경비가 저렴한 방법을 개발하는 것이 매우 필요하게 되었다. 이러한 것은 말리에이트 중의 실리콘 원자당 메톡시 그룹이 하나이거나, 말리에이트, 푸마레이트, 석시네이트, 프탈레이트중의 실리콘 원자당 메톡시 그룹이 3개 이거나간에 마찬가지이다.

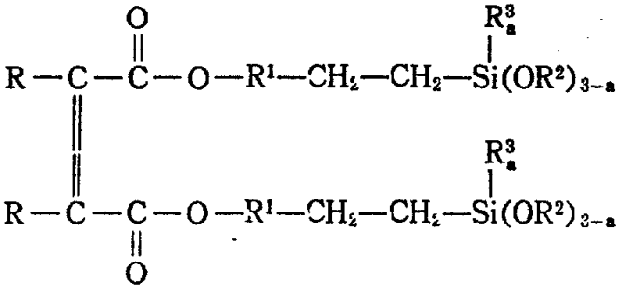
일반식(Ⅰ)에 포함되는 실릴 말리에이트, 푸마레이트, 석시네이트 및 프탈레이트에 대한 제조방법을 이하에서 구체적으로 설명한다.

본 발명에 따라 일반식(Ⅱa)의 말리에이트를 백금 촉매 존재하에서 일반식(Ⅲ)의 화합물과 반응시킨 후, 중간체 생성물을 일반식 $R^{2}OH$의 지방족 알콜과 혼합하여 반응시켜(이때, 중간체 생성물은 유기 용매중에 존재하고 지방족 알콜은 중간체 생성물 층 내의 하부에 가하며, 첨가하는 중에 중간체 생성물은 유기 용매의 환류 온도 또는 대략 환류 온도에서 유지시킨다) 일반식(Ⅰa)의 실릴 말리에이트를 적어도 75%수율로 수득함을 특징으로 하여 실릴 말리에이트를 제조하는 방법이 제공된다.



(Ⅱa)





(Ⅰa)

상기식에서,

R^2 및 R^3는 탄소수 1 내지 8의 1가 탄화수소기이며;

R은 수소 및 탄소수 1 내지 8의 1가 탄화수소기 중에서 선택되고;

a는 0 내지 2이며;

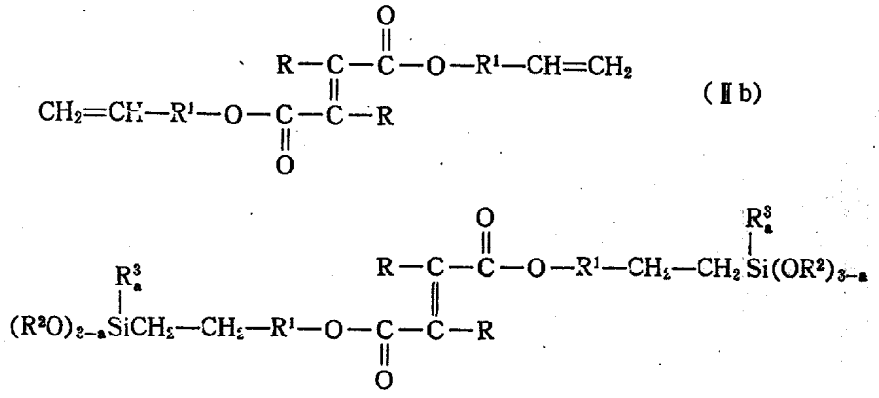
X는 할로겐이고;

R^1은 탄소수 0 내지 8의 2가 탄화수소기 이다.

유사한 공정 조건이 아하에 기술하는 바와 같이 실릴 말리에이트, 실릴 푸마레이트, 실릴 석시네이트의 제조공정에 적용된다. 본 발명 공정의 중요한 관점은 염화수소가 반응중에 형성되자마자 또는 형성된 후 가능한한 빨리 이것을 가스 상태로 환류시켜 메탄올, 유기 용매 및 물의 공비 혼합물 중에 포집하여 여기에서 메탄올, 물 및 용해된 염화수소를, 환류로 부터 응축된 증기를 모으는 트랩으로 부터의 하층으로 계속 제거함으로써 염화수소를 제거한다는 점이다. 상층은 반응기에 다시 환송시킨다. 이와 같이 HCl을 제거함으로써 HCl이 형성된 후 메탄올과 반응하여 메틸 클로라이드 및 물이 생성되는 것을 방지할 수 있다.

본 발명의 메톡실화 공정의 또다른 중요한 관점은 반응이 완전히 완결된다는 점인데, 즉 10,000ppm 이하의 실릴 클로라이드 결합(Si-Cl)이 존재하는 경우 알칼리 금속 알콕사이드에 대해 충분량의 메탄올 및 3급 아민을 가함으로써 반응이 종결된다. 메탄올은 반응물 말리에이트 또는 화합물중에 잔존하는 Si-Cl결합과 반응하여 목적하는 메톡실화 생성물을 형성하며, 반응 혼합물 중의 3급 아민은 HCl과 반응하여 결합시켜 HCl이 상술한 바와 같은 분해 반응을 촉진시키지 못하도록 한다. 이러한 공정을 사용하여 목적하는 알콕실화 또는 메톡실화 실릴 말리에이트, 푸마레이트, 석시네이트 또는 프탈레이트를 75% 또는 그 이상, 적어도 80%의 수율로 수득할 수 있다.

본 발명에는 또한 상술한 방법과 유사한 방법으로 일반식(Ⅱb)의 푸마레이트를 백금 촉매 존재하에서 일반식(Ⅲ)의 화합물과 반응시킨 후, 중간체 생성물을 일반식 R^2OH의 지방족 알콜과 혼합하여 반응시켜(이때 중간체생성물은 유기 용매중에 존재하고 지방족 알콜은 중간체 생성물에 적어도 6시간에 걸쳐 서서히 가하며, 알콜을 첨가하는 중에 중간체 생성물은 유기 용매의 환류 온도에서 유지 시킨다) 일반식(Ⅰb)의 실릴푸마레이트를 적어도 75% 수율로 수득함을 특징으로 하여 실릴 푸마레이트를 제조하는 방법이 제공된다.



(Ⅱb)



(Ⅲ)

(Ⅰb)

상기식에서,

R^2 및 R^3는 탄소수 1 내지 8의 1가 탄화수소기이며;

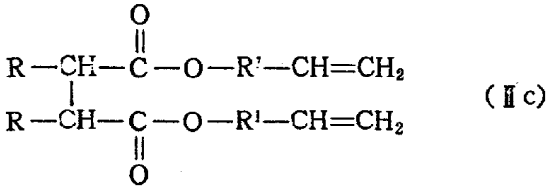
R은 수소 및 탄소수 1 내지 8의 1가 탄화수소기 중에서 선택되고;

a는 0 내지 2이며;

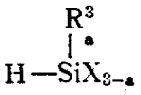
X는 할로겐, 바람직하게는 염소이고;

R^1은 탄소수 0 내지 8의 2가 탄화수소기 이다.

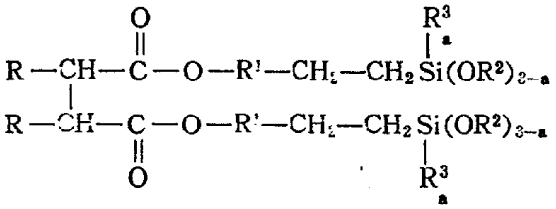
본 발명의 또다른 태양에서는 본 발명에 의해, 일반식(IIc)의 석시네이트를 백금 촉매 존재하에서 일반식(III)의 화합물과 반응시킨 후, 중간체 생성물을 일반식 R^2OH의 지방족 알콜과 혼합하여 반응시켜(이때 중간체생성물은 유기 용매중에 존재하고, 지방족 알콜은 중간체 생성물에 적어도 6시간에 걸쳐 서서히 가하며, 첨가하는 중에 중간체 생성물은 유기 용매의 환류 온도에서 유지시킨다) 일반식(Ⅰc)의 실릴 석시네이트를 적어도 75% 수율로 수득함을 특징으로 하여 실릴 석시네이트를 제조하는 방법이 제공된다.



(IIc)



(III)



(Ⅰc)

상기식에서,

R^2 및 R^3는 탄소수 1 내지 8의 1가 탄화수소기이며;

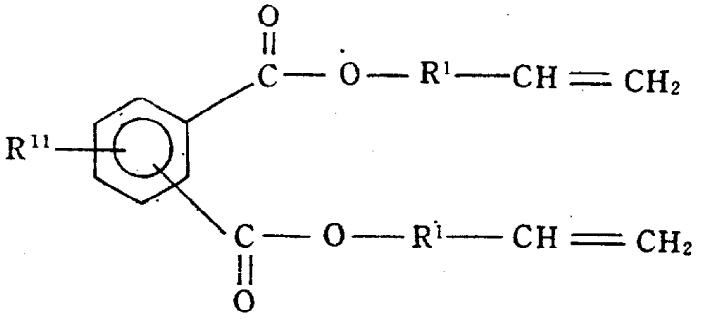
R은 수소 및 탄소수 1 내지 8의 1가 탄화수소기 중에서 선택되고;

a는 0 내지 2이며;

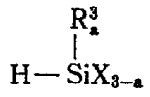
X는 할로겐, 바람직 하게는 염소이고;

R^1은 탄소수 0 내지 8의 2가 탄화수소기 이다.

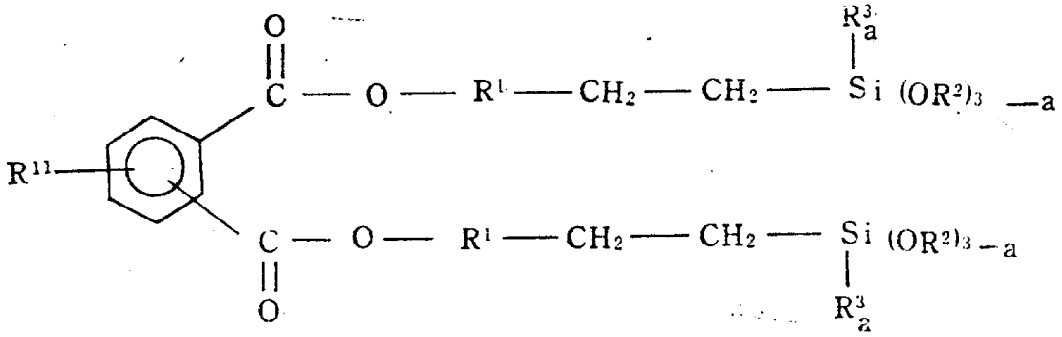
또한 본 발명에 따라, 일반식(IId)의 프탈레이트를 백금 촉매 존재하에서 일반식(III)의 화합물과 반응시킨 후, 중간체 실릴 생성물을 일반식 R^2OH의 지방족 알콜과 반응시켜(이때 중간체 생성물은 유기 용매중에 존재하고 지방족 알콜은 적어도 6시간에 걸쳐 서서히 중간체 생성물에 가하며, 첨가중에 중간체 생성물은 유기 용매의 환류 온도에서 유지시킨다) 일반식(Ⅰd)의 실릴 프탈레이트를 적어도 75% 수율로 수득함을 특징으로 하여 실릴 프탈레에트를 제조하는 방법이 제공된다.



(Ⅱd)



(Ⅲ)



상기식에서,

R_2 및 R_3는 탄수소 1 내지 8의 1가 탄화수소기이며 ;

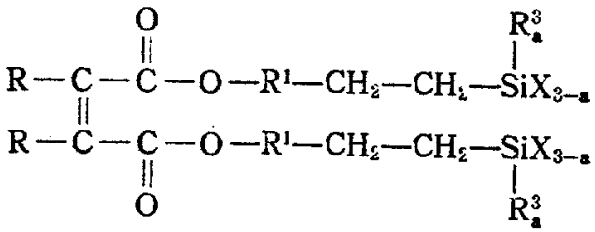
R^{11}은 탄화수소, 할로겐, 니트로 및 수소중에서 선택되고;

a는 0 내지 2이며;

X는 할로겐, 바람직하게는 염소이고;

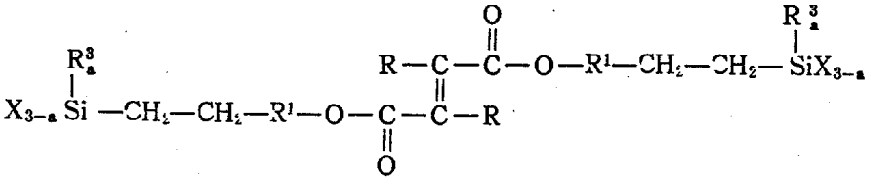
R^1은 탄소수 0 내지 8의 2가 탄화수소기이다.

상기 반응에서 실릴 말릴에이트 중간체 생성물은 다음 일반식(Ⅳa)로 표시된다.



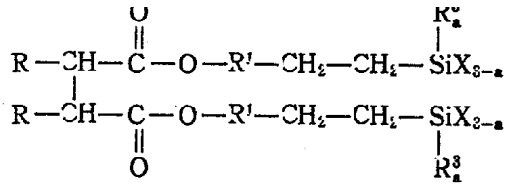
(Ⅳa)

실릴 푸마레이트 중간체 생성물은 일반식(Ⅳb)로 표시된다.

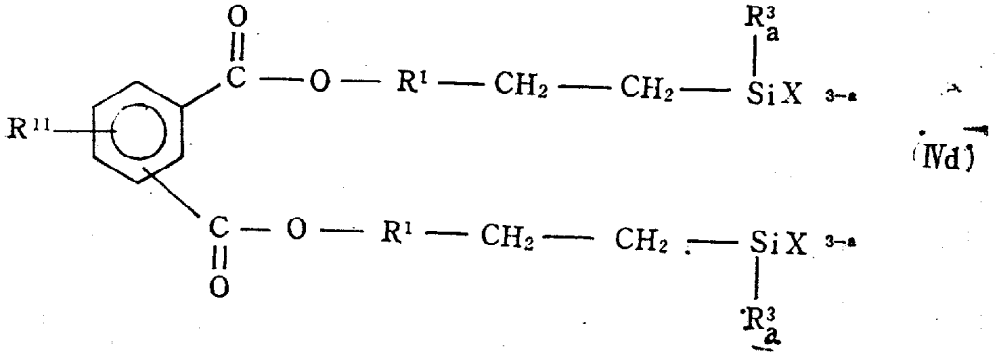


(Ⅳb)

실릴 석시네이트 중간체 생성물은 일반식(Ⅳc)로 표시되며, 실릴 프탈레이트 중간체 생성물은 일반식(Ⅳd)로 표시된다.



(Ⅳc)



(Ⅳd)

상기 일반식들에서, R^2 및 R^3 탄소수 1내지 8의 1가 탄화수소기 일 수 있다. 이러한 기로 바람직한 것은 메틸, 에틸, 프로필 등과 같은 탄소수 1 내지 8의 알킬기; 사이클로 헥실, 사이클로헵틸과 같은 사이클로알킬기; 페닐, 메틸페닐, 에틸페닐 등과 같은 단핵 아릴기; 3,3,3-트리플루오로프로필 등과 같은 할로알킬기; 및 비닐, 알릴 등과 같은 알케닐기 중에서 선택된다. 더욱 바람직하게는 R^2 및 R^3는 탄소수 1 내지 8의 알킬기 및 페닐기 중에서 선택된다.

기 R은 상술한 R^2 및 R^3의 기중 어느 하나 일수있으며 또한 수소일 수도 있다. 더욱 바람직하게는 R은 탄소수 1 내지 8의 알킬기 및 페닐중에서 선택된다. R11은 할로겐, 바람직하게는 염소, 니트로, 또는 수소일 수 있으며, 가장 바람직한 것은 수소 또는 탄소수 1 내지 8의 알킬기이다. R^1은 탄소수 0 내지 8의 2가 탄화수소기이며, 더욱 바람직하게는 탄소수 1 내지 8의 알킬렌 및 아릴렌이다. 상기 일반식에서 a는 0 내지 2이며, 가장 바람직한 것은 0이다.

따라서, 본 발명의 가장 바람직한 화합물에는 실리콘 원자당 3개의 알콕시기가 존재한다. 그러나 본 발명의 화합물중에는 실리콘 원자당 한개의 알콕시기가 존재할 수도 있다. 실리콘 원자당 3개의 알콕시기가 존재하는 경우에 최고의 자체-결합 특성, 또는 실온 경화성 실리콘 고무 조성물에 대한 최고의 자체-결합 특성을 갖는 생성물을 수득할 수 있기 때문에 가장 바람직하다. 이하에서는 일반식(Ⅰa)의 실릴 말리에이트의 제조에 대해 구체적으로 언급한다. 그러나, 이하에서 기술하는 실릴 말리에이트에 대한 공정 조건 및 다른 공정의 제한 요인은 실릴 푸마레이트, 실릴 석시네이트 및 실릴 프탈레이트와 같은 다른 실릴 화합물의 제조에도 적용된다. X가 바람직하게 염소인 경우에 본 발명 공정의 첫번째 반응에서는 트리클로로실란을 백금 촉매 존재하에서 일반식(Ⅱa)의 올레핀성 말리에이트와 반응시킨다. 반응은 반응물이 더욱 완전히 접촉하도록 유기 용매의 존재하에서 수행하는 것이 바람직하다, 유기 용매 중 어떤 것이나를 사용할 수 있으나, 헵탄, 펜탄, 헥산, 사이클로헥산, 크실렌 또는 톨루엔과 같은, 지방족 탄화수소 용매 또는 방향족 탄화수소 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 사용될 수 있는 다른 용매로는 예를들어 에틸에테르, 디메톡시에틸에테르, 메틸렌클로라이드, 사염화탄소, 클로로포름, 디옥산, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 사이클로헥산, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 트리클로로에탄 등이 있다.

유기 용매로는 상기 언급한 용매중 어느 것이나를 본 발명의 공정에서 이용할 수 있다. 사용될 수 있는 백금 촉매로는 목탄에 침전된 고체 백금 또는 감마 알루미나상에 침적된 고체 백금이 있다. 가장 바람직하게는 라모렉스(Lamoreaux)의 미합중국 특허 제3,220,972호에 기술된 바와 같은 가용화된 백금 촉매를 사용한다.

반응 온도는 실온 내지 150℃이며, 바람직하게 반응은 50 내지 100℃의 상승된 온도에서 수행한다. 반응 온도가 지나치게 높으면 반응을 조절하기 어렵고 온도가 너무 낮으면 반응이 충분한 속도로 진행하지 못한다. 공정중 이 부분의 반응에 압력을 사용할 수 있으나 필요한 것은 아니다. 따라서, 공정의 첫단계에서 압력이 사용된다 하더라도, 이것이 실제로 우용한 목적을 제공하는 것은 아니기 때문에 바람직하게 이용되지는 않는다. 압력의 사용은 또한 추가의 이점을 제공하지 않으며, 압력 장치의 사용을 필요로 한다. 트리클로로실란은, 일반식(Ⅱa)의 말리에이트에 대한 반응의 완결을 촉진시키며, 일반식(Ⅳa)의 목적하는 실릴 말리에이트 중간체 생성물을 최고의 수율로 수득할 수 있도록 10 내지 30% 과량의 농도로 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 하이드로실란화 반응(hydrosilation reaction)에서는 부산물로 $SiCl_4$가 형성된다. $SiCl_4$와 메탄올의 반응생성물은 독성이 매우 심하며 실명을 야기키실 수도 있다.

따라서, 실릴 말리에이트 중의 염소 그룹을 알콕실화하기 전에 부산물인 SiCl4를 모두 제거해야 한다.

이를 위해서는 반응 혼합물의 25 내지 300용량% 정도의 추가량의 유기 용매를 가하여 SiCl4를 용매와 함께 증류 제거하거나 환류 제거한다. 이 경우에 바람직한 용매는 톨루엔 또는 크실렌이다. 그러므로, 톨루엔을 가하고 혼합물을 100℃이상으로 가열함으로써 일반식(Ⅳa)의 실릴 말리에이트 중간

체 생성물로 부터 톨루엔과 SiCl4의 공비혼합물이 형성된다. 형성된 혼합물은 추가의 용매를 가해 반응 혼합물을 환류시킴으로써 제거한다. 그러나 반응의 시초에 가해진 용매로 충분하다면 추가량의 용매는 가하지 않는다. 그러나 용매가 가해지지 않았거나 불충분한 양의 용매가 반응 혼합물에 가해진 경우에는, 전술한 바와 같이 추가량의 매용를 가하여 $SiCl_4$를 용매와 환류시켜 제거한다. 바람직하게는 용매를 가하여 $SiCl_4$와의 공비 혼합물을 형성시켜 공비 혼합물이 반응 혼합물로 부터 환류 제거됨으로써 $SiCl_4$가 제거도리 수 있도록 한다. 이러한 목적에 바람직한 용매는 톨루엔이며, 그러나 $SiCl_4$와 공비 혼합물을 형성하는 다른 용매를 사용할 수도 있다. 생성된 공비 혼합물의 환류 온도는 100℃이상이며, 100 내지 130℃범위이다. 환류는 바람직하게 대기압하에서 수행하며, 이 과정을 통해 SiCl4가 제거된다. 이렇게 SiCl4를 환류 제거하는데는 통상적으로 1 내지 6시간이 소요된다.

이 공정의 첫 단계인 하이드로실란화 반응 또는 일반식(IIa)의 말리에이트에 대한 트리클로로 실란의 첨가 단계는 1 내지 3시간이 소요된다. 이 반응 및 $SiCl_4$의 제거가 완결된 후, 반응 혼합물 중에는 일반식(IVa)의 중간체가 남는다. 전 공정을 하나의 반응용기 내에서 수행할 수 있으며, 단일 용기내에 일반식(IVa)의 실릴말리에이트와 유기 용매가 남게 된다. 이 혼합물에 알콜, 가장 바람직하게는 탄소수 1 내지 3의 지방족 알콜을 가하는데, 알콜로는 메탄올이 가장 바람직하다. 메톡실화 또는 알콕실화 반응이 확실히 완결될 수 있도록 50중량% 내지 300중량% 과량의 메탄올을 반응 혼합물에 가한다. 탄소수 1내지 8의 지방족 알콜, 가장 바람직하게는 메탄올을 용매와 일반식(IVa)의 실릴말리에이트 중간체 생성물의 액층에 가함으로써, 메탄올이 염화수소 부산물과 접촉하여 메틸 클로라이드 및 몰을 생성하는 것을 방지한다. 만일 이러한 부반응이 우세하다면 일반식(Ⅰa)의 목적 생성물의 수율은 상당히 감소하게 된다.

본 발명의 또 다른 중요한 점은 메탄올 또는 탄소수 1 내지의 8의 지방족 알콜을 용기내의 반응 혼합물에 서서히 가한다는 점이다. 지방족 알콜의 전량을 적어도 6시간에 걸쳐 더욱 바람직하게는 6시간 내지 36시간에 걸쳐, 가장 바람직하게는 10시간 내지 24시간에 걸쳐 가한다. 지방족 알콜은 반드시 상기와 같은 시간에 걸쳐 서서히 가하여야 하는데 왜냐하면 너무 빨리 가하는 경우, 충분히 빨리 제거할 수 없는 정도의 대량으로 HCl이 생성되고, 대량의 HCl은 존재하는 대량의 지방족 알콜과 반응하여 경쟁적 반응에 의해 메틸클로라이드와 물을 생성하기 때문이다. 그로므로 이러한 부반응을 최소화 하기위해, 지방족 알콜을 상술한 시간, 즉 적어도 6시간, 더욱 바람직하게는 6 내지 36시간에 걸쳐 서서히 반응 혼합물, 특히 유기 용매와 일반식(IVa)의 실릴말리에이트 중간 생성물의 혼합물에 가함으로써 일반식(Ⅰa)의 목적하는 실릴말리에이트 생성물을 최대량 수득하는 것이 필요하다. 메탄올과 염화 수소의 반응을 최소로 유지시킴으로써 일반식(IVa)의 실릴 말릴에이트 중간체 생성물의 수율을 극대화시키기 위한 공정의 또 다른 방법은 유기용매를 혼합물의 환류 온도로 가열하여 알킬화 반응으로 형성된 소량의 염화 수소가 용해된, 과량의 지방족알콜과 유기 용매의 공비 혼합물을 상부에서 계속 증류시키는 방법이다. 공비 혼합물층은 환류트랩에서 형성된 후에 계속 제거하여 반응용기에서 형성된 알콜과 염화수소가 제거되도록 하여야 한다. 이때 알콜은 최소량이 필요하다. 알콜은은 제1단계 반응에 10 내지 30몰%과량의 트리클로로 실란을 사용한 것과 마찬가지로 50 내지 300몰 %과량으로 사용하여야 한다. 제2단계 반응에서는 반응이 완결되도록 적어도 50 내지 300몰 %의 지방족 알콜이 존재하여야 한다. 지방족 알콜은 염화 수소 또는 할로겐화 수소 가스와 공비혼합물을 형성함으로써 공비 혼합물 중에서 제거되는 용매와 함께 공비등 혼합물을 형성한다. 공비 혼합물은 가해지는 메탄올 총량의 40%가 반응기에 투입될 때 까지는 일반적으로 형성되지 않는다. 그러나 일단 공비 혼합물층이 환류 트레이내에 형성되면, 하부 공비혼합물을 계속 제거함으로써 HCl가스를 제거하고, 염화수소와 지방족 알콜의 부반응을 최소로 유지시키며, 염화 수소 가스를 반응기에서 제거하여, 염화수소가 반응기에 남아 지방족 알콜과 반응하지 않도록 한다.

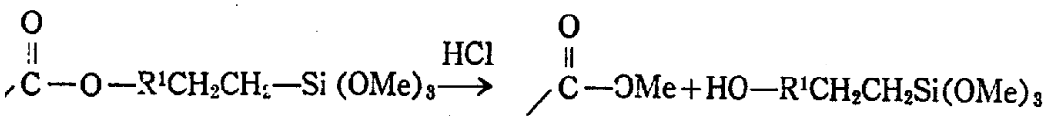
이러한 최종 단계 반응에서의 유기 용매는 바람직하게는 톨루엔이지만 상술한 유기용매중의 어느것일수도 있고, 바람직하게는 지방족 탄화수소 유기용매 또는 방향족 탄화수소 용매이다. 가장 바람직한 것은 헥산 또는 톨루엔이다. 제2단계 반응에서 전반응 시간동안, 유기 용매 및 첨가된 알콜, 바람직하게는 메탄올과 함께 일반식(IVa)의 실릴 말리에이트의 반응 혼합물은 반응혼합물의 환류 온도도 유지시킨다. 톨루엔은 전공정에 사용될 수 잇는 유기 용매이다. 그후, 반응 혼합물은 100℃이상의 환류온도, 더욱 바람직하게는 100℃이상 130℃까지의 온도에서 유지시킨다. 이러한 제2단계 반응에서, 공정은 염화수소 가스와 공비 혼합물을 환류로 제거하여야 하기 때문에 대기압하에서 수행한다. 이러한 제2단계 반응에서는 유기 용매를 사용하는 것이 필요하다. 제2단계 반응에서의 유기 용매의 용액에서, 유기 용매가 롤루엔이 아닌 경우에, 사용되는 유기용매는 알콜, 바람직하게는 메탄올의 함께 공비 혼합물을 형성하는 것이어야 한다. 이는 공비 혼합물층을 환류트랩에 모아 반응기로부터 분리시킴으로써 알콕실화 반응중에 형성된 염화수소 가스를 계속 제거할 수 있도록 하기 위한 것이다.

제2단계 반응의 반응시간은 기본적으로 메탄올의 첨가 시간에 따라 적어도 6시간 이상, 36시간까지이며, 가장 바람직하게는 10내지 24시간이다. 반응중에, 일반식(IVa)의 실릴 말리에이트 중간체는 계속 분석하여 중간체가 어느 정도 반응기에 존재하는지, 특히 얼마나 많은 실리콘 콜로라이드 결합이 반응기에 남아있는지를 측정한다. 비록 분석이 염화 수소에 대해 행해진다 하지만, 실제로는 일반식(IVa)의 실릴 말리에이트 반응 용기에 존재하는 Si-Cl의 양을 측정하는 것이다. Si-Cl이 10,000ppm 또는 그 이하의 양으로 존재한다고 측정되면, 우선 반응을 실온까지 냉각시키고 반응기에 메탄올과 함께 알카리금속 알콕사이드에 대해 충분한 3급 아민을 가해 반응기에 남아있는 Si-Cl을 완전히 알콕실화 시키고 이 반응에서 형성된 염화수소를 모두 3급 아민과 결합시킨다.

사용될 수 있는 3급 아민은 일반식 $R_3^{15}N$의 아민으로 여기서 R^{15}은 알킬기 또는 사이클로알킬기 또는 탄소수 1 내지 8의 아릴기이고, 가장 바람직하게 R^{15}는 탄소수 1 내지 15의 알킬기이고, 이중 가장 바람직한 것은 트리에틸아민이다. 화학량론적 양의 지방족 알콜과 함께 트리에틸아민을 가하는 이유는(여기에서, 물질들은 화학량론적 양보다 약간 과량 가하는 것이 필요하다)실릴 말리에이트를 완전

히 알콕실화해서 일반식(Ⅰa)의 화합물을 생성시키고 알콕실화 반응의 결과로 생성된 HCl을 모두 결합시키기 위한 것이다. 3급 아민은 반응용기내에서 일반식(Ⅳa)의 실릴말리에이트 중간체 생성물을 완전히 알콕실화 함으로써 일어나는 다음과 같은 반응의 결과로 형성된 염화 수소와 복합체를 형성한다.

$$\equiv Si-Cl + MeOH \longrightarrow \equiv Si-OMe + HCl + MeOH$$



상기 반응은 일반식(Ⅳa)의 실릴말리에이트 중간체 생성물이 완전히 알콕실화 되는 것을 나타내는 것으로 HCl의 존재하에서 메탄올이 트리메톡시실릴프로폭시 그룹과 반응하여 그룹을 분해시키고 메톡시 그룹으로 치환시킨다. 따라서, 메탄올의 화학양론적양과 함께 탄소수 1 내지 8의 지방족 알콜의 알카리 금속염에 3급 아민을 첨가함으로써 이러한 분해 반응을 최소로 할 수 있다. 공정의 비용은 가능한한 낮은 것이 바람직하며, 반응기내의 HCl로 측정하여 잔유 Si-Cl이 2000ppm이하일때 반응 혼합물을 실온까지 냉각시킨 후 지방족 알콜의 화학양론적 양과 함께 3급 아민 또는 알카리금속 알콕사이드를 반응 혼합물에 가한다. 완전한 알콕실화 반응은 염화 수소 수용체로 3급 아민을 사용하여 수행할 수 있으며 이렇게 함으로써 공비 혼합물을 환류시켜 HCl을 제거하는 공정의 부분들을 삭제할 수 있다. 그러나 본 발명의 공정에서 대량의 3급 아민의 사용은 많은 경비를 필요로 한다. 따라서, 3급 아민은 공정의 경비를 최소로 하기 위해 전반응의 마지막 단계에서 가한다.

반응 혼합물에 50ppm미만의 ≡ *SiCl이 남을 때까지 충분량의 3급 아민을 지방족 알콜과 함께, 더욱 특히는 메탄올과 트리에틸아민을 가한다. 이 값에 도달되면 ≡ Si-Cl의 대부분은 일반식(Ⅳa)의 실릴말리에이트 중간체 생성물로 부터 일반식(Ⅰa)의 목적 생성물로 전화된다. 따라서, 그후에 유기 용매를 진공 증류로 증류 제거하고 3급 아민 클로라이드 염을 여과 제거하여 목적하는 최종 생성물을 적어도 75%의 수율로 수득한다. 여기에서 75% 수율이란 총 수율을 의미한다. 본 발명의 공정에 따르는 수율은 제1단계에서는 88%이고, 제2단계에서는 적어도 85%로, 두 공정 또는 두 반응의 총수율은 적어도 75%, 더욱 바람직하게는 적어도 80%이다. 본 발명을 상술한 실릴 푸마레이트, 실릴 석시네이트 및 실릴 프탈레이트의 제조에 적용하기 위해서는 일반식(Ⅰa)의 실릴 말리에이트를 제조하는데 사용된 것과 같은 동일한 공정조건을 사용한다. 단지 차이점은 물질이 다르다는 것 뿐이다. 따라서, 다른 화합물을 제조하는 경우에 환류 온도는 다르며, 또한 반응 온도도 다르고, 환류 온도는 톨루엔 이외의 용매가 사용되면 변화한다. 각 반응의 환류 온도는 사용된 유기 용매 및 반응에서의 반응물과 생성물의 종류에 따라 달라진다. 또한, 공정중에 제거되는 공비 혼합물의 양은 사용된 알콜에 따라 달라질 수 있다.

공비 혼합물의 양은 알콜과 HCl의 반응성에 비례하는 것으로 예상된다. 즉, 알콜이 물 및 알킬할라이드를 생성하는 경향이 크다면 더 다량의 공비 혼합물이 형성된다. 다른 관점에서의 공정 조건은 모두 동일하다.

다음 실시예는 본 발명을 구체적으로 설명할 목적으로 주어진 것이다. 그러나 이는 본 발명의 범위나 의미를 제한하는 것은 아니다. 실시예에서의 모든 부는 중량부이다.

[실시예 1 내지 7]

5000㎖ 3구 플라스크에 온도계, 기계적 교반기, 2000㎖ 적가여두, 및 수-냉각 콘덴서가 부착된 딘-스타크 공비 트랩(Dean-Stark azeotrope trap)을 장치한다. 플라스크에 비스(3-트리클로로실릴 프로필)말리에이트 880부 (2몰)와 무수 톨루엔 1320부 (1524㎖)를 가한다.

적가 여두에 무수 메탄올 1029부(32.2몰)을 가한다. 적가 여두를, 메탄올이 용액의 표면 아래에 가해지도록 조정한다. 플라스크내의 용액을 환류 가열하고 메탄올을 가하기 시작한다. 메탄올 약 30 내지 40%를 가한후에, 공비 트랩내의 액체는 2개의 층을 형성하기 시작한다. 메탄올의 첨가 속도는 용기 온도가 105℃이하로 내려가지 않도록 조정한다. 공비 트랩내의 하층을 반응 혼합물에 다시 가하지 않고 계속 제거한다. 이 용액은 메탄올, HCl, H_2O 및 소량의 톨루엔을 함유한다. 트랩의 상층은 대부분이 톨루엔이고 소량의 메탄올을 함유한다. 공비 트랩내의 층이 하나의 상으로 되면, 트랩내의 톨루엔 환류물을 계속 제거하면서 200%과량의 메탄올을 가한다. 첨가후에, 반응 혼합물을 25℃ 미만으로 냉각시키고 미반응 Si-Cl의 ppm을 적정 분석한다. 적정가를 기준으로하여, 반응 혼합물을 메탄올 중의 50% 트리에틸아미 용액으로 중화시킨다. 그후, 용매를 바람직하게는 진공하에서 증류 제거하여 온도가 90℃이상으로 상승하는 것을 방지한다. 수득된 잔사를 실온으로 냉각시키고 셀라이트(Celite) 545, 즉 규조토를 통해 여과한다. 수율은 680g (77%)이다. 다른 비스 (3-트리메톡시실릴 프로필) 디에스테르의 제조 반응의 결과는 표 1에 기재하였다.

실시예 2 내재 17은 실시예 1과 동일한 방법으로 수행한다. 이들 실시예의 결과 및 공정 조건은 표 1에 기재하였다.

[표 1] 비스-(3-트리클로로 실릴프로필)디에스테르의 메톡실화에 따른 결과

실시예 번호	출발물질 알릴 에스테르	용매	반응물중의 용매 %	사용된 메탄올의 과잉 %	MeOH 첨가중의 최저환류 온도 ℃	종화반응 전의 ≡SiCl (ppm)	종화반응 후의 ≡SiCl (ppm)	수율	G.C % 화합물 1	G.C.% 화합물 2 (생성물)	종화법
2	디알릴말리에이트	톨루엔	60	250	66	804	<20	74	34.3	18.7	NaOMe
3	디알릴말리에이트	톨루엔	60	250	69	178	72	75	41	17.5	NaOMe
4	디알릴말리에이트	톨루엔	60	148	71	200	23	80	31	26	NaOMe
5	디알릴말리에이트	톨루엔	75	176	80	167	95	72	36	31	NaOMe
6	디알릴말리에이트	톨루엔	60	50	104	1200	27	81	6.7	71	NaOMe
7	디알릴말리에이트	톨루엔	60	100	107	1878	<20	68	3.6	72	NaOMe
8	디알릴말리에이트	톨루엔	60	100	105	686	40	83	2.8	77	NaOMe
9	디알릴말리에이트	톨루엔	60	168	108	1941	<20	77	1.6	84	Et_3N
10	디알릴말리에이트	50:50 톨루엔+헵탄	57.3	200	101	340	23	81	1.6	79	Et_3N
11	디알릴말리에이트	헵탄	54.3	150	98	2100	107	80	1.9	79	Et_3N
12	디알릴말리에이트	헵탄	54.3	200	91	910	<20	81	1.7	78	Et_3N
13	디알릴말리에이트[1]	톨루엔	47.2	200	105	1778	<20	63	4.2	70	Et_3N
14	디알릴푸마레이트	헥산	82.1	200	58	167	<20	81	4.3	88	NaOMe
15	디알릴석시네이트	헥산	82.1	100	59	2500	<20	—	5.6	85	NaOMe
16	디알릴프탈레이트	톨루엔	62.6	100	104	1222	<20	84	—	—	Et_3N
17	디알릴이소프탈레이트	톨루엔	69.1	150	105	1997	<20	80	—	—	Et_3N

1. 이 실시예에서는 메틸하이드로겐디클로로실란을 반응시키고 테트라메톡시-유도체를 수득한다.

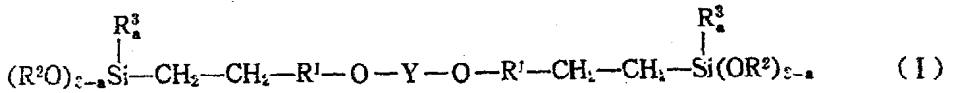
2. 과량의 메탄올은 화학량론적으로 필요한 양부다 과량으로 가해지는 양이다.

3. 화합물 1은 메탄올에 의해 하나의 에스테르 그룹이 분해되어 메틸 에스테르가 형성된 결과 생성된 화합물이다.

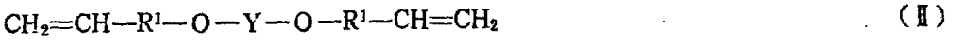
(57) 청구의 범위

청구항 1

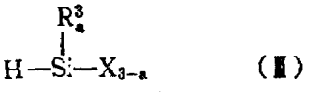
말리에이트, 푸마레이트, 석시네이트 또는 프탈레이트를 함유하는 일반식(II)의 올레핀성 화합물을 백금 촉매 존재하에서 일반식(III)의 화합물과 반응시킨 후, 유기 용매 중에 존재하는 생성된 일반식(IV)의 중간체에 일반식 R^2OH의 지방족 알콜을 적어도 6시간에 걸쳐 서서히 가하여 (이 첨가 기간 중에 중간체 생성물은 유기 용매의 환류 온도에서 유지시킨다) 반응 시킴을 특징으로 하여, 일반식(I)의 알콕실화 실란 화합물을 제조하는 방법.



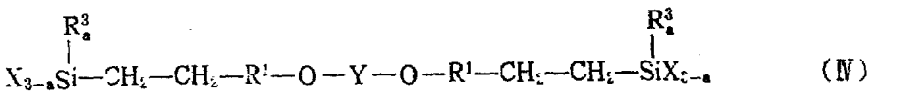
(I)



(II)

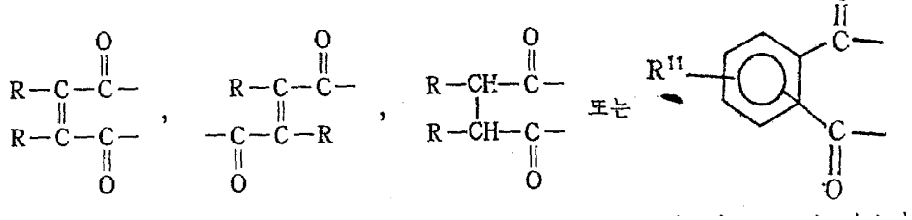


(III)



(IV)

상기식에서,

Y는  또는

(여기에서 R은 수소 또는 탄소수 1 내지 8의 1가 탄화수소기이며, R^{11}은 할로겐, 니트로 또는 수소이다)를 나타내며; R1은 탄소수 0 내지 8의 2가 탄화수소기를 나타내고; R^{2} 및 R^{3}는 탄소수 1 내지 8의 1가 탄화수소기를 나타내며; a는 0 내지 2이고; X는 할로겐을 나타낸다.