(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C07F 7/18

(45) 공고일자 2000년04월01일
(11) 등록번호 10-0249065
(24) 등록일자 1999년12월22일

(21) 출원번호 10-1992-0021004
(22) 출원일자 1992년11월10일
(65) 공개번호 특1993-0010046
(43) 공개일자 1993년06월21일

(30) 우선권주장 7/790,890 1991년11월12일 미국(US)
(73) 특허권자 다우 코닝 코포레이션 맥켈러 로버트 루이스
미국 미시간주 미들랜드
(72) 발명자 하워드마빈뱅크
미합중국 미시간 프리랜드 10번 스트리트 334
(74) 대리인 이병호

심사관 : 김지수

(54) 오가노옥시실란의 열 불균등화 방법

요약

본 발명은 모두 단일 규소 원자에 결합된 하나 이상의 수소원자, 1개의 오가노옥시 및 1개의 사이클릭 치환체(여기서, 사이클릭 치환체는 아릴, 치환된 아릴, 사이클로알킬 및 치환된 사이클로알킬로부터 선택된다)를 함유하는 오가노옥시실란의 열불균등화 방법이다. 이 방법은 오가노옥시실란을 액상으로 약 250℃ 내지 450℃ 범위내의 온도까지 가열시킴을 포함한다.

본 발명의 방법은 특히 디페닐디알콕시실란으로의 페닐디알콕시실란 및 디사이클로디알콕시실란으로의 사이클로알킬디알콕시실란의 불균등화에 유용하다.

명세서

[발명의 명칭]

오가노옥시실란의 열 불균등화 방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 단일 규소 원자에 모두 결합된 하나 이상의 수소, 1개의 오가노옥시 및 1개의 사이클릭 치환체(cyclic substituent)(여기서, 사이클릭 치환체는 아릴, 치환된 아릴, 사이클로알킬 및 치환된 사이클로알킬로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.)를 함유하는 오가노옥시실란의 열 불균등화(thermal disroportionation)방법에 관한 것이다. 이 방법은 오가노옥시실란을 액상(liguid phase)에서 약 250 내지 450℃의 범위내의 온도로 가열시킴을 포함한다.

모노아릴디클로로실란의 불균등화가 프리델-크라프츠(Fridedel-Crafts)형 촉매의 존재하에 발생함은 공지되어 있다. 예를들면, 1956년 5월 22일에 바그너(Wagner)에게 허여된 미국특허 제2,746,981호에는 염화알루미늄 및 염화붕소로 이루어진 군으로부터 취한 프리델-크라프츠형 존재하에 50℃이상의 온도 및 대기압 이하의 압력으로 아릴디클로로실란을 가열하고 디아릴디클로로실란을 회수함으로써 아릴 그룹 1개 및 수소 그룹 1개를 함유하는 아릴디클로로실란의 불균등화 방법이 기술되어 있다.

1987년 11월 16일에 공개된 일본특허 제622631/89호에는 감압하에 아릴디할로실란의 불균등화를 위한 루이스산 화합물의 사용이 기술되어 있다. 사용된 촉매는 할로겐화금속 및 아릴 금속 화합물과 같은 루이스산 화합물로서 기술되어 있다. 당해 일본특허에 기술된 촉매의 예는 염화알루미늄, 브롬화알루미늄, 트리페닐보란 및 톨릴보란이다.

일반적으로, 촉매의 사용을 수반하는 상기 방법들은 목적하는 생성물을 분리시키기 위해 증류전에 촉매를 제거하거나 중화시킬 필요가 있다. 촉매를 제거하지 않을 경우, 목적하는 생성물은 증류 공정 도중에 불균등화되어 공정 수율을 감소시킬 수 있다. 또한 $AlCl_3$ 와 같은 촉매는 용이하게 승화하여 공정 장치를 피복시킨다. 따라서, 본 발명의 목적은 촉매의 사용과 관련된 이들 문제가 존재하지 않는 불균등화 방법을 제공하는 것이다.

길만(Gilman)등의 문헌[참조 : J.Org.Chem. 23 : 326-328(1958)]에는 대기압에서 100 내지 300℃에서 Ph_2SiH_2의 촉매화되지 않은 불균등화가 기술되어 있다.

이본(Eaborn)등의 문헌[참조 : J.Organometal. Chem. 4 : 489(1965)]에는 가스 상 중에서 500℃에서 페닐트리메틸실란과 트리클로로실란을 반응시켜 페닐트리클로로실란 및 트리메틸실란을 수득하는 방법이 기술되어 있다.

상기 인용된 기술은 본 발명의 방법에서 사용되는 것으로 기술된 오가노옥시실란이 열적으로 불균등화될 수 있음을 인정하지 않는다. 따라서, 본 발명의 목적은 오가노옥시실란의 열 불균등화 방법을 제공하는 것이다. 또다른 목적은 촉매를 필요로 하지 않는 방법을 제공하고, 따라서 아릴할로실란을 불균등화시키

기 위한 촉매의 사용과 전형적으로 관련된 위에서 언급한 문제를 피하는 것이다.

본 발명은 모두 단일 규소 원자에 결합된 하나 이상의 수소, 1개의 오가노옥시 및 1개의 사이클릭치환체(여기서, 사이클릭 치환체는 아릴, 치환된 아릴, 사이클로알킬 및 치환된 사이클로알킬로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.)를 함유하는 오가노옥시실란의 열 불균등화 방법에 관한 것이다. 이 방법은 오가노옥시실란을 액상으로 약 250 내지 450℃의 범위의 온도까지 가열시킴을 수반한다.

본 발명은 특히 페닐디알콕시실란에서 디페닐알콕시실란으로 그리고 사이클로알킬디알콕시실란에서 디사이클로디알콕시실란으로의 불균등화를 위해 유용하다.

본 발명은 오가노옥시실란의 열 불균등화 방법이다. 이 방법은 일반식(1)의 오가노옥시실란을 액상에서 약 0.1 내지 18시간의 범위의 반응시간 동안 약 250 내지 450℃의 범위의 온도에서 가열함으로써 불균등화를 수행하여 생성물인 일반식(2)의 오가노옥시실란을 수득함을 포함한다.

$$R_aR^1_bH_cSi(OR^2)_{4-a-b-c} \qquad (1)$$

$$R_dR^1_eH_fSi(OR^2)_{4-d-e-f} \qquad (2)$$

상기식에서, R은 각각 독립적으로 아릴, 치환된 아릴, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬 및 탄소수 3 내지 20의 치환된 사이클로알킬로 이루어진 그룹으로부터 선택되고

R^1은 탄소수 1 내지 20의 알킬로 이루어진 그룹으로부터 선택되고,

R^2는 각각 독립적으로 R및 R^1로 이루어진 그룹으로부터 선택되고,

a는 1 또는 2이고,

b는 0 또는 1이고,

c는 1 또는 2이고,

a, b 및 c의 합은 2 또는 3이고,

d는 2 또는 3이고,

e는 0 또는 1이고,

f는 0 또는 1이며,

d, e 및 f의 합은 2 또는 3이다.

본 발명의 방법에 의해 열 불균등화될 수 있는 오가노옥시실란은 일반식(1)로 기술할 수 있다. 오가노옥시실란은 치환체 R을 1개 또는 2개 함유할 수 있다. 각각의 R은 독립적으로 아릴, 치환된 아릴, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬 및 탄소수 3 내지 20의 치환된 사이클로알킬로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. '치환된 아릴 및 치환된 사이클로알킬'은 사이클릭 환을 형성하는 1개 이상의 탄소가 탄소수 1 내지 20의 알킬 또는 할로알킬, 염소 및 브롬으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 치환체로 치환됨을 의미한다. 라디칼 R은, 예를들면, 페닐, 톨릴, 크실릴, 클로로벤질, 디클로로벤질, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 메틸사이클로헥실 및 클로로사이클로헥실일 수 있다. R이 페닐, 사이클로펜틸 및 사이클로헥실로 이루어진 그룹으로부터 선택된 경우가 바람직하다.

일반식(1)로 기술된 오가노옥시실란은 0개 또는 1개의 치환체 R^1(여기서, R^1은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬로 이루어진 그룹으로부터 선택된 라디칼이다)을 함유할 수 있다. R^1은, 예를들면, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 3급-부틸 및 데실일 수 있다. R^1이 메틸인 경우가 바람직하다.

일반식(1)로 기술된 오가노옥시실란은 1개 또는 2개의 독립적으로 선택된 일반식 $-OR^2$의 오가노옥시 라디칼(여기서, R^2는 각각 독립적으로 상기 기술된 바와 같은 R 및 R^1로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.)을 함유할 수 있다. R^2가 메틸, 에틸 및 페닐로 이루어진 그룹으로부터 선택된 경우가 바람직하다. 오가노옥시실란이 2개의 메톡시 라디칼에 의해 치환된 경우가 가장 바람직하다.

일반식(1)로 기술된 오가노옥시실란은 규소 원자에 결합된 수소를 하나 이상 함유해야 하며 규소원자에 결합된 수소 원자를 2개 이하 함유할 수 있다. 오가노 옥시실란이 규소 원자에 결합된 수소 원자를 1개 함유하는 것이 바람직하다.

본 발명에서 유용한 오가노옥시실란의 예는 페닐디메톡시실란, 페닐디에톡시실란, 페닐페녹시실란, 메틸페닐메톡시실란, 클로로벤질디메톡시실란, 사이클로펜틸디메톡시실란, 사이클로펜틸디에톡시실란, 사이클로헥실디메톡시실란,(메틸사이클로헥실)-디메톡시실란 및 디사이클로헥실메톡시실란을 포함한다.

오가노옥시실란은 액상에서 약 250 내지 450℃의 온도범위에서 가열된다. 이 방법에 바람직한 온도는 약 300 내지 400℃의 범위이다.

본 발명은 오가노옥시실란을 공정 온도에서 액상으로 유지시키기에 충분한 압력을 유지시킬 수 있는 어떠한 표준 압력 반응기에서도 수행할 수 있다. 고안된 바람직한 반응기는 연속 유동 고압 코일(continuous-flow high-pressure coil)이다.

오가노옥시실란의 불균등화를 발생시키는데 필요한 시간은 공정이 수행되는 온도에 따른다. 일반적으로,

약 0.1분 내지 18시간의 범위의 반응 시간이 유용하다. 약 0.5 내지 4시간의 범위의 반응 온도가 바람직하다.

본 발명의 방법에 의해 형성될 수 있는 생성물인 오가노옥시실란은 R, R^1및 R^2가 상기 기술된 바와같은, 일반식(2)로 나타내어 진다. 기술된 방법에서, 2개의 오가노옥시실란 분자는 불균등화하여 하나의 오가노옥시실란 분자의 R치환체를 다른 오가노옥시실란의 규소 원자상의 수소로 교환한다. 당해 기술 분야의 숙련가는 상기의 불균등화 반응의 결과로서, 추가의 치환체 R을 함유하는 오가노옥시실란 분자 및 추가의 수소를 함유하는 제2오가노옥시실란이 형성됨을 인식할 것이다.

본 발명자는 이러한 불균등화가 평형 반응(여기서, 평형은 오가노옥시실란과 생성물인 오가노옥시실란 사이에서 형성된다.)인 것으로 믿는다. 따라서, 증류와 같은 방법에 의해 평형 혼합물을 분리시키고 회수된 오가노옥시실란을 본 발명의 방법에 역으로 재순환시키는 것이 바람직할 수 있다.

본 발명의 방법에 의해 형성될 수 있는 생성물인 오가노옥시실란의 예는 디페닐디메톡시실란, 디페닐디에톡시실란, 트리페닐메톡시실란, 메틸디페닐메톡시실란, 디(클로로벤질)디메톡시실란, 디사이클로펜틸디메톡시실란, 디사이클로펜틸디에톡시실란, 디사이클로헥실디메톡시실란, 디(메틸사이클로헥실)디메톡시실란 및 디사이클로헥실디메톡시실란을 포함한다.

본 발명의 이해를 돕기 위해 하기 실시예가 제공된다. 이 실시예는 예시를 위해서만 제공되며 본 발명의 특허청구의 범위를 제한하려는 것은 아니다.

[실시예]

350℃에서 페닐디메톡시실란($PhHSi(OMe)_2$)의 열 불균등화를 측정한다. 밀봉된 8mm×25cm 파이렉스 브랜드 튜브(Pyrex Brand tube)내에서 측정을 수행한다. 밀봉 및 사용전에, 파이렉스 브랜드 튜브를 120℃에서 2시간동안 건조시킨다. 페닐 디메톡시실란 1.0ml분획을 건조된 파이렉스 브랜드 튜브를 가하고 튜브를 밀봉시킨다. 그다음, 튜브를 가열기 내에서 가열하고, 350℃에서 3시간동안 유지시킨다. 3시간의 말기에 튜브를 드라이 아이스 내에 배치시켜 냉각시킨다.

불꽃 이온화 검출기(FID)와 함께 가스 액체 크로마토그래피(GLC)를 사용하여 튜브의 내용물을 측정한다. 기술된 화합물 각각에 대한 결과를 GLC-FID트레이스(trace)이하에 면적%로서 표 1에 나타내었다.

[표 1]

350℃에서 $PhHSi(OMe)_2$의 열 불균등화 방법

화합물 GLC-FID면적%

$HSi(OMe)_3$ 2.5

$Si(OMe)_4$ 5.5

$PhSiH_3$ 5.1

PhH_2SiOMe 0.8

$PhHSi(OMe)_2$ 7.3

$PhSi(OMe)_3$ 32.3

Ph_2SiH_2 10.3

$Ph_2HSiOMe$ 5.7

$Ph_2Si(OMe)_2$ 13.3

Ph_3SiH 10.3

(57) 청구의 범위

청구항 1

일반식(1)의 오가노옥시실란 하나이상을 액상(Liquid phase)으로 0.1 내지 18시간의 반응시간 동안 250℃ 내지 450℃의 온도범위에서 가열함으로써 불균등화(disproportionation)를 수행하여 생성물인 일반식(2)의 오가노옥시실란을 수득함을 포함하여, 오가노옥시실란 하나이상을 열 불균등화시키는 방법.

$$R_aR^1_bH_cSi(OR^2)_{4-a-b-c} \quad (1)$$

$$R_dR^1_eH_fSi(OR^2)_{4-d-e-f} \quad (2)$$

상기식에서, R은 각각 독립적으로 아릴, 치환된 아릴, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬 및 탄소수 3 내지 20의 치환된 사이클로알킬로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, R^1은 탄소수 1 내지 20의 알킬로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, R^2는 각각 독립적으로 R 및 R^1로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, a는 1

또는 2이고, b는 0 또는 1이고, c는 1 또는 2이고, a, b 및 c의 합은 2 또는 3이고, d는 2 또는 3이고, e는 0 또는 1이고, f는 0 또는 1이고, d, e 및 f의 합은 2 또는 3이며, a, b 및 c의 합은 d, e 및 f의 합과 동일하다.(a+b+c=d+e+f)