

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>  
C07F 7/12  
C07F 7/16

(45) 공고일자 1994년08월 18일  
(11) 공고번호 특1994-0007416

(21) 출원번호	특 1991-0001055	(65) 공개번호	특 1992-0014821
(22) 출원일자	1991년01월22일	(43) 공개일자	1992년08월25일
(71) 출원인	한국과학기술연구원 박원희 서울특별시 성북구 하월곡동 39-1		

(72) 발명자 정일남  
서울특별시 송파구 오금동 44 현대아파트 21-1303  
이규환  
서울특별시 성북구 하월곡동 39-1 아파트 9111호  
연승호  
경기도 미금시 평내동 103-2 삼창아파트 106-503  
석미연  
서울특별시 도봉구 수유5동 519-59

(74) 대리인 박장원

심사관 : 김영우 (책자공보 제3713호)

(54) 실라알칸의 제조방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

실라알칸의 제조방법.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 실라알칸(silaalkane), 보다 자세히 설명하면 일반식(I)의 2,4,6-트리실라헵탄과 일반식(II)의 1,3-디실라부탄을 동시에 제조하는 새롭고도 진보된 제조방법에 관한 것으로 이들 실라알칸은 실리콘 폴리머 제조에 주요한 출발물질이다.



일반식(I)에 있어서, R은 메틸 또는 클로로기를 표시한다.

일반식(II)에 있어서, R은 메틸 또는 클로로기를 표시한다.

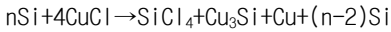
규소와 유기할로겐 화합물을 구리촉매 존재하에서 반응시키는 메틸클로로실란류를 제조하는 것이 미국특허 2,380,995호에서 소개된 이후 오늘날 실리콘 공업에서는 이 기술을 기초로 하고 있다.

상기 반응에서는 디메틸디클로로실란 뿐만 아니라 메틸트리클로로실란, 트리메틸클로로실란, 테트라클로로실란 등의 생성물이 얻어진다. 이들 외에도 소량의 비점이 높은 물질들도 얻어지고 생성물의 조성이 반응조건에 따라 달라지는 복잡한 반응이다. 그러므로 주생성물인 디메틸디클로로실란을 효과적으로 얻기 위해서는 반응조건 예를들면 출발물질의 순도, 촉매의 종류와 사용량, 조촉매, 반응

속도, 반응압력, 사용되는 반응조의 형태 등을 고려해야 할 것이다.

규소와 유기염화물의 직접 반응에 있어서 촉매를 사용하지 않으면 반응이 잘 진행되지 않는 것으로 알려져 있으며 구리가 가장 좋은 촉매로 알려져 있다. 어떤 경우에는 아연, 알루미늄, 카드뮴 등의 금속들을 조촉매로 사용하기도 한다. 조촉매는 반응시작시간을 단축시키며 생성물 중에서 디메틸 디클로로실란 생성의 선택성을 높인다(E.G.Rochow, J. Am. Chem. Soc., 67, 963(1945)). 구리촉매의 사용량을 늘리면 반응은 빨라지나 생성물들의 염소함량이 높아지는 경향이 있다. 그러므로 규소와 염화메틸과의 반응에서는 규소의 무게에 대하여 10% 정도의 구리를 촉매로 사용한다.

촉매로 사용되는 구리는 규소와 n상의 Cu<sub>3</sub>Si의 규소결합을 형성하고 이 Cu<sub>3</sub>Si가 유기염화물과 반응하는 것으로 보고되었다(V.S.Fikhtengolts와 A.L.Klebanskii, J. Gen. Chem. U.S.S.R., 27, 2535(1957)). 이 n상의 Cu<sub>3</sub>Si를 형성시키는 방법으로 불활성 기체하에서 구리와 규소를 800°C-1000°C로 가열하는 물리적인 방법(P. Trambouze와 B. Imelik, J. Chim. Phys., 51, 505(1954))과 염화제 1 구리를 규소와 반응시키는 화학적인 방법(R. J. H. Voorhoeve와 J. C. Vlughter, J. Catalysis, 4, 129(1965))이 소개되고 있다.

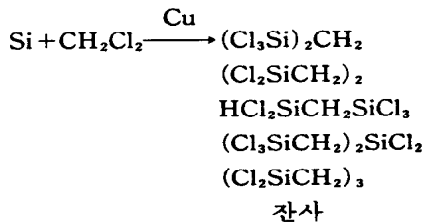


규소와 클로로메틸과의 반응은 300°C 이상의 고온에서 일어나며 발열반응이므로 반응열을 효과적으로 제거하지 못하면 반응물질이 영키고 부분적인 과열상태가 형성된다(A.L.Klebanskii와 V.S.Fikhtengolts, J. Gen. Chem. U.S.S.R., 27, 2693(1957)). 반응온도가 적정온도 보다 높으면 원하는 디메틸디클로로실란의 생성률이 감소되고 부반응이 많이 일어나며 출발물질인 클로로메틸이나 생성물들이 분해되어 규소의 표면에 탄소가 증착된다. 이로 인하여 규소의 활성은 급격히 저하된다(J.C.Vlughter와 R.J.H.voorhoeve, Conf. Accad. Lincei, Alta Tech. Chim. 1961 p81(1962)). 그러므로 직접법으로 메틸클로로실란을 제조할 때는 반응온도를 조절하는 것이 매우 중요하다.

직접법에서 사용되는 반응조의 형태는 고정형, 교반형, 유동형 반응조가 있다. 교반형 반응조는 고정형 반응조 보다는 온도조절이 쉬우며 고체입자들이 서로 부딪히면서 표면을 새롭게 해주는 효과가 있기 때문에 반응성이 좋다. 촉매로 사용되는 구리는 반응물질인 규소의 밀도보다 약 3배 높아서 두 금속을 효과적으로 혼합하기가 매우 어렵다. 이런 난점을 해결하기 위하여 나선형 교반기를 사용하여 밀에 있는 고체를 위로 퍼올리면서 유기염화물을 기체상태가 밀에서 불어주면서 반응시키는 방법이 소개되고 있다(J.E.Sellers와 J.L.Davis, 미국특허 2,449,821). 그러나 이 공정은 부식성이 강한 유기염화물을 고온에서 반응시켜야 하므로, 이에 적합한 내부식성 교반기를 구하기 어렵고 대량 생산과 연속공정에도 적합하지 않다.

이와 같은 결점을 보완한 공정으로 클로로메틸을 반응조 밑에서 불어서 규소와 구리촉매를 유동화시키면서 반응시키는 우동층 반응조가 개발되었는데(B.A.Bluestein, 미국특허 2,887,502)이 공정은 반응열을 효과적으로 제거할 수 있어서 메틸클로로실란류 제조에 널리 사용되고 있다.

미국특허 2,381,000, 2,381,001 및 2,381,002에서는 유동층 반응조에서 클로로메틸 대신에 메틸렌클로라이드를 규소와 반응시키면 선형이나 고리형의 클로로실라알칸이 얻어진다고 보고하였다.



전문잡지(Zhem : Ber. 91, 22(1958)에서는 규소와 클로로포름을 반응시켜 클로로실라알칸을 제조할 수 있다고 하며, 유동층 반응조에서 규소와 클로로포름을 320°C로 가열하면 가지가 달린 클로로실라알칸과 환상의 핵사클로로실라시클로hex산이 얻어진다고 하였다. 또한 규소와 사염화탄소와 반응시켜서 클로로실릴기가 치환된 메탄, 에틸렌, 아세틸렌 화합물을 제조(K.Muller와 H.Beyer, chem. Ber., 92, 1018(1959))할 수 있다고 하였으나 메틸렌클로라이드, 클로로포름, 사염화탄소 등과 같이 두개 이상의 염소를 함유하는 클로로알킬과 규소를 직접 반응시켜 폴리카르보실란 결합을 형성시키면 탄소와 염소의 결합이 연속적으로 규소와 결합함으로써 카르보실란 결합을 가진 생성물이 얻어지는 하나 그 수율이 매우 낮으며 반응물질이 분해하여 규소표면을 탄화시키므로 규소의 반응성이 쉽게 약화된다(G.Frita와 E.Matern, "Carbosilanes", Springer-Verlag, New York, 1986).

한편으로 클로로메틸기를 가진 실란들을 다시 규소와 반응시키므로서 실리알칸을 제조하는 방법이 소개되고 있는데(R.J.H.Voorhoeve, "Organohalosilanes, Precursors to Silicones", Elsevier Publishing Company Co. New York, 1967) 이 반응은 규소와 염화메틸을 반응시키는 것과 유사하며 디클로로실릴기 및 트리클로로실릴기를 가진 화합물이 얻어진다. 클로로메틸기를 가진 실란류는 그 상응하는 메틸실란들을 사염화탄소 용액중에서 자외선으로 조사하고 환류시키면서 염소화시키면 쉽게 얻어진다고 한다(R.H.Krieble와 J.R.Elliott, J. Am. Chem. Soc., 67, 1810(1945)).

이와 같이 얻은 클로로메틸메틸디클로로실란을 360-370°C에서 규소와 직접 반응시키면 각각 1,1,1,3,3-펜타클로로-1,3-디실라부탄을 28.7%, 2,2,4,4,6,6-헥사클로로-2,4,6-트리실라헵탄을 16.7% 얻을 수 있다(A.D.pettrov, S. I, Sadykh-Zade, E. A. Chernyshew 및 V.F.Mironov, J. Gen. Chem. USSR, 26, 1413(1956)). 또 클로로메틸메틸클로로실란을 370-390°C의 온도에서 반응시킬 경우 다만 약간의 3-메틸-1,1,1,3-테트라클로로-1,3-디실라부탄과 2,6-디메틸-2,4,4,6-테트라클로로-2,4,6-트리실라헵탄이 소량씩 얻어진다(V.F.Mironov, T.K.Gar 및 A.A.Buyakov, Zh. Obshch. Khim., 42, 1362(1972)). 이 반응에서 반응온도를 400-500°C로 높이고 아연이나

카드뮴을 조촉매로 사용하면 반응성과 수율이 증가한다고 한다

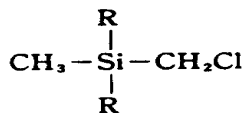
(V.F.Mironov, T.K.Gar, V.D.Sheludyakov, A.A.Buyakov, V.I.Andreev, I.V.Petrova, 소련 특허 394,378).

위의 반응들에서 주 생성물들은 출발물질 클로로메틸실란의 한분자만 규소와 결합하고 다시 염소와 반응하여 출발물질의 C-Cl 결합이 C-SiCl<sub>3</sub>로 전환된 형태의 디실라부탄이다. 그러나 바람직한 생성물인 트리실리알칸은 부산물로 얻어진다. 클로로메틸디클로로로메틸실란을 반응시킬 경우

1,1,1,3,3-펜타클로로-1,3-디실라부탄이 25.7% 얻어졌고, 2,2,4,4,6,6-헥사클로로-2,4,6-트리실라헵탄은 16.7%로 매우 적은 양이다. 이것은 반응물 실란의 클로로메틸기가 원하는 생성물을 형성시키는데 사용되는 것보다 분해되는 양이 더 많다는 것을 말해 주고 있다. 실제로 부산물인 사염화실란이나 또는 메틸트리클로로실란이 약 20%가 얻어지고 있다. 이와 같이 출발물질이 분해하면 탄소가 생성되고 이 탄소는 규소의 표면을 덮게 되므로 규소의 반응성을 급격히 떨어뜨리는 작용을 한다. 그러므로 이 방법은 산업화에 적합하지 않는 것으로 판단된다.

본 발명은 공지자료에서와는 달리 선택적이면서도 높은 수율의 실리알칸은 제조하고자 연구를 거듭한 결과, 예상밖으로 새롭고도 진보된 실리알칸의 제조방법을 개발하게 되었는데, 이를 자세히 설명하면 다음과 같다.

규소와 일반식(III)으로 표시되는 클로로메틸실란을 촉매존재하에 반응시키면 주생성물인 일반식(1)의 트리실라헵탄과 부산물로 일반식(II)의 디실라부탄을 제조하는 것이다.



일반식(III)에 있어서 R은 메틸 또는 클로로를 표시한다.

본 발명에서의 사용촉매는 구리 또는 염화제 1 구리가 사용되며 사용량은 전체 반응물에 대하여 무게 기준(이하 %는 무게%임) 10-15%가 바람직하다. 촉매외에 조촉매로 금속카드뮴 분말을 함께 사용할 수 있으며, 첨가량은 전체반응물에 대해 0.1-5%가 바람직하다. 반응온도는 250-350℃가 바람직하며 그 이유는 250℃ 이하에서는 반응이 순조롭게 진행되지 못한 반면, 350℃ 이상에서는 목적화합물의 수율을 감소시키고 또 다량의 부산물이 생성되기 때문이다. 반응조는 어떠한 형태의 것을 사용하여도 좋으나 유동층 반응조 또는 나선형 교반기가 부착된 교반형 반응조가 반응에 효과적이다. 반응출발물질인 일반식(III)의 클로로메틸실란은 비점이 비교적 높고 기체상태에서 점도가 크므로 출발물질만 가지고 유동화 시키기가 어려울 때가 있다. 이 경우에는 질소를 함께 사용하여 유동화가 잘 되도록 한다. 이 질소는 비점이 높은 생성물들을 반응조 밖으로 꺼내는데 도움이 된다. 유동화를 돕기 위하여 규소의 사용량에 대하여 5-50%의 구형의 미세분말 산성 백토를 사용하면 유동화가 더 잘 되었으며 규소의 반응성과 선택성도 더 좋은 결과를 얻는다.

유동층 반응조를 사용하지 않고 나선형의 교반기로 규소와 구리를 밑에서 퍼올리면서 잘 섞어주고 반응물질인 클로로메틸기를 가진 실란을 반응조 밑에서 기체상태로 위로 불어주면서 반응시키므로써 유동층 반응조를 사용한 것과 유사한 효과를 얻을 수 있다. 이 경우에도 기화된 실란에 질소를 혼합하여 사용하는 것이 좋다. 이 반응에서는 반응하는 실란을 밑에서 불어넣지 않고 질소와 혼합하여 위에서 아래로 통과시키므로써 비점이 높은 생성물들을 전부 기화시킬 필요없이 효과적으로 밑에서 빼내므로써 이것들이 규소표면을 싸고 있거나 그 표면에서 열분해되어 탄소를 퇴적시켜 규소의 활성을 급격히 떨어뜨리는 것을 방지하고 규소의 활성을 높게 유지할 수 있음을 알았다. 이 반응에는 유동층 반응조를 사용할때 사용되지 못하는 미세분말의 사용이 가능하므로 경제적이다.

규소와 염화메틸과의 반응에 사용되도록 상업화된 구리촉매는 본 발명에도 적합하며 실험실적 반응에 많이 사용되는 염화제 1 구리를 사용하여도 좋은 결과를 얻는다. 조촉매로 알려진 아연이나 카드뮴 금속분말을 사용할 경우 아연은 오히려 반응성이 떨어지고 원하는 생성물이 얻어지지 않는다. 그러나 카드뮴의 경우에는 반응성과 선택성 모두가 향상되었다.

원료인 일반식(III)의 클로로메틸실란과 반응조건에 따른 생성물의 변화를 보면 표 1에 있는 바와 같다. 표에 있는 결과는 비교난에 별도 표시가 없는 한 교반형 반응조를 사용하고 실란은 위에서 주입하고 생성물은 밑으로 받아냈다. 표 1은 1-13까지의 결과를 정리한 것이다.

[표 1]

반응조건과 생성물

실시예	일반식(III)의 실란		촉매 및 조촉매	반응시간 hrs.	생성물의 양(g)	생성물의 조성(%)				비고
	R	사용량(g)				일반식(I)화합물	일반식(II)화합물	기타	출발물질 일반식(III)화합물	
1	MeCl	189.6	CuCl	18.5	198.6	54.2	12.7	33.1	0.0	
2	MeCl	366.8	Cu	37	387.2	51.2	9.0	8.9	30.9	
3	MeCl	49.4	Cu/Zn	5	49.2	-	7.8	30.1	62.1	
4	MeCl	45.5	Cu/Cd	4.5	46.8	80.8	2.5	16.7	0.0	
5	MeCl	135.6	Cu/Cd	7	135.3	54.4	2.1	7.6	35.9	유동층반응조 산성배토
6	ClCl	135.1	CuCl	14	136.9	34.2	28.3	22.1	15.4	
7	ClCl	62.7	Cu	6	64.7	46.3	8.3	9.4	36.0	
8	ClCl	139.4	Cu/Cd	13	144.7	50.5	19.1	20.4	0.0	
9	MeMe	146.6	CuCl	18	148.1	11.8	8.9	27.1	52.2	
10	MeMe	61.7	Cu	6	63.0	28.5	0.4	1.1	70.0	
11	MeMe	65.6	Cu/Cd	8	66.8	87.5	6.5	6.0	0.0	산성배토
12	MeMe	40.2	Cu/Cd	5	41.6	83.2	6.8	6.4	1.7	
13	MeCl	108.5	Cu/Cd	10.5	113.8	82.2	2.3	15.5	0.0	산성배토

본 발명에 사용된 Si/Cu 접촉혼합물의 준비방법을 설명하면 다음과 같다.

Si/Cu 접촉혼합물

규소 99g(328-60mesh)과 촉매로서 CuCl 17.3g(구리를 규소 무게의 10%)을 잘 섞어서 반응기에 채우고 건조한 질소를 천천히 흘려주면서 교반기를 분당 60회 회전시켜 고체를 위아래로 섞으면서 반응기의 온도를 180-200°C로 가열하여 2시간동안 건조시켰다. 반응기의 온도를 370°C까지 올리면 규소와 CuCl이 반응하여 Si-Cu<sub>7</sub>-상을 형성하고 그 생성물SiCl<sub>4</sub>가 생성된다. 생성된 SiCl<sub>4</sub>를 모두 받아내고 건조시켰다.

CuCl을 사용하는 대신에 구리분말이나 메틸클로로실란들을 합성할때 사용하는 Cu 촉매를 사용할때는 규소에 대하여 구리가 10%가 되도록 섞은 후에 수소나 염화메틸을 흘려주면서 350°C로 2시간동안 가열하여 활성화시킨 후에 사용하였다.

다음의 실시예는 본 발명을 더욱 상세히 해줄 것이나 본 발명은 이에 국한하지는 않는다.

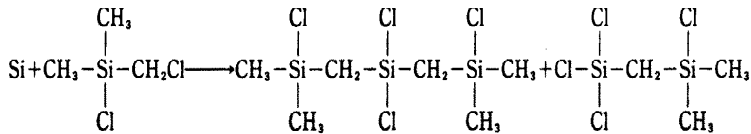
[실시예 1]

규소와 클로로메틸디메틸클로로실란의 반응.

규소와 CuCl로 제조도니 Si/Cu 접촉혼합물 100g을 교반형 반응조를 넣고 반응기의 온도를 320°C로 높인후 반응기의 윗부분에 설치된 적가칼대기에 189g의 클로로메틸디메틸클로로실란을 넣고, N<sub>2</sub> 기체를 -60ml/min의 속도를 불어주면서 실란을 적가하였다. 적가 시작 5분 후에 발열반응에 의한 온도 상승이 관찰되었고 점도가 높은 반응생성물이 반계 프라스크의 벽을 타고 흘러내리기 시작하였다. 이상의 조건을 계속 유지하면서 매 1시간마다 반응생성물을 받아냈다. 여기서 생성된 반응생성물들은 기체 크로마토그래피(capillary column, SE-54, 12m, 또는 Packed column, Se-30, 4.25m x 1/8"OD.SS)를 이용하여 분석하였으며 분별증류하여 각 성분을 분리하여 구조를 결정하고 일부의 반응생성물은 리튬알루미늄하이드라이드를 사용하여 Si-Cl을 모두 Si-H로 환원시킨 후 적외선스펙트로스코피, 핵자기공명스펙트로스코피, 그리고 질량분석기로 그 구조를 확인하였다.

18.5시간의 반응으로 얻어진 생성물은 198.6g이었으며 그 조성은 2,4,4,6-테트라클로로-2,6-디메틸-2,4,6-트리실라헵탄 107.6g(54.2%)[bp 94-95°C(1.5torr) ; NMR(CCl<sub>4</sub>)(ppm) 0.66(s, 12H, CH<sub>3</sub>) ,

1.05(s, 4H, CH<sub>2</sub>)과 1, 1, 1, 3-테트라클로로-3-메틸-1, 3-디실라부탄 25.2g(12.7%)[bp 169.5-170℃ ; NMR 0.66(s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.30(s, 2H, CH<sub>2</sub>)]가 얻어졌다. 기타 부산물 33.1%중에는 트리메틸클로로실란이 13%이었고 나머지 20%가 여러가지 미확인 물질들이었다.



[실시예 2]

규소와 클로로메틸디메틸클로로실란의 반응.

실시예 1에서와 같은 반응기를 사용하여 같은 반응조건으로 반응시켰으나 규소와 구리를 가지고 제조한 Si-Cu 접촉혼합물을 사용하였다. 37시간 동안의 반응으로 얻어진 생성물은 387.2g이었으며 그 조성은 기체크로마토그래피로 분석한 결과 2, 4, 4, 6-테트라클로로-2, 6-디메틸-2, 4, 6-트리실라헥탄이 51.2%, 1, 1, 1, 3-테트라클로로-3-메틸-1, 3-디실라부탄이 9.0%이었으며 기타 부산물 중에는 트리메틸클로로실란이 8.9%이었고 나머지 30.9%는 반응출발물질이다.

[실시예 3]

규소와 크로로메틸디메틸클로로실란의 반응

실시예 2에서와 같은 반응기를 사용하여 같은 반응조건으로 반응시켰으나 CuCl 대신에 구리를 가지고 제조한 Si/Cu 접촉혼합물에 조촉매로 0.5%의 금속 아연분말을 사용하였다. 5시간의 반응으로 얻어진 생성물은 49.2g이었으며 그 조성은 2, 4, 4, 6-테트라클로로-2, 6-디메틸-2, 4, 6-트리실라헥탄은 거의 없었고 1, 1, 1, 3-테트라클로로-3-메틸-1, 3-디실라부탄이 7.8% 얻어졌다. 기타 부산물 30.1%중에는 트리메틸클로로실란이 8.9%이었고 나머지 62.1%는 반응출발물질이 회수되었다.

[실시예 4]

규소와 클로로메틸디메틸클로로실란의 반응.

실시예 3에서와 같은 반응기를 사용하여 같은 반응조건으로 반응시켰으나 규소와 구리를 가지고 제조한 Si/Cu 접촉혼합물에 조촉매로 금속아연분말 대신에 0.5%의 금속 카드뮴 분말을 사용하였다. 4.5시간 동안의 반응으로 얻어진 생성물은 46.8g이었으며 그 조성은 2, 4, 4, 6-테트라클로로-2, 6-디메틸-2, 4, 6-트리실라헥탄 40.2g(80.8%) 그리고 1, 1, 1, 3-테트라클로로-3-메틸-1, 3-디실라부탄 1.2g(2.5%)가 얻어졌다. 기타 부산물 8.2g(16.7%)중에는 트리메틸클로로실란이 9.1%이었고 반응출발물질이 전혀 회수되지 않았다.

[실시예 5]

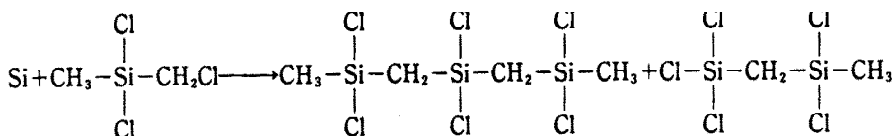
규소와 클로로메틸디메틸클로로실란의 반응.

실시예 4에서와 같은 반응조건으로 반응시켰으나 교반형 반응조 대신에 유동층 반응조를 사용하였으며 Si/Cu 접촉혼합물을 300g과 미세분말형 산성백토 15g을 함께 사용하였다. 반응물질을 질소로 유동화시키면서 반응실란을 질소에 떨어뜨려 주입하였다. 7시간 동안의 반응으로 얻어진 생성물은 135.3g이었으며 그 조성은 2, 4, 4, 6-테트라클로로-2, 6-디메틸-2, 4, 6-트리실라헥탄은 54.4%였고 1, 1, 1, 3-테트라클로로-3-메틸-1, 3-디실라부탄 2.1%가 얻어졌다. 반응출발물질이 35.9% 회수되었다.

[실시예 6]

규소와 클로로메틸디메틸클로로실란의 반응.

실시예 1에서와 같은 반응기를 사용하여 같은 반응조건으로 반응시켰으나 클로로메틸디메틸클로로실란 대신에 클로로메틸메틸디클로로실란을 사용하였다. 14시간 동안의 반응으로 얻어진 생성물은 136.9g이었으며 그 조성은 2, 2, 4, 4, 6, 6-헥사클로로-2, 4, 6-트리실라헥탄 46.8g(34.2%), bp 97-97.5℃ (1.5torr) ; NMR(CCl<sub>4</sub>)(ppm) 0.91(s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.33(s, 4H, CH<sub>2</sub>)과 1, 1, 1, 3, 3-펜타클로로-1, 3-디실라부탄 38.7g(28.3%) ; bp 181.5-182℃ ; NMR 0.92(s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.53(s, 2H, CH<sub>2</sub>)가 얻어졌고 기타 부산물 30.2g(22.1%)의 대부분은 디메틸디클로로실란이었다. 그리고 15.4%의 출발물질이 회수되었다.



[실시예 7]

규소와 클로로메틸메틸디클로로실란의 반응.

실시예 2에서와 같은 반응기를 이용하여 같은 반응조건으로 반응시켰으나 클로로메틸디메틸클로로실란 대신에 클로로메틸메틸디클로로실란을 사용하였다. 6시간 동안의 반응으로 얻어진 생성물은 64.7g이었으며 그 조성은 2, 2, 4, 4, 6, 6-헥사클로로-2, 4, 6-트리실라헥탄 30.0g(46.3%)rhk 1, 1, 1, 3, 3-펜타클로로-1, 3-디실라부탄 5.4g(8.3%)가 얻어졌다. 출발물질이 36.0%가 회수되었고 부산물 9.4%중에서 4.0%가 디메틸디클로로실란이었다.

[실시예 8]

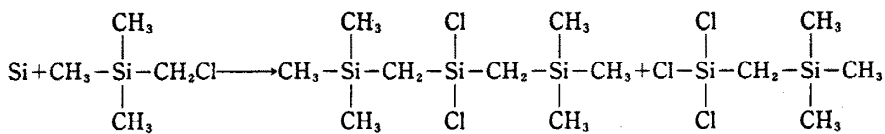
규소와 클로로메틸메틸디클로로실란의 반응.

실시예 4에서와 같은 반응조건으로 반응시켰으나 클로로메틸디메틸클로로실란 대신에 클로로메틸메틸디클로로실란을 사용하였다. 13시간 동안의 반응으로 얻어진 생성물은 144.7g이었으며 그 조성은 2,2,4,4,6,6-헥사클로로-2,4,6-트리실라헥탄 87.7g(60.5%)과 1,1,1,3,3-펜타클로로-1,3-디실라부탄 27.6g(19.1%)이 얻어졌다. 부산물 20.4%중에는 디메틸디클로로실란이 8.0%를 차지하였으며 출발물질은 전혀 회수되지 않았다.

[실시예 9]

규소와 클로로메틸트리메틸실란의 반응.

실시예 1에서와 같은 반응기를 사용하여 같은 반응조건으로 반응시켰으나 클로로메틸디메틸클로로실란대신에 클로로메틸트리메틸실란을 사용하였다. 18시간 반응으로 얻은 생성물은 148.1g이었고 그 조성은 2,2,6,6-테트라메틸-4,4-디클로로-2,4,6-트리실라헥탄이 17.5g(11.8%) : bp 112-115°C (9torr) ; NMR(CCl<sub>4</sub>) (ppm) 0.55(s, 4H, -CH<sub>2</sub>), 0.20(s, 18H, CH<sub>3</sub>)와 1,1,1-트리클로로-3,3-디메틸-1,3-디실라부탄 13.2g(8.9%) : bp 173-174°C ; NMR(CCl<sub>4</sub>) 0.25(s, 9H, CH<sub>3</sub>), 0.85(s, 2H, CH<sub>2</sub>)이었다. 부산물 27.1%중에는 테트라메틸실란이 16.8%이었고 회수된 출발물질은 52.2%이었다.



[실시예 10]

규소와 클로로메틸트리메틸실란의 반응.

실시예 2에서와 같은 반응조건으로 반응시켰으나 CuCl 대신에 11g의 구리분말을 촉매로 사용하였다. 6시간 반응으로 얻은 생성물 63.0g의 조성은 2,2,6,6-테트라메틸-4,4-디클로로-2,4,6-트리실라헥탄이 16.5g(28.5%)이었고 0.4%의 1,1,1-트리클로로-3,3-디메틸-1,3-디실라부탄이 얻어졌다. 부생성물 중 1.1%는 테트라메틸실란이었고, 70%의 출발물질이 회수되었다.

[실시예 11]

규소와 클로로메틸트리메틸실란의 반응.

실시예 4에서와 같은 반응조건으로 반응시켰으나 CuCl 대신에 11g의 구리분말을 촉매로 사용하였으며 조촉매로 카드뮴 분말을 0.6g 사용하였다. 8시간 반응으로 얻은 생성물은 66.8g이었는데 그 조성은 2,2,6,6-테트라메틸-4,4-디클로로-2,4,6-트리실라헥탄이 58.5g(87.5%)이었고 1,1,1-트리클로로-3,3-디메틸-1,3-디실라부탄이 4.3g(6.5%) 얻어졌다. 부산물 6.0%는 거의 모두 테트라메틸실란이었고 회수된 출발물질이 없었다.

[실시예 12]

규소와 클로로메틸트리메틸실란의 반응.

실시예 4에서와 같은 반응조건으로 반응시켰으나 실란을 밑에서 주입하고 생성물을 위로 받아냈다. 5시간반응으로 얻은 생성물은 41.6g이었는데 그 조성은 2,2,6,6-테트라메틸-4,4-디클로로-2,4,6-트리실라헥탄이 34.6g(83.2%)이었고, 1,1,1-트리클로로-3,3-디메틸-1,3-디실라부탄이 2.8g(6.8%) 얻어졌다. 부산물 6.4%이었고 회수된 출발물질이 1.7% 밖에 없었다.

[실시예 13]

규소와 클로로메틸디메틸클로로실란의 반응.

실시예 4에서와 같은 반응기를 사용하여 같은 반응조건으로 반응시켰으나 Si/Cu 접촉혼합물에 구형의 미세분말형 산성백토 5g을 사용하여 반응시켰더니 교반이 훨씬 용이하였다. 10.5시간 동안의 반응으로 얻어진 생성물은 113.8g이었으며 그 조성은 2,4,4,6-테트라클로로-2,6-디메틸-2,4,6-트리실라헥탄은 82.2%, 1,1,1,3-테트라클로로-3-메틸-1,3-디실라부탄 2.5%가 얻어졌다. 반응출발물질은 전혀 회수되지 않았다.

[실시예 14]

규소와 클로로메틸디메틸클로로실란의 반응.

실시예 4에서와 같은 반응기를 사용하여 같은 반응조건으로 반응시켰으나 조촉매로 카드뮴 0.6g과 아연분말 0.6g을 함께 사용하여 반응시켰다. 4시간 동안의 반응으로 얻어진 생성물은 40.5g이었으며 그 조성은 1,3,3,5-테트라클로로-3,5-디메틸-2,4,6-트리실라헥탄이 6.3g(15.5%) 그리고 1,1,1,3-테트라클로로-3-메틸-1,3-디실라부탄 14.5g(35.8%)이었다. 부산물 48.7g중에는 7.8%의 트리메틸클로로실란과 5.6%의 디메틸클로로실란이 포함되어 있었으며 반응시작물질은 1.7% 회수되었다.

[실시예 15]

규소와 클로로메틸디메틸클로로실란의 반응.

실시예 1에서와 같은 반응기를 사용하여 같은 반응조건으로 반응시켰으나 반응온도를 340°C로 높여

반응시켰다. 13시간 동안의 반응으로 얻어진 생성물은 139.6g이었으며, 그 조성은 2,4,4,6-테트라클로로-2,6-디메틸-2,4,6-트리실라헵탄이 20.1%, 그리고 1,1,1,3-테트라클로로-3-메틸-1,3-디실라부탄 15.2%이었다. 반응출발물질은 35.7% 회수되었다.

[실시예 16]

규소와 클로로메틸디메틸클로로실란의 반응.

실시예 15에서와 같은 반응기를 사용하여 같은 반응조건으로 반응시켰으나 반응온도를 300°C로 낮춰서 반응시켰다. 12시간 동안의 반응으로 얻어진 생성물은 129.4g이었으며, 그 조성은 2,4,4,6-테트라클로로-2,6-디메틸-2,4,6-트리실라헵탄이 32.7%, 그리고 1,1,1,3-테트라클로로-3-메틸-1,3-디실라부탄 19.2%이었다. 반응출발물질은 22.8% 회수되었다.

[실시예 17]

규소와 클로로메틸디메틸클로로실란의 반응.

실시예 15에서와 같은 반응기를 사용하여 같은 반응조건으로 반응시켰으나 280°C에서 반응시켰다. 13시간동안의 반응으로 얻어진 생성물은 145.7g이었으며, 그 조성은 2,4,4,6-테트라클로로-2,6-디메틸-2,4,6-트리실라헵탄이 32.7%, 그리고 1,1,1,3-테트라클로로-3-메틸-1,3-디실라부탄 26.6%이었다. 반응출발물질은 12.6% 회수되었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

규소와 일반식(III)의 클로로메틸실란을 촉매 단독 또는 조촉매 존재하에 250-350°C에서 반응시키는 것을 특징으로 하는 일반식(I)의 2,4,6-트리실라헵탄 및 일반식(II)의 1,3-디실라부탄의 제조방법.



일반식(I)에 있어서 R은 메틸 또는 클로로를 표시한다.

일반식(II)에 있어서 R은 메틸 또는 클로로를 표시한다.

일반식(III)에 있어서 R은 메틸 또는 클로로를 표시한다.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 촉매로 구리 또는 염화제 1 구리를 전체 반응물에 대해 10-15% 사용하는 것을 특징으로 하는 일반식(I)의 2,4,6-트리실라헵탄 및 일반식(II)의 1,3-디실라부탄의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 조촉매로 카드뮴 분말을 전체 반응물에 대해 0.1-5% 사용하는 것을 특징으로 하는 일반식(I)의 2,4,6-트리실라헵탄 및 일반식(II)의 1,3-디실라부탄의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 반응시 산성백토 분말을 규소에 대해 5-10% 첨가하는 것을 특징으로 하는 일반식(I)의 2,4,6-트리실라헵탄 및 일반식(II)의 1,3-디실라부탄의 제조방법.