(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C07F 7/12

(45) 공고일자 2000년04월01일
(11) 등록번호 10-0249070
(24) 등록일자 1999년12월22일

(21) 출원번호 10-1992-0021183
(22) 출원일자 1992년11월12일
(65) 공개번호 특1993-0010045
(43) 공개일자 1993년06월21일

(30) 우선권주장 7/791,696 1991년11월14일 미국(US)
(73) 특허권자 다우 코닝 코포레이션 맥켈러 로버트 루이스
미국 미시간주 미들랜드
(72) 발명자 하워드 마빈 뱅크
미합중국 미시간 프리랜드 10번 스트리트 334
(74) 대리인 이병호

심사관 : 김지수

(54) 사이클로알킬실란의 열적 불균등화 방법

요약

본 발명은 단일 규소원자에 결합된 하나 이상의 수소원자 및 하나의 할로겐 원자를 함유하는 사이클로알킬실란의 열적 불균등화 방법에 관한 것이다. 본 방법은 액상 사이클로알킬실란을 약 250 내지 450℃로 가열함을 특징으로 한다. 본 방법은 특히 사이클로펜틸디클로로실란을 디사이클로펜틸디클로로실란으로 열적 불균등화 시키고 사이클로헥실디클로로실란을 디사이클로헥실디클로로실란으로 열적 불균등화시키는데 유용하다.

명세서

[발명의 명칭]

사이클로알킬실란의 열적 불균등화 방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 단일 규소원자에 결합된 하나 이상의 수소원자 및 하나의 할로겐 원자를 함유하는 사이클로알킬실란의 열적 불균등화 방법에 관한 것이다. 본 방법은 액상 사이클로알킬실란을 약 250 내지 450℃로 가열시킴을 특징으로 한다.

모노아릴디클로로실란의 불균등화 반응은 프리델-크래프츠 유형의 촉매 존재하에 발생됨이 공지되어 있다. 예를 들면, 1956년 5월 22일에 허여된 와그너(Wagner)의 미합중국 특허 제2,746,981호에는 염화알루미늄 및 염화붕소로 이루어진 부류 중에서 선택된 프리델-크래프츠 유형의 촉매 존재하에 대기압을 초과하지 않는 압력하에서 아릴디클로로실란을 50℃이상으로 가열시키고 디아릴디클로로실란을 회수함으로써 아릴 그룹 하나 및 수소 그룹 하나를 함유하는 아릴디클로로실란을 불균등화시키는 방법에 대해 기술하고 있다.

1987년 11월 16일에 공개된 일본국 특허 제62263189호에는 감압하에 아릴디할로실란을 불균등화시키는데 루이스산 화합물을 사용하는 것에 대해 기술하고 있다. 사용된 촉매는 금속 할라이드 및 아릴 금속 화합물과 같은 루이스산 화합물이 기술되어 있다. 상기 일본국 특허 문헌에 기술되어 있는 촉매의 예는 염화알루미늄, 브롬화알루미늄, 트리페닐보란 및 톨릴보란이다.

일반적으로, 촉매를 사용하는 방법은 목적하는 생성물을 분리시키기 위해 증류시키기 전에 촉매를 제거 또는 중화시켜야 한다. 촉매를 제거시키지 않을 경우, 목적 생성물은 증류 공정 도중에 불균등화될 수 있어서 공정 수율을 감소시키게 된다. 또한, $AlCl_3$와 같은 촉매는 공정장치의 피막을 쉽게 승화시킨다.

따라서, 본 발명의 목적은 통상 촉매 사용에 관련된 상기와 같은 문제점을 수반하지 않는 불균등화 방법을 제공하기 위함이다.

길맨(Gilman) 등에 의한 문헌[참조: J. Org. Chem. 23: 326-328(1958)]에는 대기압하에 100 내지 300℃에서 Ph_2SiH_2의 비촉매화 불균등화 방법에 대해 기술하고 있다.

에어본(Eaborn) 등에 의한 문헌[참조: Organometal. Chem. 4: 489(1965)]에는 기상의 페닐트리메틸실란 및 트리클로로실란을 500℃에서 반응시켜 페닐트리클로로실란 및 트리메틸실란을 수득하는 방법에 대해 기술하고 있다.

상기 인용된 문헌에서는 본 발명에 사용되는 것으로 기술되어 있는 사이클로알킬실란이 열적으로 불균등화될 수 있음을 인지하지 못하고 있다. 따라서, 본 발명의 목적은 사이클로알킬실란의 열적 불균등화 방법을 제공하기 위함이다. 본 발명의 또 다른 목적은 촉매가 필요하지 않아서, 아릴할로실란을 불균등화시키기 위한 촉매 사용에 관련된 전술한 전형적인 문제점을 수반하지 않는 방법을 제공하기 위함이다.

본 발명은 단일 규소원자에 결합된 하나 이상의 수소원자 및 하나의 할로겐 원자를 함유하는 사이클로알

킬실란의 열적 불균등화 방법에 관한 것이다. 본 방법은 액상의 사이클로알킬실란을 약 250 내지 450℃로 가열시킴을 포함한다. 본 방법은 특히 사이클로펜틸디클로로실란을 디사이클로펜틸디클로로실란으로 열적 불균등화시키고 사이클로헥실디클로로실란을 디사이클로헥실디클로로실란으로 열적 불균등화시키는데 유용하다.

본 발명은 사이클로알킬실란의 열적 불균등화 방법에 관한 것이다. 본 방법은 액상의 하기 일반식(1)의 사이클로알킬실란을 약 0.1 내지 18시간 동안 약 250내지 450℃에서 가열하여 하기 일반식(2)의 사이클로알킬실란 생성물로 불균등화시킴을 특징으로 한다.

$$R_aR^1_bH_cSiX_{4-a-b-c} \quad (1)$$

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

상기식에서,

R은 각각 독립적으로 탄소수 4 내지 20의 사이클로알킬 및 탄소수 4 내지 20의 치환된 사이클로알킬로 이루어진 그룹중에서 선택되며,

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

X는 할로겐이며,

a는 1 또는 2이고,

b는 0 또는 1이며,

c는 1 또는 2이고

a+b+c는 2 또는 3 이며,

d는 2 또는 3이고,

e는 0 또는 1 이며,

f는 0 또는 1이고,

d+e+f는 2 또는 3이다.

본 방법에 의해 열적으로 불균등화될 수 있는 사이클로알킬실란은 일반식(1)로 기술되는 화합물이다. 사이클로알킬실란은 1 또는 2개의 치환체 R을 함유할 수 있다. R은 각각 독립적으로 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬 및 탄소수 3 내지 20의 치환된 사이클로알킬로 이루어진 그룹중에서 선택된다. "치환된 사이클로알킬"은 사이클릭 환을 형성하는 탄수중의 하나 이상이 탄소수 1 내지 20의 알킬 또는 할로알킬, 염소 및 브롬으로 이루어진 그룹중에서 선택된 치환체에 의해 치환됨을 의미하며, 여기서, 할로알킬상에서 치환된 할로겐은 브롬, 염소, 요오드 및 불소로 이루어진 그룹중에서 선택된다. 라디칼 R의 예는 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸, 사이클로데실, 메틸사이클로헥실, 메틸사이클로펜틸, 클로로사이클로헥실 및 클로로에틸사이클로헥실이다. R이 사이클로펜틸 및 사이클로헥실로 이루어진 그룹중에서 선택되는 것이 바람직하다.

일반식(1)의 사이클로알킬실란은 탄소수 1 내지 20의 알킬로 이루어진 그룹중에서 선택된 치환체 R^1을 함유하지 않거나 1개 함유할 수 있다. R^1의 예는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 3급-부틸 및 데실일 수 있다. R^1이 메틸인 것이 바람직하다.

일반식(1)의 사이클로알킬실란은 각각 독립적으로 브롬, 염소, 요오드 및 불소로 이루어진 그룹중에서 선택되는 할로겐 X를 1 또는 2개 함유할 수 있다. 바람직한 할로겐은 염소이다.

일반식(1)의 사이클로알킬실란은 규소원자에 결합된 수소원자 하나 이상을 함유해야 하며, 규소원자에 결합된 수소원자를 최대한 2개 함유할 수 있다. 사이클로알킬실란이 규소원자에 결합된 수소원자 하나를 함유하는 것이 바람직하다.

본 발명에 유용한 사이클로알킬실란의 예에는 사이클로펜틸브로모실란, 사이클로펜틸디클로로실란, 사이클로펜틸클로로실란, 사이클로헥실디클로로실란, 사이클로헥실클로로실란, 사이클로헥실메틸클로로실란, (클로로사이클로헥실)디클로로실란, (메틸사이클로헥실)디클로로실란, (클로로에틸사이클로헥실)디클로로실란 및 사이클로데실디클로로실란이 포함된다.

사이클로알킬실란은 액상으로 약 250 내지 450℃에서 가열된다. 본 방법에 바람직한 온도는 약 300 내지 400℃이다.

본 방법은 사이클로알킬실란을 반응 온도에서 액상으로 유지시키기에 충분한 압력을 보유할 수 있는 특정 표준압 반응기에서 수행할 수 있다. 바람직한 반응기 디자인은 연속 유동식 고압 코일이다.

사이클로알킬실란을 불균일화시키는데 필요한 시간은 반응이 수행되는 온도에 따라 달라진다. 일바적으로, 반응시간은 약 0.1 내지 18시간인 것이 유용하다. 반응시간이 약 0.5 내지 10시간인 것이 바람직하다.

본 발명에 의해 형성될 수 있는 생성물 사이클로알킬실란은 R, R^1 및 X가 전술한 바와 같은 일반식(2)의 화합물이다. 전술한 방법에 있어서, 2개의 사이클로알킬실란 분자는 하나의 사이클로알킬실란 분자의 치환체 R과 나머지 하나의 사이클로알킬실란의 규소원자상 수소원자의 교환을 불균등화시킨다. 당해 기술

분야의 숙련인들은 이 불균등화 반응 결과 추가의 R 치환체를 함유하는 하나의 사이클로알킬실란 분자 및 추가의 수소원자를 함유하는 다른 하나의 실란이 형성될 것이라는 점을 인지하게 될 것이다.

이 불균등화 반응은 사이클로알킬실란 및 생성물 사이클로알킬실란 사이에 평형이 이루어지는 평형반응이라 믿어진다. 따라서, 평형 혼합물을 증류와 같은 방법으로 분리회수하고 회수된 사이클로알킬실란을 본 방법에 재순환시키는 것이 바람직할 수 있다.

본 발명에 의해 형성될 수 있는 사이클로알킬실란 생성물의 예에는 디사이클로펜틸디브로모실란, 디사이클로펜틸디클로로실란, 트리사이클로펜틸클로로실란, 디사이클로헥실디클로로실란, 트리사이클로헥실클로로실란, 디사이클로헥실메틸클로로실란, 디(클로로사이클로헥실)디클로로실란, 디(메틸사이클로헥실)디클로로실란, 디(클로로에틸사이클로헥실)디클로로실란 및 사이클로데실디클로로실란이 포함된다.

본 발명의 이해를 돕기 위해, 하기 실시예를 제공한다. 하기 실시예는 본 발명을 예증하기 위함이지 본 발명의 특허청구의 범위를 제한하려함은 아니다.

[실시예 1]

350℃에서 사이클로펜틸디클로로실란 (C_5H_9)$HSiCl_2$의 열적 불균등화 반응을 평가한다. 평가는 8mm×25cm의 밀폐된 파이렉스 브랜드(Pyrex Brand) 튜브내에서 수행한다. 파이렉스 튜브를 밀폐 및 사용전에 120℃에서 2시간 동안 건조시킨다. 1.0ml의 사이클로펜틸디클로로실란 분취량을 건조된 파이렉스 브랜드 튜브에 가한후 튜브를 밀폐시킨다. 이어, 350℃로 유지되는 튜브 가열기내에서 튜브를 2시간 동안 가열시킨다. 2시간이 경과하게 되면 튜브를 드라이아이스속에서 냉각시킨다.

튜브의 내용물을 불꽃 이온화 검출기(flame ionization detector; FID)가 장착된 기체 액체 크로마토그래피(gas liquid chromatography; GLC)를 사용하여 평가한다. 그 결과는 표 1과 같으며 각각의 화합물에 대해 GLC - FID 추적하에 측정된 면적의 %로서 나타낸다.

[표 1]

350℃에서의 (C_5H_9)$HSiCl_2$의 열적 불균등화

화합물	GLC - FID 면적%
(C_5H_9)$HSiCl_2$	22.6
(C_5H_9)$SiCl_3$	48.0
(C_5H_9)$_2SiCl_2$	5.3
C_4H_{10}	8.6

[실시예 2]

350℃에서 사이클로헥실디클로로실란 (C_5H_{11})$HSiCl_2$의 열적 불균등화 반응을 평가한다. 평가 방법은 실시예 1과 동일하게 수행하되, 사이클로헥실디클로로실란의 가열은 2시간 동안 수행한다. 시험 샘플을 냉각시킨 후, 전술한 바와 같이 GLC - FID로 분석한다. 그 결과는 표 2와 같다.

[표 2]

350℃에서의 $(C_6H_{11})HSiCl_2$의 열적 불균등화

화합물	GLC-FID 면적%
$(C_6H_{11})H_2SiCl$	2.3
$(C_6H_{11})HSiCl_2$	81.6
$(C_6H_{11})SiCl_3$	0.9
$(C_6H_{11})_2SiCl_2$	9.7

(57) 청구의 범위

청구항 1

일반식(1)의 액상 사이클로알킬실란을 0.1 내지 18시간 동안 약 250 내지 450℃에서 가열함으로써 불균등화를 수행하여 일반식(2)의 사이클로알킬실란을 수득함을 특징으로 하는, 사이클로알킬실란의 열적 불균등화 방법.

$$R_aR^1_bH_cSiX_{4-a-b-c} \quad (1)$$

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

상기식에서, R은 각각 독립적으로 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬 및 탄소수 3 내지 20의 치환된 사이클로알킬로 이루어진 그룹중에서 선택되며, R^1은 탄소수 1 내지 20의 알킬로 이루어진 그룹중에서 선택되고, X는 할로겐이며, a는 1 또는 2이고, b는 0 또는 1이며, c는 1 또는 2이고, a+b+c는 2 또는 3이며, d는 2 또는 3이고, e는 0 또는 1이며, f는 0 또는 1이고, d+e+f는 2 또는 3이다.