



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년01월26일

(11) 등록번호 10-1588913

(24) 등록일자 2016년01월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 7/20 (2006.01) *C07F 7/10* (2006.01)
C07F 7/18 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7027075

(22) 출원일자(국제) 2009년04월09일

심사청구일자 2014년01월06일

(85) 번역문제출일자 2010년12월02일

(65) 공개번호 10-2011-0021838

(43) 공개일자 2011년03월04일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2009/054282

(87) 국제공개번호 WO 2009/146969

국제공개일자 2009년12월10일

(30) 우선권주장

10 2008 002 181.4 2008년06월03일 독일(DE)

(56) 선행기술조사문헌

DE10140563 A1*

US05260470 A*

US05760019 A

US06963006 B2

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

에보니크 테구사 게엠베하

독일 45128 에센 렐링하우저 스트라쎄 1-11

(72) 발명자

알베르트, 필리프

독일 79539 뢰라흐 스피탈스트라쎄 72아

유스트, 에크하르트

독일 79618 라인펠덴 뒤러스트라쎄 57

(74) 대리인

양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 김범직

(54) 발명의 명칭 **암모늄 할라이드 및/또는 유기 아민 히드로할라이드를 함유하는 아미노-관능성 유기실란의 수성 처리 방법**

(57) 요약

본 발명은 암모늄 할라이드 및/또는 유기 아민 히드로할라이드를 함유하는 아미노 관능성 유기실란의 처리 방법에 관한 것이고, 여기서 1종 이상의 비극성 유기 용매를 상기 암모늄 할라이드 및/또는 유기 아민 히드로할라이드를 함유하는 아미노 관능성 유기실란에 임의로 첨가하고, 수성 가성소다를 첨가한다. 상기 혼합물을 반응시키고 후속적으로 상기 수성상을 유기상으로부터 분리하고, 유기상에 함유된 용매를 상기 상으로부터 제거하고 잔류 유기상을 회수한다.

명세서

청구범위

청구항 1

- 1종 이상의 비극성 유기 용매를 암모늄 할라이드 및/또는 유기 아민 히드로할라이드를 함유하는 아미노-관능성 유기실란에 교반하면서 첨가하고,
- 수성 알칼리를 첨가하고,
- 이들을 충분히 혼합하면서 10초 내지 30분 동안 반응시켜 후속적으로 수성상 및 유기상을 형성하고,
- 이어서 수성상을 유기상으로부터 분리하고,
- 존재하는 임의의 용매를 유기상으로부터 제거하여
- 잔류 유기상을 수득함으로써

아미노실란 합성으로부터의 암모늄 할라이드 및/또는 유기 아민 히드로할라이드를 함유하는 아미노-관능성 유기실란을 후처리하는 방법이며,

상기 사용되는 비극성 유기 용매가 톨루엔이고, 상기 사용되는 수성 알칼리가 수산화나트륨 용액 또는 수산화칼륨 용액이며 pH가 12 내지 14인 방법.

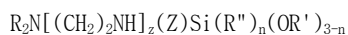
청구항 2

제1항에 있어서,

- 하기 화학식 IV의 할로젠-관능성 유기실란을 먼저 과량의 암모니아 또는 하기 화학식 V의 유기 아민과 반응시키고,
- 이에 따라 수득된 반응 생성물의 혼합물로부터 상기 과량의 암모니아 또는 비전환 유기 아민 및 수득된 임의의 고체 염을 임의로는 1종 이상의 비극성 유기 용매의 첨가에 의해 제거하고, 이어서
- 이에 따라 수득된 암모늄 할라이드 및/또는 아민 히드로할라이드를 함유하는 생성물 혼합물을
 - 1종 이상의 비극성 유기 용매를 임의로 첨가하고,
 - 수성 알칼리를 첨가하고,
 - 이들을 반응시키고,
 - 수성상을 유기상으로부터 분리하고,
 - 적절한 경우, 용매를 유기상으로부터 제거하여
 - 잔류 유기상으로부터 하기 화학식 I의 1종 이상의 아미노-관능성 유기실란을 수득함으로써

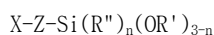
수성 후처리하는 것을 특징으로 하는 방법:

[화학식 I]



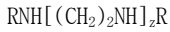
(상기 식 중, R기는 동일하거나 상이하고 R은 수소(H) 또는 탄소수 1 내지 4인 선형 또는 분지형 알킬기이고, R'기는 동일하거나 상이하고 R'는 수소(H) 또는 탄소수 1 내지 8인 선형 또는 분지형 알킬기 또는 아릴기이고, R''기는 동일하거나 상이하고 R''는 탄소수 1 내지 8인 선형 또는 분지형 알킬기 또는 아릴기이고, Z는 $-CH_2-$, $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$ 또는 $-(CH_2)(CH)CH_3(CH_2)-$ 의 군으로부터의 2가 알킬기이고, n은 0, 1, 2 또는 3이며 z는 0, 1 또는 2임)

[화학식 IV]



(상기 식 중, X는 Cl, Br 또는 I이고, Z는 $-\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_3-$, $-(\text{CH}_2)_4-$ 또는 $-(\text{CH}_2)(\text{CH})\text{CH}_3(\text{CH}_2)-$ 의 군으로부터의 2가 알킬기이고, R'기는 동일하거나 상이하고 R'는 수소(H) 또는 탄소수 1 내지 8인 선형 또는 분지형 알킬기 또는 아릴기이고, R"기는 동일하거나 상이하고 R"는 탄소수 1 내지 8인 선형 또는 분지형 알킬기 또는 아릴기이며, n은 0, 1, 2 또는 3임)

[화학식 V]



(상기 식 중, R기는 동일하거나 상이하고 R은 수소(H) 또는 탄소수 1 내지 4인 선형 또는 분지형 알킬기이며, z는 0, 1 또는 2임).

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 알칼리의 첨가 후에, 혼합물을 5 내지 100℃ 범위의 온도에서 반응시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 대기압 또는 감압하에, 존재하는 유기 용매를 유기상으로부터 증류제거하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 상 분리 후에 남아있는 유기상을 여과하는 것을 특징으로 하는 방법.

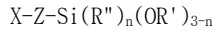
청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서,

- A) 압력 하에 온도 증가와 함께 하기 화학식 IV의 할로젠-관능성 유기실란을 액체상으로 과량의 암모니아 또는 하기 화학식 V의 유기 아민과 반응시키고,
- B) 이어서 과량의 암모니아 또는 유기 아민을 제거하여 액체상에 완전히 용해된 암모늄 할라이드 또는 유기 아민 히드로할라이드를 남기고,
- C) 이에 따라 수득된 액체상을 결정화기로 이동시키고, 임의로는 1종 이상의 비극성 유기 용매를 첨가하며 상기 결정화기를 이전 반응 단계보다 낮은 압력 수준에서 또는 대기압에서 작동시키고, 암모늄 할라이드 또는 유기 아민 히드로할라이드 및 조 생성물을 분리하고,
- D) 이에 따라 수득된 조 생성물 또는 생성물 혼합물에 1종 이상의 비극성 유기 용매를 임의로 첨가하고, 수성 알칼리를 첨가하고, 이들을 반응시키고, 이어서 수성상을 유기상으로부터 분리하고, 용매를 유기상으로부터 제거하고,
- E) 저부에 남아있는 유기상을 여과하고/하거나 증류하여 화학식 I에 따르는 1종 이상의 아미노관능성 유기실

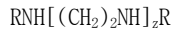
란을 수득하는 것을 특징으로 하는 방법:

[화학식 IV]



(상기 식 중, X는 Cl, Br 또는 I이고, Z는 $-CH_2-$, $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$ 또는 $-(CH_2)(CH)CH_2(CH_2)-$ 의 군으로부터의 2가 알킬기이고, R'기는 동일하거나 상이하고, R'는 수소(H) 또는 탄소수 1 내지 8인 선형 또는 분지형 알킬기 또는 아틸기이고, R''기는 동일하거나 상이하고 R''는 탄소수 1 내지 8인 선형 또는 분지형 알킬기 또는 아틸기이며, n은 0, 1, 2 또는 3임)

[화학식 V]



(상기 식 중, R기는 동일하거나 상이하고 R은 수소(H) 또는 탄소수 1 내지 4인 선형 또는 분지형 알킬기이며, z는 0, 1 또는 2임).

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 예를 들어 할로젠-관능성 유기실란을 과량의 암모니아 또는 유기 아민과 반응시킴으로써 아미노-관능성 유기실란의 제조에서 수득되는, 암모늄 할라이드 및/또는 유기 아민 히드로할라이드를 함유하는 아미노-관능성 유기실란을 수성 후처리하는 신규 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 아미노실란은 광범위하게 적용된다. 이들은, 예를 들어 유리 섬유 사이징(size)을 위해 또는 파운드리(foundry) 산업에서 가공 보조제로서 사용되고; 이들은 마찬가지로 저장-안정성 수지를 위한 접착 촉진제로서 작용한다.

[0003] 아미노-관능성 유기실란은 특히 염소-관능성 유기실란 및 암모니아 또는 유기 아민으로부터 제조할 수 있고; 상기 경우에, 형성된 암모늄 클로라이드 또는 형성된 유기 아민 히드로클로라이드는 제거해야 한다고 오래전부터 알려져 왔다 (DE-C 10 23 462호, DE-C 27 49 316호, DE-C 27 53 124호, EP 0 702 017 A2호, EP 0 741 137 A2호, EP 0 849 271 A2호, EP 1 295 889 A2호).

[0004] EP 1 262 484 A2호, EP 1 209 162 A2호 및 DE 101 40 563 A1호에서의 절차는 다양한 압력 단계에 걸쳐 제조 공정을 수행하는 것이고, 이의 결과로서, 특히 염 케이킹의 문제로 인한 결과가 감소된다.

[0005] 상응하는 유기할로-관능성 실란을 암모니아 또는 아민과 반응시킴으로써 아미노-관능성 유기실란을 제조하는 방법의 일반적인 특징은 여기서 수득된 염-유형 화합물, 특히 암모늄 할라이드 및/또는 유기 아민 히드로클로라이드가 높은 수준의 비용 및 불편함에 의해서만 바람직한 생성물로부터 실질적으로 완전히 분리될 수 있고, 그럼에도 불구하고 상기 생성물은 원치않은 할라이드 함량을 가진다는 것이다. 또한, 제조 공정 후에 추가의 복잡한 후처리에 의해, 예를 들어 생성물의 알콜성 알칼리 금속 알콕시드 용액에 의한 적정에 의해 (EP 0 702 017호) 아미노-관능성 유기실란 중 할라이드의 잔류 함량을 다시 한번 감소시키려는 노력이 행해진다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 따라서 본 발명의 목적은 암모늄 할라이드 및/또는 유기 아민 히드로할라이드를 함유하는 아미노-관능성 유기실란을 후처리하는 추가 수단을 찾는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 목적은 본 발명에 따르는 청구항의 세부사항에 따라 달성된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0008] 놀랍게도, 암모늄 할라이드 및/또는 유기 아민 히드로할라이드, 특히 히드로클로라이드를, 아미노알콕시실란을 가수분해하지 않고 강한 알칼리 수용액을 첨가하여 아미노실란으로부터 제거할 수 있다는 것이 밝혀졌다.
- [0009] 또한, 이는 비교적 단순한 방법으로 100 중량ppm 미만의 생성물 중 할라이드 함량을 달성한다.
- [0010] 본 발명의 방법은 일반적으로 유리하게는 모든 아미노-관능성 유기실란에 적용가능하다. 보다 특히, 이는 유리하게는 아미노실란 합성으로부터의 조 생성물의 비교적 간단하고 동시에 경제적인 수성 후처리를 가능하게 한다.
- [0011] 놀랍게도, 바람직하게는 압력 하에 액체상의 할로젠-관능성 유기알콕시실란과 과량의 암모니아 또는 유기 아민의 반응, 수득된 조 생성물 및 염의 후속 분리 및 후처리를 기반으로 제조된, 암모늄 할라이드 및/또는 유기 아민 히드로할라이드를 함유하는 아미노-관능성 유기실란을,
- [0012] - 임의로는 1종 이상의 비극성 유기 용매를 상기 암모늄 할라이드 및/또는 유기 아민 히드로할라이드를 함유하는 아미노-관능성 유기실란(여기서 및 하기에서 조 생성물 또는 생성물 혼합물로 지칭됨)에 첨가하고,
- [0013] - 수성 알칼리를 첨가하고,
- [0014] - 바람직하게는 한정된 시간 동안 이들을 반응시키고,
- [0015] - 이어서 수성상을 유기상으로부터 분리하고,
- [0016] - 존재하는 용매(들)를 유기상으로부터 제거하여
- [0017] - 잔류 유기상을 수득함으로써
- [0018] 단순하고 경제적인 방식으로 후처리할 수 있다는 것이 밝혀졌다.
- [0019] 또한, 본 발명에 따르는 방법에 의해 수득된 상기 아미노-관능성 유기실란은 유리하게는 100 중량ppm 미만의 가수분해가능한 클로라이드 함량을 6 중량ppm의 검출 한계로 낮춘다. 가수분해가능한 클로라이드의 예는 유기 아민 히드로클로라이드, 암모늄 클로라이드, 클로로실란 등을 포함한다. 가수분해가능한 클로라이드는 예를 들어 질산에 의한 전위차적정(potentiographically)으로 결정될 수 있다.
- [0020] 본 발명에 따르면, 특히 하기 화학식 I의 아미노-관능성 유기실란, 또한 하기 화학식 II 및/또는 III의 것, 또는 하기 화학식 I, II 및/또는 III의 유기실란의 이들 각각의 조 생성물 또는 상응하는 생성물의 혼합물을 후처리할 수 있고, 이들은 특히 하기 제조에서 수득가능하다:
- [0021] 비가교된 아미노-관능성 유기실란, 즉 모노실릴화 아민은 하기 화학식 I:
- [0022] [화학식 I]
- [0023] $R_2N[(CH_2)_2NH]_z(Z)Si(R'')_n(OR')_{3-n}$
- [0024] (상기 식 중, R'기는 동일하거나 상이하고 R은 수소(H) 또는 탄소수 1 내지 4인 선형 또는 분지형 알킬기, 바람직하게는 H 또는 n-부틸이고, R'기는 동일하거나 상이하고 R'는 수소(H) 또는 탄소수 1 내지 8인 선형 또는 분지형 알킬기 또는 아릴기, 바람직하게는 메틸 또는 에틸이고, R''기는 동일하거나 상이하고 R''는 탄소수 1 내지 8인 선형 또는 분지형 알킬기, 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 바람직하게는 메틸, 또는 아릴기이고, Z는 $-CH_2-$, $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$ 또는 $-(CH_2)(CH)CH_3(CH_2)-$ 의 군으로부터의 2가 알킬기, 바람직하게는 프로필이고, n은 0, 1, 2 또는 3, 바람직하게는 0이며 z는 0, 1 또는 2임)
- [0025] 로 설명할 수 있고,
- [0026] 비스-아미노-관능성 유기실란, 즉 비스-실릴화 아민은 하기 화학식 II:
- [0027] [화학식 II]
- [0028] $(R'O)_{3-n}(R'')_nSi(Z)[NH(CH_2)_2]_yNR[(CH_2)_2NH]_z(Z)Si(R'')_n(OR')_{3-n}$
- [0029] (상기 식 중, R은 수소(H) 또는 탄소수 1 내지 4인 선형 또는 분지형 알킬기, 바람직하게는 H 또는 n-부틸이고, R'기는 동일하거나 상이하고 R'는 수소(H) 또는 탄소수 1 내지 8인 선형 또는 분지형 알킬기 또는 아릴기, 바람직하게는 메틸 또는 에틸이고, R''기는 동일하거나 상이하고 R''는 탄소수 1 내지 8인 선형 또는 분지형 알킬기, 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 바람직하게는 메틸, 또는 아릴기이고, Z기는 동일하거나 상이하고 Z는 $-CH_2-$

, $-(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_3-$, $-(\text{CH}_2)_4-$ 또는 $-(\text{CH}_2)(\text{CH})\text{CH}_3(\text{CH}_2)-$ 의 군으로부터의 2가 알킬기, 바람직하게는 프로필이고, n은 독립적으로 0, 1, 2 또는 3, 바람직하게는 0이며, y 및 z는 각각 독립적으로 0, 1 또는 2임),

[0030]

바람직하게는

[0031]

$(\text{H}_3\text{CO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (비스-AMMO),

[0032]

$(\text{H}_3\text{C}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (비스-AMEO)로 설명할 수 있으며

[0033]

트리스-아미노-관능성 유리실란, 즉 트리스-실릴화 아민은 하기 화학식 III:

[0034]

[화학식 III]

[0035]

$[(\text{R}'\text{O})_{3-n}(\text{R}'')_n\text{Si}(\text{Z})[\text{NH}(\text{CH}_2)_2]_x]_3\text{N}$

[0036]

(상기 식 중, R'기는 동일하거나 상이하고 R'는 수소(H) 또는 탄소수 1 내지 8인 선형 또는 분지형 알킬기 또는 아릴기, 바람직하게는 메틸 또는 에틸이고, R''기는 동일하거나 상이하고 R''는 탄소수 1 내지 4인 선형 또는 분지형 알킬기, 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 바람직하게는 메틸, 또는 아릴기이고, Z기는 동일하거나 상이하고 Z는 $-\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_3-$, $-(\text{CH}_2)_4-$ 또는 $-(\text{CH}_2)(\text{CH})\text{CH}_3(\text{CH}_2)-$ 의 군으로부터의 2가 알킬기, 바람직하게는 프로필이고, n은 독립적으로 0, 1, 2 또는 3, 바람직하게는 0이며, x는 독립적으로 0, 1 또는 2임),

[0037]

바람직하게는

[0038]

$[(\text{H}_3\text{CO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_3\text{N}$ (트리스-AMMO),

[0039]

$[(\text{H}_3\text{C}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_3\text{N}$ (트리스-AMEO)로 설명할 수 있다.

[0040]

따라서 본 발명은

[0041]

- 1종 이상의 비극성 유기 용매를 암모늄 할라이드 및/또는 유기 아민 히드로할라이드를 함유하는 아미노-관능성 유기실란에 임의로 첨가하고,

[0042]

- 수성 알칼리를 첨가하고,

[0043]

- 이들을 반응시키고,

[0044]

- 이어서 수성상을 유기상으로부터 분리하고,

[0045]

- 존재하는 임의의 용매를 유기상으로부터 제거하여

[0046]

- 잔류 유기상을 수득함으로써

[0047]

암모늄 할라이드 및/또는 유기 아민 히드로할라이드를 함유하는 아미노-관능성 유기실란을 후처리하는 방법 [또한 간략하게 "수성 후처리"라고도 지칭함]을 제공한다.

[0048]

본 발명에 따르는 방법의 바람직한 실시양태에서, 절차는 유리하게는

[0049]

- 하기 화학식 IV의 할로젠-관능성 유기실란을 먼저 과량의 암모니아 또는 하기 화학식 V의 유기 아민과 반응시키고,

[0050]

- 이에 따라 수득된 반응 생성물의 혼합물로부터 상기 과량의 암모니아 또는 비전환 유기 아민 및 수득된 임의의 고체 염을 제거하고, 이 방법의 상기 시점에서 최적으로는 비극성 유기 용매, 바람직하게는 톨루엔을 첨가할 수 있고, 이어서

[0051]

- 이에 따라 수득된 암모늄 할라이드 및/또는 아민 히드로할라이드를 함유하는 생성물 혼합물을

[0052]

- 1종 이상의 비극성 유기 용매를 상기 생성물 혼합물에 임의로 첨가하고,

[0053]

- 수성 알칼리를 첨가하고,

[0054]

- 이들을 반응시키고,

[0055]

- 수성상을 유기상으로부터 분리하고,

- [0056] - 적절한 경우, 용매를 유기상으로부터 제거하여
- [0057] - 잔류 유기상으로부터 하기 화학식 I의 1종 이상의 아미노-관능성 유 기실 란을 수득함으로써
- [0058] 수성 후처리하는 것이다:
- [0059] [화학식 I]
- [0060] $R_2N[(CH_2)_zNH]_z(Z)Si(R'')_n(OR')_{3-n}$
- [0061] (상기 식 중, R기는 동일하거나 상이하고 R은 수소(H) 또는 탄소수 1 내지 4인 선형 또는 분지형 알킬기, 바람 직하게는 H 또는 n-부틸이고, R' 기는 동일하거나 상이하고 R'는 수소(H) 또는 탄소수 1 내지 8인 선형 또는 분 지형 알킬기 또는 아틸기, 바람직하게는 메틸 또는 에틸이고, R''기는 동일하거나 상이하고 R''는 탄소수 1 내지 8인 선형 또는 분지형 알킬기, 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 바람직하게는 메틸, 또는 아틸기이고, Z는 $-CH_2-$, $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$ 또는 $-(CH_2)(CH)CH_3(CH_2)-$ 의 군으로부터의 2가 알킬기, 바람직하게는 프로필 이고, n은 0, 1, 2 또는 3, 바람직하게는 0이며, z는 0, 1 또는 2임)
- [0062] [화학식 IV]
- [0063] $X-Z-Si(R'')_n(OR')_{3-n}$
- [0064] (상기 식 중, X는 Cl, Br 또는 I이고, Z는 $-CH_2-$, $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$ 또는 $-(CH_2)(CH)CH_3(CH_2)-$ 의 군 으로부터의 2가 알킬기, 바람직하게는 프로필이고, R' 기는 동일하거나 상이하고, R'는 수소(H) 또는 탄소수 1 내지 8인 선형 또는 분지형 알킬기 또는 아틸기, 바람직하게는 메틸 또는 에틸이고, R''기는 동일하거나 상이하 고 R''는 탄소수 1 내지 8인 선형 또는 분지형 알킬기, 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 바람직하게는 메틸, 또는 아틸기이며, n은 0, 1, 2 또는 3, 바람직하게는 0임)
- [0065] [화학식 V]
- [0066] $RNH[(CH_2)_zNH]_zR$
- [0067] (상기 식 중, R기는 동일하거나 상이하고 R은 수소(H) 또는 탄소수 1 내지 4인 선형 또는 분지형 알킬기, 바람 직하게는 H 또는 n-부틸이며, z는 0, 1 또는 2임).
- [0068] 또한, 상기 화학식 II 및/또는 III의 화합물도 마찬가지로 수득될 수 있다.
- [0069] 특히, 조 생성물 또는 생성물 혼합물은 하기 경우에 수득가능하다:
- [0070] - A) 압력 하에, 즉 표준 압력 (대기압)하에 또는 증압하에, 온도 증가와 함께, 바람직하게는 1 내지 120 bar 및 10 내지 140°C에서, 하기 화학식 IV의 할로젠-관능성 유기실란을 액체상으로 과량의 암모니아 또는 하기 화 학식 V의 유기 아민과 반응시키고,
- [0071] - B) 이어서 과량의 암모니아 또는 유기 아민을 제거하고, 바람직하게는 증류하거나, 또는 고체 또는 무기상 및 유기상의 상 분리를 실시하여, 각 경우에 액체상에 완전히 용해된 암모늄 할라이드 또는 유기 아민 히드로할라 이드를 남기고,
- [0072] - C) 이에 따라 수득된 액체상을 결정화기로 이동시키고, 임의로는 1종 이상의 비극성 유기 용매, 바람직하게는 톨루엔을 첨가하며, 상기 결정화기를 이전 반응 단계보다 낮은 압력 수준에서 또는 대기압에서 작동시키고, 암 모늄 할라이드 또는 유기 아민 히드로할라이드 및 조 생성물을 분리하고,
- [0073] 후속적으로, 유리하게는 추가 단계에서
- [0074] - D) 이에 따라 수득된 조 생성물 또는 생성물 혼합물에 1종 이상의 비극성 유기 용매, 바람직하게는 톨루엔을 임의로 첨가하고, 수성 알칼리를 첨가하고, 이들을 반응시키고, 이어서 수성상을 유기상으로부터 분리하고, 존 재하는 임의의 용매를 유기상으로부터, 바람직하게는 증류에 의해 제거할 수 있고,
- [0075] - E) 저부에 남아있는 유기상을 여과하고/하거나 분별 증류하여 화학식 I의 1종 이상의 아미노-관능성 유기실란 을 수득할 수 있고; 또한 단순하고 경제적인 방식으로, 일반적으로 아미노실란 합성의 부산물로서 수득되는, 화 학식 II 및/또는 III의 비스- 및 트리스-아미노실란을 추가로 수득할 수 있다:

- [0076] [화학식 IV]
- [0077] $X-Z-Si(R'')_n(OR')_{3-n}$
- [0078] (상기 식 중, X는 Cl, Br 또는 I이고, Z는 $-CH_2-$, $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$ 또는 $-(CH_2)(CH)CH_2(CH_2)-$ 의 군으로부터의 2가 알킬기이고, R'기는 동일하거나 상이하고, R'는 수소(H) 또는 탄소수 1 내지 8인 선형 또는 분지형 알킬기 또는 아틸기이고, R''기는 동일하거나 상이하고 R''는 탄소수 1 내지 8인 선형 또는 분지형 알킬기 또는 아틸기이며, n은 0, 1, 2 또는 3임)
- [0079] [화학식 V]
- [0080] $RNH[(CH_2)_2NH]_zR$
- [0081] (상기 식 중, R기는 동일하거나 상이하고 R은 수소(H) 또는 탄소수 1 내지 4인 선형 또는 분지형 알킬기, 바람직하게는 H 또는 n-부틸이며, z는 0, 1 또는 2임).
- [0082] 화학식 I에 따르는 바람직한 화합물은 1-아미노메틸트리메톡시실란, 1-아미노메틸트리에톡시실란, 1-아미노메틸디메톡시실란, 1-아미노메틸디에톡시실란, 2-아미노에틸트리메톡시실란, 2-아미노에틸트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란 (AMMO), 3-아미노프로필트리에톡시실란 (AMEO), 3-아미노프로필디메톡시실란, 3-아미노프로필디에톡시실란, N-메틸-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-메틸-3-아미노프로필트리에톡시실란, N-부틸-3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필디메틸메톡시실란, 3-아미노프로필디메틸에톡시실란, 3-아미노프로필트리메틸실란, 3-아미노-2-메틸프로필트리메톡시실란, 3-아미노-2-메틸프로필트리에톡시실란, N-[2-아미노에틸]-3-아미노프로필트리메톡시실란 (DAMO), N-[2-아미노에틸]-3-아미노프로필트리에톡시실란, N-[2-아미노에틸]-3-아미노프로필디메틸디메톡시실란, N-[2-아미노에틸]-3-아미노프로필디에톡시실란, N,N-비스[2-아미노에틸]-3-아미노프로필트리메톡시실란, N,N-비스[2-아미노에틸]-3-아미노프로필트리에톡시실란, N-[2-아미노에틸]-N'-[2-아미노에틸]-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-[2-아미노에틸]-N'-[2-아미노에틸]-3-아미노프로필트리에톡시실란의 군으로부터의 것으로서, 이들 몇몇 예는 단지 예로서 언급한 것이다.
- [0083] 사용되는 화학식 IV의 할로젠-관능성 유기알콕시실란은 바람직하게는 3-클로로프로필트리메톡시실란, 3-클로로프로필트리에톡시실란, 3-클로로프로필디메틸디메톡시실란 또는 3-클로로프로필디에톡시실란이지만, 이에 한정되지는 않는다. 그러나, 또한 다른 클로로알킬알콕시실란, 예를 들어 3-클로로프로필디에틸메톡시실란 또는 3-클로로프로필메틸프로필에톡시실란을 사용할 수 있다.
- [0084] 또한, 화학식 I의 유기아미노알킬-관능성 알콕시실란의 제조에서, 이미 언급한 암모니아 대신, 화학식 V의 유기아민, 예를 들어 메틸아민, 디메틸아민, 에틸아민, 디에틸아민 또는 프로필아민을 사용할 수 있지만, 이에 한정되지는 않는다.
- [0085] 아미노-관능성 유기실란을 위한 상기 제조 방법에서, 잔류물은 일반적으로 히드로할라이드 또는 할로젠 염, 특히 히드로클로라이드 또는 클로라이드를 형성한다. 상기 절차는 하기 식에 의해 예시로서 설명할 수 있다:
- [0086] $Cl(CH_2)_3Si(OMe)_3 + 2 NH_3 = H_2N(CH_2)_3Si(OMe)_3 + [NH_4]^+Cl^-$
- [0087] $3 Cl(CH_2)_3Si(OMe)_3 + 4 NH_3 = H_2N(CH_2)_3Si(OMe)_3 + [H_2N[(CH_2)_3Si(OMe)_3]_2]^+Cl^- + 2 [NH_4]^+Cl^-$
- [0088] $4 Cl(CH_2)_3Si(OMe)_3 + 5 NH_3 = H_2N(CH_2)_3Si(OMe)_3 + [HN[(CH_2)_3Si(OMe)_3]_3]^+Cl^- + 3 [NH_4]^+Cl^-$.
- [0089] 아미노실란 제조 공정의 염 제거로부터 수득된 잔류물은 고체 또는 액체 형태로 존재할 수 있고 바람직하게는 결정 유닛에서 수득된다.
- [0090] 본 발명에 따라 후처리되는, 암모늄 할라이드 및/또는 아민 히드로할라이드를 함유하는 아미노-관능성 유기실란, 특히 상응하는 조 생성물 또는 생성물 혼합물은 충분히 혼합하면서, 유리하게는 먼저, 즉 임의로는 바람직하게는 헥산, 헵탄, 옥탄, 시클로헥산, 특히 톨루엔, 및/또는 추가의 비극성 용매의 군으로부터 선택된 본질적으로 비극성인 유기 용매와 혼합시킬 수 있다.
- [0091] 후속적으로, 상기 혼합물을 수성 알칼리, 바람직하게는 pH가 12 이상, 보다 바람직하게는 13 내지 14인 강한 알칼리로 처리한다. pH는 당업자에게 그 자체로 알려진 방식으로, 예를 들어 pH 시험지에 의해 측정할 수 있다.

사용된 알칼리는 바람직하게는 NaOH 또는 KOH 용액이다. 수성 알칼리의 농도는 후처리 후에 수성상의 pH가 12가 되도록 선택할 수 있다. 12 초과인 pH 값이 바람직하다. 수성상의 부피는 후처리 동안 형성된 NaCl의 양에 의해 측정할 수 있고, 일반적으로 원료의 유리 클로라이드 함량에 따라 달라진다.

[0092] 이에 따라 수득된 혼합물은 적절하게는 교반하면서 30분 이하, 바람직하게는 10초 내지 10분, 보다 바람직하게는 15초 내지 5분, 매우 보다 바람직하게는 20초 내지 3분, 특히 25초 내지 1분 동안 반응시킬 수 있다.

[0093] 후처리를 5 내지 100℃, 보다 바람직하게는 10 내지 60℃, 특히 바람직하게는 20 내지 40℃의 범위의 온도에서 실시하는 것이 바람직하다. 저부 출구 및 표시창(viewing window)을 포함하는 원추상으로 점차 좁아지는 (conically tapering) 저부를 가지는 가열가능한/냉각가능한 교반된 탱크에서 작업하는 것이 바람직하다. 탱크 및 교반기는 바람직하게는 비-러스팅(non-rusting) 물질, 예를 들어 스테인리스 강철 또는 에나멜 강철로부터 제조된다.

[0094] 일반적으로, 2개의 상은 단지 짧은 정지 시간 후에 형성되고, 이는 서로로부터 뚜렷이 분리된다. 2개의 상의 형성 후에, 수성상을 탱크의 저부 밸브를 통해 유기상으로부터 방출시켜 유기상으로부터 분리할 수 있다.

[0095] 수성상은 일반적으로 반응에서 형성된 염을 용해된 형태로 함유하고; 예를 들어 수산화나트륨 용액을 사용하는 경우에, 이에 따라 수성상은 용해된 NaCl을 함유한다. 제거된 수성상은 적합하게는 추가로 12 이상의 pH를 가져야 한다.

[0096] 이어서 유기상을 추가의 분리 유닛으로, 예를 들어 증류 단계로 이동시킬 수 있거나, 박막 증발기를 통해 또는 단-경로 증발기를 통해 수행할 수 있다. 여기서 유기 용매, 바람직하게는 톨루엔을 적절하게는 감압하의 제거에 의해 제거한다.

[0097] 그러나, 본 발명에 따라 수득된 유기상의 특정 개별 구성성분을 수득하기 위해 본 발명에 따르는 방법에 의해 수득가능한 유기상을 미세 증류할 수도 있다.

[0098] 특히, 본 발명에 따르는 방법은 1-아미노메틸트리메톡시실란, 1-아미노메틸트리에톡시실란, 1-아미노메틸메틸디메톡시실란, 1-아미노메틸메틸디에톡시실란, 2-아미노에틸트리메톡시실란, 2-아미노에틸트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란 (AMMO), 3-아미노프로필트리에톡시실란 (AMEO), 3-아미노프로필메틸디메톡시실란, 3-아미노프로필메틸디에톡시실란, N-메틸-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-메틸-3-아미노프로필트리에톡시실란, N-부틸-3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필디메틸메톡시실란, 3-아미노프로필디메틸에톡시실란, 3-아미노프로필트리메틸실란, 3-아미노-2-메틸프로필트리메톡시실란, 3-아미노-2-메틸프로필트리에톡시실란, N-[2-아미노에틸]-3-아미노프로필트리메톡시실란 (DAMO), N-[2-아미노에틸]-3-아미노프로필트리에톡시실란, N-[2-아미노에틸]-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-[2-아미노에틸]-3-아미노프로필메틸디에톡시실란, N,N-비스[2-아미노에틸]-3-아미노프로필트리메톡시실란, N,N-비스[2-아미노에틸]-3-아미노프로필트리에톡시실란, N-[2-아미노에틸]-N'-[2-아미노에틸]-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-[2-아미노에틸]-N'-[2-아미노에틸]-3-아미노프로필트리에톡시실란(이들 몇몇 예는 단지 예로서 언급한 것이다), 및 비스- 및 트리스-아미노-관능성 유기실란을 함유하는 상응하는 본 발명의 조성물, 즉 화학식 II 및 III의 상응하는 비스- 및 트리스-실릴화 아민을 함유하는 조성물을 제조하기 위해 실시할 수 있다.

[0099] 상기 상술한 공정 단계, 특히 단계 A 내지 D의 바람직한 실시를 위해, 추가로 EP 1 295 889 A2호, EP 1 209 162 A2호, DE 101 40 563 A1호 및 EP 0 849 271 A2호의 내용을 참조한다. 이들은 본 출원의 개시물에 완전히 포함된다.

[0100] 본 발명에 따르는 방법의 상기 기재한 바람직한 실시양태에서, 일반적으로 화학식 II의 할로젠-관능성 유기실란을 압력하에 및 온도 증가와 함께 액체상으로 과량의 암모니아 또는 화학식 III의 유기 아민과 반응시킬 수 있다. 후속적으로, 과량의 암모니아 또는 유기 아민을 압력하에, 예를 들어 증류 또는 플래싱 오프 (flashing off)에 의해 제거할 수 있고, 이 경우에 형성된 암모늄 할라이드 또는 유기 아민 히드로할라이드는 적합하게는 액체상에 완전히 용해된 채로 남아있게 된다. 이어서, 이에 따라 수득된 액체상을 결정화기로 이동시키고, 상기 결정화기를 초기에 유기 액체 또는 유기기소 액체 또는 상기 액체의 혼합물, 바람직하게는 톨루엔 또는 헥산, 헵탄, 옥탄, 시클로헥산 또는 이들의 혼합물로 충전하며, 상기 결정화기를 이전 반응 단계보다 낮은 압력 수준에서 작동시킬 수 있다. 일반적으로, 암모니아 또는 유기 아민의 잔량을, 임의로는 추가로 온도-조절된 에너지 공급에 의해 증류제거한다. 또한 상기 결정화기를 냉각시킬 수 있다. 암모늄 할라이드 또는 유기 아민 히드로할라이드를 함유하고 결정화기에서 형성되는 염을 이어서 조 생성물로부터, 예를 들어 여과에 의해 제거할 수 있고, 순수한 아미노-관능성 유기실란을 유리하게는 수성 후처리에 의해 조 생성물로부터 수득할 수

있다. 순수한 생성물을 수득하기 위해, 추가로 표준 압력 또는 감압 하에 수행할 수 있는 임의의 분별 증류를 실시할 수 있다. 또한, 수득된 잔류물을 마찬가지로 후처리 할 수 있으므로 단순하고 경제적으로 실행가능한 방식으로, 본질적으로 비극성인 유기 용매 및 강한 수성 알칼리를 상기 잔류물에 첨가하고, 혼합하고 반응시킴으로써 비스- 및 트리스-아미노-관능성 조성물을 수득하는 데에 사용할 수 있다. 후속적으로, 수성 염-함유 상을 유기상으로부터 제거할 수 있고, 상기 용매를, 바람직하게는 감압하에 유기상으로부터 제거할 수 있다. 비스- 및 트리스-아미노-관능성 유기실란을 함유하는 조성물을 수득하기 위해, 저부에 남아있는 유기상을 여과할 수도 있다 (이에 대하여, 독일 병행 출원 10 2008 002 183.0호 "아미노-관능성 유기실란의 제조 동안 생성된, 염을 함유하는 잔류물의 처리 방법" 참조).

[0101] 단순하고 경제적으로 실행가능한 방식으로 후처리된 이러한 아미노실란은 유리하게는 접착 촉진제로서, 코팅 시스템에서 구성성분으로서, 페인트 및 코팅 물질에서 구성성분으로서, 드릴링 보조제로서, 미네랄 오일의 추출 및 수송에서 제제로서 또는 첨가제로서 (예를 들어 WO 05/124100호, WO 05/124099호, US 4,498,538호, US 4,580,633호 및 US 2004/0177957 A1호로부터 자명함) 모래-풍부 토양층의 강화 또는 통합을 위한 제제로서 또는 제제에서, 예폭시 수지 및 페놀 수지에서 구성성분으로서, 플라스틱에서 구성성분으로서, 유리 섬유 및 미네랄 섬유 표면의 개질, 또는 플라스틱의 유리 섬유 보강을 위한 유기적으로 개질된 유리에서 구성성분으로서, 사이징에서 및 충전제 및 안료의 처리를 위한 구성성분으로서, 및 접착제 및 밀봉제에서 첨가제로서 사용할 수 있다.

[0102] 따라서 본 발명은 마찬가지로 본 발명에 따라 제조된 아미노실란의 상기 언급한 적용을 위한 용도를 제공한다.

[0103] 본 발명은 하기 실시예에 의해 제한되는 것 없이 상세하게 설명된다.

[0104] 실시예

[0105] 가수분해가능한 클로라이드를 결정하기 위한 질산에 의한 직접적인 전위차 측정

[0106] 적용 범위: 6 - 1,000 mg/kg

[0107] 화학물질:

[0108] 물 : 증류수 또는 탈이온수

[0109] 아세트산 : 분석용, ≥ 99.8% (빙초산), 보관 수명 5년

[0110] 에탄올 : 변성, 보관 수명 10년

[0111] 질산은 : 0.1 몰/l, 예를 들어 머크(Merck)로부터 사용 준비된 검정 용액, 보관 수명: 2년, 개봉후 2개월

[0112] 질산은 : 0.01 몰/l 또는 0.005 몰/l, 검정 용액, 6.4로부터의 용액을 희석시켜 제조함, 보관 수명 2개월

[0113] 염화나트륨 : 0.01 몰/l, 검정 용액: 보관 수명: 6개월

[0114] c(NaCl)=0.1 몰/l 인 머크로부터의 앰플, 예를 들어 티트리졸(Titrisol)7로부터 검정 용액의 제조

[0115] 기구 및 소프트웨어:

[0116] 150 ml 비커, 긴 형태(tall form)

[0117] 10 ml, 25 ml 및 100 ml 측정 실린더

[0118] 자동 적정기: 예를 들어 은 막대 전극 및 Ag/AgCl 기준 전극을 가지는 메트로姆(Metrohm) 682

[0119] 자석 교반기 및 테플론-피복된 교반 막대

[0120] 절차:

[0121] 적정량의 샘플을 150 ml 비커에 넣고 에탄올 20 ml 및 아세트산 80 ml와 혼합하였다. 이어서 이를 질산은 용액에 의해 전위차 적정을 실시하였다. 동일한 양의 시약을 바탕값(blank value)을 측정하는 데에 사용하였다.

[0122] 평가:

[0123] 타이트로프로세서(titroprocessor)를 일반적으로 클로라이드의 질량에 의한 비율을 적정 직후에 mg/kg으로 표현하도록 프로그래밍하였다.

[0124] 이를 위해 그리고 수동 평가를 위해, 하기 식을 적용하였다:

$$\frac{(V_T - V_{BI}) \times C_{AgNO_3} \times 35.5 \times 1000}{E} = \text{mg Cl}^-/\text{kg}$$

[0125]

[0126] V_T = AgNO₃ 용액의 소비량, ml

[0127]

V_{BI} = AgNO₃ 용액의 측정된 바탕값, ml

[0128]

C_{AgNO_3} = AgNO₃ 용액의 농도, mol/l

[0129]

35.5 = 클로라이드의 몰 질량, g/mol

[0130]

1000 = 전환 계수, g/kg

[0131]

E = 출발 중량, g

[0132]

실시예 1

[0133]

3-(n-부틸아미노)프로필트리메톡시실란의 제조

[0134]

328.95 g의 n-부틸아민을 초기에 1 l 뷔히(Buechi) 유리 오토클레이브에 충전하였다. 130℃의 온도 및 3.2 bar의 압력에서, 298.5 g의 CPTMO를 펌프에 의해 계량첨가하였다 (5 ml/분). 계량 첨가를 완료한 후에, 상기 반응을 155℃에서 2시간 동안 유지시키고, 이어서 140℃로 냉각시켰다. 반응기를 감압한 후에, n-부틸아민을 145℃에서 증류에 의해 제거하였다. 결정 슬러리를 1295 g의 톨루엔과 혼합하고 가온하면서 분리 깔때기로 이동시켰다. 이어서 저온 수용액 (113.2 g의 NaOH 및 329 g의 H₂O)을 첨가하고 상기 혼합물을 30초 동안 격렬하게 교반하였다. 후속 상 분리는 30초가 걸렸다.

[0135]

수성상의 중량: 497 g

[0136]

유기상의 중량: 1609 g

[0137]

89 내지 95 mbar 및 57 내지 65℃에서 회전 증발기 상에서 유기상으로부터 톨루엔을 제거하였다. 후속적으로, 생성물을 3 mbar 및 126℃에서 증류하였다.

[0138]

제1 분획 (톨루엔): 1217 g

[0139]

제2 분획 (생성물): 271.9 g, 투명한 무색 액체

[0140]

수율: 72%