

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C01B 21/98

(45) 공고일자 1995년08월 10일
(11) 공고번호 95-008966

(21) 출원번호	특1992-0016603	(65) 공개번호	특1994-0006919
(22) 출원일자	1992년09월09일	(43) 공개일자	1994년04월26일
(71) 출원인	한국과학기술연구원 서정욱 서울특별시 성북구 하월곡동 39-1		
(72) 발명자	손연수 서울특별시 강남구 압구정동 146-3 조양하 서울특별시 동대문구 휘경1동 144-11		
(74) 대리인	박장원		

심사관 : 임창수 (책자공보 제4082호)

(54) 폴리디클로로포스파젠의 제조방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

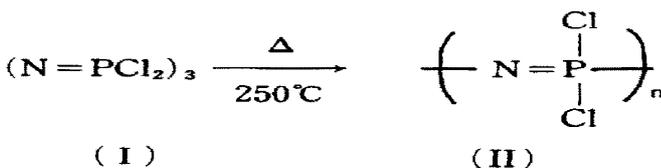
폴리디클로로포스파젠의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 헥사클로로시클로트리포스파젠 단량체로부터 촉매 용융 중합법에 의하여 폴리디클로로포스파젠을 제조하는 방법에 관한 것이다.

구체적으로는 헥사클로로시클로트리포스파젠 단량체로부터 촉매 용융중합법에 의해 폴리디클로로포스파젠을 제조할 때 유기주석 화합물과 알루미늄 화합물을 공촉매로 사용하여 목적물질의 수율을 높이고 생성고분자의 물성을 향상시키는 폴리디클로로포스파젠의 제조방법에 관한 것이다.

폴리디클로로포스파젠은 인과 질소가 결합하여 기본 골격을 이루는 최첨단 무기고분자 재료의 출발 물질로서 일반적으로 헥사클로로시클로트리포스파젠으로부터 용융중합, 용액중합, 고체상중합의 세 가지 방법



으로 제조할 수 있다. 이 세가지 방법중에서 폴리디클로로포스파젠의 수율, 중합도등 여러면에서 용융중합법이 유리하여 가장 널리 사용되고 있으나 이 방법도 수율이 최대 40% 내외이고 반응시간이 250°C에서 20시간이상 걸리는 등 실용상 문제점이 많았다. 따라서 반응온도를 낮추고 반응시간을 단축하며 수율을 높일수 있는 촉매를 사용한 촉매 용융중합에 관한 많은 연구가 이루어졌다.

특히 이들중에서 루이스산인 알루미늄 화합물들, 예를들면 AlCl_3 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ 등을 촉매로 사용할 경우(Firestone Tire & Rubber Co., Netherland Appl. 7609,253(1977)) 중합반응시간을 크게 단축시킬 수 있을뿐만 아니라 (4~5)시간 폴리디클로로포스파젠의 수율을 최고 78%까지 올릴 수 있다고 보고되었다. 그러나 이 경우에도 불용성 물질이 일부 생성되며 특히 중합고분자 물질의 중합도(분자량 $M_w < 10^6$)가 낮아 물성이 떨어지는 단점이 있다. 특히 중합반응후 불용성 물질이 부산될 경우 정제, 회수과정이 어려워지므로 대량생산 규모에서는 큰 문제가 되고 있다. 따라서 본 발명자들은 불용성 물질이 생성되지 않고 수율도 높으며 중합고분자의 물성도 우수한 촉매 중합반응공정을 찾기 위하여 연구하던 중 알루미늄 화합물 대신 유기주석 화합물 R_2SnX_2 ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$, C_6H_5 ; $\text{X} = \text{Cl}$, Br)을 단독 또는 알루미늄 화합물들과 병용하면 위의 목적을 달성할 수 있음을 발견하였다.

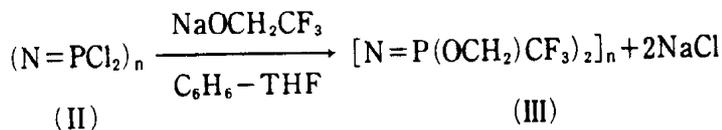
본 발명의 내용을 좀 더 상세히 설명하면 출발물질인 삼합체 즉 헥사클로로시클로트리포스파젠

(N=PCl₂)₃ 를 진공승화법으로 정제한 후 0.2~1.0%에 해당되는 유기주석할라이드 R₂SnX₂(R=CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇, n-C₄H₉, C₆H₅; X=Cl, Br)를 촉매로 함께 유리앰플에 넣고 진공하에서 탈공기한 다음 240~300 °C의 오븐내에서 회전시키며 반응시킨다. 유리앰플내의 반응물이 녹은 상태에서 반응이 진행되다가 어느정도 반응이 진행되면 반응물의 점성이 증가하여 흐름이 멈추게 된다. 일반적으로 촉매를 사용하지 않거나 또는 종래의 촉매를 사용할 경우에는 이시점에서 반응을 종결시키는 것이 상례이다. 왜냐하면 이 용융중합반응은 반응물의 흐름이 멈춘 후 부터는 원하는 선형 고분자의 생성보다는 가교결합이 가속화됨으로서 불용성 물질의 생성이 급격히 증가하는 것으로 알려져 있기 때문이다.

보통 촉매를 사용하지 않을 경우 이러한 용융중합반응을 시작한 후 흐름이 멈출때까지 걸리는 시간은 반응온도에 따라 다른데 예를들면 250°C에서는 약 20~25시간, 265°C에서는 1~2시간 소요되며 수율은 모두 약 30~40%가 최대이다. 흐름이 멈춘 후 반응을 계속시키면 불용성 가교결합물만 증가할뿐 선형 고분자의 수율은 떨어진다. 그러나 촉매로 위에서 설명한 유기주석 할라이드를 0.2~0.5% 첨가하고, 256°C에서 반응시키면 반응물의 흐름이 멈추는 시간은 오히려 7~9시간, 256°C에서 2~3시간으로 촉매를 넣지 않았을 때보다 약간 늘어나며 이후 반응을 계속시켜도 가교결합 반응이 일어나지 않는다. 예를들어 디에틸염화주석을 촉매로 첨가하고 반응시킬경우 256°C에서는 흐름이 멈춘 후 27시간까지, 그리고 265°C에서는 12시간까지 반응을 계속해도 가교결합 반응이 일어나지 않으며 따라서 선형 고분자의 수율도 65~70%까지 올릴 수 있다. 이때의 수율은 종래의 알루미늄계 촉매를 썼을때와 비슷하지만 생성고분자의 물성은 알루미늄계 촉매를 썼을때의 분자량(Mw<10⁶)보다 훨씬 커서 촉매를 사용하지 않았을때의 분자량(Mw=1.2~1.6×10⁶)과 동일하게 얻어졌다.

촉매로 유기주석 화합물 대신 유기주석 할라이드와 알루미늄 화합물을 공촉매로 사용하는 경우 더 좋은결과를 얻을 수 있었다. 즉, 이러한 경우, 불용물이 생성되는 가교결합반응이 전혀 일어나지 않아 수율을 거의 95%이상 획기적으로 개선하고 반응시간도 단축할 수 있어 용융중합반응의 실용화를 기할 수 있음을 발견하였다. 즉 출발물질인 삼합체(N=PCl₂)₃ 를 진공승화법으로 정제한 후 5g당 0.01~0.05g의 염화알루미늄과 0.01~0.05g의 유기주석 할라이드 R₂SnX₂(R=CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇, n-C₄H₉, C₆H₅; X=Cl, Br)을 공촉매로 첨가하여 유리앰플에 넣고 진공하에서 탈공기한 다음 230~270°C 사이에서 4~9시간 반응시킨 결과 선형 고분자의 수율은 90% 이상이고 불용성 물질이 생성되지 않았으며 고분자 물질의 분자량(Mw)도 10⁶ 이상으로 물성도 크게 개선되었다. 상술한 유기주석 할라이드와 알루미늄 화합물 공촉매를 사용하는 본 발명은 수율을 90% 이상으로 높임으로서 미반응 삼합체의 회수나 불용성 가교결합물의 제거를 위한 정제과정등이 필요없어 용융중합공정의 실용화를 가능케 하였을뿐 아니라 일반적으로 촉매반응에 의하여 제조되는 생성고분자의 물성저하를 방지할 수 있다는 점에 장점이 있다.

위에서 합성된 폴리디클로로포스파젠은 공기중의 수분과도 아주 민감하게 반응할 정도로 수분에 불안정한 P-Cl 결합을 갖고 있기 때문에 다음 반응식에 따라 가수분해에 안정하면서 중합체의 기본성질을 그대로 유지하는 트리플로로에톡시 유도체로 치환한 다음 수율 및 분자량 등 물성을 측정하였다.



[실시에 1]

직경 23mm, 길이 240mm의 잘 건조된 파이렉스앰플에 5g의 핵사클로로로시클로트리포스파젠(NPCl₂)₃ 과 촉매로 0.02g의 디에틸염화주석(C₂H₅)₂SnCl₂ 를 함께 넣고 진공선에 연결시켰다. 이 시료앰플을 얼음탕 속에 담근채 1시간동안 진공(<0.1mmHg)을 유지시키며 탈공기 시킨 다음 앰플을 밀봉하였다. 이 앰플을 256°C로 조절된 오븐내에서 1rpm의 속도로 회전하는 회전축에 클램프로 고정시키고 34시간동안 용융반응을 시켰다. 반응이 끝나면 앰플을 실온으로 식힌 후 아르곤으로 채워진 글러브 박스안에서 갠 다음 건조된 벤젠 50ml에 녹여 다음과 같이 치환반응시킨 후 물성을 측정하였다.

즉 냉각기가 장치된 500ml 플라스크에 나트륨 2.98g과 테트라히드로퓨란 100ml를 넣고 질소기류하에서 저어주면서 CF₃CH₂OH 21.6g을 2시간에 걸쳐 서서히 가하였다. 나트륨이 다 녹으면 여기에 위에서 만든 중합체의 벤젠용액을 1시간에 걸쳐 가한 다음 질소기류하에서 24시간 환류시켰다. 반응액을 실온으로 식힌다음 60°C의 증류수 1ℓ에 붓고 염산으로 중화시킨 후 방새 저어주었다. 침전물을 여과하여 건조시킨 후 다시 약 100ml의 아세톤에 녹이고 불용성 침전물을 여과, 분리하고 여과액을 다시 1ℓ의 증류수에 부어 침전시켰다. 침전물을 여과, 건조한 후 다시 100ml의 아세톤에 녹였다. 이 용액을 약 500ml의 벤젠에 부어 침전시켜 출발물질인 삼합체 또는 올리고머 등을 제거한 후 침전물을 여과하여 에탄올로 2~3회 씻고 건조시킨 다음 무게를 재어 수율을 계산한 결과 수율은 67%이었다. 이렇게 얻은 고분자 유도체를 겔투과 크로마토그래프(GPC)에 의해 분자량을 측정된 결과 Mw=1.58×10⁶이었고 원소분석 및 ³¹P-NMR 측정결과는다음과 같았다

시 성 식 : [NP(OCH₂CF₃)₂]

원소분석결과(%) : C; 19.8, H; 1.62, N; 5.75, P; 13.0, F; 4.68

이 론 치(%) : C; 19.77, H; 1.66, N; 5.76, P; 12.7, F; 49.9

³¹P-NMR : -6.3ppm(V.S. 85% H₃PO₄)

IR(KBr) : $\nu(\text{P-N})=1285\text{cm}^{-1}$

[실시예 2]

실시예 1에서와 같은 촉매를 사용하여 $(\text{NPCl}_2)_3$ 를 같은 방법으로 265°C 에서 15시간 반응시킨 결과 폴리디클로로포스파젠 중합체를 65%의 수율로 얻었으며 이때 분자량 측정결과 $M_w=1.69 \times 10^6$ 이었다.

[실시예 3]

디에틸염화주석 대신 디메틸염화주석 $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ 0.02g을 촉매로 사용하여 $(\text{NPCl}_2)_3$ 을 실시예 1과 같은 방법으로 265°C 에서 30시간 반응시킨결과 동일한 폴리디클로로포스파젠 중합체를 67% 수율로 얻었으며 분자량 측정결과 $M_w=1.50 \times 10^6$ 이었다.

[실시예 4]

$(\text{NPCl}_2)_3$ 5g에 촉매로 디노르말부틸염화주석 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}_2$ 0.02g을 첨가한 다음 265°C 에서 실시예 1과 같은 방법으로 25시간 중합반응 시킨 결과 폴리디클로로포스파젠 중합체를 60%의 수율을 얻었으며 분자량 측정결과 $M_w=1.23 \times 10^6$ 이었다.

[실시예 5]

$(\text{NPCl}_2)_3$ 5g에 촉매로 디페닐염화주석 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$ 0.02g을 첨가한 다음 265°C 에서 실시예 1과 같은 방법으로 10시간 중합반응 시킨 결과 폴리디클로로포스파젠 중합체를 58%의 수율을 얻었으며 분자량 측정결과 $M_w=1.56 \times 10^6$ 이었다.

[실시예 6]

$(\text{NPCl}_2)_3$ 5g에 촉매로 디에틸염화주석 0.02g과 무수염화 알루미늄 0.01g을 첨가하여 240°C 에서 실시예 1과 같은 방법으로 8시간 중합 반응시킨 결과 폴리디클로로포스파젠 중합체를 93%의 수율을 얻었으며 분자량 측정결과 $M_w=1.38 \times 10^6$ 이었다.

[실시예 7]

$(\text{NPCl}_2)_3$ 5g에 촉매로 디에틸염화주석 0.02g과 무수염화 알루미늄 0.02g을 첨가한 다음 240°C 에서 실시예 4와 같은 방법으로 중합시킨 결과 폴리디클로로포스파젠 중합체를 95%의 수율로 얻었으며 분자량 측정결과 $M_w=1.36 \times 10^6$ 이었다.

[실시예 8]

$(\text{NPCl}_2)_3$ 5g에 촉매로 디에틸염화주석 0.05g과 무수염화 알루미늄 0.01g을 첨가한 다음 240°C 에서 실시예 4와 같은 방법으로 7시간 중합시킨 결과 폴리디클로로포스파젠 중합체를 92%의 수율로 얻었으며 분자량 측정결과 $M_w=1.83 \times 10^6$ 이었다.

[실시예 9]

$(\text{NPCl}_2)_3$ 5g에 촉매로 디메틸염화주석 0.02g과 무수염화 알루미늄 0.01g을 첨가한 다음 240°C 에서 실시예 4와 같은 방법으로 10시간 반응시킨 결과 폴리디클로로포스파젠 중합체를 93%의 수율로 얻었으며 분자량 측정결과 $M_w=1.64 \times 10^6$ 이었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

헥사클로로시클로트리포스파렌을 용융중합하여 폴리디클로로포스파젠을 제조하는 방법에 있어서, R_2SnX_2 를 촉매로 사용하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

단, R은 CH_3 , C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$, 또는 C_6H_5 이고 X는 할로겐 원소이다.

청구항 2

헥사클로로시클로트리포스파렌을 용융중합하여 폴리디클로로포스파젠을 제조하는 방법에 있어서, R_2SnX_2 로 표시되는 화합물과 AlCl_3 를 공 촉매로 사용하는 것을 특징으로 하는 제조방법. 단, R은 CH_3 , C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$, C_6H_5 이고 X는 할로겐 원소이다.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 반응온도를 $230\sim 270^\circ\text{C}$ 로 하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 출발물질에 대하여 R_2SnX_2 를 0.2~1.0%를 사용하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 5

제2항에 있어서, 출발물질에 대하여 R_2SnX_2 를 0.2~1.0% $AlCl_3$ 를 0.2~1.0%를 사용하는 것을 특징으로 하는 제조방법.