



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0049988
(43) 공개일자 2015년05월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08B 15/00 (2006.01) C08L 1/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0131247
(22) 출원일자 2013년10월31일
심사청구일자 2013년10월31일

(71) 출원인
다이텍연구원
대구광역시 서구 달서천로 92 (평리동)
성균관대학교산학협력단
경기도 수원시 장안구 서부로 2066, 성균관대학교
내 (천천동)
(72) 발명자
송충의
경기도 수원시 팔달구 효원로307번길 87, 102동
1602호
배한용
대구광역시 수성구 청호로 345 태왕아너스아파트
103-501
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인이름

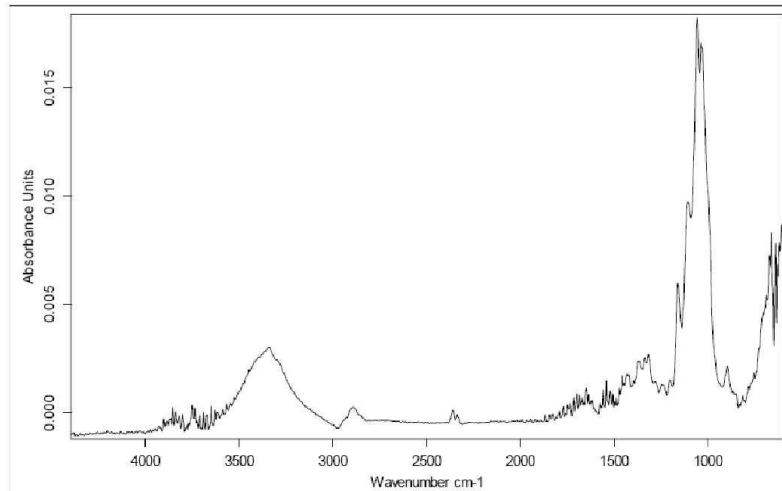
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 실릴-셀룰로오스의 디실릴화 방법

(57) 요약

본 발명은 실릴-셀룰로오스의 올리고에틸렌 글라이콜 존재 하에서 플루오라이드염을 이용한 디실릴화 방법에 관한 것으로, 중성 조건에서 디실릴화된 셀룰로오스를 얻는 방법에 관한 것이다. 본 발명에 의하면, 기존의 산성 혹은 염기성의 반응조건에 비해 친환경적이고 인체에 덜 자극적인 중성조건에서 트리메틸실릴-셀룰로오스의 디실릴화 반응을 수행할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

정용복

서울 종로구 자하문로1나길 9, B02호 (체부동, 동강빌라)

송병갑

대구 수성구 범어천로 190, 102동 803호 (범어동, 범어동월드메르디앙이스턴카운티)

홍진표

대구 달서구 용산로 259, 104동 1902호 (용산동, 용산파크타운)

명세서

청구범위

청구항 1

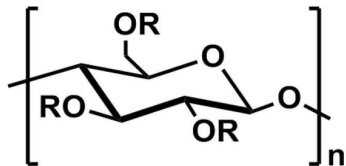
하기 화학식 6 화합물에 하기 화학식 1 화합물을 첨가하여 디실릴화(desilylation)하는 단계를 포함하는 하기 화학식 7 화합물의 제조방법.

<화학식 1>



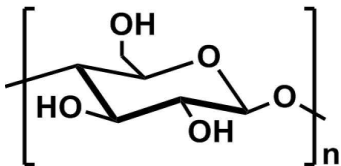
상기 화학식에서 M^+ 는 Na^+ , K^+ , 또는 Cs^+ 이고,

<화학식 6>



상기 화학식에서 R은 트리메틸실릴(Me_3Si), 트리 에틸실릴(Et_3Si), 부틸다이메틸실릴($t-BuMe_2Si$), 트리이소프로필실릴($i-Pr_3Si$), 또는 부틸다이페닐실릴($t-BuPh_2Si$)이다.

<화학식 7>

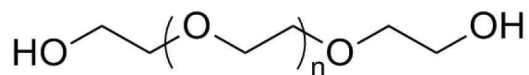


청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 단계는 하기 화학식 5 화합물의 존재 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는, 제조방법.

<화학식 5>



청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 단계는 25 °C 내지 150 °C의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는, 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 단계는 0.25 내지 60 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는, 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 화학식 6 화합물은 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 에틸비닐에테르(ethyl vinyl ether), 메틸 t-부틸 에테르(methyl tertiary-butyl ether), 디에틸 에테르(diethyl ether), 2-메틸 테트라하이드로퓨란(2-methyl tetrahydrofuran), 1,4-다이옥산(1,4-dioxane), 다이클로로메탄(dichloromethane), 톨루엔(toluene), 에틸아세테이트(ethyl acetate), 아세톤(acetone) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 유기용매에 용해되어 있는 것을 특징으로 하는, 제조방법.

청구항 6

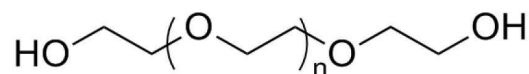
플루오라이드염(화학식 1) 및 올리고에틸렌 글라이콜(화학식 5)을 포함하는 실릴-셀룰로오스의 디실릴화용 조성물.

<화학식 1>



상기 화학식에서 M⁺는 Na⁺, K⁺, 또는 Cs⁺이다.

<화학식 5>



청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 플루오라이드염은 소듐 플루오라이드(sodium fluoride, NaF), 포타슘 플루오라이드(potassium fluoride, KF), 및 세슘 플루오라이드(cesium fluoride, CsF)로 이루어지는 군으로부터 하나 이상 선택되는 것을 특징으로 하는, 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 올리고에틸렌 글라이콜의 존재하에서 플루오라이드 염을 이용하여 실릴-셀룰로오스를 디실릴화시키는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

셀룰로오스(cellulose)는 식물 세포벽의 기본구조 성분으로, 모든 식물성 물질의 33%를 차지하며, 천연에서 산출되는 유기물 내에서 가장 많이 존재하는 물질이다. 실질적으로 무한공급이 가능한 고분자 원료로서의 셀룰로오스를 다양한 화학공정, 특히 섬유개발에 이용하기 위해서는 셀룰로오스의 유도제화(derivatization)가 필수적으로 선행되어야 한다. 왜냐하면 천연 셀룰로오스는 수많은 히드록시 그룹들의 상호수소결합으로 인하여 일반적인 공업 유기용매에 대한 용해성이 현저하게 낮다. 셀룰로오스의 용해성을 증가시키기 위해서 히드록시 그룹의 카바닐화(carbanilation), 아세틸화(acetylation) 혹은 실릴화(silylation) 등을 통해 치환함으로써, 높은 용

매 용해성을 얻을 수 있다 하지만 여러 화학공정 이후 셀룰로오스 본연의 물성을 재생해 내기 위해서는 치환그룹의 제거가 용이해야 하는데, 이러한 측면에서 여타의 치환방법보다 실릴-셀룰로오스(silylated cellulose)를 얻어내는 기술이 각광받아왔다.

[0003] 셀룰로오스의 실릴화 방법에 관해서, 이온성 액체 혹은 암모니아 용매 내에서 TMSCl, HMDS(hexamethyldisilazane) 등을 실릴화 시약으로 이용하는 방법 등 여러 가지 공정들이 다수 개발되어 왔으나, 정작 실릴-셀룰로오스의 디실릴화방법에 대해서는 그 공업적 중요성에 비해 많은 연구가 이루어져 있지 않다. 기존의 대표적인 연구로는 Husemann 그룹에서 보고한 산성조건 (이소프로판올, HCl, 70℃) 에서의 디실릴화 방법과, 비교적 최근의 연구결과인 Mornann 그룹에서 발표한 염기성 조건 (암모니아 가스, 당량 혹은 과량의 물, 사카린 촉매, 80℃)에서의 디실릴화 방법이 그것이다(W. Mornann, J. Demeter, Macromol. Chem. Phys. 2000, 201, 1963-1968). Mornann 그룹의 디실릴화 방법은 60 시간 이상의 긴 반응시간이 필요함에도 불구하고 부분적으로만 디실릴화된다는 한계점이 존재한다.

[0004] 반면 플루오라이드 염을 이용하고 보다 안전하면서도 환경오염이 최소화된 중성조건에서, 특별한 장치(이른테면 암모니아 가스 주입장치)가 필요하지 않아 공정의 비용이 상대적으로 저렴한 디실릴화 방법을 보고한 예는 현재 까지 발표되지 않은 상황이다. 하지만, 플루오라이드의 알칼리 염은 매우 낮은 용해성 때문에, 저렴한 가격에도 불구하고 유기용매 내에서 셀룰로오스의 디실릴화 반응에 사용할 수 없다는 단점을 가지고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 이에 본 발명자들은 종래 기술의 문제점을 극복하기 위하여 연구하던 중, 올리고에틸렌 글라이콜(화학식 5) 존재하에서, 플루오라이드염(화학식 1)을 첨가하면 실릴-셀룰로오스가 쉽게 디실릴화된다는 것을 발견하여, 본 발명을 완성하게 되었다.

[0006] 따라서, 본 발명의 목적은 올리고에틸렌 글라이콜과 플루오라이드 염을 이용하여 실릴-셀룰로오스를 디실릴화하는 것에 있다.

[0007] 그러나, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 이상에서 언급한 과제에 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

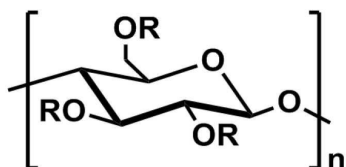
[0008] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명자들은 하기 화학식 6 화합물에 하기 화학식 1 화합물을 첨가하여 디실릴화(desilylation)하는 단계를 포함하는 하기 화학식 7 화합물의 제조방법을 제공한다.

[0009] <화학식 1>

[0010] $[M^+][F^-]$

[0011] 상기 화학식에서 M^+ 는 Na^+ , K^+ , 또는 Cs^+ 이고,

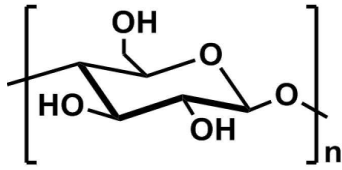
[0012] <화학식 6>



[0013]

[0014] 상기 화학식에서 R은 트리메틸실릴(Me_3Si), 트리에틸실릴(Et_3Si), 부틸다이메틸실릴($t-BuMe_2Si$), 트리이소프로필실릴($i-Pr_3Si$), 또는 부틸다이페닐실릴($t-BuPh_2Si$)이다.

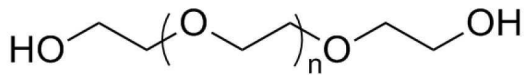
[0015] <화학식 7>



[0016]

[0017] 본 발명의 일구현예에 있어서, 상기 단계는 하기 화학식 5 화합물의 존재 하에서 수행되는 것을 특징으로 한다.

[0018] <화학식 5>



[0019]

[0020] 본 발명의 다른 구현예에 있어서, 상기 단계는 25 °C 내지 150 °C의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 한다.

[0021] 본 발명의 또다른 구현예에 있어서, 상기 단계는 0.25 내지 60 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 한다.

[0022] 본 발명의 또다른 구현예에 있어서, 상기 화학식 6 화합물은 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 에틸비닐에테르(ethyl vinyl ether), 메틸 t-부틸 에테르(methyl tertiary-butyl ether), 다이에틸 에테르(diethyl ether), 2-메틸 테트라하이드로퓨란(2-methyl tetrahydrofuran), 1,4-다이옥산(1,4-dioxane), 다이클로로메탄(dichloromethane), 톨루엔(toluene), 에틸아세테이트(ethyl acetate), 아세톤(acetone) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 유기용매에 용해되어 있는 것을 특징으로 한다.

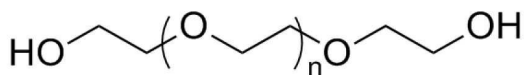
[0023] 또한, 본 발명은 플루오라이드염(화학식 1) 및 올리고에틸렌 글라이콜(화학식 5)을 포함하는 실릴-셀룰로오스의 디실릴화용 조성물을 제공할 수 있다.

[0024] <화학식 1>

[0025] $[M^+][F^-]$

[0026] 상기 화학식에서 M^+ 는 Na^+ , K^+ , 또는 Cs^+ 이다.

[0027] <화학식 5>



[0028]

[0029] 본 발명의 일구현예에 있어서, 상기 플루오라이드염은 소듐 플루오라이드(sodium fluoride, NaF), 포타슘 플루오라이드(potassium fluoride, KF), 및 세슘 플루오라이드(cesium fluoride, CsF)로 이루어지는 군으로부터 하나 이상 선택되는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0030] 본 발명에 따른 디실릴화 방법은, 중성조건에서 실릴-셀룰로오스를 디실릴화 할 수 있으므로, 친환경적이고 인체에 덜 자극적이라는 장점이 있다. 또한, 반응종료 후 반응용액으로부터 셀룰로오스를 쉽고 깨끗하게 여과하여 분리해낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 셀룰로오스의 IR spectrum 을 나타낸 도면이다.

도 2는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 셀룰로오스의 X-ray diffraction 결과를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 본 발명에서는 실릴-셀룰로오스(silyl-cellulose)에 올리고에틸렌 글라이콜(Oligoethylene glycol)과 플루오라이드 염(fluoride salt)을 첨가함으로써 실릴-셀룰로오스를 디실릴화하는데 성공하여 본 발명을 완성할 수 있었다.

[0033] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 플루오라이드 염은 하기 화학식 1 의 구조를 가지고, 올리고에틸렌 글라이콜은 화학식 5의 구조를 가진다.

[0034] <화학식 1>

[0035] $[M^+][F^-]$

[0036] <화학식 5>



[0038] 올리고에틸렌 글라이콜은 바람직하게 다이에틸렌 글라이콜 (n = 0), 트리에틸렌 글라이콜 (n = 1), 테트라에틸렌 글라이콜 (n = 2), 펜타에틸렌 글라이콜(n = 3), 헥사에틸렌 글라이콜 (n = 4), 헵타에틸렌 글라이콜 (n = 5), 옥타에틸렌 글라이콜 (n = 6) 또는 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0039] 상기 화학식 1 화합물인 플루오라이드 염은, 특정 양이온과 플루오라이드 음이온으로 이루어진 무기염이다. 즉, +1가를 가지는 알칼리금속 양이온을 포함하는 것이다. 본 발명의 공정에 적합하게 사용되는 플루오라이드 염의 구조는 다음과 같다.

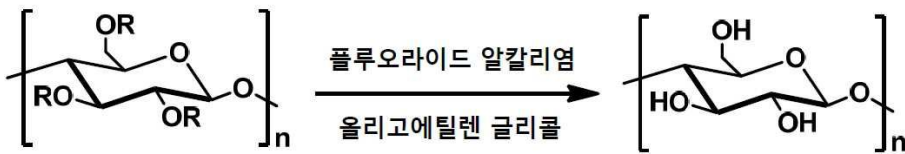
표 1

[0040]

<화학식 2>	<화학식 3>	<화학식 4>
NaF	KF	CsF
소듐 플루오라이드 (sodium fluoride)	포타슘 플루오라이드 (potassium fluoride)	세슘 플루오라이드 (cesium fluoride)

[0041] 본 발명의 방법은, 하기 반응식 1에 따라 진행되는 것이다. 즉, 본 발명의 방법은 화학식 6 화합물(실릴-셀룰로오스)로부터 화학식 7 화합물인 디실릴화된 셀룰로오스를 제조하는 것이다.

[0042] <반응식 1>

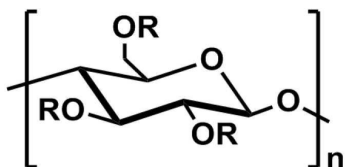


<화학식 6>

<화학식 7>

[0043]

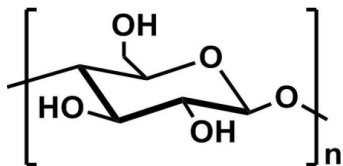
[0044] <화학식 6>



[0045]

[0046] 상기 화학식에서 실릴-셀룰로오스의 실릴 치환그룹(R)은, 바람직하게 트리메틸실릴(R = Me₃Si), 트리 에틸실릴(R = Et₃Si), 부틸다이메틸실릴(R = t-BuMe₂Si), 트리아이소프로필실릴(R = i-Pr₃Si), 또는 부틸다이페닐실릴(R = t-BuPh₂Si) 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0047] <화학식 7>



[0048] [0049] 그러므로, 본 발명에서 제조하는 디실릴화된 셀룰로오스는 화학식 6의 치환그룹이 반응식 1의 공정에 의해 제거된 생성물이다.

[0050] 즉, 본 발명은 하기 화학식 6 화합물(실릴-셀룰로오스)에 하기 화학식 1 화합물(플루오라이드 염)을 첨가하여 디실릴화하는 단계를 포함하는, 하기 화학식 7 화합물(디실릴화된 셀룰로오스)의 제조방법을 제공한다.

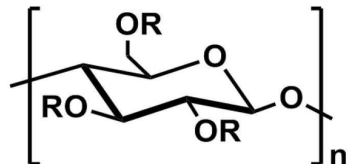
[0051] <화학식 1>



[0053] 상기 화학식에서,

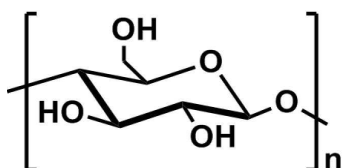
[0054] M⁺는 Na⁺, K⁺, 또는 Cs⁺일 수 있다.

[0055] <화학식 6>



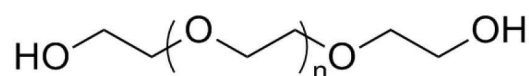
[0056] [0057] 상기 화학식에서 R은 트리메틸실릴(Me₃Si), 트리 에틸실릴(Et₃Si), 부틸다이메틸실릴(t-BuMe₂Si), 트리아이소프로필실릴(i-Pr₃Si), 또는 부틸다이페닐실릴(t-BuPh₂Si)일 수 있다.

[0058] <화학식 7>



[0060] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 단계는 하기 화학식 5 화합물(올리고에틸렌 글라이콜)의 존재 하에서 수행될 수 있다.

[0061] <화학식 5>



[0062] [0063] 본 발명의 다른 실시예에 있어서, 상기 단계는 25 °C 내지 150 °C의 온도에서 수행될 수 있고, 바람직하게는 60

℃ 내지 100 ℃, 보다 바람직하게는 70 ℃ 내지 90 ℃의 온도에서 수행될 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.

[0064] 본 발명의 또다른 실시예에 있어서, 상기 단계는 0.25 내지 60 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하고, 바람직하게는 1 내지 10시간 이내에 수행될 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.

[0065] 본 발명의 또다른 실시예에 있어서, 상기 화학식 6 화합물의 실릴-셀룰로오스는 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 에틸비닐에테르(ethyl vinyl ether), 메틸 t-부틸 에테르(methyl tertiary-butyl ether), 다이에틸 에테르(diethyl ether), 2-메틸 테트라하이드로퓨란(2-methyl tetrahydrofuran), 1,4-다이옥산(1,4-dioxane), 다이클로로메탄(dichloromethane), 톨루엔(toluene), 에틸아세테이트(ethyl acetate), 아세톤(acetone) 또는 이들의 혼합물과 같은 유기용매에 용해되어 있을 수 있으나, 실릴-셀룰로오스를 용해할 수 있는 유기용매라면 상기 종류에 제한되지는 않는다.

[0066] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정할 수 있음은 통상의 기술자에게 있어 명백한 것이며, 이러한 변경 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[0067] **[실시예]**

[0068] **실시예 1. 트리메틸실릴-셀룰로오스의 포타슘플루오라이드와 테트라에틸렌 글라이콜 존재하에서의 디실릴화 방법**

[0069] 리플럭스콘덴서가 장착된 반응기에서 트리메틸실릴-셀룰로오스 (화학식 6, R = Me₃Si, Degree of Substitution = 2.3) 10.0 g 을 상온에서 테트라하이드로퓨란 150 mL 에 10 분간 교반하여 완전히 용해시킨다. 테트라에틸렌 글라이콜 (화학식 5, n = 2) 50 mL 를 서서히 첨가하고 80 ℃ 로 가열하여 10 분간 교반했다. 질소기류하에서 포타슘 플루오라이드 (화학식 3) 2.00 g 을 첨가한 후, 추가로 1시간 동안 가열하여 연노란색 용액 내의 흰색의 고체부유물을 얻었다. 반응 혼합물에 물 200 mL 를 첨가하여 상온에서 1시간 교반한 후 필터링하여 고체생성물을 얻었다. 이를 물과 테트라하이드로퓨란으로 세척한 후 진공-고온건조 (60 ℃) 하여, 디실릴화된 셀룰로오스 (화학식 7) 5.60 g 을 얻었으며, IR spectrum 과 X-ray diffraction 을 측정하여 하기 도 1 과 하기 도 2 에 각각 나타내었다.

[0070] **실시예 2. 트리메틸실릴-셀룰로오스의 포타슘플루오라이드와 트리에틸렌 글라이콜 존재하에서의 디실릴화 방법**

[0071] 리플럭스콘덴서가 장착된 반응기에서 트리에틸실릴-셀룰로오스 (화학식 6, R = Me₃Si, Degree of Substitution = 2.3) 10.0 g 을 상온에서 테트라하이드로퓨란 150 mL 에 10 분간 교반하여 완전히 용해시킨다. 트리에틸렌 글라이콜 (화학식 5, n = 1) 50mL 을 서서히 첨가하고 80 ℃ 로 가열하여 10 분간 교반한다. 질소기류하에서 포타슘 플루오라이드 (화학식 3) 2.00 g 을 첨가한 후, 추가로 1시간 동안 가열하여 연노란색 용액 내의 흰색의 고체부유물을 얻었다. 반응혼합물에 물 200 mL 를 첨가하여 상온에서 1시간 교반한 후, 필터링하여 고체생성물을 얻었다. 이를 물과 테트라하이드로퓨란으로 세척한 후 진공-고온건조 (60 ℃) 하여 디실릴화된 셀룰로오스 (화학식 7) 4.30 g 를 얻었다.

[0072] **실시예 3. 트리에틸실릴-셀룰로오스의 세슘 플루오라이드와 펜타에틸렌 글라이콜 존재하에서의 디실릴화 방법**

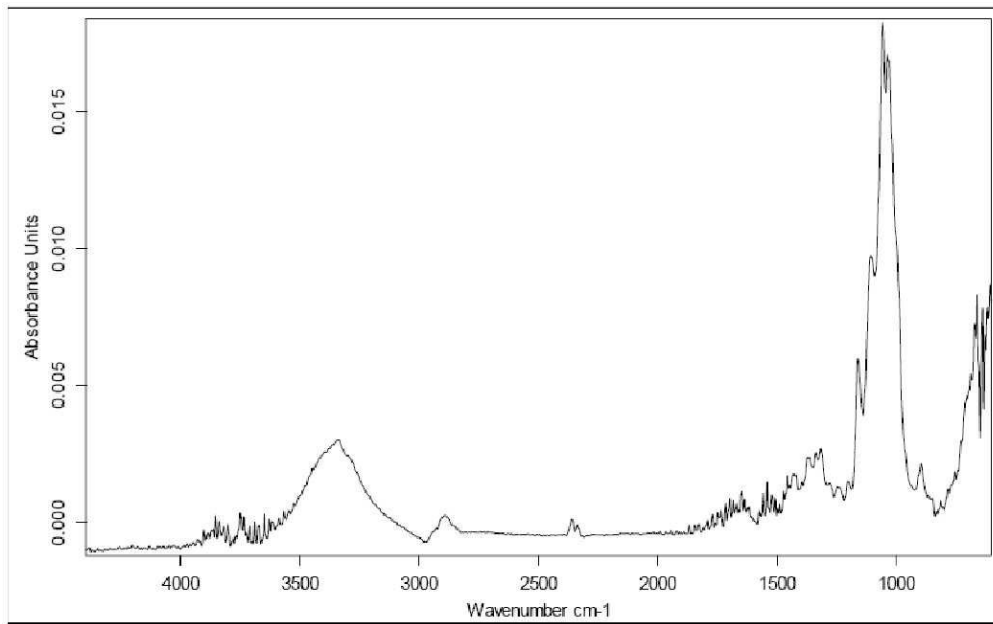
[0073] 리플럭스콘덴서기가 장착된 반응기에서 트리메틸실릴-셀룰로오스 (화학식 6, R = Me₃Si, Degree of Substitution = 2.3) 10.0 g 을 상온에서 테트라하이드로퓨란 150 mL 에 10분간 교반하여 완전히 용해시켰다. 펜타에틸렌 글라이콜 (화학식 5, n = 3) 50 mL 을 서서히 첨가하고 80 ℃ 로 가열하여 10 분간 교반했다. 질소기류하에서 세슘 플루오라이드 (화학식 4) 2.00 g 을 첨가한 후, 추가로 1시간 동안 가열하여 연노란색 용액 내의 흰색의 고체부유물을 얻었다. 반응혼합물에 물 200 mL 를 첨가하여 상온에서 1시간 교반한 후 필터링하여 고체생성물을 얻었다. 이를 물과 테트라하이드로퓨란으로 세척한 후 진공-고온건조 (60 ℃) 하여 디실릴화된 셀룰로오스 (화학식 7) 6.90 g 를 얻었다.

[0074]

전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 내용이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야 한다.

도면

도면1



도면2

