



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101189246 B

(45) 授权公告日 2012. 08. 08

(21) 申请号 200680019588. 9

(22) 申请日 2006. 05. 23

(30) 优先权数据

11/144, 464 2005. 06. 03 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 12. 03

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/019943 2006. 05. 23

(87) PCT申请的公布数据

W02006/132799 EN 2006. 12. 14

(73) 专利权人 莫门蒂夫功能性材料公司

地址 美国康涅狄格州

(72) 发明人 肖恩·R·奇尔德雷斯

帕特里克·J·布恩斯

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 王海川 樊卫民

(51) Int. Cl.

C07F 7/18 (2006. 01)

C07F 7/08 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 4880927 A, 1989. 11. 14, 全文.

US 5218133 A, 1993. 06. 08, 全文.

审查员 李宗韦

权利要求书 3 页 说明书 6 页 附图 1 页

(54) 发明名称

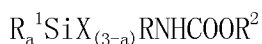
异氰酸根合硅烷和甲硅烷基异氰脲酸酯的制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种在裂化区中用甲硅烷基有机氨基甲酸酯制备异氰酸根合硅烷的方法,同时预定部分的清理出的反应介质在三聚区中转化成甲硅烷基异氰脲酸酯。

1. 一种制备异氰酸根合硅烷和甲硅烷基异氰脲酸酯的方法,包括:

a) 提供裂化反应介质,所述裂化反应介质包含如下通式的甲硅烷基有机氨基甲酸酯:



其中:

R 是 2 ~ 11 个碳原子的二价烃基;

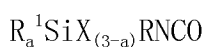
R¹ 是 1 ~ 8 个碳原子的烷基或卤代烷基、至少 6 个碳原子的芳基、或至少 7 个碳原子的芳烷基;

R² 是具有 1 ~ 8 个碳原子的烷基;

X 是甲氧基或乙氧基;

a 是 0 ~ 3 的整数;

b) 使裂化反应区中的裂化反应介质经历裂化反应条件,以提供具有如下通式的异氰酸根合硅烷



其中 R、R¹ 和 a 如上定义,

和具有如下通式的副产物烷醇



其中 R² 如上定义,

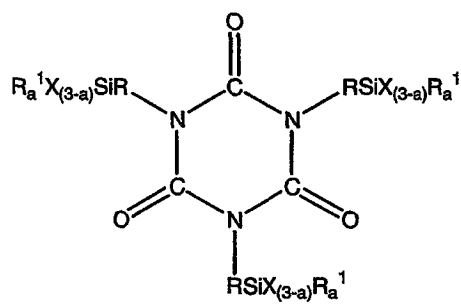
其中所述裂化反应条件选自 1 分钟 ~ 24 小时的停留时间, 140℃ ~ 500℃ 的温度, 和 5mmHg ~ 500mmHg 的压力;

c) 从裂化反应区回收异氰酸根合硅烷和副产物烷醇;

d) 在裂化反应期间和 / 或之后清理出一部分裂化反应介质;

e) 将清理出的裂化反应介质引入到三聚反应区; 和

f) 使清理出的裂化反应介质在三聚反应区中经历三聚反应条件, 以提供如下通式的甲硅烷基异氰脲酸酯



其中 R、R¹、X 和 a 如上定义,

和副产物烷醇,

其中所述三聚反应条件选自 30 分钟 ~ 24 小时的停留时间, 150℃ ~ 300℃ 的温度, 和 5mmHg ~ 500mmHg 的压力。

2. 如权利要求 1 所述的方法, 其中裂化反应区和 / 或三聚区在液相条件下操作。

3. 如权利要求 2 所述的方法, 其中

引入到所述三聚区的清理出的裂化反应介质含有裂化催化剂作为三聚催化剂, 其中所述催化剂选自羧酸铵, 一、二、三和四烷基取代的羧酸铵, 碱金属羧酸盐, 和碱土金属羧酸

盐,其中羧酸盐是 1 ~ 20 个碳原子的一元羧酸、二元羧酸或酸酐的盐。

4. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述甲硅烷基有机氨基甲酸酯是下列中的至少一种: N-3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基氨基甲酸甲酯、N-3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基氨基甲酸乙酯、N-3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基氨基甲酸甲酯、N-3-(甲基二甲氧基甲硅烷基)丙基氨基甲酸甲酯、N-3-(二甲基甲氧基甲硅烷基)丙基氨基甲酸甲酯、N-3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基氨基甲酸甲酯、N-3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基氨基甲酸乙酯、N-4-(三甲氧基甲硅烷基)丁基氨基甲酸甲酯和 N-4-(三乙氧基甲硅烷基)丁基氨基甲酸甲酯,

所述异氰酸根合硅烷是下列中的至少一种: 3-异氰酸根合丙基三甲氧基硅烷、3-异氰酸根合丙基甲基二甲氧基硅烷、4-异氰酸根合丁基三甲氧基硅烷、4-异氰酸根合丁基甲基二甲氧基硅烷、3-异氰酸根合丙基三乙氧基硅烷、3-异氰酸根合丙基乙基二乙氧基硅烷、3-异氰酸根合丙基二甲基甲氧基硅烷、4-异氰酸根合丁基三乙氧基硅烷和 3-异氰酸根合丙基苯基甲基甲氧基硅烷,

所述甲硅烷基异氰脲酸酯是下列中的至少一种: 1,3,5-三(三甲氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯、1,3,5-三(甲基二甲氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯、1,3,5-三(甲基二乙氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯、1,3,5-三(三甲氧基甲硅烷基丁基)异氰脲酸酯、1,3,5-三(甲基二甲氧基甲硅烷基丁基)异氰脲酸酯、1,3,5-三(三乙氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯和 1,3,5-三(苯基甲基甲氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯。

5. 如权利要求 3 所述的方法,其中所述羧酸盐是 1 至 20 个碳原子的羧酸的碱金属羧酸盐,所述盐任选是无水形式。

6. 如权利要求 3 所述的方法,其中所述羧酸盐是 1 至 12 个碳原子的羧酸的碱金属羧酸盐,所述盐任选是无水形式。

7. 如权利要求 3 所述的方法,其中所述碱金属羧酸盐选自甲酸锂、甲酸钠、甲酸钾、乙酸锂、乙酸钠、乙酸钾、丙酸锂、丙酸钠、丙酸钾和其混合物,任选是无水形式。

8. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述甲硅烷基有机氨基甲酸酯含有碱金属羧酸盐,并由包含如下的方法而得到:在碱金属醇盐催化剂存在下,使氨基有机硅烷与碳酸二烷基酯反应以提供甲硅烷基有机氨基甲酸酯,并用羧酸中和碱金属醇盐以产生碱金属羧酸盐,所述碱金属羧酸盐留在所述甲硅烷基有机氨基甲酸酯中从而在裂化反应区中起裂化催化剂的作用,其中所述裂化催化剂选自羧酸铵,一、二、三和四烷基取代的羧酸铵,碱金属羧酸盐,和碱土金属羧酸盐,其中羧酸盐是 1 ~ 20 个碳原子的一元羧酸、二元羧酸或酸酐的盐,且基于液体裂化反应介质中甲硅烷基有机氨基甲酸酯的总量,所述裂化催化剂的量为 0.01 ~ 1 重量%。

9. 如权利要求 8 所述的方法,其中所述碱金属醇盐是下列中的至少一种:甲醇钠、乙醇钠、丙醇钠、叔丁醇钠、甲醇钾、乙醇钾、丙醇钾或叔丁醇钾,所述羧酸是甲酸、乙酸和丙酸中的至少一种。

10. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述步骤 (a) 的甲硅烷基有机氨基甲酸酯不含裂化催化剂。

11. 如权利要求 8 所述的方法,其中所述甲硅烷基有机氨基甲酸酯含有 0.05 至 0.2 重量%的碱金属羧酸盐。

12. 如权利要求 8 所述的方法,其中所述碱金属羧酸盐选自甲酸锂、甲酸钠、甲酸钾、乙

酸锂、乙酸钠、乙酸钾、丙酸锂、丙酸钠、丙酸钾和其混合物,任选是无水形式。

13. 如权利要求 3 所述的方法,其中所述羧酸盐的存在量基于甲硅烷基有机氨基甲酸酯的总量为 0.01 至 0.5 重量%。

14. 如权利要求 3 所述的方法,其中所述羧酸盐的存在量基于甲硅烷基有机氨基甲酸酯的总量为 0.05 至 0.2 重量%。

15. 如权利要求 1 所述的方法,其中在所述裂化反应区中的反应条件包括:在裂化反应区中的停留时间为 15 分钟至高达 5 小时,温度为 180℃至 220℃和压力为 50 至 300mmHg。

16. 如权利要求 1 所述的方法,其中

在所述三聚反应区中的反应条件包括:停留时间为 4 分钟至高达 10 小时,温度为 180℃至 220℃和压力为 80 至 300mmHg。

17. 如权利要求 1 所述的方法,其中在裂化期间,间歇地或连续地清理出预定部分的裂化反应介质并转移到单独的三聚区、或者转移到保持容器,在所述保持容器中保持由裂化反应区到三聚反应区的待定转换,然后从保持容器抽出裂化反应介质充当三聚反应区的进料。

18. 如权利要求 1 所述的方法,其中在裂化期间,基于存在于裂化反应区进料中的甲硅烷基有机氨基甲酸酯的重量,清理出 1 至 70 重量%的裂化反应介质。

19. 如权利要求 16 所述的方法,其中在裂化期间,基于存在于裂化反应区进料中的甲硅烷基有机氨基甲酸酯的重量,清理出 10 至 50 重量%的裂化反应介质。

20. 如权利要求 1 所述的方法,其中在裂化区中不存在裂化催化剂,在三聚区中存在三聚催化剂。

21. 如权利要求 3 所述的方法,其中将另外的三聚催化剂引入到三聚区中。

异氰酸根合硅烷和甲硅烷基异氰脲酸酯的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及制备异氰酸根合硅烷和 1,3,5-三[(三烷氧基甲硅烷基)烷基]异氰脲酸酯的方法。

背景技术

[0002] 已知多种方法用于制备异氰酸根合硅烷。

[0003] 美国专利 3,494,951 和 3,607,901 描述了通过甲硅烷基有机氨基甲酸酯热解(裂化)制备异氰酸根合硅烷的方法。

[0004] 根据美国专利 5,393,910 描述的方法,甲硅烷基有机氨基甲酸酯在反应区中在升高的温度如 300°C 和 600°C 之间汽化,以形成异氰酸根合硅烷。

[0005] 美国专利 6,008,396 公开了制备异氰酸根合硅烷的所谓“热油”方法。根据该方法,将氨基甲酸根合有机硅烷(即甲硅烷基有机氨基甲酸酯)加到惰性液体介质中,这样形成的混合物保持在将氨基甲酸根合有机硅烷有效转化成异氰酸根合硅烷的温度和压力下。

[0006] 美国专利 6,388,117 描述了使用分裂和蒸馏反应器,在液相中催化分裂(裂化)氨基甲酸根合有机硅烷(即甲硅烷基有机氨基甲酸酯)以提供异氰酸根合硅烷的方法。为了将高分子量组分保持在恒定的水平,将部分反应介质例如 15 重量%~25 重量%从反应器底部清理出。然后使清理出的物料与醇混合以淬冷异氰酸根合硅烷,重新蒸馏,将其一部分重新引入到反应器中。

[0007] 美国专利 5,393,910 和美国专利申请公布 2004/0049064 和 2004/0249179 中描述了制备异氰酸根合硅烷的高温气相方法。这些方法不幸都需要能高温操作的专用设备,这同时需要高资金投入。

[0008] DE10161272 描述了一种方法,其中在分子量异氰酸酯和过渡金属催化剂存在下裂化甲硅烷基有机氨基甲酸酯。

[0009] JP09328489 描述了一种方法,首先使 3-氨基丙基硅烷与异氰酸酯如 MDI 反应以提供相应的脲,然后在催化剂的存在下热裂化以提供异氰酸根合硅烷。

[0010] 许多制备异氰酸根合硅烷的方法利用了氨基甲酸酯衍生物的低温裂化。

[0011] 美国专利 4,697,009 描述了一种制备异氰酸根合硅烷的方法,其中使用酰基-脲基作为离去基团而不是最普通的烷醇。该方法遭遇了涉及溶剂和得到的盐难以分离的中间制备。

[0012] 美国专利 4,064,151 公开了在二氧化碳存在下,氨基硅烷和卤甲硅烷基化合物和叔胺除酸剂直接反应制备卤代甲硅烷基氨基甲酸酯,从而制备异氰酸根合硅烷。得到的卤代甲硅烷基氨基甲酸酯在相对低温下分解以生成异氰酸根合硅烷。这需要困难的工作得到该产物。

[0013] DE10,108,543 描述了一种方法,其中甲硅烷基有机氨基甲酸酯直接与甲基三氯硅烷反应以提供 N-甲硅烷基化的氨基甲酸酯,然后在稍微加热下分解,以提供异氰酸根合硅烷和等摩尔量的烷氧基氯甲基硅烷。该方法需要酸捕获剂如三乙胺,其然后需要分离和处

理或循环。

[0014] 典型的制备异氰酸根合硅烷的非裂化方法是 JP09208589 和美国专利 4,654,428 中描述的那些,其中氨基丙基硅烷直接与高毒性光气反应以生成需要的异氰酸酯。

[0015] 制备甲硅烷基异氰脲酸酯有许多已知的方法。

[0016] 美国专利 3,598,852 描述了制备甲硅烷基异氰脲酸酯的方法,其中在高沸点极性溶剂如二甲基甲酰胺存在下,使卤代有机硅烷中间产物与金属氰酸盐反应。随后,通过真空汽提除去极性溶剂。但是,该溶剂是毒性的,并且难以去除。

[0017] 美国专利 4,880,927 描述了一种制备甲硅烷基异氰脲酸酯的方法,其中在强碱催化剂如碱金属氢氧化物或醇盐存在下,热处理或加热甲硅烷基异氰酸酯以环化成三聚体。但是,当该方法用于制备甲硅烷基异氰脲酸酯时,需要分离毒性异氰酸酯并导致产生颜色很重的产物。

[0018] 美国专利 5,218,133 描述了在中等加热和低于大气的压力下,在裂化催化剂存在下,使甲硅烷基有机氨基甲酸酯裂化成未分离的异氰酸根合硅烷中间产物和副产物醇,然后在三聚催化剂存在下,异氰酸根合硅烷原位进行三聚化以提供甲硅烷基异氰脲酸酯。用于该过程的典型裂化催化剂包括铝、钛、镁和锆的醇盐,如指明优选的三乙醇铝,和羧酸锡如指明优选的二月桂酸二丁锡、二乙酸二丁锡和辛酸亚锡。在美国专利 5,218,133 的方法中,使用的三聚催化剂包括甲醇钠和有机酸的碱金属盐如冰醋酸、丙酸、丁酸、己酸等的钠、钾、锂和铯盐。在美国专利 5,218,133 的方法中,裂化催化剂和三聚催化剂在甲硅烷基有机氨基甲酸酯转化成甲硅烷基异氰脲酸酯的整个过程都存在。由于毒性和 / 或环境考虑,前述的含铝和含锡的裂化催化剂如果是固体,必须从液体产物流中分离出来,或如果是液体,将仍溶解在产物流中,此时它们可引起不稳定,例如增加颜色和 / 或不利地影响产物甲硅烷基异氰脲酸酯的最终应用。

发明内容

[0019] 根据本发明,提供异氰酸根合硅烷和甲硅烷基异氰脲酸酯的制备方法,包括:

[0020] a) 在裂化反应区中提供裂化反应介质,所述裂化反应介质包含甲硅烷基有机氨基甲酸酯和任选地催化有效量的裂化催化剂;

[0021] b) 使裂化反应区中的裂化反应介质经历裂化反应条件,以提供异氰酸根合硅烷和副产物烷醇;

[0022] c) 从裂化反应区回收异氰酸根合硅烷和副产物烷醇;

[0023] d) 在裂化反应期间和 / 或之后清理出一部分裂化反应介质;

[0024] e) 将清理出的裂化反应介质引入到三聚反应区;和

[0025] f) 使清理出的裂化反应介质在三聚反应区中经历三聚反应条件,以提供甲硅烷基异氰脲酸酯和副产物烷醇。

[0026] 清理出步骤 (d) 有几个重要目的:(1) 将裂化反应区中的裂化反应介质维持在稳态条件下,(2) 除去杂质,否则所述杂质可能随时间积累在裂化反应区中并对反应动力学和 / 或速率具有有害的影响,(3) 其可在由于降解反应条件而可以塔顶蒸馏的有害杂质存在下,稳定产物异氰酸根合硅烷,和 (4) 其提供了从普通的甲硅烷基有机氨基甲酸酯原料制备甲硅烷基异氰脲酸酯的给料。

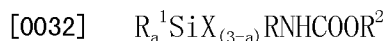
[0027] 本发明的方法可以提供接近定量产率的异氰酸根合硅烷和甲硅烷基异氰脲酸酯，二者都是重要的工业产物，从而大大降低或消除了与制备这些产物的已知方法相关的废弃物。

[0028] 附图简述

[0029] 图 1 是图示本发明方法的工艺流程图，用于同时在裂化反应区制备异氰酸根合硅烷和在三聚反应区制备甲硅烷基异氰脲酸酯。

[0030] 发明具体内容

[0031] 在本发明方法的裂化步骤中，在裂化反应条件下，任选在裂化催化剂存在下，使至少一种下列通式的甲硅烷基有机氨基甲酸酯裂化：



[0033] 其中 R 是 2 ~ 11 个碳原子的二价烃基，优选 3 ~ 5 个碳原子；每个 R^1 独立地是 1 ~ 8 个碳原子的烷基或卤代烷基、至少 6 个碳原子的芳基、或至少 7 个碳原子的芳烷基； R^2 是具有 1 ~ 8 个碳原子的烷基；X 是可水解的烷氧基；a 是 0 ~ 3 的整数，上述裂化提供了下列通式的异氰酸根合硅烷：



[0035] 和下列通式的副产物烷醇：



[0037] 其中，R、 R^1 、 R^2 和 X 具有前述含义。

[0038] 得到前述异氰酸根合硅烷的甲硅烷基有机氨基甲酸酯可以根据任何已知的或传统的方法制备，例如美国专利 5, 218, 133 和 6, 673, 954 的方法，这里引入其整体内容作为参考。简而言之，可通过在碱性催化剂如碱金属醇盐如甲醇钠（甲基化钠）存在下，使氨基硅烷例如氨基烷基三乙氧基硅烷如氨基丙基三甲氧基硅烷、氨基丙基三乙氧基硅烷等，与碳酸二烷基酯、碳酸二芳基酯或它们的混合物如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸二丁酯、碳酸二苯酯等反应，制备甲硅烷基有机氨基甲酸酯，在制备甲硅烷基有机氨基甲酸酯的反应之后，用羧酸如甲酸、冰醋酸、丙酸、丁酸等中和碱性催化剂，以形成相应的碱金属羧酸盐，即用作本发明方法的裂化反应的催化剂的羧酸盐。

[0039] 当在裂化催化剂存在下进行本发明的裂化操作时，在本发明的方法中使用甲硅烷基有机氨基甲酸酯是有利的，甲硅烷基有机氨基甲酸酯用碱金属醇盐制备，随后用羧酸中和，这是由于该操作的裂化催化剂之后将已经存在于甲硅烷基有机氨基甲酸酯反应物中。因此，本发明的特别方面是以这种方式制备甲硅烷基有机氨基甲酸酯，以便用在本文方法的裂化步骤中。以前述方式制备甲硅烷基有机氨基甲酸酯反应物，避免了从中去除碱金属羧酸盐的需要，在美国专利 5, 218, 133 中指明这是优选的。如果需要，可以用已知的方法如过滤和 / 或蒸馏，从中去除存在于甲硅烷基有机氨基甲酸酯中的盐。因为盐起强三聚催化剂的作用，所以在裂化区中去除一部分盐是有利的。

[0040] 在进行本发明方法的裂化步骤中有用的甲硅烷基有机氨基甲酸酯反应物的例子是 N-3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基氨基甲酸甲酯、N-3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基氨基甲酸乙酯、N-3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基氨基甲酸甲酯、N-3-(甲基二甲氧基甲硅烷基)丙基氨基甲酸甲酯、N-3-(二甲基甲氧基甲硅烷基)丙基氨基甲酸甲酯、N-3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基氨基甲酸甲酯、N-3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基氨基甲酸乙酯、N-4-(三甲氧基

甲硅烷基)丁基氨基甲酸甲酯、N-3-(三乙氧基甲硅烷基)丁基氨基甲酸甲酯等。

[0041] 当使用裂化催化剂时,催化剂可以是迄今用于该反应的那些中任一种,例如美国专利 5,218,133 中公开的那些,这里引入其整体内容作为参考。有利地,所选择的裂化催化剂是羧酸盐,特别是羧酸铵盐、碱金属羧酸盐或碱土金属羧酸盐中的至少一种。

[0042] 这里应理解术语“铵”包括铵阳离子、 NH_4^+ 和其一、二、三和四烷基取代的变体。

[0043] 这里应理解术语“羧酸盐”是指至多约 20 个碳原子和有利地是至多约 12 个碳原子的一元羧酸、二元羧酸或酸酐的盐。

[0044] 这里羧酸铵盐裂化催化剂的说明性例子是甲酸铵、乙酸铵、丙酸铵、正丁酸铵、正戊酸铵、2-甲基丙酸铵、3-甲基丁酸(戊酸)铵、苯甲酸铵、乙酸四甲基铵、乙酸四乙基铵、乙酸四丁基铵、2-乙基己酸四甲基铵、2-乙基己酸四乙基铵、苯甲酸四甲基铵、苯甲酸四乙基铵、苯甲酸四丙基铵、苯甲酸四丁基铵等。

[0045] 碱金属羧酸盐的说明性例子是甲酸锂、乙酸锂、丙酸锂、甲酸钠、乙酸钠、丙酸钠、正丁酸钠、正己酸钠、油酸钠、月桂酸钠、棕榈酸钠、丙二酸二钠、琥珀酸二钠、己二酸二钠等。

[0046] 这里碱土金属羧酸盐裂化催化剂的说明性例子是衍生自甲酸、乙酸、丙酸、正丁酸等的钙、镁和钡羧酸盐。

[0047] 碱金属羧酸盐已经现有或容易制造,例如原位制造,并且通常提供良好的结果。碱金属甲酸盐对这里使用尤其有利,因为比如与相应的乙酸盐和更高级羧酸的羧酸盐相比,甲酸盐更容易用过滤从反应产物混合物中除去。由于上面描述的制造程序,其中在制备甲硅烷基有机氨基甲酸酯中使用的碱金属醇盐催化剂在反应后用羧酸中和,所以碱金属羧酸盐已经有利地存在于甲硅烷基有机氨基甲酸酯反应物中。或者,可以将碱金属醇盐和羧酸添加到甲硅烷基有机氨基甲酸酯中和/或将事先制备的碱金属羧酸盐加到甲硅烷基有机氨基甲酸酯中,原位产生碱金属羧酸盐。

[0048] 不管任选的羧酸盐催化剂怎样引入到反应介质中,当用在这里时,它将以裂化反应的催化有效量存在。随着一部分裂化反应介质转移到三聚区,所述任选的羧酸盐催化剂也将为三聚反应而存在,以提供产物甲硅烷基异氰尿酸酯。通常,基于液体裂化反应介质中甲硅烷基有机氨基甲酸酯的总量,可以使用约 0.01 至约 1 重量%和有利地约 0.05 至约 0.2 重量%的羧酸盐催化剂一般具有良好的结果。

[0049] 通过任选在羧酸盐裂化催化剂存在下,在合适的裂化条件如升高的温度和低于大气的压力下,将含有甲硅烷基有机氨基甲酸酯的反应混合物加热充分的时间,用于发生甲硅烷基有机氨基甲酸酯转化成异氰酸根合硅烷,从而可以进行本发明方法的裂化步骤。可以使用气相或液相条件。有利的条件是用于液相反应的那些条件。当在气相条件下操作裂化反应区时,裂化反应介质将从与裂化反应区相连的精馏设备如图 1 的精馏塔 15 的底部清理出。当在液相条件下操作裂化反应区时,裂化反应介质从裂化反应区即图 1 的裂化反应区 13 清理出。尽管可以使用惰性有机溶剂或溶剂混合物,但是通常这么做没有优点。

[0050] 对于特定的甲硅烷基有机氨基甲酸酯反应物和如果使用的任选的羧酸盐裂化催化剂,本领域的技术人员使用简明的实验程序,可以容易地优化裂化条件。停留时间约 1 分钟至约 24 小时,有利的是约 15 分钟至约 5 小时,温度约 140°C 至约 500°C,有利的是约 180°C 至约 220°C,压力约 5 至约 500mmHg,有利的是约 50 至约 300mmHg,上述条件一般提供良好的

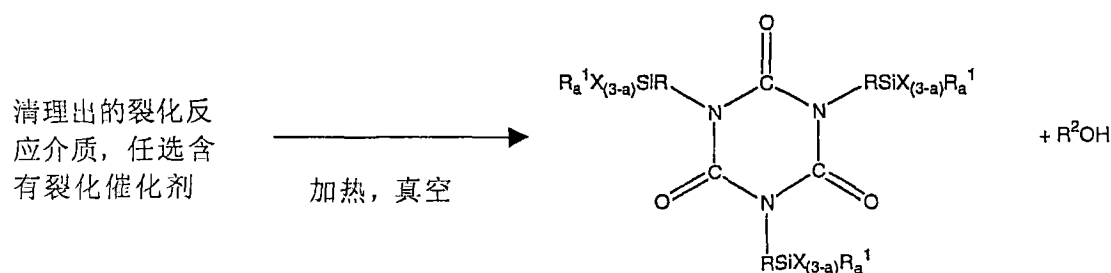
结果。

[0051] 可以在裂化反应步骤中制备的异氰酸根合硅烷的例子是 3- 异氰酸根合丙基三甲氧基硅烷、3- 异氰酸根合丙基甲基二甲氧基硅烷、4- 异氰酸根合丁基三甲氧基硅烷、4- 异氰酸根合丁基甲基二甲氧基硅烷、3- 异氰酸根合丙基三乙氧基硅烷、3- 异氰酸根合丙基乙基二乙氧基硅烷、3- 异氰酸根合丙基二甲基甲氧基硅烷、4- 异氰酸根合丁基三乙氧基硅烷、3- 异氰酸根合丙基苯基甲基甲氧基硅烷等。

[0052] 在前述制备异氰酸根合硅烷的裂化反应步骤期间或之后,连续地或间歇地清理出预定部分的裂化反应介质并转移到制备甲硅烷基异氰脲酸酯的三聚区。例如,基于引入的甲硅烷基有机氨基甲酸酯进料的重量,可以从裂化反应区连续地清理出约 1 至约 70 重量%和有利的是约 10 至约 50 重量%的裂化反应介质。可以将清理出的裂化反应介质直接转移到三聚反应区,在这里转化成甲硅烷基异氰脲酸酯或可以临时储存在保持罐或容器中,使得在完成裂化反应时,可以将储存的裂化反应介质重新引入到其曾被清理出、现在作为三聚反应区的区中。

[0053] 清理出的裂化反应介质在三聚反应区中的转化可以用反应通式表示:

[0054]



[0055] 其中 R 、 R^1 、 X 和 a 各自具有前述含义。

[0056] 像裂化反应一样,三聚反应可以在催化剂存在下或没有催化剂下进行。有利的是,当需要使用用于三聚反应的催化剂时,它将是与任选地用在裂化操作中相同的铵、碱金属或碱土金属羧酸盐催化剂。

[0057] 在本发明方法的三聚步骤中可以得到的甲硅烷基异氰脲酸酯中有 1,3,5- 三(三甲氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯、1,3,5- 三(甲基二甲氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯、1,3,5- 三(三甲氧基甲硅烷基丁基)异氰脲酸酯、1,3,5- 三(甲基二甲氧基甲硅烷基丁基)异氰脲酸酯、1,3,5- 三(三乙氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯、1,3,5- 三(苯基甲基甲氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯等。

[0058] 现在根据图 1 描述本发明的方法,图 1 是工艺流程图,表示在液相反应条件下操作的裂化反应区中制备异氰酸根合硅烷,和同时在三聚反应区中将清理出的裂化反应介质转化成甲硅烷基异氰脲酸酯。

[0059] 三聚反应条件可以与裂化操作中使用的条件相同或不同,有利的是包括约 30 分钟至高达约 24 小时、有利的是约 4 小时至高达约 10 小时的停留时间,约 150℃ 至约 300℃、有利的是约 180℃ 至约 220℃ 的温度,和约 5 至约 500mmHg、有利的是约 80 至约 300mmHg 左右的压力。

[0060] 管道 10 中任选含有铵、碱金属和 / 或碱土金属羧酸盐催化剂的甲硅烷基有机氨基甲酸酯进料经由通过换热器 11 而预热,并由管道 12 引入到裂化反应区 13 的底部,在这里

在液相条件下发生甲硅烷基有机氨基甲酸酯的裂化以提供异氰酸根合硅烷和副产物烷醇。随裂化反应进行,将产物异氰酸根合硅烷、副产物烷醇和未反应的甲硅烷基有机氨基甲酸酯塔顶馏出物通过管道 14 引入到精馏塔 15 的底部,通过管道 16 将来自冷凝罐 17 的回流供应给所述精馏塔 15。精馏塔 15 的气体/液体塔顶馏出物经管线 18 通过冷凝器 19 以提供工业级异氰酸根合硅烷冷凝液,该冷凝液含有少量未反应的甲硅烷基有机氨基甲酸酯例如约 5 重量%或更少,其经管线 20 进入冷凝罐 17。冷凝罐 17 中的烷醇塔顶馏出物从这里经管道 21 通过冷凝器 22,此后将烷醇冷凝液经管道 23 转移储存。冷凝罐 17 中的异氰酸根合硅烷产物从这里通过管道 24 抽出,其一部分用阀 25 分出充当精馏塔 14 的回流液体,另一部分通过管线 26 转移储存。

[0061] 将主要含有未反应的甲硅烷基有机氨基甲酸酯以及少量异氰酸根合硅烷的来自精馏塔 15 的底部液体通过管道 27 循环回裂化区 13。

[0062] 在裂化区 13 中正制备异氰酸根合硅烷时,从所述裂化区中连续地清理出预定量的液体裂化反应介质,并通过管线 28 转移到三聚反应区 29,在这里发生所述清理出的裂化反应介质的组分的三聚化,以提供甲硅烷基异氰脲酸酯产物,其通过管道 30 抽出待储存,而烷醇副产物通过管道 31 抽出待储存。

[0063] 下面的例子解释本发明的方法。

[0064] 实施例

[0065] 在配备精馏塔的搅拌过的裂化反应器中,使事先蒸馏的不含裂化催化剂的 N-3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基氨基甲酸甲酯(由 3-氨基丙基三甲氧基硅烷(A-1110,得自 GE Silicones)和碳酸二甲酯制备)经历裂化条件(200 ~ 210°C 和 50 ~ 100mmHg)。当塔的特征表明已经完成裂化时,从辅助罐连续供入 N-3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基氨基甲酸酯。然后将 3-异氰酸根合丙基三甲氧基硅烷反应产物、未反应的 N-3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基氨基甲酸甲酯和甲醇副产物进行精馏,以提供用于商业使用的期望纯度的异氰酸酯。通过在引入氨基甲酸酯进料的约 10 重量%的速率下,利用周期性的底部取出从而清理出所述裂化区。将该清理出物转移到单独的三聚反应区,在这里如后面所述进行热三聚。

[0066] 向配备顶部搅拌器、Vigreux 塔、热电偶和蒸馏头的 2L 四颈圆底烧瓶中加入 670 克前述清理出的裂化反应介质,它由 62 重量%的 N-3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基氨基甲酸甲酯与 3-异氰酸根合丙基三甲氧基硅烷的混合物和 15 重量%的 1,3,5-三[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]异氰脲酸酯组成。该混合物用约 1.3mL 25 重量%的甲醇钠溶液和约 3mL 甲酸处理,以原位制备甲酸钠。然后在初始压力设定在 210mmHg 下,将搅拌过的反应混合物迅速加热到 210°C。温度在约 210°C 维持 1 小时。在该期间将压力逐渐降至 90mmHg。然后冷却和过滤该混合物。使用气相色谱仪测定氨基甲酸酯/异氰酸酯组合峰消失来测定转化,发现转化率为 89%。1,3,5-三[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]异氰脲酸酯占最终混合物的约 71 重量%。

[0067] 尽管已经参照一些实施方案描述了本发明的方法,但是,本领域的技术人员将理解,在不脱离本发明范围下可以作出许多变化,并且等价物可以代替其要素。另外,在不脱离其实质范围下,根据本发明的教导,可以作出许多修改以适合特定情况或材料。因此,希望本发明不局限于认为是执行本发明方法的最佳方案而公开的特定实施方案,而是本发明将包括落在所附权利要求的范围内的所有实施方案。

