República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) **PI 0610483-5 B1**

BRPI0610483B1

(22) Data de Depósito: 23/05/2006

(45) Data da Concessão: 25/08/2015
(RPI 2329)

(54) Título: PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE ISOCIANATOSILANO E DE SILILISOCIANURATO

(51) Int.Cl.: C07F7/18; C07F7/08

(30) Prioridade Unionista: 03/06/2005 US 11/144.464

(73) Titular(es): MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS INC.

(72) Inventor(es): PATRICK J. BURNS, SHAWN R. CHILDRESS

"PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE ISOCIANATOSILANO E DE SILILISOCIANURATO"

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Esta invenção refere-se a processos para a produção de isocianatosilanos e de 1,3,5-tris[(trialcoxisilil)alquil] isocianuratos.

É conhecida uma variedade de processos para a produção de isocianatosilanos.

As patentes americanas de número 3.494.951 e 3.607.909 descrevem processos para a produção de isocianatosilanos através da pirólise (craqueamento) de sililorganocarbamatos.

De acordo com o processo descrito na patente americana de número 5.393.910, o sililorganocarbamato é vaporizado em uma zona de reação em temperatura elevada, por exemplo, entre 300 ° C e 600 ° C, para formar um isocianatosilano.

A patente americana de número 6.008.396 apresenta o assim chamado processo "de óleo quente" para a produção de isocianatosilanos. De acordo com este processo, um carbamato ou organosilano (i.e., um sililorganocarbamato) é adicionado a um meio líquido inerte e a mistura assim formada é mantida em uma temperatura e em uma pressão efetiva para converter o carbamatoorganosilano em isocianatosilano.

A patente americana de número 6.388.117 descreve um processo de clivagem catalítica (craqueamento) de um carbamato ou organosilano (i.e., um sililorganocarbamato) na fase líquida para produzir isocianatosilanos, utilizando

clivagem e um reator de destilação. Uma porção do meio da reação, por exemplo,15 - 25% em peso, é purgada do fundo do reator para manter os componentes de alto peso molecular em um nível constante. O material purgado é então deixado misturar-se com álcool para esfriar o isocianatosilano, é redestilado, e uma porção do mesmo é introduzida no reator.

Os processos em fase vapor em temperatura elevada para a produção de isocianatosilanos são descritos na patente americana de número 5.393.910 e na publicação de solicitação de patentes americanas de números 2004/0049064 e 2004/0249179. Estes processos sofrem por requererem equipamento especializado capaz de operação em alta temperatura com o requisito concomitante de investimento elevado de capital.

A DE 10161272 descreve um processo onde um sililorgano- carbamato é craqueado na presença de um isocianato de alto peso molecular e de um catalisador de metal de transição.

A JP 09328489 descreve um processo onde 3-aminopropil- silano é primeiramente reagido com um isocianato, como MDI, para produzir a uréia correspondente que é então craqueada termicamente na presença de catalisador para produzir o isocianatosilano.

Uma quantidade de processos para a produção de isocianato- silanos utilizam o craqueamento em baixa temperatura de um derivado de carbamato.

A patente americana de número 4.697.009 descreve um processo para a produção de isocianatosilanos onde um

grupo de acil-uréia é utilizado como o grupo que sai, ao invés de alquil álcoois, que são mais comuns. Este processo sofre com a preparação intermediária que envolve uma separação difícil entre o solvente e o sal resultante.

A patente americana de número 4.064.151 apresenta a preparação de isocianatosilanos, através da preparação de um halosilil carbamato, pela reação direta entre o aminosilano, na presença de dióxido de carbono e compostos halosilil e um varredor ácido de amina terciária. O halosilil carbamato resultante é decomposto em uma temperatura relativamente baixa para produzir o isocianatosilano. É requerido um processo difícil para a obtenção do produto.

A DE 10.108.543 descreve um processo onde o sililorgano- carbamato é reagido diretamente com metil triclorosilano para produzir o carbamato N-silitado que então é decomposto sob aquecimento suave para produzir o isocianatosilano e uma quantidade equimolar de alcoxi- clorometilsilano. Este método sofre do requisito de um retentor ácido como trietilamina, que então requer a separação e o descarte ou reciclo.

Métodos diferentes de craqueamento típicos para a produção de isocianatosilanos são aqueles descritos na JP 09208589 e na patente americana de número 4.654.428, na qual um aminopropilsilano é reagido diretamente com fosgeno altamente tóxico para produzir o isocianato desejado.

Existe uma quantidade de processos conhecidos para a produção de sililisocianuratos. A patente americana de número 3.598.852 descreve um processo para a produção de sili-

lisocianurato, no qual um intermediário haloorganosilano é reagido com um cianato metálico na presença de um solvente polar com alto ponto de ebulição, como dimetilformamida. Posteriormente, o solvente polar é removido através de estripagem a vácuo. No entanto, o solvente é tóxico e é difícil de ser removido.

A patente americana de número 4.880.927 descreve um processo para a preparação de sililisocianurato no qual o sililisocianato é tratado termicamente ou é aquecido para a ciclização no trímero, na presença de um catalisador fortemente básico como um hidróxido ou um alcóxido de metal alcalino. No entanto, quando o processo é utilizado para a preparação de sililisocianurato, ele requer o isolamento de isocianato tóxico e resulta em um produto altamente colorido.

A patente americana de número 5.218.133 descreve o craqueamento de sililorganocarbamato na presença de catalisador de craqueamento sob aquecimento moderado e pressão sub-atmosférica para um intermediário de isocianatosilano não isolado e um subproduto de álcool, o isocianatosilano então sendo submetido à trimerização na presença de um catalisador de trimerização in situ, para produzir sililisocianurato. Os catalisadores de craqueamento típicos para este processo incluem alcóxidos de alumínio, titânio, magnésio e zircônio, tais como trietóxido de alumínio, que é indicado como sendo preferido, e carboxilatos de estanho, tais como dibutilestanho dilaurato, dibutilestanho diacetato e octoato estanoso, que são indicados como sendo preferidos. Os catalisadores de trimerização utilizados no processo da patente

americana de número 5.218.133 incluem metóxido de sódio e os sais de metal alcalino de ácidos orgânicos, tais como os sais de sódio, potássio, lítio e césio de ácido acético glacial, ácido propiônico, ácido butírico, ácido hexanóico, e semelhantes. Ambos o catalisador de craqueamento e o catalisador de trimerização estão presentes em toda a conversão do silil- organocarbamato em sililisocianurato, no processo da patente americana de número 5.218.133. Devido à toxidez e/ou considerações ambientais, os catalisadores de craqueamento contendo alumínio e contendo estanho mencionados anteriormente, se forem sólidos, devem ser separados da corrente de produto líquida, ou se são líquidos, permanecerão dissolvidos na corrente de produto onde eles podem provocar instabilidades, tais como um aumento na cor e/ou afetar adversamente o uso final do produto de silil- isocianurato.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

De acordo com a invenção atual, é apresentado um processo para a produção de isocianatosilano e sililisocianurato, o qual é composto de:

a) produção de um meio de reação de craqueamento composto de sililorgano carbamato e, opcionalmente, uma quantidade cataliticamente efetiva de catalisador de craqueamento, em uma zona de reação de craqueamento;

b) submeter-se o meio de reação de craqueamento na zona de reação de craqueamento a condições de reação de craqueamento para produção de isocianatosilano e do subproduto alcanol;

c) recuperação do isocianatosilano e do subproduto

de alcanol da zona de reação de craqueamento;

d) purga de uma porção do meio de reação de craqueamento durante e/ou após a reação de craqueamento;

e) introdução do meio de reação de craqueamento purgado em uma zona de reação de trimerização; e,

f) submeter-se o meio de reação de craqueamento purgado na zona de reação de trimerização a condições de reação de trimerização para a produção de sililisocianurato e do subproduto alcanol.

A etapa de purga (d) serve para várias finalidades importantes; (1) ela mantém o meio de reação de craqueamento na zona de reação de craqueamento sob condições estáveis, (2) ela remove as impurezas, que de outra forma poderiam se acumular na zona de reação de craqueamento ao longo do tempo, e têm um efeito prejudicial na cinética e/ou na velocidade da reação, (3) ela estabiliza o produto isocianatosilano na presença de impurezas prejudiciais que poderiam ser destiladas no topo devido às condições de reação de degradação e (4) ela fornece matérias-primas para a produção de sililisocianurato a partir de uma matéria-prima comum de sililorgano- carbamato.

O processo da invenção pode produzir um rendimento quase quantitativo de isocianatosilano e de sililisocianurato, ambos sendo produtos industrialmente importantes, dessa forma reduzindo grandemente ou eliminando os desperdícios associados com os processos conhecidos para a produção destes produtos.

BREVE DESCRIÇÃO DO DESENHO

A Figura 1 é um diagrama de fluxograma ilustrando o processo da invenção para a produção simultânea de isocianatosilano em uma zona de reação de craqueamento e de silisocianurato em uma zona de reação de trimerização.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Na etapa de craqueamento do processo da invenção, pelo menos um sililorganocarbamato da fórmula geral

$Ra^1SiX_{(3-a)}RNHCOOR^2$

onde R é um grupo de hidrocarbonetos divalente de 2 a 11 átomos de carbono, e de preferência, de 3 a 5 átomos de carbono; cada R^1, independentemente, é um grupo alquila alquilado ou halogenado de 1 a 8 átomos de carbono, um grupo arila com pelo menos 6 átomos de carbono ou um grupo aralquila com pelo menos 7 átomos de carbono; R^2 é um grupo alquila tendo 1 a 8 átomos de carbono; X é um grupo alcoxila hidrolizável; e a é um número inteiro de 0 a 3, é craqueado, opcionalmente, na presença de um catalisador de craqueamento, sob condições de reação de craqueamento, para produzir isocianuratosilano da fórmula geral

$OR_a^1SiX_{(3-a)}RNCO$

e o subproduto alcanol da fórmula geral

R^2OH

no qual R, R^1, R^2 e X têm os significados mencionados anteriormente.

O sililorganocarbamato do qual o isocianatosilano mencionado anteriormente é obtido, pode ser preparado de acordo com qualquer processo conhecido ou convencional, com por exemplo, os processos das patentes americanas de número

5.218.133 e 6.673.954, o teor integral das quais é incorporado aqui como referência. Em resumo, o sililorgano- carbamato pode ser preparado pela reação de um aminosilano, como por exemplo, um aminoalquiltrietoxi- silano como aminopropil-trimetoxisilano, aminopropil trietoxisilano, etc, com um dialquil carbonato, diaril carbonato ou mistura dos mesmos, como dimetilcarbonato, dietilcarbonato, dipropilcarbonato, dibutilcarbonato, difenil- carbonato, etc, na presença de um catalisador básico, como por exemplo, um alcóxido de metal alcalino, como metóxido de sódio (metilato de sódio), o qual, após a reação para produção do sililorganocarbamato, é neutralizado com um ácido carboxílico, como ácido fórmico, ácido acético glacial, ácido propanoico, ácido butanóico, etc. para formar o carboxilato de metal alcalino correspondente, i.e., um sal carboxilato que é útil como um catalisador para a reação de craqueamento do processo desta invenção.

Quando conduzindo a operação de craqueamento desta invenção na presença de catalisador de craqueamento, é vantajoso utilizar-se um sililorganocarbamato no processo desta invenção, que é feito com um alcóxido de metal alcalino posteriormente neutralizado com ácido carboxílico, porque o catalisador de craqueamento para esta operação já estará então presente no reagente de sililorganocarbamato. Assim sendo, um aspecto especial desta invenção é a preparação de um sililorganocarbamato desta forma para utilização na etapa de craqueamento do processo aqui. A preparação do reagente de sililorganocarbamato da forma mencionada anteriormente, evi-

ta a necessidade de remoção do sal carboxilato de metal alcalino do mesmo que é indicado como sendo preferido na patente americana de número 5.218.133. Se desejado, o sal presente no sililorganocarbamato pode ser removido do mesmo por métodos conhecidos, tais como filtração e/ou destilação. A remoção de uma porção do sal é vantajosa na zona de craqueamento, porque o sal age como um forte catalisador de trimerização.

Exemplos de reagente sililorganocarbamato que são úteis para executarem a etapa de craqueamento do processo desta invenção, são metil N-3-(trimetoxi silil)-propilcarbamato, etil N-3-(trimetoxisilil)propilcarbamato, metil N-3-(trietoxi- silil)propilcarbamato, metil N-3-(metildimetoxisilil)propil- carbamato, metil N-3-(dimetilmetoxisilil)propilcarbamato, metil N-3-(trietoxisilil)propilcarbamato, etil N-3-(trietoxi- silil)propilcarbamato, metil N-4-(trimetoxisilil)butil- carbanato, metil N-3-(trietoxisilil)butilcarbamato, e semelhantes.

Quando é utilizado um catalisador de craqueamento, ele pode ser qualquer daqueles anteriormente utilizados para esta reação, como por exemplo, aqueles apresentados na patente americana de número 5.218.133, o teor integral da qual é incorporada aqui como referência. Vantajosamente, o catalisador de craqueamento é escolhido como sendo um sal de carboxilato, especialmente, pelo menos um carboxilato amônio, um carboxilato de metal alcalino ou um carboxilato de metal alcalino terroso.

O termo "amônio" deve ser entendido aqui como incluindo o cátion amônio, NH_4^+, e as variantes di- , tri- e tetraidrocarbil substituídos do mesmo.

O termo "carboxilato" deve ser entendido aqui como significando o sal de um ácido monocarboxilico, um ácido dicarboxílico ou um anidrido ácido de até cerca de 20 átomos de carbono e vantajosamente, de até cerca de 12 átomos de carbono.

São ilustrativos de catalisadores de craqueamento do sal carboxilato de amônio aqui, o formiato de amônio, acetato de amônio, propanoato de amônio, n-butanoato de amônio, n-pentanoato de amônio, 2-metilpropanoato de amônio, 3-metilbutanoato de amônio (valerato), benzoato de amônio, acetato de tetrametilamônio, acetato de tetraetilamônio, acetato de tetrabutilamônio, 2-etilexanoato de tetrametil amônio, 2-etilexanoato de tetraetilamônio, benzoato de tetrametilamônio, benzoato de tetraetilamônio, benzoato de tetrapropilamônio, benzoato de tetrabutilamônio, e semelhantes.

São ilustrativos dos carboxilatos de metal alcalino, formiato de lítio, acetato de lítio, propanoato de lítio, formiato de sódio, acetato de sódio, propanoato de sódio, n-butanoato de sódio, n-hexanoato de sódio, oleato de sódio, laurato de sódio, palmitato de sódio, malonato dissódico, succinato dissódico, adipato dissódico, e semelhantes.

São ilustrativos de catalisadores de craqueamento de carboxilato alcalino terroso metálico aqui os carboxilatos de cálcio, magnésio e bário derivados de ácido fórmico, ácido acético, ácido propanoico, ácido n-butanóico, e seme-

lhantes.

Os carboxilatos de metal alcalino são rapidamente disponíveis ou são facilmente produzidos, por exemplo, in situ, e geralmente produzem bons resultados. Os formiatos de metal alcalino são especialmente vantajosos para uso aqui, pelo fato de parecerem ser mais rapidamente removidos através de filtração da mistura de produto da reação do que, os acetatos e os carboxilatos correspondentes de ácidos carboxílicos maiores. O sal carboxilato de metal alcalino, vantajosamente, já está presente no reagente silil- organocarbamato, devido ao procedimento de produção descrito acima no qual o catalisador de alcóxido de metal alcalino usado na produção de sililorganocarbamato é neutralizado após a reação com ácido carboxílico. Alternativamente, o carboxilato de metal alcalino pode ser gerado in situ, pela adição de alcóxido de metal alcalino e ácido carboxilico no sililorganocarbamato e/ou o carboxilato de metal alcalino preparado previamente pode ser adicionado no sililorganocarbamato.

Independentemente de como o catalisador sal de carboxilato opcional é introduzido no meio da reação, quando ele é utilizado aqui, ele estará presente em uma quantidade cataliticamente efetiva para a reação de craqueamento. Com a transferência de uma porção do meio de reação de craqueamento para a zona de trimerização, o catalisador sal de carboxilato opcional estará também presente para a reação de trimerização, para produzir o produto sililisocianurato. Em geral, cerca de 0,01 a cerca de 1% em peso, e vantajosamente, cerca de 0,05 a 0,2% em peso de catalisador de sal

carboxilato, com base na quantidade total de sililorganocarbamato no meio de reação de craqueamento líquido podem ser utilizados geralmente com bons resultados.

A etapa de craqueamento do processo da invenção pode ser executada aquecendo-se a mistura da reação contendo um sililorganocarbamato, opcionalmente, na presença de catalisador de craqueamento de sal de carboxilato, nas condições de craqueamento adequadas, por exemplo, em temperatura elevada e em pressão sub-atmosférica, por um período suficiente de tempo para que aconteça a conversão do sililorganocarbamato em isocianatosilano. Podem ser utilizadas condições em fase gasosa ou em fase líquida. As condições, vantajosamente, são aquelas para a reação em fase líquida. Quando a zona de reação de craqueamento é operada sob condições de fase gasosa, o meio da reação de craqueamento será purgado do fundo do aparelho de retificação associado com a zona de reação de craqueamento, por exemplo, a coluna de retificação 15 da Figura 1. Quando a zona de reação de craqueamento é operada sob condições de fase líquida, o meio de reação de craqueamento será purgado da zona de reação de craqueamento, i.e., a zona de reação de craqueamento 13 da Figura 1. Embora possa ser utilizado um solvente orgânico inerte ou uma mistura de solventes, normalmente há pouca vantagem em se fazer isso.

Aqueles adestrados na arte rapidamente poderão otimizar as condições de craqueamento para um reagente específico de sililorganocarbamato e, se utilizado, o catalisador de craqueamento de sal de carboxilato opcional, utili-

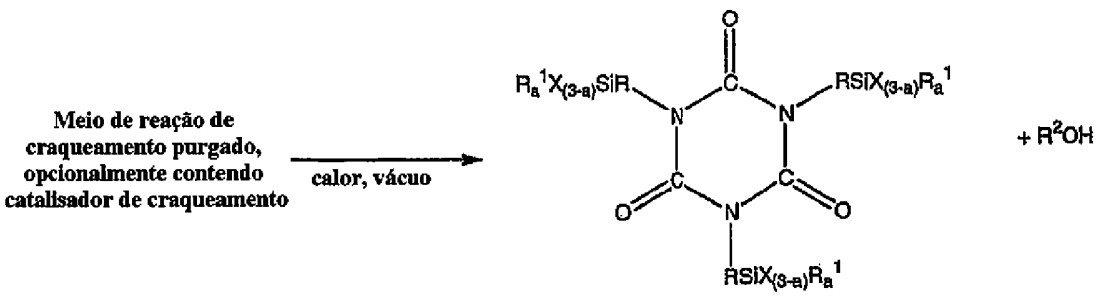
zando procedimentos experimentais diretos. Tempos de residência variando de cerca de 1 minuto até cerca de 24h, vantajosamente, de cerca de 15 minutos até cerca de 5h, as temperaturas variando de cerca de 140 ° C a cerca de 500 ° C, vantajosamente, de cerca de 180 ° C a cerca de 220 ° C, e as pressões variando de cerca de 5 a cerca de 500 mm de Hg, vantajosamente, de cerca de 50 a cerca de 300 mm de Hg, geralmente produzem bons resultados.

Exemplos de isocianatosilano que podem ser produzidos na etapa de reação de craqueamento são 3-isocianatopropil- trimetoxisilano, 3-isocianatopropilmetil-dimetoxisilano, 4-isocianatobutiltrimetoxisilano, 4-isocianatobutilmetil- dimetoxisilano, 3-isocianatopropiltrietoxisilano, 3- isocianatopropiletildietoxisilano, 3-isocianatopropildimetil- metoxisilano, 4-isocianatobutiltrietoxisilano, 3-isocianato- propilfenilmetilmetoxisilano, e semelhantes.

Durante e/ou após as etapa de reação de craqueamento descritas anteriormente para a produção de isocianatosilano, uma porção predeterminada do meio de reação de craqueamento será purgada continuamente ou intermitentemente e será transferida para a zona de trimerização, onde a produção de sililisocianurato acontece. Por exemplo, cerca de 1 a cerca de 70, e vantajosamente, cerca de 10 a cerca de 50% em peso do meio de reação de craqueamento, com base no peso da alimentação de silil- organocarbamato que entra, pode ser continuamente purgado da zona de reação de craqueamento. O meio de reação de craqueamento purgado pode ser transferido

diretamente para a zona de reação de trimerização, para sofrer lá a conversão para sililisocianurato ou ele pode ser temporariamente estocado em um tanque ou vaso de armazenagem, de forma que após o término da reação de craqueamento, o meio de reação de craqueamento estocado possa ser reintroduzido na zona do qual ele foi purgado, agora sendo operada como zona de reação de trimerização.

A conversão do meio de reação de craqueamento purgado na zona de reação de trimerização pode ser representada pelo esquema de reação geral:



na qual cada R, R^1, X e a têm os significados mencionados anteriormente.

De forma semelhante a reação de craqueamento, a reação de trimerização pode ser executada na presença ou ausência de catalisador. Vantajosamente, quando é desejado o uso de catalisador para a reação de trimerização, ele será o mesmo catalisador de carboxilato de metal alcalino, metal alcalino terroso ou de amônio, opcionalmente utilizado na operação de craqueamento.

Entre os sililisocianuratos que podem ser obtidos na etapa de trimerização do processo da invenção, estão

1,3,5-tris(trimetoxisililpropil)isocianurato, 1,3,5-tris(metildimetoxi- sililpropil)isocianurato, 1,3,5-tris(trimetoxisililbutil)- isocianurato, 1,3,5-tris(metildimetoxisililbutil)isocianurato, 1,3,5-tris(trietoxisililpropil)isocianurato, 1,3,5-tris(fenilmetilmetoxisililpropil)isocianurato, e semelhantes.

O processo da invenção será agora descrito de acordo com a Figura 1, um diagrama de fluxograma ilustrando a produção de isocianatosilano em uma zona de reação de craqueamento operada sob condições de reação em fase líquida e simultaneamente, a conversão do meio de reação de craqueamento purgado em sililisocianurato em uma zona de reação de trimerização.

As condições de reação de trimerização podem ser as mesmas, ou diferentes daquelas utilizadas na operação de craqueamento, e vantajosamente, incluem tempos de residência de cerca de 30 minutos até cerca de 24h, vantajosamente, de cerca de 4 até cerca de 10h, temperaturas de cerca de 150 a cerca de 300 ° C, vantajosamente, de cerca de 180 a cerca de 220 ° C, e pressões da ordem de cerca de 5 a cerca de 500 mm de Hg, vantajosamente, de cerca de 80 a cerca de 300 mm de Hg.

A alimentação de sililorganocarbamato, opcionalmente contendo o catalisador de carboxilato de metal alcalino, metal alcalino terroso e/ou de amônio, no duto 10 é pré- aquecido pela passagem através do trocador de calor 11 e é introduzido através do duto 12 na base da zona de reação

de craqueamento 13 onde acontece o craqueamento do sililorganocarbamato sob condições de fase líquida para a produção de isocianatosilano e do subproduto alcanol. Quando a reação de craqueamento prossegue, o produto isocianatosilano, o subproduto alcanol e os produtos de topo de sililorganocarbamato não reagidos são introduzidos através do duto 14 para dentro da base da coluna de retificação 15 que é fornecida através dos dutos 16 com o refluxo do tanque de condensado 17. Os produtos de topo gás/líquido e na coluna de retificação 15 passam através da linha 18 pelo condensador 19 para produzirem um condensado de isocianatosilano de grau técnico contendo uma pequena quantidade de sililorganocarbamato não reagido, por exemplo, cerca de 5% em peso ou menos do mesmo, que entra no tanque de condensado 17 através da linha 20. Os produtos de topo de alcanol no tanque de condensado 17 passam através do duto 21 pelo condensador 22, e o condensado de alcanol posteriormente é transferido através do duto 23 para estocagem. Um produto de isocianatosilano no tanque de condensado 17 é retirado do mesmo através do duto 24 com uma porção do mesmo sendo desviada pela válvula 25 para servir como líquido de refluxo para a coluna de retificação 14 com outra porção do mesmo sendo transferida através da linha 26 para estocagem.

O produto de fundo líquido da coluna de retificação 15 contendo principalmente sililorganocarbamato não reagido, juntamente com uma pequena quantidade de isocianatosilano, são reciclados através do duto 27 para a zona de craqueamento 13.

Como o isocianatosilano está sendo produzido na zona de craqueamento 13, uma quantidade predeterminada de meio de reação de craqueamento líquido é continuamente purgada do mesmo e é transferida através da linha 28 para a zona de reação de trimerização 29 onde acontece a trimerização dos componentes do meio de reação de craqueamento purgado, para produzir o produto de sililisocianurato, retirado para estocagem através do duto 30 e o subproduto alcanol, retirado para estocagem através do duto 31.

O exemplo seguinte é ilustrativo do processo da invenção.

EXEMPLO

Em um reator de craqueamento com agitação equipado com coluna de retificação, metil N-3-(trimetoxisilil)propilcarbamato (feito a partir de 3-aminopropiltrietoxisilano (A-1110 da GE Silicones) e dimetilcarbonato) não contendo nenhum catalisador de craqueamento, foi submetido a condições de craqueamento (200 - 210 ° C e 50 -100 mm de Hg. Quando o perfil da coluna indicou que aconteceu o craqueamento, o N-3-(trimetoxisilil)propilcarbamato foi alimentado continuamente a partir de um tanque auxiliar. O produto da reação 3-isocianatopropiltrimetoxisilano, metil N-3-(trimetoxisilil)propilcarbamato e um subproduto de metanol foram então retificados para produzirem isocianato com a pureza desejada para uso comercial. Periodicamente, a zona de craqueamento foi purgada utilizando-se uma retirada do fundo com uma vazão de aproximadamente 10% em peso da alimentação de carbamatos entrante. Esta purga foi transferida para uma

zona de reação de trimerização em separado, onde ela foi trimerizada termicamente conforme descrito aqui posteriormente.

Em um frasco de fundo redondo com quatro pescoços de 2 litros equipado com agitador no topo, coluna Vigreux, termopar, e parte superior de destilação, foram adicionadas 670 g do meio de reação de craqueamento purgado mencionado anteriormente, que consistia de uma mistura a 62% em peso de etil N-3-(trimetoxiilil)propilcarbamato e 3- isocianatopropiltrimetoxisilano e 15% em peso de 1,3,5-tris[3-(trimetoxisilil)propil]-isocianurato. Esta mistura foi tratada com aproximadamente 1,3 ml de solução de metóxido de sódio a 25% em peso e aproximadamente 3 ml de ácido fórmico para produzir formiato de sódio in situ. A mistura da reação agitada foi então rapidamente aquecida até 210 ° C com a pressão inicial ajustada em 210 mm de Hg. A temperatura foi mantida em torno de 210 ° C durante 1 hora. A pressão foi gradualmente reduzida até 90 mm de Hg durante este período. A mistura foi então resfriada e filtrada. A conversão, que foi medida através do desaparecimento dos picos combinados de carbamato/isocianato utilizando-se cromatografia gasosa, foi determinada como sendo de 89%. O 1,3,5-tris[3-(trimetoxisilil)propil]isocianurato constituía aproximadamente 71% em peso da mistura final.

Embora o processo da invenção tenha sido descrito com referência a certas realizações, ficará entendido por aqueles adestrados na arte que poderão ser feitas várias alterações na mesma e equivalentes poderão ser substituídos

por elementos dos mesmos sem se afastarem do escopo da invenção. Além disso, várias modificações poderão ser feitas para adaptarem uma situação especial ou um material aos ensinamentos da invenção, sem se afastarem do escopo essencial da mesma. Assim sendo, pretende-se que a invenção não seja limitada pela realização especifica apresentada como a melhor forma contemplada para se executar o processo da invenção, mas que a invenção inclua todas as realizações que se enquadrem dentro do escopo das reivindicações anexas.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de isocianatosilanos e silil- isocianurato, **CARACTERIZADO** pelo fato de compreender:

a) produção de um meio de reação de craqueamento compreendendo sililorganocarbamato, e opcionalmente, uma quantidade cataliticamente efetiva de catalisador de craqueamento, em uma zona de reação de craqueamento;

b) submeter o meio de reação de craqueamento na zona de reação de craqueamento às condições de reação de craqueamento, para produzir o isocianatosilano e o subproduto alcanol;

c) recuperação do isocianatosilano e do subproduto alcanol da zona de reação de craqueamento;

d) purga de uma porção do meio de reação de craqueamento durante e/ou após a reação de craqueamento;

e) introdução do meio de reação de craqueamento purgado para uma zona de reação de trimerização; e

f) submeter o meio de reação de craqueamento purgado na zona de reação de trimerização às condições de reação de trimerização para a produção do sililisocianurato e do subproduto alcanol.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato da zona de reação de craqueamento e/ou a zona de trimerização ser operada sob condições de fase líquida.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADO** pelo fato do meio de reação de craqueamento conter, como catalisador de craqueamento, pelo menos um sal

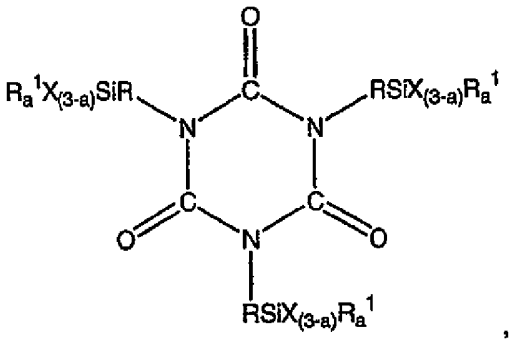
carboxilato escolhido do grupo consistindo de carboxilato de amônio, carboxilato de metal alcalino e carboxilato de metal alcalino terroso, o meio de reação de craqueamento purgado sendo introduzido na zona de trimerização contendo o referido catalisador como o catalisador de trimerização.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato do sililorganocarbamato ter a fórmula geral $R_a^1SiX_{(3-a)}RNHCOOR^2$,

o isocianatosilano ter a fórmula geral

$R_a^1SiX_{(3-a)}RNCO$,

o sililisocianurato ter a fórmula geral



,

e o subproduto alcanol ter a fórmula geral

R^2OH

onde R é um grupo de hidrocarbonetos divalentes de 2 a 11 átomos de carbono; R^1 é uma alquila ou grupo alquila halogenado com 1 a 8 átomos de carbono, um grupo arila com pelo menos 6 átomos de carbono ou um grupo aralquila com pelo menos 7 átomos de carbono; R^2 é um grupo alquila tendo 1 a 8 átomos de carbono; X é um grupo alcóxi hidrolizável; e a é um número inteiro de 0 a 3.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 4, **CARACTERIZADO** pelo fato do sililorganocarbamato ser pelo menos um dos metil N-3-(trimetóxisilil)-propilcarbamato, etil N-3-(trimetóxisilil)-propilcarbamato, metil N-3-(trietóxisilil)-propilcarbamato, metil N-3-(metildimetóxisilil)-propilcarbamato, metil N-3-(dimetilmetóxisilil)-propilcarbamato, metil N-3-(trietóxisilil)propilcarbamato, etil N-3-(trietóxi- sililpropilcarbamato, metil N-4-(trimetóxisilil)butil- carbamato e metil N-4-(trietóxisilil)butilcarbamato, o isocianatosilano ser pelo menos um de 3-isocianatopropiltrimetóxisilano, 3-isocianatopropilmetildimetóxisilano, 4-isocianatobutiltrimetóxisilano, 4-isocianatobutilmetildimetóxisilano, 3-isocianatopropiltrietóxisilano, 3-isocianatopropiletildietóxisilano, 3-isocianatopropildimetilmetóxisilano, 4-isocianatobutiltrietóxisilano e 3-isocianatopropilfenilmetilmetóxisilano e o sililisocianurato ser pelo menos um dos 1,3,5-tris(trimetóxisililpropil)- isocianurato, 1,3,5-tris(metildimetóxisililpropil)isocianurato, 1,3,5-tris(metildietóxisililpropil)isocianurato, 1,3,5-tris(trimetóxisililbutil)isocianurato, 1,3,5-tris(metildimetóxisililbutil)isocianurato, 1,3,5-tris(trietóxisililpropil) isocianurato e 1,3,5-tris(fenilmetilmetóxisililpropil)isocianurato.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 3,

CARACTERIZADO pelo fato do sal carboxilato ser um sal carboxilato de metal alcalino de um ácido carboxilico com 1 a cerca de 20 átomos de carbono, o sal opcionalmente estando na forma anidra.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 3, **CARACTERIZADO** pelo fato do sal carboxilato ser um sal carboxilato de metal alcalino de um ácido carboxilico com 1 a cerca de 12 átomos de carbono, o sal opcionalmente estando na forma anidra.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 3, **CARACTERIZADO** pelo fato do sal carboxilato de metal alcalino ser escolhido do grupo consistindo de formiato de lítio, formiato de sódio, formiato de potássio, acetato de lítio, acetato de sódio, acetato de potássio, propanoato de lítio, propanoato de sódio, propanoato de potássio, e misturas dos mesmos, opcionalmente, na forma anidra.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 3, **CARACTERIZADO** pelo fato do sililorganocarbamato conter um sal carboxilato de metal alcalino e ser obtido pelo processo que compreende a reação de um aminoorganosilano com um dialquil carbonato na presença de um catalisador alcóxido de metal alcalino para produzir sililorganocarbamato e a neutralização do alcóxido de metal alcalino com ácido carboxílico para produzir um sal carboxilato de metal alcalino que permanece no sililorganocarbamato para funcionar como catalisador de craqueamento na zona de reação de craqueamento.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 9, **CARACTERIZADO** pelo fato do alcóxido de metal alcalino ser

pelo menos um dos metóxido de sódio, etóxido de sódio, propóxido de sódio, terc-butoxido de sódio, metóxido de potássio, etóxido de potássio, propóxido de potássio ou terc-butoxido de potássio e o ácido carboxílico ser pelo menos um dos ácido fórmico, ácido acético e ácido propanóico.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 9, **CARACTERIZADO** pelo fato do sililorganocarbamato conter cerca de 0,01 a cerca de 1% em peso de carboxilato de metal alcalino.

12. Processo, de acordo com a reivindicação 9, **CARACTERIZADO** pelo fato do sililorganocarbamato conter cerca de 0,05 a cerca de 0,2% em peso de carboxilato de metal alcalino.

13. Processo, de acordo com a reivindicação 9, **CARACTERIZADO** pelo fato do sal carboxilato de metal alcalino ser escolhido do grupo consistindo de formiato de lítio, formiato de sódio, formiato de potássio, acetato de lítio, acetato de sódio, acetato de potássio, propanoato de lítio, propanoato de sódio, propanoato de potássio, e misturas dos mesmos, opcionalmente, na forma anidra.

14. Processo, de acordo com a reivindicação 3, **CARACTERIZADO** pelo fato do sal carboxilato estar presente com cerca de 0,01 a cerca de 0,5% em peso, com base na quantidade total de sililorganocarbamato.

15. Processo, de acordo com a reivindicação 3, **CARACTERIZADO** pelo fato do sal carboxilato estar presente com cerca de 0,05 a cerca de 0,2% em peso, com base na quantidade total de sililorganocarbamato.

16. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato das condições de reação na zona de reação de craqueamento incluírem um tempo de residência no mesmo de cerca de 1 minuto até cerca de 24h, uma temperatura de cerca de 140 ° C a cerca de 500 ° C e uma pressão de cerca de 5 a cerca de 500 mm de Hg, e as condições da reação na zona de reação de trimerização incluírem um tempo de residência de cerca de 30 minutos até cerca de 24h, uma temperatura de cerca de 150 a cerca de 300 ° C, e uma pressão de cerca de 5 a cerca de 500 mm de Hg.

17. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato das condições de reação na zona de reação de craqueamento incluírem um tempo de residência entre cerca de 15 minutos até cerca de 5h, uma temperatura de cerca de 180 ° C a cerca de 220 ° C e uma pressão de cerca de 50 a cerca de 300 mm de Hg, e as condições da reação na zona de reação de trimerização incluírem um tempo de residência de cerca de 4 minutos até cerca de 10h, uma temperatura de cerca de 180 a cerca de 220 ° C, e uma pressão de cerca de 80 a cerca de 300 mm de Hg.

18. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que, durante o craqueamento, uma porção predeterminada do meio de reação de craqueamento é purgada intermitentemente ou continuamente e é transferida para uma zona de trimerização separada, ou alternativamente, é transferida para um vaso de estocagem onde ela permanece dependendo da troca da zona de reação de craqueamento com a zona de reação de trimerização, o meio de reação de craquea-

mento então sendo retirado do vaso de estocagem para servir como alimentação para a zona de reação de trimerização.

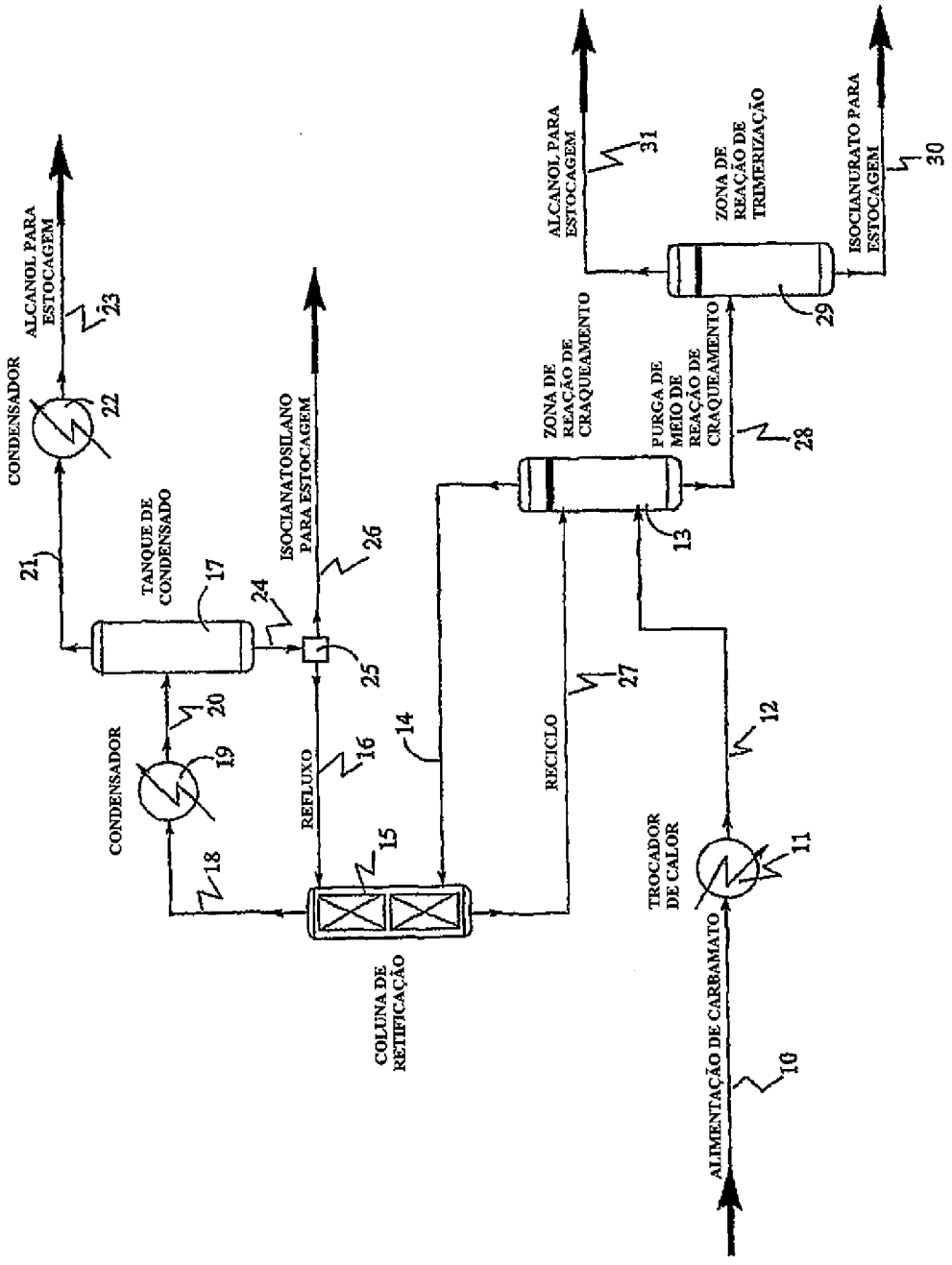
19. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que, durante o craqueamento, cerca de 1 a cerca de 70% em peso do meio de reação de craqueamento é purgado, com base no peso de sililorganocarbamato presente na alimentação para a zona de reação de craqueamento.

20. Processo, de acordo com a reivindicação 17, **CARACTERIZADO** pelo fato de que, durante o craqueamento, cerca de 10 a cerca de 50% em peso do meio de reação de craqueamento é purgado, com base no peso de sililorgano- carbamato presente na alimentação para a zona de reação de craqueamento.

21. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato do catalisador de craqueamento estar presente na zona de craqueamento e o catalisador de trimerização estar presente na zona de trimerização.

22. Processo, de acordo com a reivindicação 3, **CARACTERIZADO** pelo fato de catalisador de trimerização adicional ser introduzido na zona de trimerização.

FIG. 1


ALCANOL PARA ESTOCAGEM
23
CONDENSADOR
22
21
TANQUE DE CONDENSADO
17
24
ISOCIANATOSILANO PARA ESTOCAGEM
26
25
20
CONDENSADOR
19
18
REFLUXO
16
15
14
COLUNA DE RETIFICAÇÃO
RECICLO
27
ZONA DE REAÇÃO DE CRAQUEAMENTO
PURGA DE MEIO DE REAÇÃO DE CRAQUEAMENTO
28
13
ALCANOL PARA ESTOCAGEM
31
ZONA DE REAÇÃO DE TRIMERIZAÇÃO
29
ISOCIANURATO PARA ESTOCAGEM
30
12
TROCADOR DE CALOR
11
ALIMENTAÇÃO DE CARBAMATO
10

RESUMO

"PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE ISOCIANATOSILANO E DE SILILISOCIANURATO"

É apresentado um processo para a produção de isocianatosilano a partir de sililorganocarbamato em uma zona de craqueamento com uma porção predeterminada de meio de reação purgado sendo convertida em uma zona de trimerização em sililisocianurato.