



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101133068 B

(45) 授权公告日 2012. 11. 07

(21) 申请号 200680007107. 2

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2006. 03. 15

C07F 7/08 (2006. 01)

C07F 7/21 (2006. 01)

(30) 优先权数据

60/666, 139 2005. 03. 29 US

60/673, 213 2005. 04. 20 US

(56) 对比文件

US 4382145 A, 1983. 05. 03, 全文.

US 3983148 A, 1976. 09. 28, 全文.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 09. 04

审查员 常晓屿

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/009508 2006. 03. 15

(87) PCT申请的公布数据

W02006/104702 EN 2006. 10. 05

(73) 专利权人 陶氏康宁公司

地址 美国密执安

(72) 发明人 A·B·甘米 C·D·加蒂

R·L·赫尔姆 C·J·科兹恩斯奇

D·G·万科沃林

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 张钦

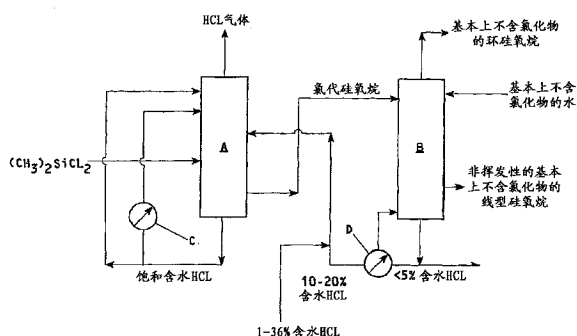
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

反应性蒸馏氯代硅烷

(57) 摘要

在第一超共沸盐酸蒸馏塔 A 内水解氯代硅烷例如二甲基二氯硅烷, 产生环硅氧烷、氯代硅氧烷和氯化氢气体。在第二亚共沸盐酸蒸馏塔 B 内, 根据其挥发性, 洗涤并分离环硅氧烷和氯代硅氧烷, 产生基本上不含氯化物的挥发性环硅氧烷物流和基本上不含氯化物的非挥发性硅氧烷物流。该方法基本上是氯化物有效的方法。



1. 一种水解氯代硅烷的方法,包括:

(i) 将一种或多种氯代硅烷进料到第一超共沸的盐酸蒸馏塔内,和从第一塔中除去环硅氧烷和线型氯代硅氧烷;

(ii) 将基本上不含氯化物的水进料到第二亚共沸的盐酸蒸馏塔内;

(iii) 从第一塔的上部除去 HCl 气体;

(iv) 从第一塔的下部除去饱和的含水 HCl,并将其循环到第一塔的上部;

(v) 将环硅氧烷和线型氯代硅氧烷从第一塔进料到第二塔中;

(v i) 从第二塔的上部除去基本上不含氯化物的环硅氧烷,和从第二塔的下部除去挥发性的基本上不含氯化物的硅氧烷;和

(vii) 从第二塔的下部除去含水 HCl 并将其循环到第一塔中。

2. 权利要求 1 的方法,进一步包括:

在第二塔内,在低于其各自的沸点的温度和压力下,分离挥发性和非挥发性环硅氧烷与线型氯代硅氧烷;

作为在第一塔或第二塔内环硅氧烷和线型氯代硅氧烷的停留时间的函数,或者作为在第一塔或第二塔内 HCl 浓度的函数,控制在第一塔或第二塔内环硅氧烷和线型氯代硅氧烷的分子量;和

作为在第一塔或第二塔内环硅氧烷的停留时间的函数,或者作为在第一塔或第二塔内温度和压力的函数,控制在第一塔或第二塔内的环硅氧烷的含量。

3. 前述任何一项权利要求的方法,进一步包括:

部分汽化从第二塔的下部除去的含水 HCl,将加热的含水 HCl 的第一液体部分循环到第一塔中,和将第二蒸汽部分循环到第二塔的下部。

4. 权利要求 1 的方法,其中进料到第二塔内的基本上不含氯化物的水的用量范围为小于进料到第一塔的氯代硅烷用量所要求的化学计 量用量到大于进料到第一塔的氯代硅烷的用量所要求的化学计量用量。

5. 权利要求 1 的方法,进一步包括:

从外部来源进料 1-36%的含水 HCl 到第一塔中,和以来自第一塔上部的 HCl 气体形式从外部来源中回收 HCl。

6. 权利要求 1 的方法,其中从第二塔的下部中除去的含水 HCl 是含有小于共沸浓度的含水 HCl 的物流。

7. 权利要求 1 的方法,其中进料到第一塔中的一种或多种氯代硅烷选自二甲基二氯硅烷、二乙基二氯硅烷、二正丙基二氯硅烷、二异丙基二氯硅烷、二正丁基二氯硅烷、二异丁基二氯硅烷、二叔丁基二氯硅烷、正丁基甲基二氯硅烷、十八烷基甲基二氯硅烷、二苯基二氯硅烷、苯基甲基二氯硅烷、二环己基二氯硅烷、甲基二氯硅烷和三甲基氯代硅烷;

其中进料到第一塔中的一种或多种氯代硅烷是液体或蒸汽;和

其中进料到第一塔中的一种或多种氯代硅烷包括二甲基二氯硅烷。

8. 权利要求 1 的方法,其中从第二塔的上部除去的基本上不含氯化物的环硅氧烷含有 > 95%的含有小于 6 个硅原子的环硅氧烷。

9. 权利要求 1 的方法,其中机械地或者作为通过在第一塔和第二塔内蒸汽 / 液体接触所产生的湍流的结果,搅拌第一塔和第二塔中的内容物。

反应性蒸馏氯代硅烷

[0001] 发明背景

[0002] 本发明涉及使通常包括在水解氯代硅烷以生产含聚硅氧烷的水解物的方法中的回收氯化氢中的加工步骤最小化的方法。

[0003] 聚二甲基硅氧烷聚合物的制造是多步方法。由直接法获得的氯代硅烷的水解是本领域公知的且得到环状和线型硅烷醇封端的低聚物（称为水解物）的混合物。在一些情况下，还获得氯封端的聚合物。

[0004] 通过水解条件，例如氯代硅烷与水之比、温度、接触时间和溶剂，来控制环状低聚物与线型低聚物之比以及线型硅氧烷的链长。商业上，通过间歇或者连续工艺进行二甲基二氯硅烷的水解。在典型的工业操作中，在连续的反应器内混合二甲基二氯硅烷与水。优选通过使用基本上不要维护的简单的倾析器分离水解物和含水 HCl 的混合物。然而，也可使用其它装置，其中包括结合聚结技术和重力分离的变体。已使用可更换的多孔介质来构造可商购的多步聚结器分离器，以便首先从本体的连续水相中聚结并分离硅氧烷相，并通过使用疏水介质分离非连续水相中的细分散体与硅氧烷来进一步精炼。除去含痕量水的 HCl 气体，并可将其转化成甲基氯，然后可在直接法中再使用甲基氯。洗涤水解物以除去残留的酸，任选地采用添加碱或者采用离子交换技术进行中和、干燥并过滤。典型的产物由约 35-50% 的环状低聚物组成，和其余由线型低聚物组成。典型地，随后通过蒸馏分离环状低聚物和线型低聚物，可将水加入到水解物、环状低聚物或线型低聚物中以便除去额外的氯化物。

[0005] 在连续的水解操作中也可将二甲基二氯硅烷完全转化成仅仅线型低聚物。在这一操作中，通过汽提工艺，分离环状低聚物与线型低聚物，和混合环状低聚物与二甲基二氯硅烷。使这一混合物经历平衡化，形成氯封端的低聚物，和随后被水解。然后，在其它硅氧烷聚合物的制备中使用硅烷醇封端的线型低聚物。典型地，在催化剂存在下，使这些硅烷醇封端的线型低聚物与合适的封端剂例如六甲基二硅氧烷反应，获得低和中等粘度的三甲基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷。

[0006] 本领域需要将多步方法整合为较少单元操作的简化方法。根据本发明，这可通过在一些规定的条件、进料速度和投入实施加工功能的一些设备内的进料量下运行该方法来实现。此处的简化方法在降低的资本强度方面提供经济优势。

[0007] 发明简述

[0008] 本发明涉及水解氯代硅烷的方法。根据该方法，将一种或多种氯代硅烷进料到第一超共沸的盐酸蒸馏塔内，将不含氯化物的水进料到第二亚共沸的盐酸蒸馏塔内，从第一塔的上部除去 HCl 气体，从第一塔的下部除去饱和的含水 HCl，并将其循环到第一塔的上部，从第一塔中除去环硅氧烷和氯代硅氧烷的混合物并进料到第二塔中，从第二塔中除去基本上不含氯化物的环硅氧烷和非挥发性的基本上不含氯化物的硅氧烷，和从第二塔中除去含水 HCl，并将其循环到第一塔中。根据下述详细说明，本发明的这些和其它特征将变得显而易见。

[0009] 附图简述

[0010] 附图中的唯一视图是在进行本发明方法中所使用的设备的功能表示和材料的一般流程图。根据该附图可看出,工艺设备包括第一超共沸的盐酸蒸馏塔 A,第二亚共沸的盐酸蒸馏塔 B,将热量加入到第一塔 A 中的换热器 C,和汽化一部分含亚共沸的含水 HCl 的物流(它以比较浓缩的液体亚共沸酸形式循环到第一塔 A 中和以不那么浓缩的蒸汽物流形式循环到第二塔 B 中)的换热器 D。配备换热器 D 以允许从第二塔 B 的底部流到或者部分流到第一塔 A 中,返回到第二塔 B 中,或者流到外部。应当注意,第一塔 A 不含将水进料到第一塔 A 的入口。在第一塔 A 内进行水解反应所需的水来自于亚共沸的含水 HCl 物流(其从第二塔 B 再循环到第一塔 A 中),或者它可由 1-36% 含水 HCl 的外部物流提供。

[0011] 详细说明

[0012] 在典型的氯代硅烷水解工艺中,使氯代硅烷例如 R_3SiCl 、 R_2SiCl_2 和 $RHSiCl_2$ (其中 R 如下所定义) 与水相在逆流操作模式中反应,形成环状和线型硅氧烷产物。使注入到水解工艺前面的氯代硅烷在各阶段中与降低 HCl 浓度的水相连续接触。在反应/提取的最后阶段,将反应水加入到该工艺中,并逆流泵送通过每一阶段,直到它最终与原料氯代硅烷反应。各种阶段数可用于反应/提取,以最大化氯离子的回收并产生硅氧烷,且在最终产物内残留的氯化物浓度最小。可使用离子交换技术来降低最终产物的氯化物浓度到小于 0.2 份/百万份 (ppm)。此处所使用的“基本上不含氯化物”是指小于 5ppm 的氯化物,或者小于 1ppm 的氯化物,或者小于 0.5ppm 的氯化物,和或者小于 0.2ppm 的氯化物。另外,可在该工艺中使用表面活性剂,以影响在最终产物内存在的环状和线型硅氧烷物质的百分数。碱性盐形式的烷基磺酸盐可用于这一目的,但必需首先经过处理,以除去碱金属。离子交换工艺可用于除去阳离子,和从表面活性剂的盐形式转化成烷基磺酸形式。

[0013] 本发明涉及水解氯代硅烷以生产基本上不含氯化物的挥发性环状硅氧烷和基本上不含氯化物的非挥发性线型硅氧烷和同时以氯化氢气体形式回收氯化物的连续方法。该方法包括两个逆流步骤,所述逆流步骤将氯代硅烷水解成目标分子量,在低于其沸点的温度下分离挥发性和非挥发性硅氧烷组分,且与此同时,分离盐酸成含弱或者亚共沸含水 HCl 的物流和氯化氢气体。该方法的第一步在超共沸盐酸内水解氯代硅烷,产生液体环状硅氧烷、氯代硅氧烷和 HCl 气体。可通过硅氧烷与水相之间的接触时间,和通过在第一塔内的温度和压力,来控制在第一塔 A 内硅氧烷中的环状级分和分子量。该方法的第二步进一步水解和聚合氯代硅氧烷,同时在亚共沸盐酸存在下,分离挥发性和非挥发性硅氧烷物流。类似地,可通过硅氧烷与水相之间的接触时间,和通过在第二塔内的温度与压力,来控制在第二塔 B 内的环状级分和分子量。在一个实施方案中,从第二塔的上部除去的环状硅氧烷含有大于 95% 的具有小于 6 个硅原子的环硅氧烷。将新鲜水进料到该方法的第二步中。在该方法的第二步中生产的亚共沸的盐酸被循环到该方法的第一步中。可机械地或者作为通过在第一塔和第二塔内蒸汽/液体接触所产生的湍流的结果,搅拌第一塔和第二塔中的内容物。该方法还能从例如 1-36% 含水 HCl 的外部来源中以 HCl 气体形式回收氯化物。

[0014] 用于该方法的氯代硅烷进料可含有化学式 R_2SiCl_2 的氯代硅烷。R 可以是氢或烃基,例如含有 1-20 个碳原子的烷基,环烷基、芳基,或芳烷基。烃基可以是诸如甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、仲丁基、戊基、己基、苯基、甲苯基、苄基和 β -苯乙基之类的基团。合适的氯代硅烷的一些实例包括诸如二甲基二氯硅烷 $(CH_3)_2SiCl_2$ 、二乙基二氯硅烷 $(C_2H_5)_2SiCl_2$ 、二正丙基二氯硅烷 $(n-C_3H_7)_2SiCl_2$ 、二异丙基二氯硅烷

(i-C₃H₇)₂SiCl₂、二正丁基二氯硅烷 (n-C₄H₉)₂SiCl₂、二异丁基二氯硅烷 (i-C₄H₉)₂SiCl₂、二叔丁基二氯硅烷 (t-C₄H₉)₂SiCl₂、正丁基甲基二氯硅烷 CH₃(n-C₄H₉)SiCl₂、十八烷基甲基二氯硅烷 CH₃(C₁₈H₃₇)SiCl₂、二苯基二氯硅烷 (C₆H₅)₂SiCl₂、苯基甲基二氯硅烷 CH₃(C₆H₅)SiCl₂、二环己基二氯硅烷 (C₆H₁₁)₂SiCl₂ 和甲基二氯硅烷 CH₃SiHCl₂ 之类的化合物。优选的氯代硅烷是二甲基二氯硅烷和甲基二氯硅烷 CH₃HSiCl₂。视需要,也可使用诸如 R₃SiCl 之类的氯代硅烷,其中 R 如上所定义。优选的氯代硅烷例如是三甲基氯代硅烷 (CH₃)₃SiCl。也可使用上述氯代硅烷的混合物。可将氯代硅烷以液体或蒸汽形式进料到第一塔中。

[0015] 相对于进料到该工艺中的氯代硅烷上存在的氯化物,本发明的方法在水解中使用基本上化学计量用的水。对于本发明的目的来说,化学计量当量被视为是指以每 2 摩尔以氯代硅烷形式加入到该工艺中的氯化物计 1 摩尔的水。通过将水进料到第二亚共沸的盐酸蒸馏塔 B 内,从而将化学计量用的水引入到该工艺中。共沸被视为是指当在任何给定的压力下蒸馏混合物时,组合物是保持组成在液相中与在气相中相同的液体混合物。

[0016] 在塔 A 和 B 内的工艺能按照三种模式操作,亦即,第一种基本上化学计量的模式,第二种化学计量过量的模式,和第三种亚或小于化学计量用的模式。在第一种化学计量模式中,将塔 A 和 B 二者所要求的全部水进料到第二塔 B 中。在任何别处没有进料水,且没有过量的水进料到第二塔 B 中。在这一模式中,不存在附图中所示的离开物流的亚共沸含水 HCl。在第二塔下部的含水 HCl 物流将以液体形式全部循环到第一塔 A 中并以蒸汽形式循环到第二塔 B 中。

[0017] 在第二种化学计量过量的模式中,将比塔 A 和 B 二者所要求的水多的水进料到第二塔 B 中。在这一模式中,一些水将以亚共沸含水 HCl 物流形式离开第二塔 B 的下部。在第三种亚或小于化学计量用的模式中,将比氯代硅烷水解所要求的水少的水进料到第二塔 B 中。通过来自第二塔 B 的下部的酸和外部 1-36% 的含水 HCl 进料供应第一塔 A 要求的水。

[0018] 离开第一塔 A 下部并循环的水用氯化氢基本上饱和。“基本上饱和”是指在工艺条件下,离开第一塔 A 的水含有一定浓度的氯化氢,使得作为水解反应的结果释放的额外氯化物从该工艺中以气态氯化氢形式排放。

[0019] 可在范围为 -6°C 到约 150°C 的温度下进行该方法。优选的温度范围对于第一塔 A 来说为约 -3°C 到 22°C,和对于第二塔 B 来说范围为约 100-110°C。第一塔 A 内的压力范围可以是 2-50psig,而在第二塔 B 内的压力范围可以是 0-30psig。

[0020] 根据附图可看出,水解氯代硅烷的方法包括将一种或多种氯代硅烷进料到第一超共沸盐酸蒸馏塔 A 内,将不含氯化物的水进料到第二亚共沸的盐酸蒸馏塔 B 内,从第一塔 A 的上部除去 HCl 气体,从第一塔 A 的下部除去饱和的含水 HCl 并将其循环到第一塔 A 的上部,将来自第一塔 A 的环硅氧烷和氯代硅氧烷进料到第二塔 B 中,从第二塔 B 的上部除去不含氯化物的环硅氧烷和从第二塔 B 的下部除去非挥发性基本上不含氯化物的硅氧烷,和从第二塔 B 的下部除去含水 HCl 并将其循环到第一塔 A 中。可在换热器 C 内加热循环到第一塔 A 上部的一部分饱和的含水 HCl,以提供能量汽化在氯代硅烷水解反应中产生的 HCl。另外,也可加热从第二塔下部除去的含水 HCl,并将第一部分循环返回到第二塔 B 内,同时可循环第二加热的部分到第一塔 A 中。从第二塔 B 的下部除去的含水 HCl 的浓度可以变化,这取决于体系作为整体的操作模式,即化学计量模式、化学计量过量的模式和亚或小于化

学计量的模式。从第二塔的下部除去的含水 HCl 可以是含有小于共沸浓度的含水 HCl 的物流,优选含有 0-50%共沸浓度的含水 HCl 的物流,和更优选含有 0-25%或者 0.1-25%共沸浓度的含水 HCl 的物流。加入到塔 B 中的水可以是加入到该体系中的水的唯一来源且它可以不含氯化物。加入到塔 B 中的基本上不含氯化物的水可以是加入到塔 B 中的唯一水。

[0021] 实施例

[0022] 列出下述实施例,为的是更详细地阐述本发明。

[0023] 实施例 1

[0024] 将二甲基二氯硅烷和亚共沸的盐酸分别以 F 和 0.17F 的质量流量进料到第一超共沸盐酸蒸馏塔 A 中。使二甲基二氯硅烷与第一塔 A 内存在的水反应,形成环硅氧烷、氯代硅氧烷、饱和的含水盐酸和氯化氢气体。在 10-12psig 和约 -3°C -22°C 下操作第一塔 A。将第一塔 A 中的环硅氧烷 / 氯代硅氧烷产物以 0.57F 的流量进料到在 0-3psig 和约 100-110°C 下操作的第二亚共沸盐酸蒸馏塔 B 中。将不含氯化物的新鲜水以 0.14F 的流量进料到第二塔 B 中。通过不含氯化物的水将进料到第二塔 B 中的氯代硅氧烷洗涤成基本上不含氯化物的硅氧烷,和以含有 5%含水 HCl 的物流形式从第二塔 B 中除去所得盐酸。在换热器 D 内加热含有 5%含水 HCl 的物流,并将一部分以 10-20%含水 HCl 形式、以 0.17F 的流量进料到第一塔 A 中,以水解二甲基二氯硅烷。在换热器 D 内汽化剩余部分的 5%含水 HCl 并以 < 5%含水 HCl 蒸汽形式循环到第二塔 B 的下部。第一塔 A 包括换热器 C,用于加入热量以汽化离开第一塔 A 上部的 HCl 气体。在第二塔 B 内存在的洗涤过的硅氧烷被同时分成含有 > 95% D₃-D₅(即六甲基环三硅氧烷 D₃,八甲基环四硅氧烷 D₄,和十甲基环五硅氧烷 D₅) 的基本上不含氯化物的环硅氧烷物流,以及基本上不含氯化物的硅氧烷物流。非挥发性物流可作为最终产物回收,或者如上所述,可在催化剂存在下,进一步与合适的封端剂例如六甲基二硅氧烷反应,获得低和中等粘度的三甲基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷。

[0025] 可在没有脱离本发明的基本特征的情况下,对此处所述的化合物、组合物和方法作出其它变化。此处具体地描述的本发明实施方案仅仅是例举且不打算为限制本发明的范围,本发明的范围通过所附权利要求书来定义。

