



Ausschliessungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

210 281

Int.Cl.³

3(51)

C 07 F 7/08

C 07 F 7/18

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 07 F/ 2551 891
(31) P3236628.0

(22) 28.09.83
(32) 04.10.82

(44) 06.06.84
(33) DE

(71) siehe (73)
(72) FISCHER, PETER; GROH, REINER, DR. DIPL.-CHEM.; VAHLENSIECK, HANS-JOACHIM, DR. DIPL.-CHEM., DE;
(73) DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT, TROISDORF, DE

(54) VERFAHREN ZUR KONTINUIERLICHEN HERSTELLUNG VON ALKOXYSILANEN

(57) Vorliegende Erfindung behandelt die kontinuierliche Herstellung von monomeren oder oligomeren Alkoxysilanen. Das Verfahren ermöglicht die Herstellung eines Alkoxysilans mit Chlorwasserstoffgehalt bis unter 20 ppm. Bei dem Verfahren wird die Veresterung in einem Reaktor kontinuierlich durchgeführt und das rohe Veresterungsprodukt auf den Kopf einer Kolonne gegeben. In dieser Kolonne wird der einzusetzende Alkohol verdampft und oberhalb der Kolonne kondensiert. Das Rohprodukt tropft vom Kopf der Kolonne nach unten, wo es als reines Produkt gesammelt wird. Das Verfahren eignet sich sowohl zur Herstellung von Tetraalkoxysilanen als auch von substituierten Alkoxysilanen. Auch teilkondensierte Alkoxysilane mit einem definierten SiO₂-Gehalt lassen sich nach dem Verfahren herstellen.

Berlin, den 22.7.1983

62 672/18

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Alkoxysilanen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von monomeren oder oligomeren Alkoxysilanen durch Veresterung von Chlorsilanen mit Alkoholen, ggf. in Anwesenheit von Wasser.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Umsetzung von an Silicium gebundenem Chlor mit Alkoholen zu Alkoxysilanen ist bereits seit Mitte des 19. Jahrhunderts bekannt (vgl. z. B. Ebelmann, Ann. chim. pharm. 52, 322 (1844), 57, 319 (1846); Friedel, Crafts, Ann. chim. Phys. 2 (4), 3 (1866)) und wird in verschiedenen Verfahren kommerziell genutzt.

Die Synthese kann dabei sowohl in der Gasphase als auch in flüssiger Phase erfolgen. Die bekannten Verfahren unterscheiden sich jedoch hauptsächlich dadurch voneinander, wie der bei der Umsetzung entstehende Chlorwasserstoff entfernt wird. Die Entfernung des Chlorwasserstoffs ist unbedingt notwendig, um 1) eine vollständige Umsetzung zu gewährleisten, 2) ein neutrales Produkt zu erhalten und 3) unerwünschte Nebenreaktionen, wie z. B. die Bildung von Alkylchloriden, zu verhindern. Gewünscht ist ein Chlorwasserstoffgehalt im Endprodukt unter 50 ppm, vorzugsweise unter 20 ppm.

Die Umsetzung von Chlorsilanen mit Alkoholen in flüssiger Phase in einem Rührwerksbehälter wird z. B. in der britischen

28 SEP 1983 * 119034

22.7.1983

- 2 -

62 672/18

Patentschrift 674 137 beschrieben. Auch die Umsetzung in einem Reaktionsrohr (DE-OS 20 33 373) oder in einer gepackten Säule (DE-OS 16 43 075) ist bekannt.

Ebenso sind bereits verschiedene Verfahren beschrieben, bei denen die Umsetzung in beheizten Füllkörperkolonnen oder Destillationskolonnen durchgeführt wird (vgl. z. B. A. Raskai, Chem. Techn. 9 (8), 463 (1957); DE-OS 20 61 189; DE-PS 24 27 085; DE-OS 28 06 036 und DE-OS 30 00 782).

Zur Entfernung des Chlorwasserstoffs ist bereits der Einsatz von Inertgas in Berieselungs- bzw. Destillationskolonnen (deutsche Patentschrift 862 895; DDR-Patentschrift 31 751) beschrieben.

Die Entfernung des Chlorwasserstoffs kann weiterhin erfolgen durch Auskochen (ggf. in Anwesenheit eines inerten Lösungsmittels) oder Destillation des Rohproduktes (vgl. z. B. DE-OS 20 61 189, 38 01 618, 24 09 731, 27 44 726, 28 00 017 und 28 06 036).

Alle diese bekannten Verfahrensweisen haben zumindest den Nachteil, daß die Umsetzung und insbesondere die Befreiung des Endproduktes von Chlorwasserstoff in mehreren Verfahrensschritten oder durch den ständigen Einsatz von Hilfsstoffen, die an der Reaktion nicht beteiligt sind, erfolgen muß.

Ziel der Erfindung

Durch das erfindungsgemäße Verfahren ist die Herstellung von

monomeren und insbesondere von oligomeren Alkoxysilanen von hoher Reinheit und ohne den Einsatz zusätzlicher Hilfsstoffe oder Verfahrensschritte möglich.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es bestand die Aufgabe, ein kontinuierliches Verfahren zu finden, das die Herstellung von monomeren und insbesondere von oligomeren Alkoxysilanen in der gewünschten Reinheit und ohne den Einsatz zusätzlicher Hilfsstoffe oder Verfahrensschritte erlaubt.

In Erfüllung dieser Aufgabe wurde ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von monomeren oder oligomeren Alkoxysilanen durch Umsetzung von Chlorsilanen mit Alkoholen und ggf. Wasser und Entfernung des bei der Umsetzung entstehenden Chlorwasserstoffs in einem Reaktor und einer sich daran anschließenden Kolonne gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Chlorsilan in flüssiger Form dem Reaktor zugeführt ist, die dem gewünschten Alkoxysilan entsprechende stöchiometrische Menge Alkohol gasförmig in den unteren Teil der Kolonne aufgegeben wird, der am Kolonnenkopf austretende Alkohol kondensiert und in den Reaktor eingeleitet wird, und ggf. die dem gewünschten oligomeren Alkoxysilan entsprechende stöchiometrische Menge Wasser in flüssiger Form in den Reaktor eindosiert wird, das den Reaktor verlassende Reaktionsgemisch auf den Kopf der Kolonne aufgegeben wird und das chlorwasserstofffreie Endprodukt dem unteren Ende der Kolonne entnommen wird.

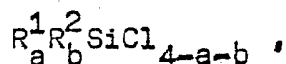
Die nach dem beanspruchten Verfahren als Ausgangsprodukte

22.7.1983

- 4 -

62 672/18

einzusetzenden Chlorsilane entsprechen der allgemeinen Formel



wobei a den Wert 3 oder 2 oder 1 oder 0 und b den Wert 1 oder 0 haben kann und weiter gilt:

$$(a-b) \leq 3.$$

R^1 und R^2 stehen für Wasserstoff und gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste, wobei letztere ggf. endständige funktionelle Gruppen z. B. Halogen besitzen können, die unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht angegriffen werden.

Als Ausgangsprodukt können beispielsweise folgende Verbindungen eingesetzt werden:

Siliciumtetrachlorid, Trichlorsilan, iso-Butyltrichlorsilan, Octyltrichlorsilan, 3-Chlorpropyltrichlorsilan, 2-Cyanoethyltrichlorsilan, 3-Methacryloxypropyltrichlorsilan, Dimethyldichlorsilan, Vinylmethyldichlorsilan, Trimethylchlorsilan.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Alkohole sind hauptsächlich einwertige aliphatische Alkohole mit vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wobei die Kohlenstoffkette durch eine Ethergruppe unterbrochen sein kann. Als Beispiel für diese Alkohole seien Methanol, Ethanol und 2-Methoxyethanol genannt. Prinzipiell ist es auch möglich, höhere Alkohole, Phenole oder andere Hydroxylgruppen enthaltende Verbindungen einzusetzen.

Als Reaktoren können übliche Reaktionsgefäße eingesetzt werden, die eine gute Durchmischung der Reaktionspartner gewährleisten. Die Kolonne wird in an sich bekannter Ausführung als Destillations- oder Desorptionskolonne eingesetzt.

Die Erfindung wird in der beigelegten Zeichnung beispielhaft erläutert. Die Einsatzstoffe werden über die mengengeregelten Durchflußmesser 1, 2 und 3 kontinuierlich im stöchiometrischen Verhältnis dosiert. Der eingesetzte Alkohol wird im Wärmeaustauscher 4 verdampft und im unteren Bereich der Kolonne 5 aufgegeben, nach dem Austritt aus der Kolonne 5 im Wärmeaustauscher 6 kondensiert und in flüssiger Form über den Durchflußmesser 7 und ein Tauchrohr 8 in den Reaktor 9 eingeleitet. Über dasselbe Tauchrohr 8 wird auch ggf. das Wasser vom mengengesteuerten Durchflußmesser 3 aufgegeben. Die Dosierung des Chlorsilans erfolgt über den mengengesteuerten Durchflußmesser 2 über ein zweites Tauchrohr 10 in den Reaktor 9. Der bei der Reaktion freiwerdende Chlorwasserstoff entweicht über einen Wärmeaustauscher 11.

Aus dem Reaktor 9 läuft ein Rohprodukt aus, das noch Chlorwasserstoff und ggf. noch nicht umgesetzten Alkohol oder noch nicht umgesetztes Chlorsilan enthält. Es wird auf den Kopf der Kolonne 5 gegeben. Das reine Endprodukt wird kontinuierlich der Kolonnenblase 12 entnommen.

Die Reaktortemperatur in dem Reaktor 9 kann in einem weiten Bereich frei gewählt werden. Zweckmäßigerweise wird der Reaktor 9 hoch beheizt, daß einerseits die Löslichkeit von

22.7.1983

- 6 -

62 672/18

Chlorwasserstoff im Rohprodukt verringert wird, aber andererseits noch keine merkliche Alkylchloridbildung eintritt. Dieser optimale Temperaturbereich ist von den Einsatzstoffen abhängig und liegt in der Regel zwischen 20 und 80 °C.

Die Kolonnentemperatur muß höher sein als der Siedepunkt des eingesetzten Alkohols.

Die Komponenten werden in stöchiometrischem Verhältnis während des Verfahrens zudosiert. Durch die Wahl der Anfahrbedingungen kann jedoch das Verhältnis von Alkohol zu Chlorsilan im Reaktor 9 praktisch beliebig variiert werden. Wird z. B. Rohprodukt mit einem gewissen Alkoholüberschuß im Reaktor 9 vorgelegt, so wird dieser überschüssige Alkohol aus der Kolonne 5 zwangsläufig wieder in den Reaktor 9 zurückgeführt. Der Durchflußmesser 7 zeigt in diesem Fall einen höheren Wert an als der Durchflußmesser 1. Je größer der Unterschied ist, um so mehr Alkoholüberschuß enthält das Rohprodukt im Reaktor 9. Andererseits kann auch noch nicht vollständig umgesetztes Rohprodukt vorgelegt werden (Alkohol-Unterschuß). Die restliche Umsetzung findet dann in der Kolonne 5 statt, und der Durchflußmesser 7 zeigt einen niedrigeren Wert an als der Durchflußmesser 1. Auch diese Variante fällt unter die erfindungsgemäße Arbeitsweise.

Statt des überschüssigen Alkohols kann ggf. auch ein geeignetes inertes Lösungsmittel im Rohprodukt vorgelegt werden, z. B. Toluol oder Chlorkohlenwasserstoffe. Auch in diesem Fall stellt sich ein Kreislauf zwischen Reaktor 9 und Kolonne 5 ein.

Voraussetzung ist auch hier, daß der Siedepunkt des Lösungsmittels niedriger ist als die Kolonnentemperatur. Diese unterschiedlichen Möglichkeiten der Verfahrensdurchführung erlauben in einfacher Weise die Einstellung optimaler Bedingungen der Umsetzung und Reinigung für verschiedene Produkte.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Herstellung von Tetraethoxysilan

In einem 40-Liter-Reaktor mit Rührer, zwei Tauchrohren und solebetriebenem Wärmeaustauscher werden 10 Liter Rohprodukt folgender Zusammensetzung vorgelegt:

$\text{SiCl}_{0,4}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{3,6}$. Über einen mengengesteuerten Durchflußmesser werden 80 Mol Ethanol pro Stunde gasförmig in den unteren Teil einer Kolonne geleitet. Die Kolonne besitzt eine Länge von 5 m und eine lichte Weite von 80 mm und ist mit Raschigringen 8 x 8 mm gefüllt. In der Kolonnenblase wurde reines Produkt vorgelegt, und die Blasentemperatur wird ca. 5 °C unter dem Siedepunkt des gewünschten Produkts gehalten. Der die Kolonne am Kopf verlassende Alkohol wird kondensiert und über ein Tauchrohr in den Reaktor geleitet, der auf einer Reaktortemperatur von ca. 40 °C gehalten wird. Über den zweiten mengengesteuerten Durchflußmesser werden 20 Mol Siliciumtetrachlorid über das andere Tauchrohr ebenfalls in den Reaktor dosiert. Das aus dem Reaktor entnommene Rohprodukt wird auf den Kopf der Kolonne aufgegeben.

Aus der Kolonnenblase werden kontinuierlich ca. 4,1 kg Tetraethoxysilan mit einem Chlorwasserstoffgehalt von weniger als 10 ppm pro Stunde entnommen.

Beispiel 2

Herstellung von polymerem Ethylsilikat

In der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur werden 8 Liter Ethylsilikat mit einem Siliciumdioxidgehalt von 40 % und 2 Liter Ethanol vorgelegt.

Es werden in analoger Weise wie in Beispiel 1 120 Mol Ethanol und 50 Mol Siliciumtetrachlorid pro Stunde über die Dosiervorrichtungen 1 und 2 zudosiert.

Zusätzlich werden durch das erste Tauchrohr 40 Mol Wasser pro Stunde in den Reaktor eingeleitet. Die Reaktionstemperatur im Reaktor wurde auf ca. 50 °C gehalten, die Kolonnentemperatur betrug etwa 160 °C.

Aus der Kolonnenblase werden kontinuierlich ca. 7,4 kg/h Ethylsilikat mit 40 % Siliciumdioxid und weniger als 10 ppm Chlorwasserstoff entnommen.

Beispiel 3

Herstellung von 3-Chlorpropyltrimethoxysilan

In der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur werden 9,5 Liter Produkt und 0,5 Liter Methanol vorgelegt.

In analoger Weise wie in Beispiel 1 werden 45 Mol Methanol und 15 Mol 3-Chlorpropyltrichlorsilan pro Stunde dosiert. Die Reaktionstemperatur im Reaktor wurde auf ca. 60 °C gehalten, die Kolonnentemperatur betrug etwa 140 °C. Aus der Kolonne werden kontinuierlich ca. 3,0 kg 3-Chlorpropyltrimethoxysilan mit weniger als 10 ppm Chlorwasserstoff entnommen.

22.7.1983

- 9 -

62 672/18

Beispiel 4

Herstellung von Dimethyldiethoxysilan

In der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur werden 20 Liter Rohprodukt folgender Zusammensetzung vorgelegt:

$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_{0,8}(\text{OEt})_{1,2}$. In analoger Weise wie in Beispiel 1 werden 40 Mol Ethanol und 20 Mol Dimethyldichlorsilan pro Stunde dosiert.

Die Reaktionstemperatur im Reaktor wurde auf ca. 50 °C gehalten, die Kolonnentemperatur betrug etwa 110 °C.

Aus der Kolonnenblase werden kontinuierlich ca. 3,0 kg Dimethyldiethoxysilan mit weniger als 10 ppm Chlorwasserstoff entnommen.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von monomeren oder oligomeren Alkoxysilanen durch Umsetzung von Chlorsilanen mit Alkoholen und ggf. Wasser und Entfernung des bei der Umsetzung entstehenden Chlorwasserstoffs in einem Reaktor und einer sich daran anschließenden Kolonne, gekennzeichnet dadurch, daß das Chlorsilan in flüssiger Form dem Reaktor zugeführt wird,
die dem gewünschten Alkoxysilan entsprechende stöchiometrische Menge Alkohol gasförmig in den unteren Teil der Kolonne aufgegeben wird,
der am Kolonnenkopf austretende Alkohol kondensiert und in den Reaktor eingeleitet wird,
und ggf. die dem gewünschten oligomeren Alkoxysilan entsprechende stöchiometrische Menge Wasser in flüssiger Form in den Reaktor eindosiert wird,
das den Reaktor verlassende Reaktionsgemisch auf den Kopf der Kolonne aufgegeben wird
und das chlorwasserstofffreie Endprodukt dem unteren Ende der Kolonne entnommen wird.
2. Verfahren gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß Alkohol und Chlorsilan dem Reaktor in einem konstanten Verhältnis zugeführt werden, das unabhängig von dem stöchiometrischen Verhältnis der Reaktionspartner im gewünschten Endprodukt ist.
3. Verfahren gemäß den Punkten 1 oder 2, gekennzeichnet dadurch, daß in dem Reaktor zusätzlich noch ein Lösungsmittel anwesend ist, dessen Siedepunkt niedriger ist als die Temperatur des am unteren Ende der Kolonne entnommenen Endprodukts.