



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01821084.8

[43] 公开日 2004 年 3 月 17 日

[11] 公开号 CN 1483038A

[22] 申请日 2001.10.31 [21] 申请号 01821084.8

[30] 优先权

[32] 2000.12.21 [33] DE [31] 10064086.9

[86] 国际申请 PCT/EP01/12659 2001.10.31

[87] 国际公布 WO02/50086 德 2002.6.27

[85] 进入国家阶段日期 2003.6.20

[71] 申请人 电化学工业有限公司(国际)

地址 德国慕尼黑

[72] 发明人 托马斯·卡梅尔 赖纳·温克勒
贝恩德·帕哈利

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 过晓东

权利要求书 2 页 说明书 4 页

[54] 发明名称 异氰酸根合有机硅烷的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及制备以下通式 1: $R^2R^3R^4Si - R^1 - N = C = O$ 的异氰酸根合有机硅烷的方法。根据该方法, 在多相催化剂存在下加热以下通式 2: $R^2R^3R^4Si - R^1 - NH - CO - OR$ 的氨基甲酸根合有机硅烷, 其中, R 是单价的 $C_1 - C_{10}$ 烷基, R^1 是二价的 $C_1 - C_6$ 烃基以及 R^2 、 R^3 及 R^4 分别是甲基、乙基、正丙基、异丙基、甲氧基、乙氧基、正丙氧基或异丙氧基。

1、一种制备以下通式 1 的异氰酸根合有机硅烷的方法：



其中，在多相催化剂存在下加热以下通式 2 的氨基甲酸根合有机硅烷：



式中，

R 是单价的 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基，

R^1 是二价的 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烃基以及

R^2 、 R^3 及 R^4 分别是甲基、乙基、正丙基、异丙基、甲氧基、乙氧基、正丙氧基或异丙氧基。

2、如权利要求 1 的方法，其中 R^1 是亚甲基、亚乙基或亚丙基。

3、如权利要求 1 或 2 的方法，其中 R^2 、 R^3 及 R^4 是甲基、甲氧基或乙氧基。

4、如权利要求 1—3 之一的方法，其中所述多相催化剂为选自以下组中的化合物：锡 (I)、锡 (II)、铅 (II)、锌 (II)、铜 (I)、铜 (II)、钴 (I)、钴 (II)、镁、钙、钡、铬、钼、钛、钒、钨、铈、镍、磷、硅、铝及混合化合物，以及金属钯、铂、钴、铈、铜、银、金、锌、铬、钼、钨、镉及其混合物与合金。

5、如权利要求 1—4 之一的方法，其中所述反应在热解管内、螺旋反应器内或管束反应器内实施。

6、如权利要求 1—5 之一的方法，其为连续实施。

7、如权利要求 1 的通式 1 的化合物，其中

R^2 、 R^3 =甲氧基， R^4 =甲基及 R^1 =亚甲基；

R^2 =甲氧基， R^3 =乙氧基， R^4 =甲基及 R^1 =亚甲基；

R^2 、 R^3 =乙氧基， R^4 =甲氧基及 R^1 =亚甲基；或

R^2 、 R^3 =甲氧基， R^4 =乙氧基及 R^1 =亚甲基。

异氰酸根合有机硅烷的制备方法

技术领域

本发明涉及异氰酸根合有机硅烷的制备方法及其若干异氰酸根合有机硅烷。

背景技术

过去一段时间曾对制备高产率及高纯度异氰酸根合有机硅烷的经济有效方法具有极大兴趣。这些化合物具有极高的经济重要性，例如因为他们在工业上用作有机聚合物与无机材料间的粘合促进剂（也称偶联剂、交联剂）。

为使其制备工作中的处理及程序较为容易，优选起始原料略微或彻底安全的方法。在以前使用方法的情况中，异氰酸根合有机硅烷是以昂贵、低效率的方法制得，且产量较少。

例如，在 US-A-6,008,396 所述的方法中，是于热惰性介质内，脱去醇，将氨基甲酸根合有机硅烷转化成异氰酸酯。然而，此方法仅可以半连续操作，因为即使在短时间之后，介质内杂质浓度也增加，使得预期产物的纯度大幅降低。

在 EP-A-1010704 所述异氰酸根合有机硅烷制备方法的情况中，氨基甲酸根合有机硅烷是在液相中用锡（II）的氯化物经热裂解生成相应的异氰酸根合有机硅烷。此方法的缺点是分离及纯化所希望产物的过程高度复杂，导致低产率。所以，目前该方法工业界未曾采用。

EP-A-649850 中公开了在大气压或减压情况下，于气相内，氨基甲酸根合有机硅烷的热裂解。然而，产率不能令人满意。

发明内容

本发明涉及一种制备以下通式 1 的异氰酸根合有机硅烷的方法：



在此方法中，在多相催化剂存在下加热以下通式 2 的氨基甲酸根合有机硅烷：



其中

R 是单价的 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基，

R^1 是二价的 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烃基以及

R^2 、 R^3 及 R^4 分别是甲基、乙基、正丙基、异丙基、甲氧基、乙氧基、正丙氧基或异丙氧基。

利用本发明方法可达成高产率及高选择性。

在该方法中，自通式 2 的氨基甲酸根合有机硅烷脱去通式 ROH 的醇，特别是甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、异丁醇、戊醇、己醇、异己醇、环己醇及 2-乙基己醇。优选甲醇及乙醇，特别优选甲醇。

有机硅基团与氨基甲酸根的间隔物 R^1 可以是直链型或支链型饱和或不饱和 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烃基。优选烷基，由其是直链型烷基，特别优选亚甲基、亚乙基及亚丙基。

R^2 、 R^3 及 R^4 优选为甲基、甲氧基、乙氧基、正丙氧基或异丙氧基。

利用该方法，首先可制得通式 1 的化合物，其中

R^2 、 R^3 = 甲氧基， R^4 = 甲基及 R^1 = 亚甲基；

R^2 = 甲氧基， R^3 = 乙氧基， R^4 = 甲基及 R^1 = 亚甲基；

R^2 、 R^3 = 乙氧基， R^4 = 甲氧基及 R^1 = 亚甲基；或

R^2 、 R^3 = 甲氧基， R^4 = 乙氧基及 R^1 = 亚甲基。这些化合物同样也是本发明的技术内容。

具体实施方式

优选这些多相催化剂为选自以下组中的化合物：锡（I）、锡（II）、铅（II）、锌（II）、铜（I）、铜（II）、钴（I）、钴（II）、镁、钙、钡、铬、钼、钛、钒、钨、铈、镍、磷、硅、铝及混合化合物，以及金属钯、铂、钴、铑、铜、银、金、锌、铬、钼、钨、镉及其混合物与合金。尤其催化型活性化合物是金属盐，例如乙酸盐、草酸盐、碳酸盐或硫酸盐。优选钼、钒、钨及磷的氧化物，以及硅的氧化物或他们的混合物或混合氧化物。例如 Ti_2O_3 、 Al_2O_3 、 BaO 、 CaO 、 MgO 、 CeO_2 、 Cr_2O_3 、 ZnO 、 V_2O_4 、 NiO 、 CuO 、 Co_3O_4 、 $\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ 。另外，也可以为不同孔径的铝硅酸盐，特别是沸石。也可使用氢氧化物、硝酸盐、酒石酸盐、柠檬酸盐、杂多酸及碳改性形式的金属盐，例如石墨、过渡金属氮化物及过渡金属碳化物。

这些金属、金属化合物或其混合物优选涂敷在载体材料上，例如涂敷在玻璃绒、石英绒、陶瓷、氧化组合物如二氧化硅、三氧化二铝、块滑石上。优选使用的载体材料的形式为球（通常 $d=3-20$ 毫米）、环（通常 $d_{\text{外}} \times h \times d_{\text{内}}=3-9 \text{ 毫米} \times 3-9 \text{ 毫米} \times 1-7 \text{ 毫米}$ ）、独石柱（例如，通常为 $1 \sim 5$ 至 20 厘米， $d \approx 1$ 至 5 厘米）、圆柱体（通常 $d=3-20$ 毫米），三叶片或丸。

该方法优选在加热管型反应器内、螺旋反应器内或管束反应器内实施。制造这些装置可用常用的材料，例如石英玻璃或金属。

优选在 $150-1000^\circ\text{C}$ 的温度催化转化通式 2 的气态氨基甲酸根合有机硅烷，更优选在 $300-600^\circ\text{C}$ ，特别优选 400 至 500°C 。

实施该方法可使用或不用载体气体，例如氮气或惰性气体如氩气。

优选 0.01 至 100 巴的压力实施该方法，更优选 0.5 至 10 巴，特别优选 0.5 至 1.5 巴。

实施该方法可采用分批式或优选连续式。

由于产品纯度高，在一个简单蒸馏步骤中即可制得高纯度（>97%）的产品。本发明方法避免了在高热负荷下曾发生过的六元异氰酸酯形成现象。