I376382

（此處由本局於收文時黏貼條碼）

850199

公告本

發明專利說明書

（本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※申請案號：95119018

※申請日期：95年05月29日　　※IPC分類：C07F 7/10 (2006.01)
C07F 7/18 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 異氰酸根絡矽烷和異三聚氰酸矽烷酯之製法

(英) Process for the production of isocyanatosilane and silylisocyanurate

二、申請人：(共 1 人)

1.姓　名：(中) 通用電機股份有限公司
(英) GENERAL ELECTRIC COMPANY
代表人：(中) 1.威廉　伍德本
(英) 1.WOODBURN, WILLIAM A.
地　址：(中) 美國紐約州・斯克奈塔第河濱路一號
(英) 1 River Road, Schenectady, N.Y. 12345, USA
國籍：(中英) 美國　　U.S.A.

三、發明人：(共 2 人)

1.姓　名：(中) 亞　邱爾斯
(英) CHILDRESS, R. SHAWN
國　籍：(中) 美國
(英) U.S.A.

2.姓　名：(中) 派翠克　伯恩斯
(英) BURNS, PATRICK J.
國　籍：(中) 美國
(英) U.S.A.

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利□主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數　順序註記】

1.美國　　；2005/06/03；11/144,464 ☑有主張優先權

I376382

（此處由本局於收文時黏貼條碼）

850199

公告本

發明專利說明書

（本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※申請案號：95119018

※申請日期：95年05月29日　　※IPC分類：C07F 7/10 (2006.01)
C07F 7/18 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 異氰酸根絡矽烷和異三聚氰酸矽烷酯之製法

(英) Process for the production of isocyanatosilane and silylisocyanurate

二、申請人：(共 1 人)

1.姓　名：(中) 通用電機股份有限公司
(英) GENERAL ELECTRIC COMPANY
代表人：(中) 1.威廉　伍德本
(英) 1.WOODBURN, WILLIAM A.
地　址：(中) 美國紐約州・斯克奈塔第河濱路一號
(英) 1 River Road, Schenectady, N.Y. 12345, USA
國籍：(中英) 美國　　U.S.A.

三、發明人：(共 2 人)

1.姓　名：(中) 亞　邱爾斯
(英) CHILDRESS, R. SHAWN
國　籍：(中) 美國
(英) U.S.A.

2.姓　名：(中) 派翠克　伯恩斯
(英) BURNS, PATRICK J.
國　籍：(中) 美國
(英) U.S.A.

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利□主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數　順序註記】

1.美國　　；2005/06/03；11/144,464 ☑有主張優先權

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關製造異氰酸根絡矽烷和 1,3,5-三〔（三烷氧基矽烷基）烷基〕異三聚氰酸矽烷酯之方法。

【先前技術】

有多種方法係已知可用以製造異氰酸根絡矽烷。

美國專利第 3,494,951 和 3,607,901 號述及經由裂解（裂煉）矽烷基有機胺甲酸酯以製造異氰酸根絡矽烷之方法。

根據在美國專利第 5,393,910 號中所述方法，係將矽烷基有機胺甲酸酯在反應區內高溫蒸發，例如在 300℃與 600℃之間，而形成異氰酸根絡矽烷。

美國專利第 6,008,396 號揭示所謂的製造異氰酸根絡矽烷所用的“熱油”（hot oil）法。根據此方法，係在惰性液體介質中加入胺甲酸根絡有機矽烷（例如，矽烷基有機胺甲酸酯）且將如此形成的混合物保持在可以有效地轉化該胺甲酸根絡有機矽烷成爲異氰酸根絡矽烷之溫度和壓力之下。

美國專利第 6,388,117 號揭示一種在液相中斷裂（裂解）胺甲酸根絡有機矽烷（亦即，矽烷基有機胺甲酸酯）以提供異氰酸根絡矽烷之方法，其中使用斷裂和蒸餾反應器。從該反應器底部取出一部份反應介質，如 15-25 重量%，予以沖洗以保持高含量的高分子量成分。然後使沖洗

過的物質與醇混合以驟止該異氰酸根絡矽烷，予以蒸餾且將其一部份導到反應器。

在美國專利第 5,393,910 號及美國專利申請公開第 2004/0049064 和 2004/0249179 號中述及製造異氰酸根絡矽烷的高溫氣相法。此等方法受制於對能夠高溫操作的專化設備之要求及彼等伴隨的高資料投資要求。

DE 10161272 述及一種方法，其中係在高分子量異氰酸酯及過渡金屬觸媒的存在中裂解矽烷基有機胺甲酸酯。

JP 09328489 述及一種方法，其中先令 3-胺基丙基矽烷與異氰酸酯諸如 MDI 反應以提供相應的脲，然後在觸媒存在中將該脲熱裂解以提供異氰酸根絡矽烷。

有許多種製造異氰酸根絡矽烷之方法都利用胺甲酸酯衍生物的低溫裂解。

美國專利第 4,697,009 號述及一種製造異氰酸根絡矽烷之方法，其中係利用醯基脲基而非最常用的烷基醇作爲脫離基。此方法受制於涉及溶劑與所得鹽的困難分離之中間產物製備。

美國專利第 4,064,151 號揭示異氰酸根絡矽烷的製備，其包括經由令胺基矽烷在二氧化碳和鹵矽烷基化合物及第三胺酸清除劑的存在中直接反應而製備胺甲酸鹵矽烷基酯。所得胺甲酸鹵矽烷基酯在相當低溫下分解產生異氰酸根絡矽烷。其需要困難的收拾處理才能獲得產物。

DE 10,108,543 述及一種方法，其中係令矽烷基有基胺甲酸酯與甲基三氯矽烷直接反應而提供 N-矽烷基化胺

(3)

甲酸酯，其接在稍微加熱下分解而得異氰酸根絡矽烷與等莫耳量的烷氧基氯甲基矽烷。此方法受制於需要用到酸阱（acid trap）諸如三乙胺，此於後面需要分離及棄置或回收。

製造異氰酸根絡矽烷的典型非裂解方法爲在JP 0920 8589和美國專利第4,654,428號中所述者，其中係用胺基丙基矽烷與高毒性光氣直接反應而得所欲異氰酸酯。

有許多種已知方法可用來製造異三聚氰酸矽烷基酯。

美國專利第3,598,852號述及一種製造異三聚氰酸矽烷基酯之方法，其中係令一鹵基有機矽烷中間產物與金屬氰酸鹽在高沸極性溶劑諸如二甲基甲醯胺的存在中反應。隨後，經由真空汽提移除該極性溶劑。不過，該溶劑具毒性且難以移除。

美國專利第4,880,927號述及一種製備異三聚氰酸矽烷基酯之方法，其中係在強鹼性觸媒諸如鹼金屬氫氧化物或烷氧化物的存在中將異氰酸矽烷基酯熱處理或加熱使其環化。不過，在採用此種方法來製備異三聚氰酸矽烷基酯之時，其要分離有毒的異氰酸酯且令導致高度著色的產物。

美國專利第5,218,133號述及在裂解觸媒存在中於中度加熱及次大氣壓的壓力下將矽烷基有機胺甲酸酯裂解成爲不分離出的異氰酸根絡矽烷中間產物及副產物醇；然後在三聚合觸媒存在中進行該異氰酸根絡矽烷的原位（in

situ）三聚合反應以提供異三聚氰酸矽烷酯。此方法所用的典型裂解觸媒包括鋁、鈦、鎂和鋯的烷氧化物諸如三乙氧化鋁，其經顯示爲較佳者；及錫羧酸鹽類諸如二月桂酸二丁錫，二乙酸二丁錫和辛酸亞錫，彼等皆顯示爲較佳者。在美國專利第 5,218,133 號方法中採用的三聚合觸媒包括甲氧化鈉和有機酸的鹼金屬鹽諸如冰醋酸、丙酸、丁酸、己酸等的鈉、鉀、鋰和銫鹽。於美國專利第 5,218,133 號方法中，在矽烷基有機胺甲酸酯變成異三聚氰酸矽烷酯的轉化中從頭到尾都含有裂解觸媒和三聚合觸媒。由於毒性及/或環境等的考慮，前述含鋁與含錫裂解觸媒，於呈固體之時，必須從液體產物流分離出，或若其爲液體時，令保持溶解在產物流中，於此情況下彼等可能造成不穩定性諸如顏色的增加及/或可能不利地影響產物異三聚氰酸矽烷基酯之終端用途。

【發明內容】

根據本發明，提供一種製造異氰酸根絡矽烷和異三聚氰酸矽烷酯之方法，其包括：

a） 提供裂解反應介質，其包含矽烷基有機胺甲酸酯及，隨意地，催化有效量的裂解觸媒，於一裂解反應區內；

b） 對在該裂解反應區內的該裂解反應介質施以裂解反應條件以提供異氰酸根絡矽烷和副產物烷醇；

c） 從該裂解反應區回收異氰酸根絡矽烷和副產物烷醇；

d）在該裂解反應之中及/或之後沖洗一部份該裂解反應介質；

e）將該經沖洗過的裂解反應介質導引到三聚合反應區內；及

f）對在該三聚合反應區內的經沖洗過的裂解反應介質施以三聚合反應條件以提供異三聚氰酸矽烷酯和副產物烷醇。

沖洗步驟（d）係用於數項重要目的：（1）其將裂解反應區內的觸媒反應介質維持在穩態條件下，（2）其移除掉雜質，否則該雜質可能隨時間積蓄在裂解反應區內且對反應動力學及/或速率具有有害影響，（3）其可在因降解反應條件可能塔頂蒸餾出的有害雜質之存在中穩定化產物異氰酸根絡矽烷，及（4）其可從共用的矽烷基有機胺甲酸酯原料提供製造異三聚氰酸矽烷酯所用原料。

本發明方法可提供近乎全量產率的異氰酸根絡矽烷和異三聚氰酸矽烷酯，兩者都是工業上重要的產物，藉此大幅減低或消除與製造此等產物的已知方法相關聯之廢棄物。

發明詳細說明

於本發明方法的裂解步驟中，係於隨意地，裂解觸媒的存在中，在裂解條件之下，裂解至少一種具有下面通式的矽烷基有機胺甲酸酯

，如鹼金屬烷氧化物諸如甲氧化鈉（甲醇鈉）的存在中反應而製成，其在製造該矽烷基有機胺甲酸酯的反應之後，用羧酸諸如甲酸、冰醋酸、丙酸、丁酸等予以中和形成對應的鹼金屬羧酸鹽，亦即可用於本發明方法的裂解反應所用觸媒之羧酸鹽。

在裂解觸媒存在中進行本發明裂解操作之時，有利地爲在本發明方法中採用以鹼金屬烷氧化物製成的矽烷基有機胺甲酸酯，於隨後用羧酸中和，因爲此操作所用裂解觸媒隨即存在於矽烷基有機胺甲酸酯反應物內之故。據此，本發明一重要方面爲以此種方式製備矽烷基有機胺甲酸酯以用在本發明方法的裂解步驟中。以上述方式製備矽烷基有機胺甲酸酯反應物可以免除移除在美國專利第5,218,133 號中所稱較佳者之鹼金屬羧酸鹽之需要。若需要時，可用已知方法諸如過濾及/或蒸餾從其中移除在矽烷基有機胺甲酸酯中所含鹽。移除一部份的鹽在裂解區中係有利者，因爲該鹽可用於強三聚合觸媒之故。

可用來進行本發明方法的裂解步驟的矽烷基有機胺甲酸酯之例子爲 N-3-（三甲氧基矽烷基）丙基胺甲酸甲酯、N-3-（三甲氧基矽烷基）丙基胺甲酸乙酯、N-3-（三乙氧基矽烷基）丙基胺甲酸甲酯、N-3-（甲基二甲氧基矽烷基）丙基胺甲酸甲酯、N-3-（二甲基甲氧基矽烷基）丙基胺甲酸甲酯、N-3-（三乙氧基矽烷基）丙基胺甲酸甲酯、N-3-（三乙氧基矽烷基）丙基胺甲酸乙酯、N-4-（三甲氧基矽烷基）丁基胺甲酸甲酯、N-3-（三乙氧基矽烷基）丁基

胺甲酸甲酯、和類似者。

在採用裂解觸媒時，其可爲到目前爲止用於此反應之任何者，如在美國專利第 5,218,133 號中所揭示者，其整個內容皆以引用方式納入本文。有利地，該所選裂解觸媒爲羧酸鹽，特別者，羧酸銨、鹼金屬羧酸鹽或鹼土金屬羧酸鹽中至少一者。

術語"銨"於本文中應理解爲包括銨陽離子、NH_4^+、及其經一-、二-、三-和四-羥基取代之變異體。

術語"羧酸鹽"於本文中應理解爲具有多達 20 個碳原子且有利者多達約 12 個碳原子的一元羧酸、二元羧酸或羧酐之鹽。

本文中銨羧酸鹽裂解觸媒的範例爲甲酸銨、乙酸銨、丙酸銨、正丁酸銨、正戊酸銨、2-甲基丙酸銨、3-甲基丁酸銨（戊酸銨）、苯甲酸銨、乙酸四甲銨、乙酸四乙銨、乙酸四丁銨、2-乙基己酸四甲銨、2-乙基己酸四乙銨、苯甲酸四甲酸、苯甲酸四乙銨、苯甲酸四丙銨、苯甲酸四丁銨、與類似者。

鹼金屬羧酸鹽的範例爲甲酸鋰、乙酸鋰、丙酸鋰、甲酸鈉、乙酸鈉、丙酸鈉、正丁酸鈉、正己酸鈉、油酸鈉、月桂酸鈉、棕櫚酸鈉、丙二酸二鈉、丁二酸二鈉、己二酸二鈉、及類似者。

本文中鹼土金屬羧酸鹽裂解觸媒的範例爲衍生自甲酸、乙酸、丙酸、正丁酸、和類似者之羧酸鈣、羧酸鎂和羧酸鋇。

鹼金屬羧酸鹽都可輕易地取得或容易製備者，例如原位（in situ）製備，且通常都可提供良好結果。鹼金屬甲酸鹽類爲特別有利於用在本發明中者，因彼等顯然比，例如相應的乙酸鹽及更高碳酸羧酸的羧酸鹽更輕易地以從反應產物混合物過濾出之方式移除掉之故。由於上述製造程序中，在製造矽烷基有機胺甲酸酯中所用的鹼金屬烷氧化物觸媒於反應後用羧酸予以中和之故，該鹼金屬羧酸鹽即有利地已存在於該矽烷基有機胺甲酸酯反應物中。或者，可在矽烷基有機胺甲酸酯中添加鹼金屬烷氧化物和羧酸而原位產生鹼金屬羧酸鹽及/或可將事先製備的鹼金屬羧酸鹽加到矽烷基有機胺甲酸酯中。

不論選用的羧酸鹽觸媒導引到反應介質中的方式爲何，在用於本發明中時，其都是以裂解反應所用催化有效量存在。在將一部份裂解反應介質轉移到三聚合區之下，該部份介質中即已含有該選用的羧酸鹽觸媒供三聚合反應所用以提供產物異三聚氰酸矽烷酯。一般而言，可以使用以液體裂解反應介質中的矽烷基有機胺甲酸酯總量爲基準從約 0.01 至約 1 重量%，且有利地從約 0.05 至約 0.2 重量%的羧酸鹽觸媒而得到一般良好結果。

本發明方法的裂解步驟可以經由，隨意地，在羧酸鹽裂解觸媒存在中，於適當的裂解條件，例如，高溫和次大氣壓的壓力下，加熱含矽烷基有機胺甲酸酯的反應混合物一段足以發生從矽烷基有機胺甲酸酯變成異氰酸根絡矽烷的轉化所用時間而進行。可以利用氣相或液相條件。該條

1,3,5-三（苯基甲基甲氧基矽烷基丙基酯）和類似者。

至此要根據圖 1 來說明本發明方法，圖 1 爲一方法流程圖，解說在裂解反應區中於液相反應條件下製造異氰酸根絡矽烷及同時發生的在一三聚合反應區中將經沖洗的裂解反應介質轉化成異三聚氰酸矽烷酯。

三聚合反應條件可與裂解操作中所用者相同，或不同且有利地包括從約 30 分鐘到長達約 24 小時，有利地從約 4 至長達約 10 小時的滯留時間，從約 150 至約 300℃，有利地從約 180 至約 220℃的溫度，及從約 5 至約 500 毫米 Hg，有利地從約 80 至約 300 毫米 Hg 之壓力。

將導管 10 中隨意地包含羧酸銨、鹼金屬羧酸鹽及/或鹼土金屬羧酸鹽的矽烷基有機胺甲酸酯進料經由通過熱交換器 11 予以預加熱且通過導管 12 導引到裂解反應區 13 的底部，於該處在液相條件下進行矽烷基有機胺甲酸酯的裂解而提供異氰酸根絡矽烷和副產物烷醇。隨著裂解反應的進行，將產物異氰酸根絡矽烷、副產物烷醇和未反應的矽烷基有機胺甲酸酯等塔頂餾份通過導管 14 導到精餾塔 15 的底部，係從冷凝液槽 17 的回流液通過導管 16 供給入。在精餾塔 15 中的氣體/液體塔頂餾出物通過管線 18 經過冷凝器 19 而提供含有少量未反應矽烷基有機胺甲酸酯，如約 5 重量%或更少者，之工業級異氰酸根絡矽烷冷凝液，其係通過管線 20 進入冷凝液槽 17。在冷凝液槽 17 中的烷醇副產物係從該槽通過導管 21 經過冷凝器 22，其後該烷醇冷凝液再通過導管 23 轉移到貯存處。在冷凝液槽

17 中的異氰酸根絡矽烷產物係從該槽抽取出通過導管 24，以其一部份經由閥 25 遞送出以回流液形式用於精餾塔 15，而其另一部份則透過導管 26 轉移到貯存處。

從精餾塔 15 出來的主要含未反應矽烷基有機胺甲酸酯和少量異氰酸根絡矽烷之液體塔底餾份係通過導管 27 循環到裂解區 13。

隨著異氰酸根絡矽烷在裂解區 13 中產生，從其中將一預定量的液體裂解反應介質連續地沖洗且透過管線 28 轉移到三聚合反應區 29，於該區進行該經沖洗的裂解反應介質所含成分之三聚合反應以提供異三聚氰酸矽烷酯，其經通過導管抽取到貯存處，及烷醇副產物，其通過導管 31 抽取到貯存處。

【實施方式】

下面的實施例係用以闡述本發明方法。

實施例

於裝有精餾塔的攪拌裂解反應器中，對事先蒸餾過不含裂解觸媒的 N-3-（三甲氧基矽烷基）丙基胺甲酸甲酯（從 3-胺基丙基三甲氧基矽烷（A-1110，得自 GE Silicones）和碳酸二甲酯製成）施以裂解條件（200-210℃ 和 50-100mmHg）。在塔內成分型態指示出已達到裂解之時，從一輔助槽連續送入 N-3-（三甲氧基矽烷基）丙基胺甲酸酯。然後將 3-異氰酸根絡丙基三甲氧基矽烷反應產物，未反

應的 N-3-（三甲氧基矽烷基）丙基胺甲酸甲酯與甲醇副產物以提供具商業用所欲純度的異氰酸酯。定期地，以約 10 重量%輸入的胺甲酸酯進料之比例利用塔底取出以沖洗裂解反應區。將此沖洗液轉送到分開的三聚合反應區，於該處將其熱三聚合，如後文所述者。

於裝有塔頂攪拌器，Vigreux 塔、熱電偶、與蒸餾頭器之 2-升 4 頸圓底燒瓶中加入 670 克前述經沖洗過的裂解反應介質，其包含 62 重量%含 N-3-（三甲氧基矽烷基）丙基胺甲酸甲酯和 3-異氰酸根絡丙基三甲氧基矽烷的混合物與 15 重量%異三聚酸 1,3,5-三〔3-（三甲氧基矽烷基）丙基酯〕。使用約 1.3 毫升的 25 重量%甲氧化鈉溶液和約 3 毫升的甲酸處理該混合物以原位製造甲酸鈉。然後將攪拌下的反應混合物迅速加熱到 210℃，其起始壓力經調定在 210mmHg。將溫度保持在約 210℃一小時。於此期間，將壓力逐漸減低到 90mmHg。之後將混合物冷卻及過濾。經由使用氣體層析術測量合併胺甲酸酯/異氰酸酯譜峰消失所得轉化率爲 89%。該異三聚氰酸 1,3,5-三〔3-（三甲氧基矽烷基）丙基酯〕構成最後混合物的約 71 重量%。

雖然已經參照某些具體實例說明過本發明方法，不過諳於此技者都知道可以作出多種改變且可用等效物取代其要件而不違離本發明範圍。此外，可以作出許多修飾以根據本發明教導調適一特別情況或材料而不違離其基本範圍。所以，本發明理應不受所揭示作爲實施本發明方法的最佳方式之特別具體實例所限制，反而本發明要包括落於後

附申請專利範圍的範圍內之所有具體實例。

【圖式簡單說明】

圖 1 爲一流程圖，解說本發明同時在裂解反應區中製造異氰酸根絡矽烷及在三聚合反應區中製造異三聚氰酸矽烷酯之方法。

【主要元件符號說明】

10, 12, 14, 16, 21, 23, 24, 27, 30, 31：導管

11：熱交換器

13：裂解反應區

15：精餾塔

17：冷凝液槽

18, 20, 26, 28：管線

19, 22：冷凝器

25：閥

29：三聚合反應區

五、中文發明摘要

發明之名稱：異氰酸根絡矽烷和異三聚氰酸矽烷酯之製法

本發明提供一種方法，其係用以從矽烷基有機胺甲酸酯在裂解區中製造異氰酸根絡矽烷，並用一預定部份之經沖洗過的反應介質在三聚合區中進行轉化成爲異三聚氰酸矽烷酯。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

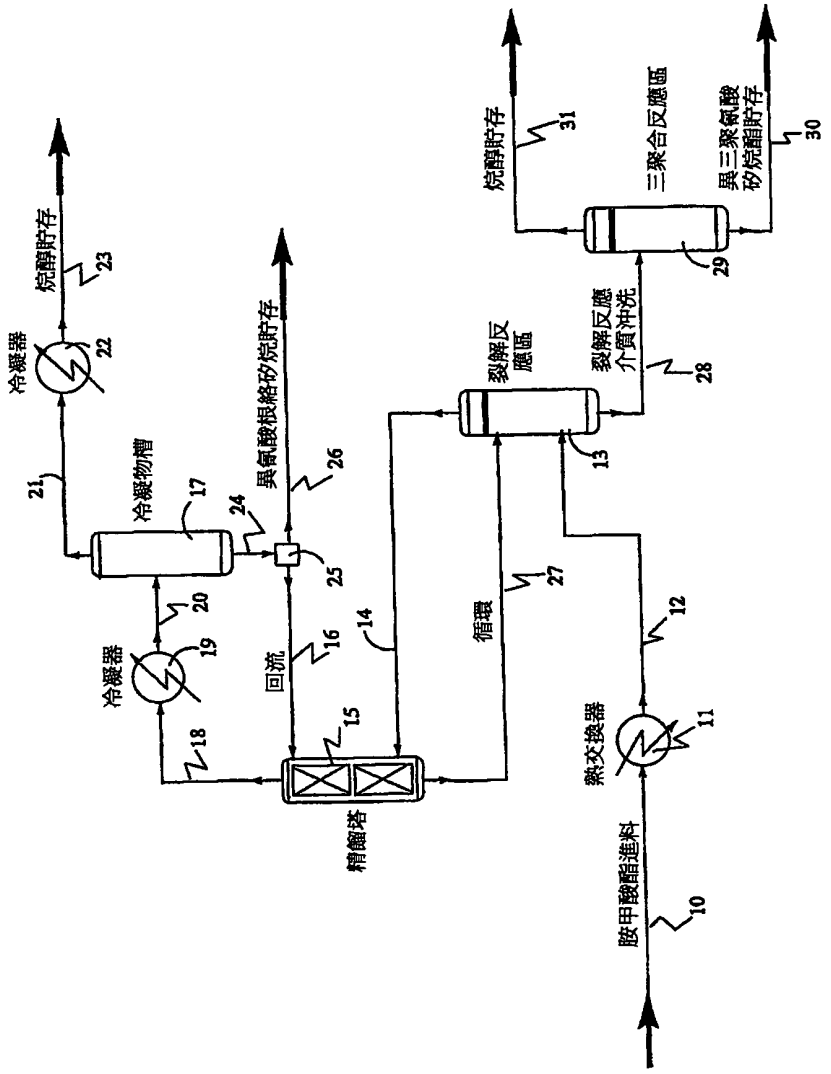
PROCESS FOR THE PRODUCTION OF ISOCYANATOSILANE AND SILYLISOCYANURATE

A process is provided for the production of isocyanatosilane from silylorganocarbamate in a cracking zone with a predetermined portion of purged reaction medium undergoing conversion in a trimerization zone to silylisocyanurate.

公告本

850199

圖1



七、指定代表圖：

（一）、本案指定代表圖為：第（ 1 ）圖

（二）、本代表圖之元件符號簡單說明：

10, 12, 14, 16, 21, 23, 24, 27, 30, 31：導管

11：熱交換器

13：裂解反應區

15：精餾塔

17：冷凝液槽

18, 20, 26, 28：管線

19, 22：冷凝器

25：閥

29：三聚合反應區

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

(6)

$$R^1{}_aSiX_{(3-a)}RNHCOOR^2$$

其中 R 爲具有從 2 至 11 個碳原子，且較佳者從 3 至 5 個碳原子的二價烴基；各 R^1 獨立地爲具有從 1 至 8 個碳原子的烷基或鹵化烷基，具有至少 6 個碳原子的芳基或具有至少 7 個碳原子的芳烷基；R^2 爲具有 1 至 8 個碳原子的烷基；X 爲可水解的烷氧基；且，a 爲從 0 至 3 的整數；

而提供具有下面通式的異氰酸根絡矽烷

$$R^1{}_aSiX_{(3-a)}RNCO$$

和具有下面通式的副產物烷醇

$$R^2OH$$

其中 R、R^1、R^2 和 X 都具有上面所數意義。

用於得到前述異氰酸根絡矽烷所用的矽烷基有機胺甲酸酯可根據任何已知或慣用方法予以製備，例如，美國專利第 5,218,133 和 6,673,954 號的方法，彼等的整個內容都以引用方式納入本文。概述之，該矽烷基有機胺甲酸酯可經由用胺基矽烷，如胺烷基三乙氧基矽烷諸如胺丙基三甲氧基矽烷、胺丙基三乙氧基矽烷等，與碳酸二烷基酯、碳酸二芳基酯或彼等的混合物諸如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸二丁酯、碳酸二苯酯等在鹼性觸媒

件有利地爲液相反應所用者。在氣相條件下操作該裂解反應區之時，可與該裂解反應區所關聯的精餾塔，例如，圖 1 精餾塔 15，之底部沖洗裂解反應介質。在該裂解反應區係在液相條件下操作時，係從裂解反應區，亦即圖 1 的裂解反應區 13，沖洗裂解反應介質。雖然可以採用惰性有機溶劑或多種溶劑的混合物，不過如此作法的益處很少。

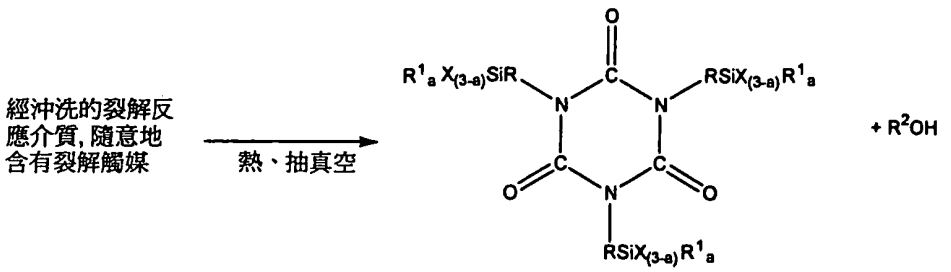
諳於此技者可針對一特別的矽烷基有機胺甲酸酯反應物與，有用到者，隨意的羧酸鹽裂解觸媒，在採用直進的實驗程序，將裂解條件輕易地最優化。從約 1 分鐘至約 24 小時，有利地從約 15 分鐘至長達約 5 小時的滯留時間，從約 140℃至約 500℃，有利地從約 180℃至 220℃的溫度，及從約 5 至約 500 毫米 Hg，有利地從約 50 至約 300 毫米 Hg 的壓力，通常可提供良好的結果。

可以在裂解反應步驟中產生的異氰酸根絡矽烷之例子爲 3-異氰酸根絡丙基三甲氧基矽烷、3-異氰酸根絡丙基甲基-二甲氧基矽烷、4-異氰酸根絡丁基三甲氧基矽烷、4-異氰酸根絡丁基甲基-二甲氧基矽烷、3-異氰酸根絡丙基三乙氧基矽烷、3-異氰酸根絡丙基乙基-二乙氧基矽烷、3-異氰酸根絡丙基二甲基甲氧基矽烷、4-異氰酸根絡丁基三-乙氧基矽烷、3-異氰酸根絡丙基苯基甲基甲氧基矽烷、和類似者。

在前述製造異氰酸根絡矽烷的裂解反應步驟之中及/或之後，將一預定部份的裂解反應介質連續或斷續地沖洗及轉移到三聚合區中，於該處進行異三聚氰酸矽烷酯之製

造。例如，可將以輸入的矽烷基有機胺甲酸酯進料的重量爲基準從約 1 至約 70，且有利地，從約 10 至約 50 重量% 的裂解反應介質從裂解反應區連續地沖洗。沖洗過的裂解反應介質可直接轉移到三聚合反應區，於該處進行轉化成異三聚氰酸矽烷酯，或可將其暫時儲存於儲槽中或容器中使得在裂解反應完成後，可將儲存的裂解反應介質再導到其經沖洗之區，於此時係以三聚反應區形成操作者。

經沖洗的裂解反應介質在三聚合反應區中的轉化可用下面一般反應流程予以表出：



其中各 R、R^1、X 和 a 具有前述意義。

如同裂解反應者，三聚合反應可在有或無觸媒存在中進行。有利地，在需要使用觸媒進行三聚合反應之時，其可爲在裂解操作中隨意利用的銨、鹼金屬-或鹼土金屬羧酸鹽觸媒。

在本發明方法三聚合步驟中可得到之異三聚氰酸矽烷酯中，包括異三聚氰酸 1,3,5-三（三甲氧基矽烷基丙基酯）、異三聚氰酸 1,3,5-三（甲基二甲氧基矽烷基丙基酯）、異三聚氰酸 1,3,5-三（三甲氧基矽烷基丁基酯）、異三聚氰酸 1,3,5-（甲基二甲氧基矽烷基丁基酯）、異三聚氰酸 1,3,5-三（三乙氧基矽烷基丙基酯）、異三聚氰酸

公告本

附件 5A：　第095119018號申請專利範圍修正本

民國 101 年 6 月 20 日修正

101年6月20日修正本

十、申請專利範圍

1. 一種同時在裂解反應區中製造異氰酸根絡矽烷和在三聚合反應區中製造異三聚氰酸矽烷酯之連續方法，其包括：

a）在一裂解反應區中，連續提供包含下示通式之矽烷基有機胺甲酸酯及，隨意地，催化有效量之選自由羧酸銨、鹼金屬羧酸鹽和鹼土金屬羧酸鹽所組成之群組的裂解觸媒的裂解反應介質至包含矽烷基有機胺甲酸酯的裂解反應介質中：

$$R^1{}_aSiX_{(3-a)}RNHCOOR^2,$$

其中 R 爲具有從 2 至 11 個碳原子的二價烴基；R^1 爲具有從 1 至 8 個碳原子的烷基或鹵化烷基，具有至少 6 個碳原子的芳基或具有至少 7 個碳原子的芳烷基；R^2 爲具有 1 至 8 個碳原子的烷基；X 爲可水解的烷氧基；且 a 爲從 0 至 3 的整數；

b）對在該裂解反應區內的該裂解反應介質施以裂解反應條件以提供下示通式之異氰酸根絡矽烷

$$R^1{}_aSiX_{(3-a)}RNCO,$$

其中 R 爲具有從 2 至 11 個碳原子的二價烴基；R^1 爲具有從 1 至 8 個碳原子的烷基或鹵化烷基，具有至少 6 個碳原子的芳基或具有至少 7 個碳原子的芳烷基；X 爲可水解的烷氧基；且 a 爲從 0 至 3 的整數，

和下示通式之副產物烷醇；

$$R^2OH$$

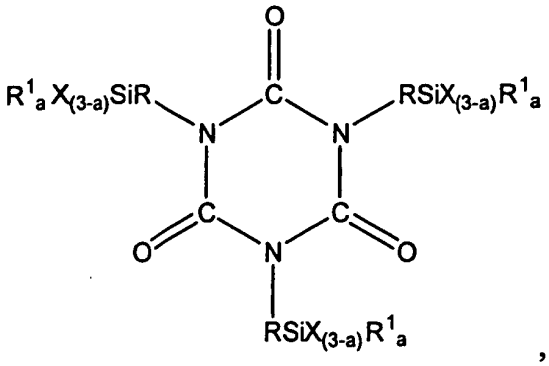
其中 R^2 爲具有 1 至 8 個碳原子的烷基；

c) 從該裂解反應區回收異氰酸根絡矽烷和副產物烷醇；

d) 在該裂解反應期間連續或斷續地沖洗該裂解反應介質的 1 至 70 重量%的部份；

e) 將該經沖洗過的裂解反應介質導引到三聚合反應區內；及

f) 對在該三聚合反應區內的經沖洗過的裂解反應介質施以三聚合反應條件以提供下示通式之異三聚氰酸矽烷酯



，

其中 R 爲具有從 2 至 11 個碳原子的二價烴基；R^1 爲具有從 1 至 8 個碳原子的烷基或鹵化烷基，具有至少 6 個碳原子的芳基或具有至少 7 個碳原子的芳烷基；X 爲可水解的烷氧基；且 a 爲從 0 至 3 的整數，

和下示通式之副產物烷醇

$$R^2OH$$

其中 R^2 爲具有 1 至 8 個碳原子的烷基。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該裂解反應

區及/或該三聚合反應區係在液相條件下操作。

3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中經導引到該三聚合反應區內的該經沖洗過的裂解反應介質含有該裂解觸媒作爲三聚合觸媒。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該矽烷基有機胺甲酸酯爲下列中至少一者：N-3-(三甲氧基矽烷基)-丙基胺甲酸甲酯、N-3-(三甲氧基矽烷基)丙基胺甲酸乙酯、N-3-(三乙氧基矽烷基)丙基胺甲酸甲酯、N-3-(甲基二甲氧基矽烷基)丙基胺甲酸甲酯、N-3-(二甲基甲氧基矽烷基)丙基胺甲酸甲酯、N-3-(三乙氧基矽烷基)丙基胺甲酸甲酯、N-3-(三乙氧基矽烷基)丙基胺甲酸乙酯、N-4-(三甲氧基矽烷基)丁基胺甲酸甲酯、和 N-4-(三乙氧基矽烷基)丁基胺甲酸甲酯；該異氰酸根絡矽烷爲下列中至少一者：3-異氰酸根絡丙基三甲氧基矽烷、3-異氰酸根絡丙基甲基二甲氧基矽烷、4-異氰酸根絡丁基三甲氧基矽烷、4-異氰酸根絡丁基甲基二甲氧基矽烷、3-異氰酸根絡丙基三乙氧基矽烷、3-異氰酸根絡丙基乙基二乙氧基矽烷、3-異氰酸根絡丙基二甲基甲氧基矽烷、4-異氰酸根絡丁基三乙氧基矽烷和3-異氰酸根絡丙基苯基甲基甲氧基矽烷；且該異三聚氰酸矽烷酯爲下列中至少一者：異三聚氰酸 1,3,5-三(三甲氧基矽烷基丙基酯)、異三聚氰酸 1,3,5-三(甲基二甲氧基矽烷基丙基酯)、異三聚氰酸 1,3,5-三(甲基二乙氧基矽烷基丙基酯)、異三聚氰酸 1,3,5-三(三甲氧基矽烷基丁基酯)、異三聚氰酸 1,3,5-三(甲基二甲氧基矽烷基丁基酯)、異三聚

氰酸 1,3,5-三(三乙氧基矽烷基丙基酯)、和異三聚氰酸1,3,5-三(苯基甲基甲氧基矽烷基丙基酯)。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該鹼金屬羧酸鹽爲具有從 1 至 20 個碳原子的羧酸之鹼金屬羧酸鹽，該鹽隨意地爲無水形式。

6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該鹼金屬羧酸鹽爲具有從 1 至 12 個碳原子的羧酸之鹼金屬羧酸鹽，該鹽隨意地爲無水形式。

7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該鹼金屬羧酸鹽係選自下列所組成的群組：甲酸鋰、甲酸鈉、甲酸鉀、乙酸鋰、乙酸鈉、乙酸鉀、丙酸鋰、丙酸鈉、丙酸鉀、與彼等的混合物，隨意地爲無水形式。

8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該矽烷基有機胺甲酸酯含有鹼金屬羧酸鹽且係由包括下述步驟的方法得到者：令胺基有機矽烷與碳酸二烷基酯在鹼金屬烷氧化物觸媒存在下反應，以提供矽烷基有機胺甲酸酯，及使用羧酸中和該鹼金屬烷氧化物而產生鹼金屬羧酸鹽，該鹼金屬羧酸鹽留在該矽烷基有機胺甲酸酯之中以在該裂解反應區內作爲裂解觸媒。

9. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該鹼金屬烷氧化物爲下列中至少一者:甲氧化鈉、乙氧化鈉、丙氧化鈉、第三丁氧化鈉、甲氧化鉀、乙氧化鉀、丙氧化鉀、或第三丁氧化鉀；且該羧酸爲下列中至少一者：甲酸、乙酸和丙酸。

10. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中該矽烷基有機胺甲酸酯含有從 0.01 至 1 重量%的鹼金屬羧酸鹽。

11. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中該矽烷基有機胺甲酸酯含有從 0.05 至 0.2 重量%的鹼金屬羧酸鹽。

12. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中該鹼金屬羧酸鹽係選自下列所組成的群組：甲酸鋰、甲酸鈉、甲酸鉀、乙酸鋰、乙酸鈉、乙酸鉀、丙酸鋰、丙酸鈉、丙酸鉀、與彼等的混合物，隨意地爲無水形式。

13. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該羧酸銨、鹼金屬羧酸鹽或鹼土金屬羧酸鹽的含量爲以該矽烷基有機胺甲酸酯總量爲基準計從 0.01 至 0.5 重量%。

14. 如申請專利範圍第 13 項之方法，其中該羧酸銨、鹼金屬羧酸鹽或鹼土金屬羧酸鹽的含量爲以該矽烷基有機胺甲酸酯總量爲基準計從 0.05 至 0.2 重量%。

15. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在該裂解反應區內的反應條件包括從 1 分鐘至 24 小時的在該區內之滯留時間，從 140°C 至 500°C 的溫度及從 5 至 500 毫米 Hg 的壓力，且在該三聚合反應區內的反應條件包括從 30 分鐘至長達 24 小時的滯留時間，從 150°C 至 300°C 的溫度及從 5 至 500 毫米 Hg 的壓力。

16. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在該裂解反應區內的反應條件包括從 15 分鐘至 5 小時的在該區內之滯留時間，從 180°C 至 220°C 的溫度及從 50 至 300 毫米 Hg 的壓力，且在該三聚合反應區內的反應條件包括從 4

分鐘至長達 10 小時的滯留時間，從 180°C 至 220°C 的溫度及從 80 至 300 毫米 Hg 的壓力。

17. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在裂解期間，將一預定部份的裂解反應介質斷續地或連續地沖洗且轉移到分開的三聚合反應區；或者，轉移到一儲存容器內，於該容器內其留待該裂解反應區轉變爲該三聚合反應區的轉換，然後從該儲存容器抽取裂解反應介質用爲該三聚合反應區的進料。

18. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在裂解期間，將以送到該裂解反應區的進料中所含該矽烷基有機胺甲酸酯的重量爲基準計從 1 至 70 重量%的裂解反應介質予以沖洗。

19. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在裂解期間，將以送到該裂解反應區的進料中所含該矽烷基有機胺甲酸酯的重量爲基準計從 10 至 50 重量%的裂解反應介質予以沖洗。

20. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在該裂解反應區中不含裂解觸媒且在該三聚合反應區中含有三聚合反應觸媒。

21. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中在該三聚合反應區中導入附加的三聚合反應觸媒。