



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 103 58 061 A1** 2005.07.14

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **103 58 061.1**

(22) Anmeldetag: **11.12.2003**

(43) Offenlegungstag: **14.07.2005**

(51) Int Cl.7: **C07F 7/18**

**C07F 7/10, B01J 19/12**

(71) Anmelder:

**Consortium für elektrochemische Industrie  
GmbH, 81379 München, DE**

(72) Erfinder:

**Rüdinger, Christoph, Dipl.-Chem., Dr., 82319  
Starnberg, DE; Bogner, Ragnar, 81671 München,  
DE; Eberle, Hans-Jürgen, Dipl.-Chem., Dr., 81477  
München, DE; Weis, Johann, Prof., Dipl.-Chem.,  
Dr., 82054 Sauerlach, DE**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von Isocyanatoorganosilanen**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanatoorganosilanen durch Thermolyse von Carbamatoorganosilanen mit Hilfe von Mikrowellenstrahlung unter optionaler homogener oder heterogener Katalyse.

**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanatoorganosilan.

**[0002]** Es besteht seit geraumer Zeit ein großes Interesse an einer wirtschaftlichen Methode zur Herstellung von Isocyanatoorganosilanen in hohen Ausbeuten und Reinheiten. Die genannten Verbindungen sind von hoher wirtschaftlicher Bedeutung, da sie beispielsweise industriell als Haftvermittler zwischen organischen Polymeren und anorganischen Materialien (sog. adhesion promoter, coupling agents, crosslinker) eingesetzt werden.

**[0003]** Zur Herstellung werden dabei Verfahren bevorzugt, bei denen von wenig oder gänzlich ungefährlichen Edukten ausgegangen wird, um so die Handhabung und Durchführung zu erleichtern. Bei den bisher eingesetzten Verfahren werden Isocyanatoorganosilane jedoch in relativ geringen Mengen und in wenig effizienten und teuren Prozessen hergestellt.

**[0004]** So werden beispielsweise bei dem in US 6,008,396 beschriebenen Verfahren Carbamatoorganosilane in inerten heißen Medien unter Abspaltung von Alkohol in die Isocyanate umgewandelt. Dieser Prozess kann jedoch nur semi-kontinuierlich betrieben werden, da die Konzentration an Verunreinigungen im Medium bereits nach kurzer Zeit in einer Art und Weise ansteigt, dass die gewünschte Reinheit Produktes nicht mehr gewährleistet ist.

**[0005]** Bei dem in US 3,598,852 beschriebenen Verfahren werden Carbamatoorganosilane im Vakuum verdampft und das gebildete Isocyanatosilan kontinuierlich abdestilliert.

**[0006]** Bei dem in EP 1010704 A2 beschriebenen Verfahren werden Carbamatoorganosilane in flüssiger Phase thermisch unter Katalyse von Sn(II)-Chlorid zu den entsprechenden Isocyanatoorganosilanen gespalten. Als nachteilig bei diesem Prozess erweist sich insbesondere das sehr aufwendige Verfahren zur Isolierung und Reinigung der gewünschten Produkte, was in der Folge zu niedrigen Ausbeuten führt und somit für eine großtechnische Umsetzung uninteressant erscheint.

**[0007]** Aus EP 649850 B1 ist die thermische Spaltung (Thermolyse) von Carbamatoorganosilanen in der Gasphase unter Normal- oder reduziertem Druck bekannt. Die durch dieses Verfahren erhältlichen Ausbeuten, insbesondere an Isocyanatomethylorganosilanen sind jedoch unter den dort beschriebenen Bedingungen unbefriedigend.

**[0008]** Es bestand daher die Aufgabe eine weiteres Verfahren zur Herstellung von Isocyanatoorganosila-

nen bereit zu stellen, dass die aus dem Stand der Technik bekannten Probleme löst.

**[0009]** Die Aufgabe wurde dadurch gelöst, dass die Thermolyse durch Einwirkung von Mikrowellenstrahlung induziert wird.

**[0010]** Gegenstand der Erfindung ist eine Verfahren zur Herstellung von Isocyanatoorganosilanen durch Thermolyse von Carbamatoorganosilanen, dadurch gekennzeichnet, dass die Thermolyse durch Einwirkung von Mikrowellenstrahlung erfolgt.

**[0011]** Unter dem Begriff "Mikrowellen" sind dabei elektromagnetische Schwingungen mit einer Frequenz von 300 MHz bis 300 GHz zu verstehen.

**[0012]** In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Isocyanatoorganosilane der allgemeinen Formel (1)



wobei

R einen einwertigen C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylrest,  
R<sup>1</sup> einen zweiwertigen C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Kohlenwasserstoffrest und

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> jeweils unabhängig voneinander einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, Methoxy-, Ethoxy-, n-Propoxy- oder i-Propoxyrest bedeuten, durch Thermolyse von Carbamatoorganosilanen der allgemeinen Formel (2)



hergestellt werden.

**[0013]** Das erfindungsgemäßen Verfahren bietet hinsichtlich der erzielbaren Reaktionsgeschwindigkeit und Selektivität signifikante Vorteile gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren.

**[0014]** Bei dem Verfahren werden aus den Carbamatoorganosilanen, insbesondere solchen der allgemeinen Formel (2) durch Thermolyse allgemein C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkohole der allgemeinen Formel ROH abgespalten, insbesondere Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Isobutanol, Pentanol, Hexanol, Isohexanol, Cyclohexanol und 2-Ethylhexanol. Bevorzugt werden Methanol und Ethanol, besonders bevorzugt Methanol abgespalten.

**[0015]** Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich generell auch bislang nur schwer und in mäßigen Ausbeuten erhältliche Isocyanatoorganosilane enthaltend kurzkettinge Spacer zwischen dem Si-Atom und der Isocyanat-Funktion herstellen, insbesondere solche Isocyanatoorganosilane der allgemeinen Formel (1) in denen R<sup>1</sup> für Methylen steht.

**[0016]** Als Spacer R<sup>1</sup> zwischen der Organosilylgruppe und der Carbamatogruppe können generell lineare oder verzweigte gesättigte oder ungesättigte C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Kohlenwasserstoffgruppen eingesetzt werden. Bevorzugte Spacer R<sup>1</sup> sind Alkylreste, insbesondere lineare Alkylreste, besonders bevorzugt werden Methylen, Ethylen und Propylen eingesetzt.

**[0017]** R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> sind vorzugsweise Methyl-, Methoxy-, Ethoxy-, n-Propoxy- oder i-Propoxyreste.

**[0018]** Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können insbesondere Verbindungen der allgemeinen Formel 1, bei denen

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> = Methoxy, R<sup>4</sup> = Methyl und R<sup>1</sup> = Methylen; oder

R<sup>2</sup> = Methoxy, R<sup>3</sup> = Ethoxy, R<sup>4</sup> = Methyl und R<sup>1</sup> = Methylen; oder

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> = Ethoxy, R<sup>4</sup> = Methoxy und R<sup>1</sup> = Methylen; oder

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> = Methoxy, R<sup>4</sup> = Ethoxy und R<sup>1</sup> = Methylen bedeuten,

in hohen Ausbeuten und Reinheiten hergestellt werden.

**[0019]** Das erfindungsgemäße Verfahren kann optional in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt werden. Als Katalysatoren kommen grundsätzlich homogene und heterogene Katalysatoren gleichermaßen in Betracht.

**[0020]** Geeignete homogene Katalysatoren sind eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe enthaltend lösliche Zinn-, Blei-, Cadmium-, Antimon-, Wismut-, Titan-, Zirkonium-, Niob-, Eisen-, Kobalt-, Mangan-, Chrom-, Molybdän-, Wolfram-, Nickel-, Kupfer- und Zinkverbindungen sowie lösliche organische Stickstoffbasen.

**[0021]** Insbesondere eignen sich 1,4-Diazabicyclo(2,2,2)oktan, Dibutylzinn-dilaurat, Dibutylzinnmaleat, Dibutylzinn-diacetat und Dimethylzinn-dichlorid.

**[0022]** Als heterogene Katalysatoren können allgemein Metalle und/oder Verbindungen enthaltend Elemente ausgewählt aus der Gruppe Sn(I), Sn(II), Pb(II), Zn(II), Cu(I), Cu(II), Co(I), Co(II), Na, K, Li, Rb, Cs, Sr, Ba, Mg, Ca, Cr, Mo, Ti, V, W, Ce, Fe, Ni, Si, Al, Ge, Ga, In, Sc, Y, La, Lanthanide, Pd, Pt, Co, Rh, Cu, Ag, Au, Zn, Cr, Mo, W, Cd, Fe, N, B, C, und deren Mischungen und Legierungen enthaltend die vorgenannten Elemente verwendet werden.

**[0023]** Bevorzugte heterogene Katalysatoren sind Oxide, Hydroxyde, Hydroxid-oxide, Mischoxide, Acetate, Formiate, Oxalate, Tartrate, Citrate, Nitrate, Carbonate oder Mischungen der vorgenannten Verbindungen eines oder mehrere Elemente ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Sn(I), Sn(II), Pb(II), Zn(II), Cu(I), Cu(II), Co(I), Co(II), Na, K, Li, Rb, Cs, Sr, Ba,

Mg, Ca, Cr, Mo, Ti, V, W, Ce, Fe, Ni, Si, Al, Ge, Ga, In, Sc, Y, La, Lanthanide, Pd, Pt, Rh, Cu, Ag, Au und Cd.

**[0024]** Insbesondere eignen sich heterogene Katalysatoren enthaltend eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe enthaltend TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaO, CaO, MgO, CeO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, V<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MnO<sub>2</sub>, NiO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, GeO<sub>2</sub>, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CuO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, MgO/CsOH, MgO/NaOH, Aluminosilicate, insbesondere Zeolithe in unterschiedlichen Porengrößen, Cordierit der Zusammensetzung 2 MgO·2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5 SiO<sub>2</sub>, Heteropolysäuren, Kohlenstoffmodifikationen, z. B. Graphit, Übergangsmetallnitride, -boride, -silicide und carbide.

**[0025]** Diese Metalle, Metallverbindungen oder deren Mischungen können auch auf poröse oder unporöse Trägermaterialien aufgebracht werden. Besonders geeignete Träger aus inerten refraktorischen Materialien sind oxidische- und nichtoxidische Keramik, SiO<sub>2</sub>, Kohlenstoff, Aluminosilikate, Magnesium-Aluminosilikate oder beständige metallische Werkstoffe, insbesondere Glaswolle, Quarzwolle, Keramiken, oxidischen Massen, wie SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder Steatit.

**[0026]** Die Katalysatorträger können dabei in Form unregelmäßiger Granulate, Kugeln, Ringe, Halbringe, Sättel, Zylinder, Trilobs oder Monolithe eingesetzt werden.

**[0027]** Das erfindungsgemäße Verfahren wird allgemein mit Mikrowellen im Frequenzbereich von 300 MHz bis 300 GHz insbesondere in den ISM-Frequenzbänder mit den Mittenfrequenzen von 896 MHz, 915 MHz, 922 MHz, 2,45 GHz, 5,8 GHz, 24,1 GHz, 61 GHz, 122 GHz, 245 GHz, besonder bevorzugt bei 915 MHz, 2,45 GHz und 5,8 GHz durchgeführt. Die Mikrowellen werden mit Generatoren mit bekannten Aktivkomponenten wie Elektronenröhren wie z.B. Magnetron, Klystron, Gyrotron oder Halbleiterverstärkern erzeugt. Bevorzugt sind luft- oder wassergekühlte Magnetrone mit Einzelsendeleistungen von 100 W bis 100 kW, besonder bevorzugt 300 W bis 30 kW. Die Reaktion, initiiert durch die Bestrahlung der Edukte mit Mikrowellen muss in einem Reaktionsraum durchgeführt werden, der für die Bestrahlung mit Mikrowellen geeignet ist. Als Material für den Reaktionsraum kommen chemisch beständige Materialien, die für Mikrowellen durchlässig sind in Frage wie z.B. mikrowellentransparente Gläser, Quarzglas, mikrowellentransparente oxydische Keramik, mikrowellentransparente nichtoxydische Keramik oder chemisch beständige Materialien, die für Mikrowellen undurchlässig sind wie z.B. Metalle die zur Einstrahlung der Mikrowellen mit Fenstern aus mikrowellentransparentem Material wie z.B. mikrowellentransparente Gläser, Quarzglas, mikrowellentranspa-

reanter oxydischer Keramik, mikrowellentransparenter nichtoxydischer Keramik ausgerüstet sind. Die Mikrowellen werden über bekannte Komponenten wie Launcher, Hohlleiter, Tuner, Zirkulatoren, Isolatoren, Schlitzantennen, Irisblenden oder direkt Generator strahlend in den Reaktionsraum eingekoppelt.

**[0028]** Der Reaktionsraum kann frei oder mit Einbauten versehen sein. Die Einbauten beeinflussen die Strömungs-, Temperatur- und Mikrowellenverteilung im Reaktionsraum. Die Einbauten können aus mikrowellentransparentem Material wie mikrowellentransparenten Gläsern, Quarzglas, mikrowellentransparenter oxydischer Keramik, mikrowellentransparenter nichtoxydischer Keramik bestehen und beeinflussen dann nur die Fluidströmung im Reaktionsraum. Bestehen die Einbauten aus mikrowellenreflektierendem Material (z.B. gut leitfähige Metalle, Graphit) oder mikrowellenabsorbierenden Materialien (spezielle Keramiken, Siliziumcarbid, magnetische Werkstoffe oder elektrische Widerstandsmaterialien) wird auch die Mikrowellen- und Temperaturverteilung beeinflusst.

**[0029]** In den Reaktionsraum kann bei optionaler Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in Gegenwart eines Katalysators zusammen mit den Einbauten oder alleine einer oder mehrere der oben angeführten heterogenen Katalysatoren eingebracht sein oder kontinuierlich eingebracht werden.

**[0030]** Der Reaktionsraum kann auch so ausgebildet werden, dass der gesamte Reaktionsraum oder ein Teil des Reaktionsraumes mit einem fluidisierten Feststoff gefüllt ist, wobei der Feststoff als Mikrowellenabsorber, Wärmeträger und/oder Katalysator wirken kann.

**[0031]** Zur allgemeinen Gestaltung von Mikrowellenbestrahlungssystemen sei an dieser Stelle auch auf Literatur wie A. Mühlbauer, "Industrielle Elektrowärmetechnik", Essen Vulkan-Verlag, 1992; D. M. P. Mingos, "The Application of Microwaves to the Processing of Inorganic Materials", British Ceramic Transactions, 91, 1992; G. Orth, "Mikrowellenerwärmung in der Industrie" RWE-Industrieforum, Essen, 1993 verwiesen.

**[0032]** Das Verfahren kann generell im Batch-Betrieb (absatzweise), semi-kontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden. Bevorzugt ist das kontinuierliche Abdestillieren eines oder mehrerer flüchtiger Reaktionsprodukte aus dem Reaktionsraum, wobei sowohl das Reaktionsprodukt Alkohol als auch das Reaktionsprodukt Isocyanatorganosilan separat oder zusammen abdestilliert werden können.

**[0033]** In eine bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Reaktionsraum in eine Destillationskolonne eingebracht, wobei

eine Reaktivdestillation gebildet wird. Die schwersiedenden Reaktionsprodukte können im Sumpf der Kolonne – unterhalb des Reaktionsraumes, die Leichtflüchtigen am Kopf der Kolonne – oberhalb des Reaktionsraumes abgenommen werden. Mittelfractionen können sowohl zwischen dem Reaktionsteil und dem Kopf der Kolonne als auch zwischen Reaktionsteil und dem Sumpf der Kolonne abgezogen werden.

**[0034]** Die Carbamatoorganosilane, insbesondere solche der allgemeinen Formel (2) werden bevorzugt in einem Temperaturbereich von 150–500°C, besonders bevorzugt in einem Bereich von 200–400°C, insbesondere in einem Bereich von 250–350°C unter Mikrowellenbestrahlung umgesetzt. Die Temperatur kann dabei alleine durch Mikrowelleneinstrahlung erreicht werden oder durch eine Kombination aus konventioneller Heizung und Mikrowellenstrahlung. Die konventionelle Heizleistung kann gleichzeitig oder sequenziell zur Mikrowelleneinstrahlung eingebracht werden. Des weiteren ist es möglich, die Mikrowellenheizung mit einer konventionellen Kühlung zu kombinieren, um bei Einhaltung einer vorgegebenen Temperatur eine höhere Mikrowellenstrahlungsintensität applizieren zu können.

**[0035]** Die Mikrowellenleistung wird so gewählt, dass unter den sonstigen Randbedingungen des Wärmehaushaltes der Reaktionszone, wie Wärmezufuhr und Wärmeabfuhr über Isolationsverluste, konventionelle Kühlung oder Heizung, Wärmezufuhr und Wärmeabfuhr über die latente Wärme der Reaktionsmischung, Verdampfungskühlung der Reaktionsmischung, Kühlung oder Heizung durch Einspritzen kalter bzw. heisser inerter Gase bzw. Flüssigkeiten oder Reaktanden eine vorgewählte Reaktionstemperatur aufrechtgehalten werden kann.

**[0036]** Das Verfahren kann mit oder ohne Trägergas, z. B. Stickstoff, Wasserstoff, Luft, Edelgasen, wie Helium, Argon, Dämpfe kohlenstoffhaltiger Stoffe wie Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Methan, Oktan, Toluol, Dekalin, Tetralin durchgeführt werden, wobei die Trägerkomponente auch flüssig zugegeben werden kann und dann erst in der beheizten Zone unter Bildung eines Gasstromes verdampft. Mittels des Trägergases kann erreicht werden, die Reaktionsmischung zu verdünnen, zu heizen oder zu kühlen, Feststoffe zu fluidisieren und/oder zu transportieren und definierte Strömungsverhältnisse einzustellen.

**[0037]** Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt in einem Druckbereich von 0.01–100 bar, besonders bevorzugt bei 0.5–40 bar, insbesondere in einem Bereich von 1–10 bar durchgeführt. Das erfindungsgemäße Verfahren birgt gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren den großen Vorteil, dass die gewünschten Produkte in hohen Reinheiten in einem einfachen nachgelagerten Destillationsschritt in hoher Reinheit (> 97%) gewon-

nen werden können. Die Bildung, der bei hohen thermischen Belastungen beobachteten sechsgliedrigen Isocyanurate, wird durch das vorliegende Verfahren praktisch vollständig vermieden.

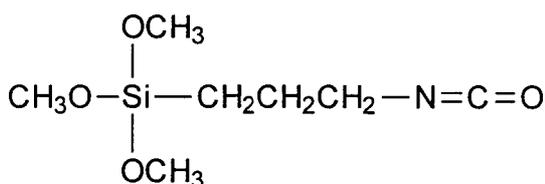
**[0038]** In einer speziellen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird dem Reaktionsraum, in dem die Mikrowelleneinstrahlung erfolgt (Mikrowellenreaktionsraum), eine Reaktionszone nachgeschaltet (Nachreaktionszone) optional enthaltend einen heterogenen Katalysator.

**[0039]** Da Gase dichtebedingt nur in einem sehr geringen Maße Mikrowellenstrahlung absorbieren, kann das Verfahren vorteilhaft mit einer Nachreaktionszone versehen werden, in der das in der Mikrowellenbestrahlungszone teilweise oder vollständig verdampfte Gemisch enthaltend Carbamatorganosilan-Dampf weiter zu Isocyanatorganosilanen umgesetzt werden. Besonders bevorzugte Ausgestaltungen der Nachreaktionszone sind mit einem heterogenen Katalysator gefüllte Gasphasenreaktoren, wobei die heterogenen Katalysatoren ausgewählt werden aus den oben genannten Ausführungsformen optional aufgebracht auf die oben genannten Trägermaterialien.

**[0040]** Die folgenden Beispiele dienen der Veranschaulichung des erfindungsgemäßen Verfahrens und sind in keiner Weise als Einschränkung zu betrachten.

#### Vergleichsbeispiel:

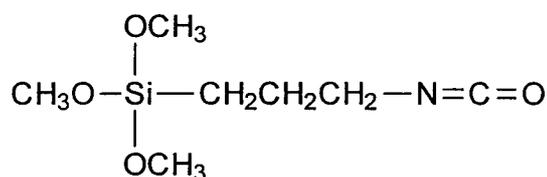
Herstellung von  $\gamma$ -Isocyanatopropyltrimethoxysilan aus Methylcarbamatopropyltrimethoxysilan



**[0041]** 20 ml Methylcarbamatopropyltrimethoxysilan wurden mit 2 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Katalysator in einem Glasreaktionsgefäß mit Siedeblase und Kopfkondensator mit einem Ölbad sehr schnell auf 225°C erhitzt. Innerhalb einer Reaktionszeit von 60 min wurde kein Kopfkondensat gebildet. Eine GC-Analyse des Blaseninhaltes ergab folgende Zusammensetzung:  
96 Gew.-% Methylcarbamatopropyltrimethoxysilan  
0,9 Gew.-%  $\gamma$ -Isocyanatopropyltrimethoxysilan  
0,5 Gew.-% Methanol  
2,6 Gew.-% Nebenprodukte

#### Beispiel 1:

Herstellung von  $\gamma$ -Isocyanatopropyltrimethoxysilan aus Methylcarbamatopropyltrimethoxysilan mit Mikrowellenbestrahlung



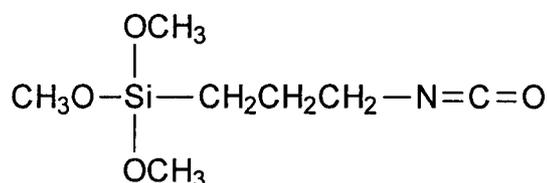
**[0042]** 20 ml Methylcarbamatopropyltrimethoxysilan wurde in einem Glasreaktionsgefäß mit Siedeblase und Kopfkondensator in einem Mikrowellenofen mit 300 W Mikrowellenleistung (Frequenz 2,45 GHz) bestrahlt. Innerhalb einer Reaktionszeit von 5 min stieg die Kopftemperatur auf 218°C. Bei dieser Temperatur wurde der Versuch beendet. Es wurden 0,7 ml Kopfkondensat gebildet. Eine GC-Analyse des Blaseninhaltes ergab folgende Zusammensetzung:  
90 Gew.-% Methylcarbamatopropyltrimethoxysilan  
6,1 Gew.-%  $\gamma$ -Isocyanatopropyltrimethoxysilan  
3,9 Gew.-% Nebenprodukte

**[0043]** Eine GC-Analyse des Kopfkondensates ergab folgende Zusammensetzung:  
10 Gew.-% Methylcarbamatopropyltrimethoxysilan  
3 Gew.-%  $\gamma$ -Isocyanatopropyltrimethoxysilan  
85 Gew.-% Methanol

**[0044]** Während im Vergleichsbeispiel nur 0,8 ml Methylcarbamatopropyltrimethoxysilan in 60 min umgesetzt wurden, werden im erfindungsgemäßen Beispiel 2,6 ml Methylcarbamatopropyltrimethoxysilan in 5 min umgesetzt (40fache Reaktionsgeschwindigkeit)

#### Beispiel 2:

Herstellung von  $\gamma$ -Isocyanatopropyltrimethoxysilan aus Methylcarbamatopropyltrimethoxysilan mit Mikrowellenbestrahlung



**[0045]** 20 ml Methylcarbamatopropyltrimethoxysilan wurden mit 2 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Katalysator in einem Glasreaktionsgefäß mit Siedeblase und Kopfkondensator in einem Mikrowellenofen mit 300 W Mikrowellenleistung (Frequenz 2,45 GHz) bestrahlt. Innerhalb einer Reaktionszeit von 4 min stieg die Kopftemperatur auf 165°C. Bei dieser Temperatur wurde der Versuch beendet. Es wurden 1,7 ml Kopfkondensat gebildet. Eine GC-Analyse des Blaseninhaltes ergab folgende

Zusammensetzung:

85 Gew.-% Methylcarbamatopropyltrimethoxysilan

12,5 Gew.-%  $\gamma$ -Isocyanatopropyltrimethoxysilan

2,5 Gew.-% Nebenprodukte

[0046] Eine GC-Analyse des Kopfkondensates ergab folgende Zusammensetzung:

25 Gew.-% Methylcarbamatopropyltrimethoxysilan

16 Gew.-%  $\gamma$ -Isocyanatopropyltrimethoxysilan

55 Gew.-% Methanol

[0047] Während im Vergleichsbeispiel nur 0,8 ml Methylcarbamatopropyltrimethoxysilan in 60 min umgesetzt wurden, werden im erfindungsgemäßen Beispiel 4 ml Methylcarbamatopropyltrimethoxysilan in 4 min umgesetzt (75fache Reaktionsgeschwindigkeit). Während im Vergleichsbeispiel fast 300% des Zielproduktes an Nebenprodukten gebildet wird liefert das erfindungsgemäße Verfahren nur einen Nebenproduktanteil von weniger als 20%.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Isocyanatorganosilanen durch Thermolyse von Carbamatoorganosilanen, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Thermolyse durch Einwirkung von Mikrowellenstrahlung erfolgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Isocyanatoorganosilane der allgemeinen Formel (1)



wobei

R einen einwertigen  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylrest,

$R^1$  einen zweiwertigen  $C_1$ - $C_6$ -Kohlenwasserstoffrest und

$R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  jeweils unabhängig voneinander einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, Methoxy-, Ethoxy-, n-Propoxy- oder i-Propoxyrest bedeuten, durch Thermolyse von Carbamatoorganosilanen der allgemeinen Formel (2)



hergestellt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem die Thermolyse in Gegenwart eines Katalysators erfolgt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, bei dem der Katalysator in homogener Form vorliegt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem als Katalysator eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe enthaltend lösliche Zinn-, Blei-, Cadmium-, Antimon-, Wismut-, Titan-, Zirkonium-, Niob-, Eisen-, Kobalt-, Mangan-, Chrom-, Molybdän-, Wolf-

ram-, Nickel-, Kupfer-, Zinkverbindungen und lösliche organische Stickstoffbasen eingesetzt werden.

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, bei dem als Katalysator eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe enthaltend 1,4-Diazabicyclo(2,2,2)oktan, Dibutylzinn-dilaurat, Dibutylzinnmaleat, Dibutylzinn-diacetat und Dimethylzinn-dichlorid eingesetzt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 3, bei dem der Katalysator in heterogener Form vorliegt.

8. Verfahren nach Anspruch 7 dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator Metalle und/oder Verbindungen enthaltend Elemente ausgewählt aus der Gruppe Sn(I), Sn(II), Pb(II), Zn(II), Cu(I), Cu(II), Co(I), Co(II), Na, K, Li, Rb, Cs, Sr, Ba, Mg, Ca, Cr, Mo, Ti, V, W, Ce, Fe, Ni, Si, Al, Ge, Ga, In, Sc, Y, La und Lanthanide, Pd, Pt, Co, Rh, Cu, Ag, Au, Zn, Cr, Mo, W, Cd, Fe, N, O, B, C, oder Mischungen und Legierungen enthaltend die vorgenannten Elemente verwendet werden.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8 dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator Oxide, Hydroxyde, Hydroxid-oxide, Mischoxide, Acetate, Formiate, Oxalate, Tartrate, Citrate, Nitrate, Carbonate oder Mischungen der vorgenannten Verbindungen eines oder mehrerer Elemente ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Sn(I), Sn(II), Pb(II), Zn(II), Cu(I), Cu(II), Co(I), Co(II), Na, K, Li, Rb, Cs, Sr, Ba, Mg, Ca, Cr, Mo, Ti, V, W, Ce, Fe, Ni, Si, Al, Ge, Ga, In, Sc, Y, La und Lanthanide, Pd, Pt, Rh, Ag, Au, Cd verwendet werden.

10. Verfahren nach Anspruch 7 bis 9 dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe enthaltend  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$ ,  $Al_2O_3$ , BaO, CaO, MgO,  $CeO_2$ ,  $La_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Sm_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ , ZnO,  $V_2O_4$ ,  $MnO_2$ , NiO,  $In_2O_3$ ,  $Ga_2O_3$ ,  $GeO_2$ , FeO,  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ , CuO,  $Co_3O_4$ ,  $Fe(MoO_4)_3$ , MgO/CsOH, MgO/NaOH, Aluminosilikate, Zeolithe, Cordierit der Zusammensetzung  $2 MgO \cdot 2 Al_2O_3 \cdot 5 SiO_2$ , Heteropolysäuren, Kohlenstoff, Übergangsmetall-nitride, -boride, -silicide, carbide verwendet werden.

11. Verfahren nach Anspruch 7 bis 10 dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatoren auf einem Träger aufgebracht werden.

12. Verfahren nach Anspruch 7 bis 11 dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysatorträger inerte refraktorisches Materialien eingesetzt werden.

13. Verfahren nach Anspruch 7 bis 12 dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysatorträger oxidische- und nichtoxidische Keramik,  $SiO_2$ , Kohlenstoff, Aluminosilikate, Magnesium-Aluminosilikate oder be-

ständige metallische Werkstoffe eingesetzt werden.

14. Verfahren nach Anspruch 7 bis 13 dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatorträger in Form unregelmäßiger Granulate, Kugeln, Ringe, Halbringe, Sättel, Zylinder, Trilobs oder Monolithe eingesetzt werden.

15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass dem Mikrowellenreaktionsraum ein Gasphasenreaktor enthaltend einen heterogenen Katalysator nachgeschaltet wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen