

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 398 069**

51 Int. Cl.:

C07F 7/18 (2006.01)

C07F 7/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.02.2010 E 10153458 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.10.2012 EP 2361916**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de sililaminas orgánicas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.03.2013

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**WEBER, CHRISTOPH y
WOLF, DORIT, DR.**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 398 069 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de sililaminas orgánicas

5 En el caso de la invención que aquí se presenta se trata de un procedimiento para la preparación de aminas terciarias con contenido en grupos sililo orgánicos. Aminas con contenido en grupos sililo orgánicos se denominan también sililaminas orgánicas.

10 Aminas terciarias con contenido en grupos sililo orgánicos son particularmente adecuadas como inductores de la adherencia para vidrio y otros materiales. Estas aminas tienen también una amplia capacidad de aplicación para el tratamiento de tejido y para productos para el cuidado corporal.

15 Un procedimiento para la preparación de sililaminas orgánicas lo da a conocer asimismo el documento EP 0 531 948 B1 que divulga un procedimiento específico para la preparación de aminas secundarias y terciarias con contenido en grupos sililo orgánicos mediante el contacto de sililaminas orgánicas con monóxido de paladio en calidad de catalizador. El procedimiento conduce ciertamente a una transformación casi cuantitativa de las sustancias de partida, pero las aminas preparadas conforme al procedimiento según el documento EP 0 531 948 B1 deben ser sometidas a un tratamiento adicional, p. ej. una destilación, con el fin de obtener la pureza y concentración del producto deseadas.

20 Por lo tanto, es misión de la presente invención proporcionar otro procedimiento para la preparación de aminas terciarias con contenido en grupos sililo orgánicos, en el que se reduzcan al menos los inconvenientes del estado conocido de la técnica y que alcance elevados rendimientos y elevadas purezas en una síntesis en una sola etapa sin tratamiento por destilación ulterior.

25 Este problema se resuelve mediante un procedimiento para la preparación de sililaminas orgánicas, en donde el procedimiento abarca las siguientes etapas:

A) habilitamiento de sililaminas orgánicas de la fórmula I: $[R^2_a(R^1O)_{3-a}SiR^3]_nNH_{3-n}$ en un reactor,
 B) reacción de las sililaminas orgánicas de la fórmula I en presencia de metal noble metálico en forma de
 30 partículas a una temperatura en un intervalo de 100°C a 300°C para formar productos de sililaminas orgánicas de la fórmula II: $[R^2_a(R^1O)_{3-a}SiR^3]_yNH_{3-y}$,
 en donde cada uno de los radicales R^1 y cada uno de los radicales R^2 se elige, independientemente, de un grupo consistente en radicales alquilo, arilo, aralquilo y cicloalquilo con menos de 20 átomos de carbono; R^3 se elige de un grupo consistente en radicales hidrocarbonados de doble enlace con menos de 20 átomos de carbono y en
 35 donde $a = 0, 1, 2$ ó 3 ; $n = 1$ o $n = 2$ o $n = 1$ y 2 (es decir, una mezcla de sililaminas orgánicas primarias y secundarias) e $y = 3$.

40 Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención se obtienen sólo aminas terciarias con contenido en grupos sililo orgánicos, es decir, el índice "y" en la fórmula II es igual a 3.

La reacción discurre preferiblemente sin el empleo de disolventes. La dificultad con el empleo de disolventes radica en la elevada temperatura de reacción, a la cual sólo podría pasar a emplearse un disolvente de elevado punto de ebullición. Un disolvente de este tipo haría necesario, no obstante, un tratamiento más complejo.

45 El procedimiento de acuerdo con la invención se distingue porque como catalizador se emplean catalizadores de metales nobles metálicos y óxidos de metales no nobles tal como se emplean, por ejemplo, en el documento EP 0 531 948 B1. Por un metal noble se han de entender los elementos de los grupos 8 a 10 del 5º y 6º período del Sistema Periódico de los Elementos.

50 Por grupos sililo orgánicos de las sililaminas orgánicas conforme a la presente invención se han de entender aquellos sustituyentes que presentan enlaces silicio-carbono directos (Si-C). Sustituyentes de este tipo están designados en las fórmulas I y II anteriores con R^2 . Las sililaminas orgánicas descritas en las fórmulas I y II pueden contener 0 a 3 sustituyentes R^2 .

55 Por grupos sililo orgánicos de las sililaminas orgánicas conforme a la presente invención se han de entender, sin embargo, también aquellos sustituyentes en los que el carbono está enlazado al silicio a través de átomos de oxígeno, los denominados sustituyentes organo-oxi. Sustituyentes de este tipo están designados en las fórmulas I y II anteriores con R^1 . Las sililaminas orgánicas descritas por las fórmulas I y II pueden contener 0 a 3

sustituyentes R¹.

5 Los grupos sililo orgánicos pueden contener a ambos sustituyentes, pero el procedimiento de acuerdo con la invención se distingue preferiblemente porque los grupos sililo orgánicos sólo pueden contener aquellos sustituyentes en los que el carbono esté enlazado al silicio a través de átomos de oxígeno, es decir, que el índice "a" en la fórmula I y en la fórmula II sea igual a 0.

10 Las sililaminas orgánicas descritas en las fórmulas I y II contienen el componente R³, en donde R³ se elige de un grupo consistente en radicales hidrocarbonados de doble enlace con menos de 20 átomos de carbono. R³ puede ser, por ejemplo, un radical alcanodiilo, un radical cicloalcanodiilo, un radical arendiilo o un radical de doble enlace de un aralcano.

15 Aminas preferidas que se describen por la fórmula I son aquellas en donde R¹ es un radical metilo, etilo o fenilo; R² es un radical metilo o etilo y R³ es un radical alcanodiilo con 1 a 3 átomos de carbono. La amina descrita en la fórmula I puede ser, por ejemplo, mono(trimetoxisililpropil)amina, mono(vinildimetoxisililpropil)amina, mono(3,3,3-trifluoropropildimetoxisililpropil)amina, mono(metildimetoxisililpropil)amina, bis(trimetoxisililpropil)amina, bis(metildimetoxisililpropil)amina, mono(trietoxisililpropil)amina, bis(trietoxisililpropil)amina, mono(fenildimetoxisililpropil)amina, bis(fenildimetoxisililpropil)amina y mono(trimetoxisililmetil)amina o mezclas de estas sustancias.

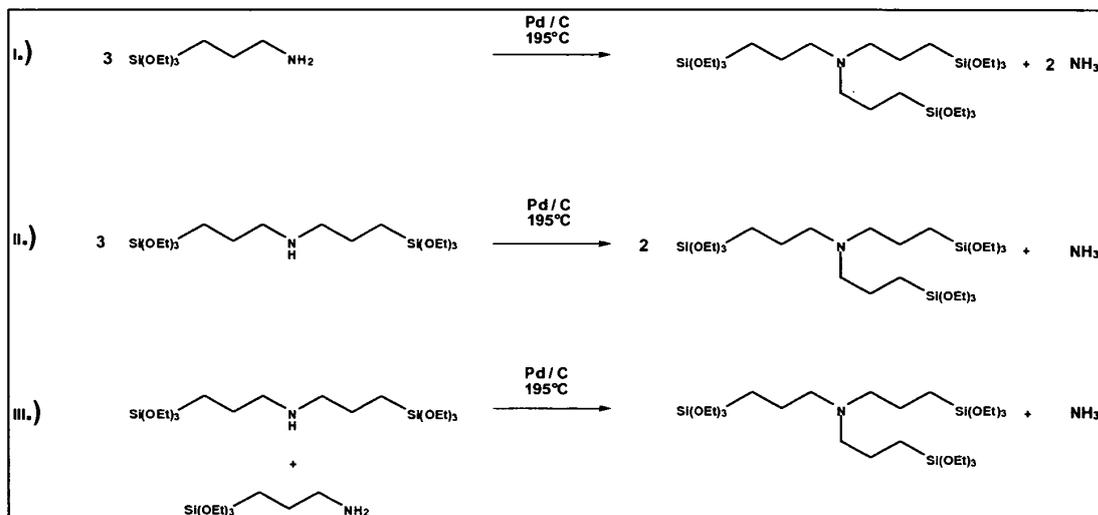
20 El procedimiento descrito puede llevarse a cabo en cualquier reactor convencional con el fin de determinar el contacto entre los sólidos y los líquidos. El reactor puede ser, por ejemplo, un reactor de lecho fijo, un reactor con lecho agitado o un reactor de lecho fluidizado.

25 En el caso del procedimiento de acuerdo con la invención pueden evitarse los inconvenientes del estado conocido de la técnica en relación con el tratamiento por destilación requerido. Se obtienen elevados grados de pureza de la amina terciaria con contenido en grupos sililo orgánicos en una síntesis en una sola etapa. A excepción de una separación por filtración del catalizador, se hace innecesaria una purificación ulterior. Por consiguiente, puede suprimirse una destilación u otros procesos de purificación.

30 Mediante el empleo del procedimiento de acuerdo con la invención, sililamina orgánica primaria puede transformarse en sililamina orgánica terciaria. Esto se representa a modo de ejemplo en el siguiente esquema de reacción bajo el punto I.

35 También, una sililamina orgánica secundaria puede transformarse en una sililamina orgánica terciaria (véase la reacción II del siguiente esquema) o una mezcla de sililaminas orgánicas primarias y secundarias puede transformarse en una sililamina orgánica terciaria (véase la reacción III del siguiente esquema).

40 Las reacciones posibles se representan en el siguiente esquema a modo de ejemplo para la preparación de tris-(trietoxisililpropilamina).



- El componente catalizador en forma de metal noble metálico en forma de partículas puede contener pequeñas proporciones de metal noble en forma oxidica o hidroxídica. La proporción de metal noble metálico en el componente catalizador no debería encontrarse por debajo de 20% en peso, preferiblemente la proporción de metal noble metálico en el componente catalizador asciende al menos a 50% en peso, de forma más preferida al menos a 75% en peso, de manera particularmente preferida al menos a 85% en peso, de manera especialmente preferida al menos a 95% en peso.
- 5 El metal noble metálico en forma de partículas puede estar, por ejemplo, en forma de copos, virutas, partículas o polvo. Se prefiere que el metal noble metálico en forma de partículas se presente en forma de partículas o polvo con un diámetro medio de partícula menor que 100 μm , de manera particularmente preferida menor que 10 μm .
- 10 Preferiblemente, para el procedimiento de acuerdo con la invención se emplea paladio o rodio como metal noble metálico en forma de partículas.
- 15 De manera particularmente preferida, el metal noble metálico se presenta sobre un soporte. En calidad de soporte se emplea preferiblemente carbono activo u óxido de aluminio.
- 20 De manera particularmente preferida, en calidad de catalizador se emplea paladio sobre carbono activo como soporte. En el caso del componente paladio se trata de paladio metálico que puede contener pequeñas proporciones de paladio en forma oxidica o hidroxídica. El diámetro de las partículas de paladio asciende típicamente a 1 nm- 20 nm, pero preferiblemente a 1,5 nm hasta 5 nm.
- 25 El carbono activo presenta típicamente una elevada porosidad con porciones de macroporos, mesoporos y microporos. Típicamente, el volumen de poros se encuentra en el intervalo de 0,5 - 2,0 ml/g, preferiblemente en el intervalo de 1,10 - 1,20 ml/g, la porción de microporos en el intervalo de 0,10 - 0,50 ml/g, preferiblemente 0,30 - 0,40 ml/g y la porción de mesoporos en el intervalo de 0,10 - 1,00 ml/g, preferiblemente 0,40 - 0,50 ml/g. La superficie interna específica (determinada según el método BET) se encuentra típicamente entre 100 m^2/g y 2500 m^2/g , preferiblemente entre 200 m^2/g y 2000 m^2/g .
- 30 Alternativamente, también puede emplearse un catalizador de rodio soportado sobre carbono activo, debiendo cumplir el soporte de carbono activo asimismo los requisitos arriba mencionados.
- 35 La concentración de metal noble debería oscilar ventajosamente entre 0,1 g y 2,0 g por mol de amina en el reactor. Preferiblemente, se emplea una concentración de metal noble de 0,3 g a 0,6 g por mol de amina.
- 40 El procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo con aire. Sin embargo, dado que, por ejemplo, el paladio reacciona en el aire para formar óxido de paladio y, con ello, se puede reducir la actividad catalítica, si la reacción tiene lugar en una atmósfera con aire, la reacción debería llevarse a cabo bajo baja presión o en vacío. En tal caso, la presión puede reducirse hasta 20 mbar. Preferiblemente, se trabaja entre 500 mbar y 900 mbar.

Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo en una atmósfera de gas inerte. Por la expresión "gas inerte" se han de entender nitrógeno y todos los gases nobles (helio, neón, argón, kriptón, xenón, radón). En una atmósfera de gas inerte la reacción puede tener lugar bajo la presión atmosférica, es decir, bajo la presión del entorno.

5 El gas inerte se aporta de forma continua al reactor preferiblemente durante la reacción. La introducción puede tener lugar, a elección, también bajo la superficie del líquido de la mezcla de reacción, por ejemplo con una frita.

10 Una menor corriente en volumen de gas inerte tiene la ventaja de que el educto sólo puede ser expulsado en pequeña medida, no obstante esto también se cumple para el NH_3 que precipita como producto secundario. Una corriente en volumen de gas inerte elevada procura ciertamente una buena descarga de NH_3 , pero, no obstante, también se puede descargar al mismo tiempo demasiado educto. Habitualmente, se ajusta una corriente en volumen de gas inerte de 1 ml – 100 ml de gas inerte por cada ml de tanda de reacción y minuto.

15 Un aumento adicional del rendimiento de producto se alcanza mediante hidrógeno como gas reactivo. Por lo tanto, se prefiere que durante la reacción se aporte al reactor hidrógeno y, con ello, se alcance un aumento significativo del rendimiento de amina terciaria frente a una reacción en ausencia de hidrógeno. De manera particularmente preferida, el hidrógeno se aporta por debajo de la superficie del líquido de la tanda de reacción. La concentración de hidrógeno puede encontrarse en tal caso entre 0,1 y 99,999% en vol. Se prefiere una concentración en hidrógeno de 1 a 3,8% en vol. Una adición de hidrógeno puede ciertamente también tener lugar cuando el recinto de reacción contenga aire, no obstante sólo cuando la reacción se lleve a cabo por debajo del límite de explosión inferior para mezclas de hidrógeno/oxígeno. Por lo tanto, preferiblemente se añade hidrógeno como gas reactivo si la reacción discurre en una atmósfera de gas inerte.

25 La reacción se lleva a cabo a la presión atmosférica con gas inerte o hidrógeno o con una mezcla de gas inerte/hidrógeno y no conduce a precipitación alguna de sales de amoníaco. El amoníaco que resulta durante la reacción es eliminado mediante el gas inerte o el hidrógeno o el gas de formación.

30 Ejemplos de productos de sililaminas orgánicas que pueden prepararse con el presente procedimiento son: tris(vinildimetoxisililpropil)amina, tris(3,3,3-trifluoropropildimetoxisililpropil)amina, tris(trimetoxisililpropil)amina, tris(metildimetoxisililpropil)amina, tris(trietoxisililpropil)amina, tris(fenildimetoxisililpropil)amina, tris(trimetoxisililmetil)amina.

35 El producto resultante del procedimiento de acuerdo con la invención es, de manera muy particularmente preferida, tris-(trietoxisililpropil)amina. Tris-(trietoxisililpropil)amina sirve como modificador de la superficie o como componente para poliaminosiloxanos (copolímeros de organosiloxanamina).

40 En el caso del procedimiento de acuerdo con la invención se alcanza una reacción casi completa con una elevada pureza del producto, de modo que puede suprimirse un tratamiento ulterior del producto. Se alcanzan rendimientos de al menos 70%, preferiblemente de al menos 75% o de al menos 80%, de manera particularmente preferida, de al menos 85%.

45 El tiempo de reacción depende de la temperatura de reacción, de la concentración de catalizador de metal noble y del producto deseado y puede oscilar entre 30 minutos y 20 horas. Se prefiere un tiempo de reacción entre 6 horas y 13 horas.

La reacción puede llevarse a cabo entre 100°C y 300°C, siendo preferidos 150°C a 210°C.

Ejemplos:

50 La invención se explica con mayor detalle con ayuda de los siguientes ejemplos. Los Ejemplos sirven para la ilustración y no se han de entender como limitantes.

Descripción del ensayo CW88 (paladio / hidrógeno)

55 En un matraz de cuatro bocas de 100 ml con refrigerador de reflujo se dispusieron 596 mg de catalizador de Pd/C (Degussa E 105 R/W 5%) y 21,0 g de bis-(trietoxisililpropil)amina.

La tanda se agitó primeramente bajo argón (40 ml/min) durante 15 minutos a la temperatura ambiente. Después se aportó dosificadamente una mezcla a base de N₂ (95% en vol) y H₂ (5% en vol) (120 ml/min), se agitó durante otros 5 minutos y se calentó hasta una temperatura de la reacción de 195°C.

- 5 Después de alcanzar la temperatura de > 185°C se tomaron muestras a través de un septo y se examinaron por cromatografía de gases.

La tanda se desconectó al cabo de aprox. 6 h y al siguiente día se volvió a calentar de nuevo hasta aprox. 195°C para un tiempo de reacción adicional de aprox. 6 horas.

10

Tiempo de reacción [min]	Aminosilano [%] (GC)	Bis-aminosilano [%] (GC)	Tris-aminosilano [%] (GC)	otros [%] (GC)
60	1,6	20,7	72,3	3,4
120	1,4	14,6	78,5	3,8
240	0,8	9,9	82,2	5,4
360	0,7	8,9	84,5	4,7
760	0,1	5,9	87,7	6,3

Tabla 1: Concentración de educto y producto en función del tiempo para el ensayo CW88.

Descripción del ensayo CW92 (paladio / gas inerte)

15

En un matraz de cuatro bocas de 100 ml con refrigerador de reflujo se dispusieron 596 mg de catalizador de Pd/C (Degussa E 105 R/W 5%) y 21,0 g de bis-(trietoxisililpropil)amina. La tanda se agitó primeramente bajo argón (40 ml/min) durante 15 minutos a la TA. Después se aportó dosificadamente nitrógeno (120 ml/min) y se calentó hasta aprox. 195°C.

20

Después de alcanzar la temperatura de > 185°C se tomaron muestras a través de un septo y se examinaron por cromatografía de gases.

25

La tanda se desconectó al cabo de aprox. 6 h y al siguiente día se volvió a calentar de nuevo hasta aprox. 195°C para un tiempo de reacción adicional de aprox. 6 horas.

Tiempo de reacción [min]	Aminosilano [%] (GC)	Bis-aminosilano [%] (GC)	Tris-aminosilano [%] (GC)	otros [%] (GC)
60	3,2	26,6	61,8	8,5
120	2,5	16,3	70,9	10,3
240	2,8	10,8	74,8	11,6
360	2,1	9,1	77,2	11,6
760	2,4	6,0	79,8	11,8

Tabla 2: Concentración de educto y producto en función del tiempo para el ensayo CW92.

30

Ensayo	Catalizador	Precursor	Conc. de catalizador	Presión	Temperatura	Tipo de gas	Duración de la reacción	Contenido- ^{Tris}	Contenido- ^{Tris}
			$\frac{\text{g}_{\text{metal noble}}}{\text{mol}_{\text{sustrato}}}$	[mbar]	[°C]		[min]	mol [%] (RMN)	[%] (GC)
CW88	Pd/C	Bis-(trietoxisisililpropil)amina	0,6	atm	195	H ₂ /N ₂ /Ar	760	91	87,7
CW92	Pd/C	Bis-(trietoxisisililpropil)amina	0,6	atm	195	N ₂ /Ar	760	83	79,8

Tabla 3: Recopilación de los resultados para la preparación de Tris-(trietoxisisililpropil)amina (*Tris) con catalizador de metal noble Pd/C soportado

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento para la preparación de sililaminas orgánicas, en donde el procedimiento abarca las siguientes etapas:
- A) habilitamiento de sililaminas orgánicas de la fórmula I:
- $$[R^2_a(R^1O)_{3-a}SiR^3_n]_nNH_{3-n}$$
- en un reactor,
- 10 B) reacción de las sililaminas orgánicas de la fórmula I en presencia de metal noble metálico en forma de partículas a una temperatura en un intervalo de 100°C a 300°C para formar productos de sililaminas orgánicas de la fórmula II:
- $$[R^2_a(R^1O)_{3-a}SiR^3_y]_yNH_{3-y},$$
- 15 en donde cada uno de los radicales R^1 y cada uno de los radicales R^2 se elige, independientemente, de un grupo consistente en radicales alquilo, arilo, aralquilo y cicloalquilo con menos de 20 átomos de carbono; R^3 se elige de un grupo consistente en radicales hidrocarbonados de doble enlace con menos de 20 átomos de carbono y en donde $a = 0, 1, 2$ ó 3 ; $n = 1$ o $n = 2$ o $n = 1$ y 2 e $y = 3$.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque $a = 0$.
- 20 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el metal noble metálico es paladio o rodio.
- 4.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el metal noble metálico se presenta sobre un soporte.
- 25 5.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en una atmósfera de gas inerte.
- 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el gas inerte se aporta continuamente al reactor durante la reacción.
- 30 7.- Procedimiento según la reivindicación 5 ó 6, caracterizado porque durante la reacción se aporta hidrógeno al reactor.
- 8.- Procedimiento según la reivindicación 6 ó 7, caracterizado porque los gases se aportan por debajo de la superficie del líquido de la tanda de reacción.
- 35