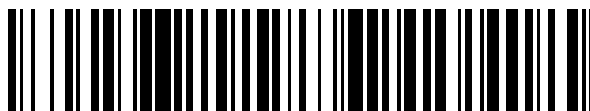


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 427 413**

51 Int. Cl.:

C07C 213/10 (2006.01)

C07C 249/02 (2006.01)

C07C 217/08 (2006.01)

C07C 251/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.05.2010 E 10721394 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.07.2013 EP 2438039**

54 Título: **Método para separar N,N-dialquilbisaminoalquiléter de mezclas que comprenden N,N-dialquilbisaminoalquiléter y al menos uno de N,N,N'-trialquilbisaminoalquiléter y N,N,N',N'-tetraalquilbisaminoalquiléter**

30 Prioridad:

02.06.2009 US 183165 P
29.06.2009 EP 09462006

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.10.2013

73 Titular/es:

HUNTSMAN CORPORATION HUNGARY ZRT.
(50.0%)
Lot No. 2387/5 Gyartelep
8105 Pétfürdő, HU y
HUNTSMAN INTERNATIONAL LLC (50.0%)

72 Inventor/es:

HUMBERT, HEIKO HEINRICH;
GASPAR, ZSOLT;
FELBER, GABOR;
GASPAR, ATTILA;
GRIGSBY, ROBERT ALISON, JR.;
KORDAS, IMRE y
VANDERSTRAETEN, PETRA EMMA

74 Agente/Representante:

ZUAZO ARALUZE, Alexander

ES 2 427 413 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

Método para separar N,N-dialquilbisaminoalquiléter de mezclas que comprenden N,N-dialquilbisaminoalquiléter y al menos uno de N,N,N'-trialquilbisaminoalquiléter y N,N,N',N'-tetraalquilbisaminoalquiléter.

La presente invención se refiere a la separación o recuperación de N,N-2-dialquilbisaminoalquiléteres a partir de una mezcla que comprende además al menos una de una amina secundaria o una amina terciaria, tal como al menos uno de N,N,N'-trialquilbisaminoalquiléter y N,N,N',N'-tetraalquilbisaminoalquiléter o una mezcla de uno o más de tales N,N,N'-trialquilbisaminoalquiléteres y N,N,N',N'-tetraalquilbisaminoalquiléteres.

En particular, la invención se refiere a métodos para separar o recuperar aminas primarias, con la fórmula $R^{11}R^{12}NR^{13}NH_2$, de mezclas que comprenden la amina primaria o aminas y al menos una de una amina secundaria, con la fórmula $R^{21}R^{22}NR^{23}NHR^{24}$, y una amina terciaria, con la fórmula $R^{31}R^{32}NR^{33}NR^{34}R^{35}$ o una mezcla de una o más de tales aminas secundarias y una o más de tales aminas terciarias, para las que, en su caso,

- cada uno de R^{11} , R^{21} y/o R^{31} , cada uno de R^{12} , R^{22} y/o R^{32} son grupos alquilo elegidos del grupo que consiste en un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo iso-propilo o un grupo n-propilo;

- cada uno de R^{24} y/o R^{34} y R^{35} son grupos alquilo elegidos del grupo que consiste en un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo iso-propilo y un grupo n-propilo;

- cada uno de R^{13} , R^{23} y/o R^{33} son un grupo alcoxilquilo elegido del grupo que consiste en etoxietilo, etoxi-n-propilo y n-propoxi-n-propilo.

Un ejemplo de tal mezcla es una mezcla de N,N-dimetilbisaminoetiléter (T2MBAEE), N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter (T3MBAEE) y/o N,N,N',N'-tetrametilbisaminoetiléter (T4MBAEE), de la que puede separarse o recuperarse N,N-dimetilbisaminoetiléter según la presente invención.

Se conocen diversos N,N-2-dialquilbisaminoalquiléteres, N,N,N'-trialquilbisaminoalquiléteres y N,N,N',N'-tetraalquilbisaminoalquiléteres como compuestos químicos.

En particular, al menos algunas aminas primarias, con la fórmula $R^{11}R^{12}NR^{13}NH_2$, aminas secundarias con la fórmula $R^{21}R^{22}NR^{23}NHR^{24}$ y aminas terciarias con la fórmula $R^{31}R^{32}NR^{33}NR^{34}R^{35}$ para las que

- cada uno de R^{11} , R^{21} , R^{31} , R^{12} , R^{22} y R^{32} son grupos alquilo elegidos del grupo que consiste en un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo iso-propilo o un grupo n-propilo;

- cada uno de R^{24} , R^{34} y R^{35} son grupos alquilo elegidos del grupo que consiste en un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo iso-propilo y un grupo n-propilo;

- cada uno de R^{13} , R^{23} y R^{33} son un grupo alcoxilquilo elegido del grupo que consiste en etoxietilo, etoxi-n-propilo y n-propoxi-n-propilo

son compuestos químicos conocidos, estando presentes a menudo en una mezcla. Normalmente, R^{11} , R^{21} y R^{31} son idénticos así como R^{12} , R^{22} y R^{32} que son idénticos y R^{13} , R^{23} y R^{33} que son idénticos, y R^{24} y R^{34} que son idénticos. Se conocen algunas de las aminas anteriores y se usan como catalizadores de poliuretano o como precursores para proporcionar catalizadores de poliuretano.

En general, se obtienen muy a menudo combinaciones o mezclas de tales aminas primarias, secundarias y terciarias en procedimientos industriales para proporcionar la amina primaria, secundaria o terciaria.

En particular, pueden obtenerse mezclas de una amina primaria que es un N,N-dialquilbisaminoalquiléter, por ejemplo N,N-dimetilbisaminoetiléter (T2MBAEE), una amina secundaria que es un N,N,N'-trialquilbisaminoalquiléter, por ejemplo N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter (T3MBAEE), y/o una amina terciaria que es un N,N,N',N'-tetraalquilbisaminoalquiléter, por ejemplo N,N,N',N'-tetrametilbisaminoetiléter (T4MBAEE).

Por ejemplo, N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter (T3MBAEE) es un compuesto químico importante y puede usarse como precursor para la fabricación de catalizadores. N,N,N',N'-tetrametilbisaminoetiléter (T4MBAEE) es a su vez un conocido catalizador de poliuretano, vendido por Huntsman International LLC con el nombre comercial JEFFCAT® ZF20. N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter (T3MBAEE) y N,N,N',N'-tetrametilbisaminoetiléter (T4MBAEE) normalmente se obtienen simultáneamente en el mismo procedimiento, dependiendo su razón de los ajustes de un procedimiento a.o. y los productos usados. N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter (T3MBAEE) y N,N,N',N'-tetrametilbisaminoetiléter (T4MBAEE) tienen puntos de ebullición bastante próximos y no pueden separarse mediante destilación. Normalmente, N,N-dimetilbisaminoetiléter (T2MBAEE) también está presente en la combinación de N,N,N',N'-tetrametilbisaminoetiléter y N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter como impureza, y también tiene un punto de ebullición bastante próximo a los puntos de ebullición de N,N,N',N'-tetrametilbisaminoetiléter y N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter.

T2MBAEE tampoco puede destilarse a partir de esta combinación.

Sin embargo, por motivos de calidad, es importante proporcionar a los clientes N,N,N',N'-tetrametilbisaminoetiléter altamente purificado y asimismo existe un alto interés económico en recuperar T2MBAEE y T3MBAEE, porque podrían usarse como material de partida para otros componentes químicos altamente valiosos. Además, no existe en la actualidad ningún procedimiento de producción aceptable desde un punto de vista económico para proporcionar T2MBAEE, ni existe un procedimiento que permita separar de forma económica T2MBAEE de mezclas de T2MBAEE, T3MBAEE y T4MBAEE para proporcionar compuestos de alta pureza. Más generalmente, en la actualidad existe la necesidad de un procedimiento para separar amina primaria tal como N,N-dialquilbisaminoalquiléter de mezclas de esta amina primaria, una amina secundaria tal como N,N,N'-trialquilbisaminoalquiléter y/o una amina terciaria tal como N,N,N',N'-tetraalquilbisaminoalquiléter.

Además, como en la actualidad T2MBAEE sólo está presente como impureza en las mezclas de T2MBAEE, T3MBAEE y T4MBAEE, existe la necesidad de un procedimiento de producción para proporcionar T2MBAEE, en el que se proporciona N,N-dialquilbisaminoalquiléter en cantidades sustanciales como producto final.

Es un objeto de la presente invención proporcionar un método para separar o recuperar N,N-2-dialquilbisaminoalquiléteres de una mezcla que comprende además al menos una de una amina secundaria o una amina terciaria, tal como al menos uno de N,N,N'-trialquilbisaminoalquiléter y N,N,N',N'-tetraalquilbisaminoalquiléter o una mezcla de uno o más de tales N,N,N'-trialquilbisaminoalquiléteres y N,N,N',N'-tetraalquilbisaminoalquiléteres, proporcionando el método la amina primaria en forma sustancialmente pura y con un rendimiento aceptable desde el punto de vista industrial.

Se logra el objetivo anterior mediante un método según la presente invención.

Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un método para separar una amina primaria que es un N,N-dialquilbisaminoalquiléter, de mezclas que comprenden dicha amina primaria y al menos una de una amina secundaria que es un N,N,N'-trialquilbisaminoalquiléter y una amina terciaria que es un N,N,N',N'-tetraalquilbisaminoalquiléter. El método comprende las etapas de:

(α) reunir dicha mezcla y al menos uno de una cetona y un aldehído para hacer reaccionar dicha amina primaria con dicho al menos uno de una cetona y un aldehído, proporcionando de ese modo una imina basada en amina primaria mediante una reacción de base de Schiff;

(β) separar la imina basada en amina primaria de dicha al menos una de la amina secundaria o terciaria mediante destilación; y

(γ) recuperar la amina primaria a partir de su imina basada en amina primaria mediante hidrólisis de la imina basada en amina primaria.

Preferiblemente, el N,N-dialquilbisaminoalquiléter es N,N-dimetilbisaminoetiléter, también denominado T2MBAEE, y dicha mezcla comprende además al menos una de la amina secundaria N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter, también denominada T3MBAEE y la amina terciaria N,N,N',N'-tetrametilbisaminoetiléter, también denominada T4MBAEE.

La amina primaria que es un N,N-dialquilbisaminoalquiléter, y al menos una de una amina secundaria que es un N,N,N'-trialquilbisaminoalquiléter y una amina terciaria que es un N,N,N',N'-tetraalquilbisaminoalquiléter son normalmente bastante solubles en agua y en medios orgánicos. Cuando se forman iminas usando cetonas o aldehídos, preferiblemente cetonas alifáticas o aldehídos alifáticos, estas iminas también son normalmente bastantes solubles en agua y medios orgánicos. Sin embargo, se encontró que las iminas obtenidas pueden separarse de dicha al menos una de la amina secundaria o terciaria mediante destilación de dicha al menos una de la amina secundaria o terciaria de la mezcla de la imina basada en amina primaria y dicha al menos una de la amina secundaria o terciaria. Esto, de nuevo, en particular en el caso en que se usan cetonas alifáticas y/o aldehídos alifáticos en la reacción de base de Schiff que forma la imina basada en la amina primaria.

Según algunas realizaciones de la presente invención, la mayor diferencia entre los puntos de ebullición de la amina primaria y la al menos una de una amina secundaria y una amina terciaria puede ser de menos de 10°C.

Según algunas realizaciones de la presente invención, la menor diferencia entre el punto de ebullición de la imina basada en amina primaria y los puntos de ebullición de la amina primaria, la al menos una de una amina secundaria y una amina terciaria puede ser de más de 10°C.

Según algunas realizaciones de la presente invención, la amina primaria puede tener una fórmula $R^{11}R^{12}NR^{13}NH_2$, teniendo la amina secundaria la fórmula $R^{21}R^{22}NR^{23}NHR^{24}$ y/o teniendo dicha amina terciaria la fórmula $R^{31}R^{32}NR^{33}NR^{34}R^{35}$, para las que

- cada uno de R^{11} , R^{21} y/o R^{31} , R^{12} , R^{22} y/o R^{32} son grupos alquilo elegidos del grupo que consiste en un grupo

metilo, un grupo etilo, un grupo iso-propilo o un grupo n-propilo;

- cada uno de R^{24} y/o R^{34} y R^{35} son grupos alquilo elegidos del grupo que consiste en un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo iso-propilo y un grupo n-propilo;

- cada uno de R^{13} , R^{23} y/o R^{33} son un grupo alcoxilquilo elegido del grupo que consiste en $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$, (también denominado etoxietilo), $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ (también denominado etoxi-n-propilo) y $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ (también denominado n-propoxi-n-propilo).

Se encontró que proporcionando una imina basada en amina primaria a partir de la amina primaria, pueden cambiarse las propiedades físicas en tal grado que la separación se vuelve más fácil de realizar. Como ejemplo, normalmente el punto de ebullición de la imina basada en amina primaria es mayor que el de la propia amina primaria. Aumentando el punto de ebullición, los puntos de ebullición de la imina basada en amina primaria y la amina secundaria y/o terciaria pueden llegar a estar lo suficientemente alejados como para permitir la destilación de la amina secundaria y/o terciaria de la imina basada en amina primaria. Simplemente hidrolizando la imina basada en amina primaria, puede obtenerse la amina primaria.

Se entiende que es la invención la que es particularmente útil para separar una amina primaria con la fórmula $R^{11}R^{12}NR^{13}NH_2$ de una amina secundaria con la fórmula $R^{21}R^{22}NR^{23}NHR^{24}$ y/o una amina terciaria con la fórmula $R^{31}R^{32}NR^{33}NR^{34}R^{35}$. Opcionalmente, e incluso preferiblemente, los grupos R^{11} , R^{12} y R^{13} de la amina primaria son idénticos a los grupos correspondientes de la amina secundaria y/o terciaria, es decir R^{21} , R^{22} y R^{23} respectivamente R^{31} , R^{32} y R^{33} . En el caso en que la mezcla comprende tanto aminas secundarias como terciarias, el grupo R^{24} de la amina secundaria es idéntico al grupo R^{34} correspondiente de la amina terciaria.

Según algunas realizaciones de la presente invención, cada uno de R^{11} puede ser idéntico a R^{21} y/o R^{31} , siendo R^{12} idéntico a R^{22} y/o R^{32} y siendo R^{13} idéntico a R^{23} y/o R^{33} .

Según algunas realizaciones de la presente invención, la mezcla puede comprender la amina primaria, una amina secundaria con la fórmula $R^{21}R^{22}NR^{23}NHR^{24}$ y una amina terciaria con la fórmula $R^{31}R^{32}NR^{33}NR^{34}R^{35}$, siendo R^{24} idéntico a R^{34} .

Opcionalmente, R^{11} puede ser idéntico a R^{21} y R^{31} , R^{12} puede ser idéntico a R^{22} y R^{32} y R^{13} puede ser idéntico a R^{23} y R^{33} .

Según algunas realizaciones de la presente invención, la mezcla puede comprender una amina secundaria y una amina terciaria.

Según algunas realizaciones de la presente invención, el método puede comprender además separar el N,N,N'-trialquilbisaminoalquiléter del N,N,N',N'-tetraalquilbisaminoalquiléter mediante

a) amidar N,N,N'-trialquilbisaminoalquiléter para obtener una amida basada en N,N,N'-trialquilbisaminoalquiléter;

b) separar N,N,N',N'-tetraalquilbisaminoalquiléter de la amida basada en N,N,N'-trialquilbisaminoalquiléter;

c) transamidar la amida basada en N,N,N'-trialquilbisaminoalquiléter con un agente de transamidación seleccionado del grupo que consiste en amoniaco, aminas primarias y/o secundarias con la condición de que el agente de transamidación no sea N,N,N'-trialquilbisaminoalquiléter;

d) separar N,N,N'-trialquilbisaminoalquiléter de la mezcla de reacción obtenida mediante dicha transamidación, opcionalmente mediante destilación fraccionada azeotrópica y/o fraccionada no azeotrópica.

Según algunas realizaciones de la presente invención, la mezcla puede comprender al menos uno de N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter y N,N,N',N'-tetrametilbisaminoetiléter.

Según algunas realizaciones de la presente invención, el N,N-dialquilbisaminoalquiléter puede ser N,N-dimetilbisaminoetiléter. Según algunas realizaciones de la presente invención, la mezcla puede comprender N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter, N,N,N',N'-tetrametilbisaminoetiléter o tanto N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter como N,N,N',N'-tetrametilbisaminoetiléter.

Puede obtenerse en general la separación de un N,N,N'-trialquilbisaminoalquiléter de un N,N,N',N'-tetraalquilbisaminoalquiléter mediante

a) amidar N,N,N'-trialquilbisaminoalquiléter para obtener una amida basada en N,N,N'-trialquilbisaminoalquiléter;

b) separar N,N,N',N'-tetraalquilbisaminoalquiléter de la amida basada en N,N,N'-trialquilbisaminoalquiléter;

c) transamidar la amida basada en N,N,N'-trialquilbisaminoalquiléter con un agente de transamidación seleccionado del grupo que consiste en amoniaco, aminas primarias y/o secundarias con la condición de que el agente de transamidación no sea N,N,N'-trialquilbisaminoalquiléter;

- 5 d) separar N,N,N'-trialquilbisaminoalquiléter de la mezcla de reacción obtenida mediante dicha transamidación, opcionalmente mediante destilación fraccionada azeotrópica y/o fraccionada no azeotrópica.

Este procedimiento se explica más adelante en el presente documento para la separación de N,N,N',N'-tetrametilbisaminoetiléter de combinaciones de N,N,N',N'-tetrametilbisaminoetiléter y N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter, aunque el experto entiende que el principio se aplica a combinaciones de N,N,N'-trialquilbisaminoalquiléter y N,N,N',N'-tetraalquilbisaminoalquiléter.

En general, N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter está presente como producto secundario en el procedimiento de fabricación para N,N,N',N'-tetrametilbisaminoetiléter que es un catalizador usado en la producción de espuma de poliuretano. Se forman combinaciones de N,N,N',N'-tetrametilbisaminoetiléter y N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter cuando se hacen reaccionar metilaminas que comprenden una mezcla de monometilamina, dimetilamina y trimetilamina con dietilenglicol sobre un catalizador de cromito de cobre. La razón de estos materiales puede variar en un amplio intervalo dependiendo de la composición de metilaminas (razón de dimetilamina frente a monometilamina). Debido al hecho de que N,N,N',N'-tetrametilbisaminoetiléter y N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter tienen puntos de ebullición que difieren entre sí sólo ligeramente, cualquier purificación destilativa es extremadamente difícil. La derivatización de T3MBAEE es técnicamente difícil y/o poco económica debido a que no se dispone de T3MBAEE puro para fines de síntesis. La técnica anterior sólo proporciona combinaciones que producen problemas técnicos si se requiere la recirculación de N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter. Esto se debe a que la separación mediante destilación producirá una combinación de los mismos materiales que, sin embargo, tienen una composición diferente. Se proporciona un método para separar N,N,N',N'-tetrametilbisaminoetiléter de N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter en la solicitud de patente en tramitación junto con la presente WO2008140957 de Huntsman International LLC.

La primera etapa en el método para separar estas aminas secundarias de las aminas terciarias, tales como N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter de mezclas que comprenden al menos una amina terciaria o aminoalquiléter terciario, es la amidación de N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter para obtener una amida basada en N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter. Un ejemplo representativo de un aminoalquiléter terciario es N,N,N',N'-tetrametilbisaminoetiléter (o bis-(2-dimetilaminoetil)éter). En principio, la amidación de N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter (nombre IUPAC: N,N-dimetil-2-[2'-(metilamina)etoxi]etanamina), puede llevarse a cabo mediante cualquier técnica conocida por el experto en la técnica. Preferiblemente, la amidación de N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter se lleva a cabo con un ácido carboxílico y/o derivado de ácido carboxílico seleccionado del grupo que consiste en haluro de acilo, anhídrido, ésteres carboxílicos y amidas carboxílicas. Ejemplos de derivados de ácido carboxílico adecuados son haluros de acetilo tales como cloruro de acetilo y bromuro de acetilo, anhídrido de ácido acético, éster de ácido fórmico, ésteres de ácido acético, formamida y acetamida. Preferiblemente, la etapa de amidación se lleva a cabo con un ácido carboxílico de bajo peso molecular, preferiblemente un ácido carboxílico C₁₋₆, más preferiblemente ácido acético o ácido fórmico. Particularmente, se prefiere la formación de la formamida correspondiente de N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter.

Tras haberse realizado la amidación de N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter, las aminas terciarias o los aminoalquiléteres terciarios que no se han amidado pueden separarse de la amida obtenida en la etapa de amidación. La separación de la amida de la mezcla que comprende al menos una amina terciaria y/o aminoalquiléter terciario puede llevarse a cabo en principio mediante cualquier técnica de separación conocida. Preferiblemente, esta etapa de separación se lleva a cabo mediante destilación, preferiblemente a una temperatura de desde 50 hasta 250°C a de 1 mbar a 1 bar, preferiblemente a de 5 mbar a 1 bar.

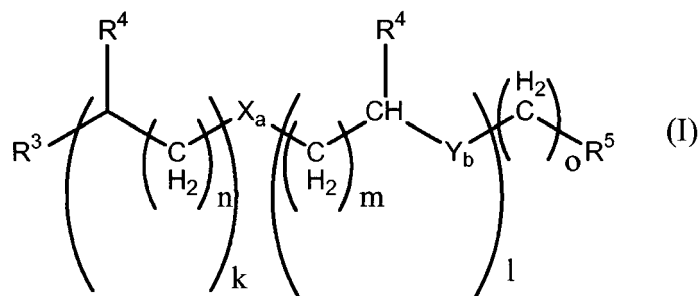
La formamida de T3MBAEE que puede obtenerse mediante amidación de T3MBAEE con ácido fórmico puede separarse preferiblemente de N,N,N',N'-tetrametilbisaminoetiléter mediante destilación de N,N,N',N'-tetrametilbisaminoetiléter en la que, debido a su mayor punto de ebullición, la formamida permanece en el residuo de destilación. Posteriormente, también puede destilarse la formamida que queda para obtener la formamida de T3MBAEE pura. Además, puede obtenerse la recuperación de N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter a partir de su amida mediante las siguientes etapas:

(a) transamidar la amida con un agente de transamidación seleccionado del grupo que consiste en amoniaco, aminas primarias y/o secundarias con la condición de que el agente de transamidación no sea N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter;

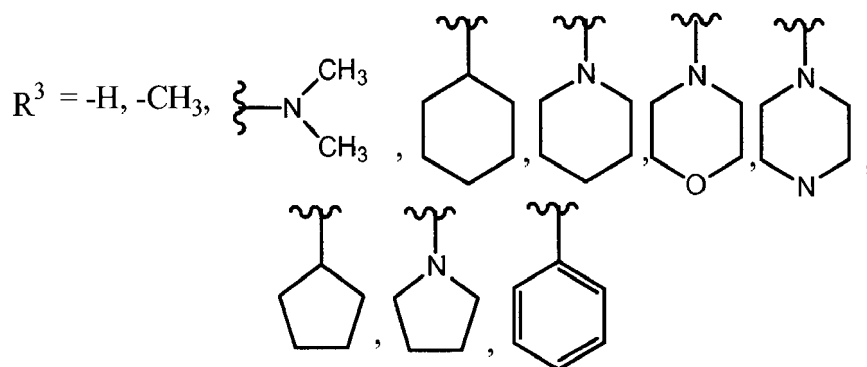
(b) separar N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter de la mezcla de reacción obtenida en la etapa mediante destilación fraccionada azeotrópica y/o fraccionada no azeotrópica.

El agente de transamidación puede seleccionarse del grupo que consiste en amoniaco, aminas primarias y/o secundarias.

Se presentan agentes de transamidación preferidos mediante la fórmula (I):



5 en la que



10 $\text{R}^4 = -\text{H}, -\text{CH}_3,$ etilo, propilo, iso-propilo, alquilo C_{4-12} lineal o ramificado;

$\text{R}^5 = \text{R}^3, -\text{OH}, -\text{NH}_2, -\text{OCH}_3, -\text{N}(\text{CH}_3)_2$

$\text{X} = \text{Y} = -\text{O}-, -\text{NH}-, -\text{N}(\text{CH}_3)-$

15 $k =$ número entero desde 0 hasta 35, preferiblemente de 1 a 20, más preferiblemente de 2 a 10

$l =$ número entero desde 0 hasta 5

20 $m = 0$ ó 1

$n =$ número entero desde 0 hasta 30, preferiblemente de 1 a 24, más preferiblemente de 10 a 18

$o = 0$ ó 1

25 $a = 0$ ó 1

$b = 0$ ó 1

30 con la condición de que el agente de transamidación comprenda al menos un enlace nitrógeno-hidrógeno (N-H) y con la condición de que el agente de transamidación no sea N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter. Se prefieren agentes de transamidación según la fórmula (I), siendo $k = 1$ y $n =$ un número entero desde 10 hasta 30. En el caso en que $n = 0$ ó 1, k en la fórmula (I) es preferiblemente un número entero desde 1 hasta 35, más preferiblemente k es un número entero desde 2 hasta 20. Particularmente, agentes de transamidación preferidos son polialcoxilenaminas o aminas grasas.

Agentes de transamidación preferidos son alcanolaminas primarias o secundarias. Las alcanolaminas primarias se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en monoetanolamina, 1,3-propanolamina, isopropanolamina así como alcanolaminas C_{4-8} . Las alcanolaminas secundarias se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en dietanolamina, N-metiletanolamina, N-etiletanolamina, N-propiletanolamina, N-isopropiletanolamina, N-metilisopropanolamina, N-etilisopropanolamina, N-isopropilisopropanolamina, N-alquil $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-N}$ -alcanolamina $\text{C}_2\text{-C}_6$, N,N-dialcanolamina $\text{C}_2\text{-C}_6$.

45 Particularmente, se prefieren alcanolaminas seleccionadas del grupo que consiste en monoetanolamina, 2-(2-aminoetoxi)-etanol, N-metiletanolamina, monoisopropanolamina, aminopropan-3-ol, N-etiletanolamina, N-

propiletanolamina, aminobutan-4-ol, N-2-hidroxi-etil-anilina, N-hidroxi-etil-piperazina.

En una realización adicional preferida de la presente invención, el agente de transamidación se selecciona del grupo que consiste en alquilaminas o arilaminas primarias y/o secundarias sustituidas y no sustituidas.

Las alquilaminas primarias se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en metilamina, etilamina, propilamina, isopropilamina, ciclohexilamina, ciclopentilamina, alquilamina C₄-C₁₈, cicloalquilamina C₄-C₆.

Las alquilaminas secundarias se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en dimetilamina, dietilamina, metiletilamina, alquil C₁-C₆-alquilamina C₁-C₆, compuestos cicloalifáticos que comprenden al menos un átomo de nitrógeno en el ciclo tales como pirrolidona, piperazina, imidazolina y morfolina.

Particularmente, se prefieren agentes de transamidación seleccionados del grupo que consiste en monometilamina, isopropilamina, aminobutano, aminooctano, aminododecano, aminooctadecano, ciclohexilamina, N-metilciclohexilamina, N-etilciclohexilamina, N,N-diciclohexilamina, ciclopentilamina, N-metilciclopentilamina, etilciclopentilamina, piperidina, pirrolidina, anilina, 1,2-diaminoetano, dietilentriamina, trietilentetramina, bis-[3-(dimetilamino-propil)-amina, N-aminoetilpiperazina, 1,3-dimetilaminopropanamina, 1-metoxipropan-3-amina, butoxipropan-3-amina, (2-dimetilaminoetoxi)-3-propanamina, morfolina, N-aminopropilmorfolina y aminoetoxietilmorfolina.

Además, el amoníaco, preferiblemente amoníaco acuoso, es un agente de transamidación adecuado.

Un método según este primer aspecto de la presente invención tiene la ventaja de que puede obtenerse N,N-dialquilbisaminoalquiléter, tal como N,N-dimetilbisaminoetiléter, con una pureza de más del 95%p, incluso más entonces del 97,5%p, tal como más del 99%p. Estas purezas pueden obtenerse cuando se proporciona N,N-dialquilbisaminoalquiléter, tal como N,N-dimetilbisaminoetiléter, en condiciones aceptables desde el punto de vista económico, cuando se realiza a escala industrial.

Según algunas realizaciones de la presente invención, la etapa de reacción de base de Schiff (α) del método según el primer aspecto de la presente invención, puede llevarse a cabo con una cetona, preferiblemente MIBK.

La reacción de base de Schiff puede llevarse a cabo con diversas cetonas y/o aldehídos, pero se prefieren cetonas alifáticas o aldehídos alifáticos, lo más preferiblemente metilisobutilcetona (también conocida como 4-metil-2-pentanona y MIBK). Pueden usarse cetonas alifáticas o aldehídos alifáticos tales como, por ejemplo, ciclohexanona, valeraldehído, 2-metilciclopentanona, ciclopentanona, 3-metil-2-butanona, 2-metilciclohexanona, 4-metilciclohexanona, isovaleraldehído, 3-metilciclohexanona, trimetilacetaldéhid, 3,3 dimetilbutan-2-ona, isobutiraldehído, 2-butanona (conocida como MEK), 2-metilbutiraldehído, 4-metil-2-pentanona, dietilcetona, metilbutilcetona y metilisopropilcetona. Alternativamente, aunque de manera menos preferida, podrían usarse furfuraldehído y benzaldehído. Estos aldehídos aromáticos son más difíciles de separar de la amina primaria tras la hidrólisis de la imina basada en amina primaria.

Preferiblemente, las cetonas y/o los aldehídos usados, preferiblemente cetonas o aldehídos alifáticos, proporcionan un azeótropo con agua. Esto permite la retirada de las cetonas y/o los aldehídos de la amina primaria tras la hidrólisis de la imina basada en amina primaria mediante la adición de agua a la imina basada en amina primaria, preferiblemente un exceso de agua. Se obtiene una mezcla de agua, la amina primaria y las cetonas y/o los aldehídos. Tras la retirada de las cetonas y/o los aldehídos mediante destilación azeotrópica, se obtiene una mezcla de la amina primaria y agua.

Según algunas realizaciones de la presente invención, la imina basada en amina primaria resultante puede separarse de la al menos una de una amina secundaria o una amina terciaria mediante destilación.

Según algunas realizaciones de la presente invención, la recuperación de la amina primaria a partir de su imina basada en amina primaria puede comprender añadir un exceso de agua a la imina basada en amina primaria.

Según algunas realizaciones de la presente invención, la recuperación de la amina primaria a partir de su imina basada en amina primaria puede comprender añadir un exceso de agua a la imina basada en amina primaria, proporcionando de ese modo la amina primaria, agua y el al menos uno de una cetona y un aldehído. Opcionalmente, por ejemplo como es el caso usando la cetona MIBK, puede proporcionarse un azeótropo de agua y el al menos uno de una cetona y un aldehído. Opcionalmente, puede añadirse un disolvente adicional para retirar el agua.

Pueden separarse la cetona, tal como MIBK, y el agua de la amina primaria, tal como N,N-dimetilbisaminoetiléter, mediante destilación, proporcionando de ese modo una corriente de agua y el al menos uno de una cetona y un aldehído, opcionalmente un azeótropo de agua/cetona tal como azeótropo de agua/MIBK. Por tanto, la destilación es entonces una destilación azeotrópica. Esto último se aplica en particular en el caso de usar MIBK. La MIBK puede recircularse y reutilizarse en la reacción de base de Schiff. También puede recircularse el agua y reutilizarse para

recuperar la amina primaria, tal como N,N-dimetilbisaminoetiléter a partir de la imina basada en amina primaria formada.

La amina primaria obtenida, tal como N,N-dimetilbisaminoetiléter puede refinarse además mediante destilación, que al final puede proporcionar una amina primaria, tal como N,N-dimetilbisaminoetiléter con una pureza de incluso más del 99%p.

Con el método de la presente invención, se proporciona un N,N-dialquilbisaminoalquiléter, tal como N,N-dimetilbisaminoetiléter. El N,N-dialquilbisaminoalquiléter, tal como N,N-dimetilbisaminoetiléter, puede comprender trazas de disolvente arrastrado, que es opcionalmente MIBK, o trazas de N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter, N,N,N',N'-tetrametilbisaminoetiléter o N,N-2-dimetilaminoetoxietanol.

Puede usarse N,N-dialquilbisaminoalquiléter, obtenido según el método de la presente invención, como catalizador en la producción de poliuretano.

El método para separar aminas primarias según la presente invención tiene la ventaja de que puede proporcionarse una amina primaria con la fórmula $R^{11}R^{12}NR^{13}NH_2$ tal como N,N-dialquilbisaminoalquiléter, por ejemplo N,N-dimetilbisaminoetiléter, con un alto grado de pureza, y esto de una manera aceptable desde un punto de vista económico.

Se proporciona un método para producir una amina primaria que es un N,N-dialquilbisaminoalquiléter, a partir de mezclas que comprenden dicha amina primaria y al menos una de una amina secundaria que es un N,N,N'-trialquilbisaminoalquiléter y una amina terciaria que es un N,N,N',N'-tetraalquilbisaminoalquiléter. El método comprende las etapas de:

- (α) proporcionar una mezcla que comprende N,N-dialquilbisaminoalquiléter, y al menos una de una amina secundaria que es un N,N,N'-trialquilbisaminoalquiléter y una amina terciaria que es un N,N,N',N'-tetraalquilbisaminoalquiléter;

- separar dicha amina primaria de dicha mezcla mediante un método según la presente invención.

La amina primaria puede tener la fórmula $R^{11}R^{12}NR^{13}NH_2$, teniendo la amina secundaria la fórmula $R^{21}R^{22}NR^{23}NHR^{24}$ y/o teniendo la amina terciaria la fórmula $R^{31}R^{32}NR^{33}NR^{34}R^{35}$, para las que

- cada uno de R^{11} , R^{21} y/o R^{31} , R^{12} , R^{22} y/o R^{32} son grupos alquilo elegidos del grupo que consiste en un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo iso-propilo o un grupo n-propilo;

- cada uno de R^{24} y/o R^{34} y R^{35} son grupos alquilo elegidos del grupo que consiste en un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo iso-propilo y un grupo n-propilo;

- cada uno de R^{13} , R^{23} y/o R^{33} son un grupo alcoxilquilo elegido del grupo que consiste en $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2-$ y $-CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2-$.

Puede proporcionarse la mezcla haciendo reaccionar dialquilaminoalcoxialcanol con amoniaco. La reacción de dialquilaminoalcoxialcanol con amoniaco puede realizarse en presencia de un catalizador.

Puede proporcionarse la mezcla haciendo reaccionar dialquilenglicol con al menos uno seleccionado del grupo que consiste en amoniaco, monoalquilamina y dialquilamina.

Puede separarse bis-(N,N-dialquilaminoalcoxialquil)amina de la mezcla, opcionalmente antes de separar la amina primaria de la mezcla.

Esta separación del dímero puede realizarse mediante destilación de la mezcla antes de añadir la cetona o el aldehído a la mezcla para obtener la reacción de base de Schiff de esta cetona o aldehído con el N,N-dialquilbisaminoalquiléter.

Se obtiene una corriente significativa de bis-(N,N-dialquilaminoalcoxialquil)amina en el caso en que la mezcla, que comprende bis-(N,N-dialquilaminoalcoxialquil)amina, se proporciona haciendo reaccionar amoniaco con dialquilaminoalcoxialcanol.

La figura 1 muestra esquemáticamente un esquema de reacción de un método según la invención para separar una amina primaria con la fórmula $R^{11}R^{12}NR^{13}NH_2$ de una mezcla de dicha amina primaria y al menos una amina secundaria y/o terciaria, y un método para producir dicha amina primaria.

Los siguientes términos se proporcionan únicamente para ayudar en la comprensión de la invención.

El término "alquiléter" ha de entenderse como un grupo alifático lineal o ramificado que comprende carbono y al menos uno, pero opcionalmente más de un enlace éter. Se prefieren los alquiléteres con sólo un enlace éter. Cuando se hace referencia a los puntos de ebullición o la temperatura de ebullición, a menos que se indique lo contrario, el punto de ebullición o la temperatura de ebullición indican el punto de ebullición o la temperatura de ebullición a presión atmosférica. A menos que se indique lo contrario, cualquier porcentaje de un componente se refiere a los porcentajes en peso con respecto al peso total de la sustancia en la que está presente el componente individual.

Los diversos aspectos de la presente invención se describirán adicionalmente en detalle por medio de uno o más ejemplos relativos a la separación de T2MBAEE de mezclas de T2MBAEE, T3MBAEE y T4MBAEE. Sin embargo, el experto entiende que se aplica el mismo principio a la separación de aminas primarias con la fórmula $R^{11}R^{12}NR^{13}NH_2$, de aminas secundarias con la fórmula $R^{21}R^{22}NR^{23}NHR^{24}$ y aminas terciarias con la fórmula $R^{31}R^{32}NR^{33}NR^{34}R^{35}$, para las que

- cada uno de R^{11} , R^{21} y/o R^{31} , R^{12} , R^{22} y/o R^{32} son grupos alquilo elegidos del grupo que consiste en un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo iso-propilo o un grupo n-propilo;

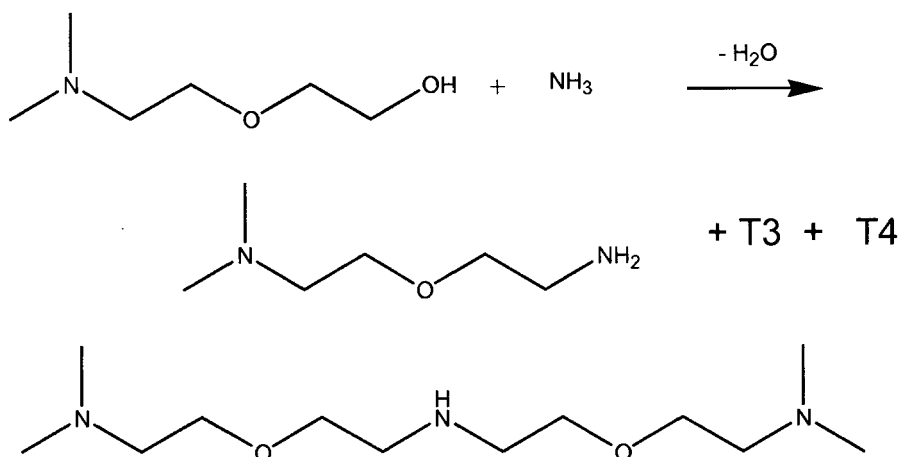
- cada uno de R^{24} y/o R^{34} y R^{35} son grupos alquilo elegidos del grupo que consiste en un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo iso-propilo y un grupo n-propilo;

- cada uno de R^{13} , R^{23} y/o R^{33} son un grupo alcóxialquilo elegido del grupo que consiste en etoxietilo, etoxi-n-propilo y n-propoxi-n-propilo.

Incluso más generalmente, el experto entiende que este ejemplo puede aplicarse a la separación o recuperación de N,N-2-dialquilbisaminoalquiléteres a partir de una mezcla que comprende además al menos una de una amina secundaria o una amina terciaria, tal como al menos uno de N,N,N'-trialquilbisaminoalquiléter y N,N,N',N'-tetraalquilbisaminoalquiléter o una mezcla de uno o más de tales N,N,N'-trialquilbisaminoalquiléteres y N,N,N',N'-tetraalquilbisaminoalquiléteres

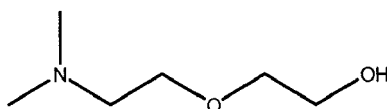
En particular, los procedimientos según la presente invención son útiles para mezclas de aminas primarias, secundarias y/o terciarias en las que R^{11} , R^{21} y R^{31} son idénticos, R^{12} , R^{22} y R^{32} son idénticos, R^{13} , R^{23} y R^{33} son idénticos y R^{24} y R^{34} son idénticos.

Según un aspecto de la presente invención, se sintetizó N,N-2-dimetilaminoetoxietilamina, (también denominado N,N-dimetilaminoetoxietilamina, T2 o T2MBAEE), haciendo reaccionar N,N-2-dimetil-aminoetoxietanol con amoníaco sobre un catalizador de cromito de cobre. El esquema de reacción tiene el aspecto:

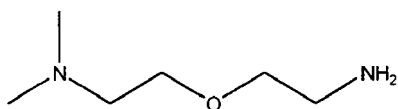


en el que T3 se refiere a N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter (o T3MBAEE) y en el que T4 se refiere a N,N,N',N'-tetrametilbisaminoetiléter (también conocido como T4MBAEE o JEFFCAT[®] ZF-20). N,N-2-dimetil-aminoetoxietanol también se conoce como JEFFCAT[®] ZR-70.

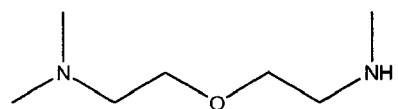
En el efluente del reactor, se identificaron los siguientes materiales:



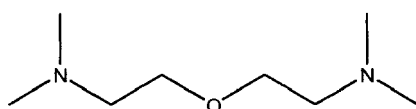
N,N-2-dimetilaminoetoxietanol



N,N-2-dimetilaminoetoxietilamina

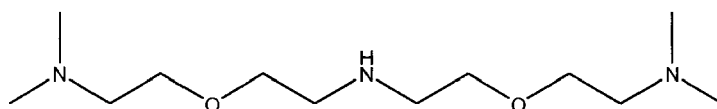


N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter y



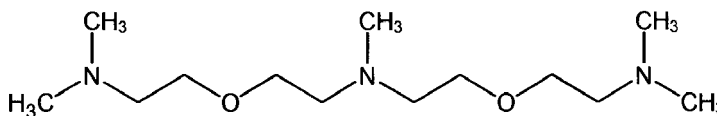
N,N,N',N'-tetrametilbisaminoetiléter.

También, se detectó una forma dimerizada de T2 en el efluente del reactor como componente principal, que es:



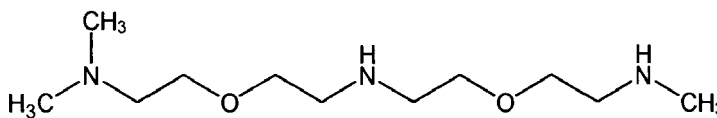
que es bis-(N,N-2-dimetilaminoetoxietil)amina (también denominado a continuación en el presente documento "T22" o "dímero de T2"). T22 tiene un peso molar MW de 247. T22 puede entenderse que es un derivado tetrametilado de N,N-bis(2-aminoetoxietil)-amina.

Se identificaron otros componentes adicionales como diversos compuestos similares estructuralmente a bis-(N,N-2-dimetilamino-etoxi-etil)-amina, por ejemplo el derivado metilado de N,N-bis(2-aminoetoxietil)-amina, que tiene la estructura:

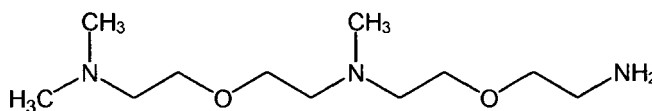


es decir bis-(N,N-2-dimetilaminoetoxietil)metilamina (también denominada "TM22") o mediante la nomenclatura de la IUPAC: 2,8,14-triaza-5,11-dioxa-2,8,14-trimetil-pentadecano, MW 261.

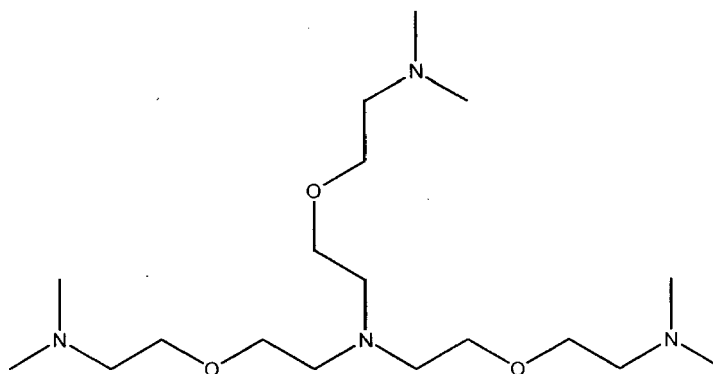
Componentes adicionales que tienen una estructura similar a T22 son



[2-(2-Dimetilamino-etoxi)-etil]-[2-(2-metilamino-etoxi)-etil]-amina o mediante la nomenclatura de la IUPAC: 2,8,14-triaza-5,11-dioxa-2-metil-pentadecano, MW 233, y



[2-(2-Amino-etoxi)-etil]-[2-(2-dimetilamino-etoxi)-etil]-metil-amina o mediante la nomenclatura de la IUPAC: 2,8,14-triaza-5,11-dioxa-2,8-dimetil-tetradecano; MW 233, y alguna cantidad minoritaria de



[2-(2-{Bis-[2-(2-dimetilamino-etoxi)-etil]-amino}-etoxi)-etil]-dimetil-amina; MW 362.

5 El efluente del reactor se dividió mediante destilación en tres fracciones:

- una fracción ligera, que consiste en agua y morfolinas.

10 - una fracción media que contiene principalmente una combinación de N,N-2-dimetilaminoetoxietilamina, N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter, N,N,N',N'-tetrametilbisaminoetiléter y N,N-2-dimetilaminoetoxietanol; y

- una fracción pesada que consiste principalmente en bis-(N,N-2-dimetilaminoetoxietil)amina y algunos otros subproductos, tales como los diversos compuestos similares estructuralmente a bis-(N,N-2-dimetilamino-etoxi-etil)-amina mencionados anteriormente.

15 En la fracción media, se encontraron los productos T2, T3 y T4, mientras que en la fracción pesada la bis-(N,N-2-dimetilaminoetoxietil) amina estaba contenida en aproximadamente el 85% en peso (%p con respecto al peso total de la fracción pesada). Se encontraron otros dos subproductos (en total aproximadamente el 15% en peso) en ese material. Según el análisis de CG/EM, estos materiales tienen estructuras muy similares a T22. Dependiendo de las
20 condiciones de reacción de la aminación de N,N-2-dimetilaminoetoxietanol con amoníaco, puede obtenerse un amplio intervalo de razones de T2/T3/T4 en la fracción media. En todos los experimentos realizados, estaban presentes T2, T3 y T4. Como ejemplo, la razón T2/T3/T4 puede ser de 3,6/1/1,3.

25 Se llevó a cabo un intento para dividir la mezcla de productos de N,N-2-dimetilaminoetoxietilamina, N,N,N'-trimetilbis-aminoetiléter y N,N,N',N'-tetrametilbisaminoetiléter mediante destilación pero se encontró que era inapropiado para separar los tres compuestos. La alimentación de destilación y el destilado mostraron, dentro del error analítico, composiciones prácticamente idénticas. Viendo los puntos de ebullición sustancialmente idénticos de los componentes, no puede realizarse destilación a escala industrial. El punto de ebullición de T2 es de aproximadamente 191°C, el punto de ebullición de T3 es de aproximadamente 190°C y el punto de ebullición de T4 es de aproximadamente 189°C.

30 El contenido de N,N-2-dimetilaminoetoxietilamina en la mezcla es significativo. La combinación del método según la presente invención para separar una amina primaria de aminas secundarias y terciarias con el método para el producto T2 haciendo reaccionar N,N-2-dimetil-aminoetoxietanol con amoníaco sobre un catalizador, por ejemplo un catalizador de cromito de cobre, proporciona un método aceptable desde el punto de vista económico para producir T2.

40 Métodos alternativos para proporcionar mezclas que comprenden T2, T3 y T4 son métodos basados en la reacción de dietilenglicol con una amina de partida, tal como se expone a continuación en la tabla 1.

Tabla 1

Grupo	dietilenglicol y amina de partida	razones de T4 / T3 / T2 en peso		
		T4	T3	T2
1	dimetilamina	27,5	1	≤ 0,03
2	monometilamina	7,4	24	1
3	amoníaco	1,7	1	10

45 Queda claro que la razón T2:T3:T4 puede variar significativamente, dependiendo de la amina de partida con la que se hace reaccionar el dietilenglicol. Queda claro que la amina de partida puede seleccionarse en función del producto que vaya a sintetizarse.

Los grupos mostrados en la tabla 1 contienen siempre los mismos componentes, pero en diferentes concentraciones.

Grupo 1

En el caso de la síntesis de N,N,N',N'-tetrametilbisaminoetiléter, el contenido de N,N-2-dimetilaminoetoxietilamina es bajo (habitualmente < 0,1 %p). Aunque es técnicamente posible, no es necesario ningún esfuerzo de separación particular para retirar N,N-2-dimetilaminoetoxietilamina de la mezcla. La única necesidad que existe es reducir el contenido de N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter, lo que puede realizarse mediante el método tal como se expuso anteriormente, por medio de amidación y transamidación.

Grupo 2

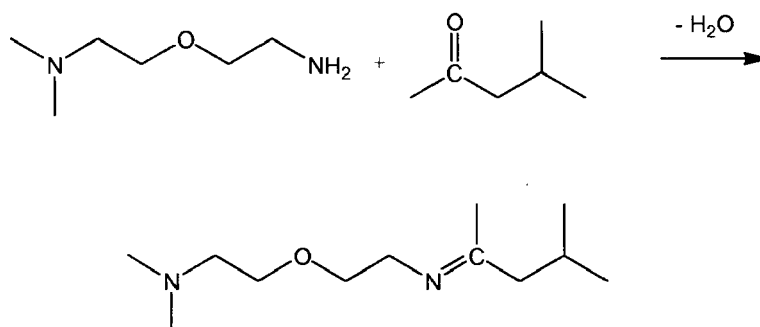
En el caso de la síntesis de N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter, se obtiene N,N,N',N'-tetrametilbisaminoetiléter en cantidad sustancial como subproducto. Cuando se usan amidación y transamidación tal como se expuso anteriormente para separar N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter de N,N,N',N'-tetrametilbisaminoetiléter, se obtiene N,N,N',N'-tetrametilbisaminoetiléter sustancialmente puro. Obviamente, se transfieren N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter y N,N-2-dimetilaminoetoxietilamina a las formamidas correspondientes. En la posterior reacción de transamidación, como N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter, N,N-2-dimetilaminoetoxietilamina también puede formar un azeótropo con monoetanolamina. El N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter recuperado puede contener hasta el 5% de N,N-2-dimetilaminoetoxietilamina. Por tanto, las etapas de amidación y transamidación no son satisfactorias para la separación y recuperación de ambos materiales individualmente. La N,N-2-dimetilaminoetoxietilamina presente en N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter es altamente indeseada, porque podría provocar diversas complicaciones en la utilización adicional de N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter.

Grupo 3

En el caso de la síntesis de N,N-2-dimetilaminoetoxietilamina, aparecieron como subproductos tanto N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter como N,N,N',N'-tetrametilbisaminoetiléter. Para la utilización adicional de N,N-2-dimetilaminoetoxietilamina, existe una fuerte necesidad de aislar y purificar la N,N-2-dimetilaminoetoxietilamina.

La separación de N,N-2-dimetilaminoetoxietilamina de la mezcla de N,N-2-dimetilaminoetoxietilamina, N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter y/o combinaciones de N,N,N',N'-tetrametilbisaminoetiléter, independientemente de su origen, y aislar los componentes contenidos como productos sustancialmente puros, puede realizarse según la presente invención mediante el bloqueo de extremos de N,N-2-dimetilaminoetoxietilamina mediante compuestos de carbonilo adecuados para formar una base de Schiff. Tras la retirada del N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter sin extremos bloqueados y/o N,N,N',N'-tetrametilbisaminoetiléter mediante destilación, se recuperan tanto el compuesto de carbonilo como N,N-2-dimetilaminoetoxietilamina como materiales sustancialmente puros mediante hidrólisis. La separación adicional de N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter y N,N,N',N'-tetrametilbisaminoetiléter puede realizarse mediante amidación y transamidación de la combinación de N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter y N,N,N',N'-tetrametilbisaminoetiléter, proporcionando de ese modo N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter y N,N,N',N'-tetrametilbisaminoetiléter.

En el caso de N,N-2-dimetilaminoetoxietilamina, se recuperó esencialmente toda la N,N-2-dimetilaminoetoxietilamina contenida en el efluente del reactor. Se obtuvo la separación de la mezcla de productos en particular usando MIBK a través de una formación de base de Schiff mediante el siguiente esquema de reacción.

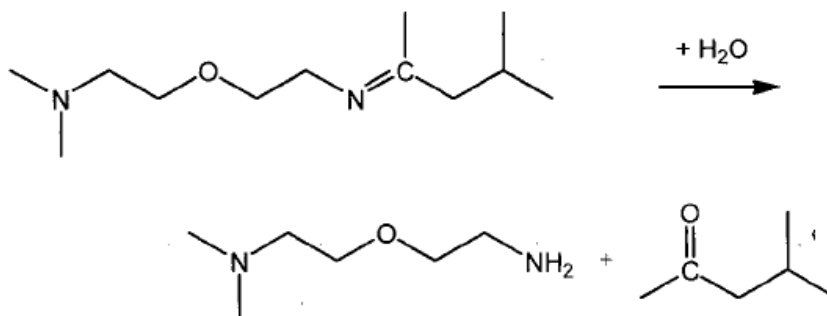


MIBK, base de Schiff de T2, que es {2-[2-(1,3-dimetil-butilidenamino)-etoxi]-etil}-dimetil-amina.

Esta imina basada en T2 tiene un punto de ebullición estimado superior a 300°C. Se midió un punto de ebullición de 160 a 161°C a un vacío de 1 mbar.

De esta manera, tras formarse la base de Schiff mediante deshidratación, se retira una mezcla de N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter y N,N,N',N'-tetrametilbisaminoetiléter mediante destilación a vacío de la base de Schiff de alto punto de ebullición. Después de eso, se hidroliza de nuevo la base de Schiff restante mediante un gran exceso de agua y simultáneamente la retirada de la MIBK formada mediante una destilación azeotrópica. Queda N,N-2-

dimetilaminoetoxietilamina sustancialmente pura en el matraz de destilación y opcionalmente un fraccionamiento fino posterior suministra N,N-2-dimetilbisaminoetiléter purificado.



La N,N-2-dimetilaminoetoxietilamina recuperada muestra, tras destilación, una pureza de +99% en peso, mientras que la mezcla de N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter / N,N,N',N'-tetrametilbisaminoetiléter estaba sustancialmente libre de N,N-2-dimetilaminoetoxietilamina.

Para la reacción de base de Schiff, puede sustituirse la MIBK (metilisobutilcetona) mediante otros diversos compuestos de carbonilo. Otros compuestos de carbonilo son, por ejemplo, ciclohexanona, isovaleraldehído y similares. En el caso de MIBK, no es necesario ningún agente de arrastre azeotrópico, porque MIBK actúa tanto como reactivo para la formación de base de Schiff como también como agente de arrastre. Si se eligen otros compuestos de carbonilo, habitualmente se necesitan disolventes de arrastre adecuados, preferiblemente que son hidrocarburos, tales como metilciclohexano, tolueno o xileno o una combinación de isómeros de xileno.

La producción y separación de N,N-2-dimetilaminoetoxietilamina, N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter, N,N,N',N'-tetrametilbisaminoetiléter y bis-(N,N-2-dimetilaminoetoxietil)amina se explica adicionalmente a continuación en el presente documento por medio de los ejemplos 1 a 4.

EJEMPLO 1: provisión de la mezcla T2/T3/T4 haciendo reaccionar dimetilaminoetoxietanol con amoniaco.

Se cargó un reactor de acero inoxidable de 1000 ml con 2000 g de catalizador $2\text{CuO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ comercial (n.º CAS 99328-50-4, de Aldrich). Se conectó la cabeza del sistema de reactor continuo con líneas de entrada independientes y bombas de alimentación para amoniaco líquido y dimetilaminoetoxietanol.

Se cargaron amoniaco y N,N-2-dimetilaminoetoxietanol en el reactor en diferentes condiciones de reacción, tal como se muestra en la tabla 2. Se extrajeron los efluentes del reactor en el fondo del reactor, se despresurizaron, se desgasicaron y se recogieron para análisis y uso posterior. En la tabla 2, se muestran todas las condiciones de funcionamiento y composiciones de los efluentes del reactor.

Tabla 2: Condiciones de funcionamiento y composición de productos

Condiciones de reacción	unidad	Serie 1	Serie 2	Serie 3	Serie 4	Serie 5
Temperatura del reactor	°C	170	180	190	200	170
Presión del reactor	bar	70	70	70	70	70
Carga de catalizador						
-amoniaco	1tr / h	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
- N,N-2-dimetilaminoetoxietanol	1tr / h	0,5	0,5	0,5	0,5	0,13
Razón molar de amoniaco frente a N,N-2-dimetilaminoetoxietanol		1,6:1	1,6:1	1,6:1	1,6:1	6:1
Composición de productos [% en peso]						
Compuesto		Serie 1	Serie 2	Serie 3	Serie 4	Serie 5
morfolina	[% en peso]	0,18	0,53	0,79	1,12	0,37
N-metilmorfolina	[% en peso]	0,26	0,70	1,16	1,89	0,30
N,N-2-dimetilaminoetoxietilamina	[% en peso]	6,63	6,61	8,60	7,96	13,88
N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter	[% en peso]	0,38	0,95	1,69	2,31	0,08
N,N,N',N'-tetrametilbisaminoetiléter	[% en peso]	0,52	1,71	1,80	2,71	0,40
N,N-2-dimetilaminoetoxietanol	[% en peso]	79,32	67,34	52,92	47,23	51,48
bis-(N,N-2-dimetilaminoetoxietil)amina	[% en peso]	9,25	13,18	20,82	21,14	25,60
compuestos similares estructuralmente a bis-(N,N-2-dimetilamino-etoxi-etil)-amina	[% en peso]	3,64	8,98	12,22	15,64	7,12

Se combinaron todos los efluentes del reactor (dando como resultado 8500 g de material en bruto) y se fraccionaron en una torre de destilación de tipo discontinuo, que contenían rellenos estructurados, que tenía una longitud de relleno total de 100 cm. Se llevó a cabo un fraccionamiento principal para dividir los efluentes del reactor

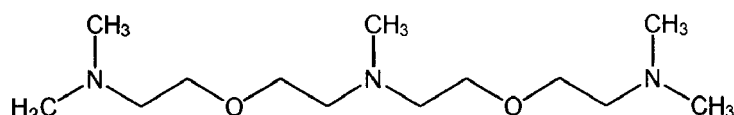
combinados en tres fracciones. Se recogieron la fracción n.º 1 y la fracción n.º 2 como productos de cabeza, mientras que se tomó la fracción n.º 3 como la corriente residual.

La fracción n.º 1 contenía toda el agua de reacción y diversos componentes de bajo punto de ebullición como morfolina, N-metilmorfolina y otros. La fracción n.º 2 contenía principalmente N,N-2-dimetilaminoetoxietilamina, N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter, N,N,N',N'-tetrametilbisaminoetiléter y N,N-2-dimetil-aminoetoxietanol. En la tabla 3, se muestran las condiciones de trabajo y los resultados de la destilación de fraccionamiento principal.

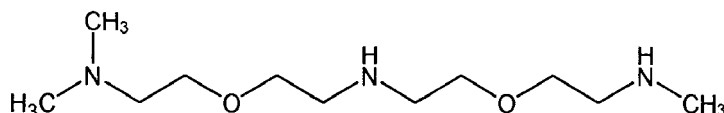
Tabla 3: Condiciones y resultados de la destilación de fraccionamiento principal que forma las fracciones n.º 1 y la fracción n.º 2

	unidad	Fracción n.º 1, ejemplo 1	Fracción n.º 2, ejemplo 1
Intervalo de ebullición, temperatura de cabeza	°C	48-98	98-133
Intervalo de ebullición, temperatura de recipiente	°C	92-143	143-145
Presión	mbar	100	100
Razón de reflujo/extracción (divisor de vapor)		05:01	15:01
Composición de productos [% en peso] *)		fracción n.º 1, Ejemplo 1	Fracción n.º 2, ejemplo 1
morfolina	[% en peso]	nd	0,43
N-metilmorfolina	[% en peso]	nd	0,22
N,N-2-dimetilaminoetoxietilamina (= A)	[% en peso]	nd	40,07
N,N,N'-trimetilbis-aminoetiléter (= B)	[% en peso]	nd	11,01
N,N,N',N'-tetrametilbisaminoetiléter (= C)	[% en peso]	nd	14,70
N,N-2-dimetilaminoetoxietanol	[% en peso]	nd	29,51
bis-(N,N-2-dimetilaminoetoxietil)amina	[% en peso]	nd	0,01
compuestos similares estructuralmente a bis-(N,N-2-dimetilamino-etoxi-etil)-amina	[% en peso]	nd	4,05
Razón A:B:C		nd	40:11:15
* = basado en el material libre de agua nd = no determinado			

Se retuvo la fracción de fondo como fracción residual n.º 3. El análisis de CG de esta fracción residual n.º 3, mostró que consistía principalmente en bis-(N,N-2-dimetilaminoetoxietil)amina y algunos otros componentes. El examen y análisis adicionales mostraron que estos otros componentes son similares estructuralmente a bis-(N,N-2-dimetilaminoetoxietil)amina, identificándose algunos como

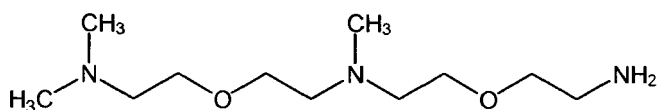


bis-(N,N-2-dimetilaminoetoxietil)metilamina (también denominada "TM22") o mediante la nomenclatura de la IUPAC: 2,8,14-triaza-5,11-dioxa-2,8,14-trimetil-pentadecano, MW 261, y



[2-(2-Dimetilamino-etoxi)-etil]-[2-(2-metilamino-etoxi)-etil]-amina o mediante la nomenclatura de la IUPAC: 2,8,14-triaza-5,11-dioxa-2-metil-pentadecano.

Hay indicaciones de que otra impureza traza en T22 es



[2-(2-Amino-etoxi)-etil]-[2-(2-dimetilamino-etoxi)-etil]-metil-amina o mediante la nomenclatura de la IUPAC: 2,8,14-triaza-5,11-dioxa-2,8-dimetil-tetradecano; MW 233

EJEMPLO 2: aislamiento y purificación de N,N-2-dimetilaminoetoxietilamina (T2MBAEE) partiendo de la fracción n.º 2 del ejemplo 1 mediante destilación fraccionada.

Se llevó a cabo una repetición cuidadosa de la destilación de la fracción n.º 2 del ejemplo 1 a 100 mbar y una razón de reflujo/extracción de 20:1. Como resultado se obtuvo que N,N-2-dimetilaminoetoxietanol permaneció como producto de fondo mientras que se recogieron los aminoéteres N,N-2-dimetilaminoetoxietilamina (A), N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter (B) y N,N,N',N'-tetrametilbisaminoetiléter (C) en dos fracciones, concretamente la fracción n.º 1 del ejemplo 2 y la fracción n.º 2 del ejemplo 2.

Los resultados, mostrados en la tabla 4, indicaron que un fraccionamiento fino mediante las condiciones elegidas, no parece ser suficiente para dividir los aminoéteres N,N-2-dimetilaminoetoxietilamina (A), N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter (B) y N,N,N',N'-tetrametilbisaminoetiléter (C) en componentes individuales puros.

Tabla 4: Condiciones y resultados del fraccionamiento fino de la fracción n.º 2 / ejemplo 1

	unidad	Ejemplo 2, fracción n.º 1	Ejemplo 2, fracción n.º 2
Intervalo de ebullición, temperatura de cabeza	°C	100 -106	106
Intervalo de ebullición, temperatura de recipiente	°C	121 -124	124 -130
Presión	mbar	100	100
Razón de reflujo/extracción (divisor de vapor)		20:1	20:1
Composición de productos [% en peso] *)	[% en peso]	Ejemplo 2, fracción n.º 1	Ejemplo 2, fracción n.º 2
morfina	[% en peso]	0,75	0,02
N-metilmorfina	[% en peso]	1,49	0,04
N,N-2-dimetilaminoetoxietilamina (=A)	[% en peso]	57,92	68,61
N,N,N'-trimetilbis-aminoetiléter (=B)	[% en peso]	6,17	10,5
N,N,N',N'-tetrametilbisaminoetiléter (=C)	[% en peso]	10,88	12,57
N,N-2-dimetilaminoetoxietanol	[% en peso]	0,01	0
bis-(N,N-2-dimetilaminoetoxietil)amina	[% en peso]	0	0,01
Otros compuestos	[% en peso]	22,78	8,26
Razón A:B:C * = basado en el material libre de agua nd = no determinado		9,4:1:1,8	6,5:1:0,8

EJEMPLO 3: aislamiento y purificación de N,N-2-dimetilaminoetoxietilamina (T2MBAEE) partiendo de la fracción n.º 2 del ejemplo usando metilisobutilcetona.

Se llenó un recipiente de reacción de 2 litros con 700 g de la fracción n.º 2 del ejemplo 1 (tal como se produjo mediante el ejemplo 1) y 238,6 g de metilisobutilcetona. Se conectó el matraz de reacción a una columna de destilación rellena, llena con rellenos estructurados (longitud de relleno de 1 m). Se conectó la cabeza de la columna (divisor de vapor) con una trampa Dean-Starck, que tenía una salida para la fase acuosa y una línea de reflujo para el disolvente.

Se calentó la mezcla de reacción hasta reflujo y la formación de agua comenzó inmediatamente. Tras finalizar la formación de agua, se recogieron en total 39,5 g de una fase acuosa, que tenía un contenido de agua del 98,5% en peso agua mediante valoración KF.

La mezcla de reacción se enfrió y se sometió a destilación a vacío. Tras la retirada completa de la metilisobutilcetona en exceso a una presión de 100 mbar, se recogieron todo el N,N,N'-trimetilbisaminoetil-éter (B) y N,N,N',N'-tetrametilbisaminoetil-éter (C) sin reaccionar como un producto de cabeza combinado a 135°C / 100 mbar hasta que la temperatura de cabeza comenzó a elevarse significativamente.

El destilado, que contenía todo el N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter (B) y N,N,N',N'-tetrametilbisamino-etiléter (C), se sometió a análisis de CG y se observó que estaba libre de N,N-2-dimetilaminoetoxi-etilamina. El análisis de CG y CG/EM mostró que el producto de fondo era la base de Schiff sustancialmente pura y JEFFCAT ZR70, prácticamente libres de éteraminas. Se encontraron algunas trazas de T4MBAEE, T3MBAEE y T2MBAEE, que estaban presentes cada uno en una cantidad de menos < 0,1%p.

Después de eso, se añadió 1 l de agua al recipiente de reacción y se hidrolizó la base de Schiff. A continuación, se recirculó el agua desde la trampa Dean-Stark, pero se separó la metilisobutilcetona (MIBK) del condensado. Tras detenerse la formación de MIBK, se deshidrató el producto de reacción y se destiló adicionalmente a vacío para destilar la N,N-2-dimetilaminoetoxietilamina de los demás componentes en la mezcla. Como tal, se recogieron 102,8 g de N,N-2-dimetilaminoetoxietilamina que tenía una pureza del 99,6% en peso (mediante análisis de CG). Otros componentes son agua, disolvente arrastrado (MIBK), T3MBAEE y T4MBAEE. Se verificó la estructura del producto mediante CG/EM. El punto de ebullición atmosférico estimado es de 190°C, se determinó que la densidad del líquido a 20°C era de 0,86 g/ml.

EJEMPLO 4: aislamiento y purificación de bis-(N,N-2-dimetilamino-etoxietil)amina partiendo de la fracción n.º 3 del ejemplo 1.

- 5 Se destiló esta fracción residual n.º 3 del ejemplo 1 en diferentes condiciones de vacío y temperatura en una torre de destilación de tipo discontinuo, que contenía rellenos estructurados, que tenía una longitud de relleno total de 100 cm. Tras una corta fracción de transición, se tomaron la fracción n.º 4, dos fracciones de producto, la fracción n.º 5 y la fracción n.º 6.
- 10 En la tabla 5, se muestran las condiciones de trabajo y los resultados de la destilación de la fracción residual n.º 3 del ejemplo 1.

Tabla 5: condiciones y resultados de la destilación de la fracción residual n.º 3 del ejemplo 1

	unidad	Ejemplo 1, fracción n.º 4	Ejemplo 1, fracción n.º 5	Ejemplo 1, fracción n.º 6
Intervalo de ebullición, temperatura de cabeza	°C	20-20	120 -125	125-128
Intervalo de ebullición, temperatura de recipiente	°C	20-120	169-174	174 -175
Presión	mbar	7	7	7
Razón de reflujo/extracción (divisor de vapor)		2:1	2:1 1	2:1
Composición de productos [% en peso] *)	[% en peso]	Ejemplo 1, fracción n.º 4	Ejemplo 1, fracción n.º 5	Ejemplo 1, fracción n.º 6
morfolina	[% en peso]	nd	0	0
N-metilmorfolina	[% en peso]	nd	0	0
N,N-2-dimetilaminoetoxietilamina (= A)	[% en peso]	nd	0	0
N,N,N'-trimetilbis-aminoetiléter (= B)	[% en peso]	nd	0	0
N,N,N',N'-tetrametilbisaminoetiléter (= C)	[% en peso]	nd	0	0
N,N-2-dimetilaminoetoxietanol	[% en peso]	nd	0,17	0,01
bis-(N,N-2-dimetilaminoetoxietil)amina	[% en peso]	nd	83,83	81,02
compuestos similares estructuralmente a bis-(N,N-2-dimetilamino-etoxi-etil)-amina	[% en peso]	nd	16,0	18,97
* = basado en el material libre de agua nd = no determinado				

- 15 Se llenaron 868 g de la fracción n.º 5 del ejemplo 1 en un matraz de destilación de 2 litros de una torre de destilación de tipo discontinuo que contenía rellenos estructurados (longitud de relleno = 1 m).

Un fraccionamiento cuidadoso dio como resultado 470,2 g de un producto (fracción n.º 2 de la tabla 6), que contenía el 87,7% en peso de bis-(N,N-2-dimetil-aminoetoxietil)amina. En la tabla 6, se muestran las condiciones y los resultados.

- 20

Tabla 6: Condiciones y resultados del fraccionamiento fino de la fracción n.º 5 / ejemplo 1

	unidad	fracción n.º 1,	fracción n.º 2,
Intervalo de ebullición, temperatura de cabeza	°C	150-151	151-152
Intervalo de ebullición, temperatura de recipiente	°C	173-174	174
Presión	mbar	7	7
Razón de reflujo/extracción (divisor de vapor)		20:01	20:01
Composición de productos [% en peso] *)	[% en peso]	fracción n.º 1,	fracción n.º 2,
N,N-2-dimetilaminoetoxietanol	[% en peso]	nd	0
bis-(N,N-2-dimetilaminoetoxietil)amina	[% en peso]	nd	87,73
bis-(N,N-2-dimetilaminoetoxietil)metilamina	[% en peso]	nd	8,81
[2-(2-Amino-etoxi)-etil]-[2-(2-dimetilamino-etoxi)-etil]-metilamina	[% en peso]	nd	3,46
* = basado en el material libre de agua nd = no determinado			

Se verificó la estructura de bis-(N,N-2-dimetil-aminoetoxietil)amina mediante espectroscopía de CG/EM. Se

identificaron los demás componentes como diferentes derivados metilados de N,N-bis(2-aminoetoxietil)-amina, que son compuestos similares estructuralmente a bis-(N,N-2-dimetilamino-etoxi-etil)-amina.

La bis-(N,N-2-dimetil-aminoetoxietil)amina (opcionalmente tras refinado) puede alquilarse además, preferiblemente metilarse haciendo reaccionar bis-(N,N-2-dimetil-aminoetoxietil)amina con formaldehído e hidrógeno en presencia de un catalizador. Como tal, se obtiene bis-(N,N-2-dimetil-aminoetoxietil)metilamina (a continuación en el presente documento TM22). Puede obtenerse una pureza superior al 99% en peso de tal bis-(N,N-2-dimetil-aminoetoxietil)metilamina.

Se supone que tanto T22 como TM22 tienen un punto de ebullición superior a 300°C. Se midieron los puntos de ebullición a un vacío de 7 mbar a de 150 a 152°C. En la figura 1, se muestra un esquema de reacción para producir, en general, N,N-2-dialquilbisaminoalquiléteres a partir de una mezcla que comprende además al menos una de una amina secundaria o una amina terciaria, tal como al menos uno de N,N,N'-trialquilbisaminoalquiléter y N,N,N',N'-tetraalquilbisaminoalquiléter o una mezcla de uno o más de tales N,N,N'-trialquilbisaminoalquiléteres y N,N,N',N'-tetraalquilbisaminoalquiléteres.

Un ejemplo de tal procedimiento es proporcionar una amina primaria con la fórmula $R^{11}R^{12}NR^{13}NH_2$, partiendo de una mezcla que comprende aminas primarias con la fórmula $R^{11}R^{12}NR^{13}NH_2$, aminas secundarias con la fórmula $R^{21}R^{22}NR^{23}NHR^{24}$ y aminas terciarias con la fórmula $R^{31}R^{32}NR^{33}NR^{34}R^{35}$, para las que

- cada uno de R^{11} , R^{21} y/o R^{31} , R^{12} , R^{22} y/o R^{32} son grupos alquilo elegidos del grupo que consiste en un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo iso-propilo o un grupo n-propilo;

- cada uno de R^{24} y/o R^{34} y R^{35} son grupos alquilo elegidos del grupo que consiste en un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo iso-propilo y un grupo n-propilo;

- cada uno de R^{13} , R^{23} y/o R^{33} son un grupo alcoxilquilo elegido del grupo que consiste en $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2-$ y $-CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2-$.

En una primera etapa de reacción, mostrada esquemáticamente como el reactor 100, se proporciona una mezcla P3 que comprende amina primaria, secundaria y/o terciaria a partir de los materiales de partida P1 y P2. Esta reacción puede catalizarse usando un catalizador adecuado. Como ejemplo, puede hacerse reaccionar N,N-dimetilaminoetoxietanol (P1) y amoniaco (P2) en un reactor 100 sobre un catalizador de cromito de cobre, por ejemplo el catalizador $Cu_2Cr_2O_5$ que se potencia con bario. Un catalizador alternativo puede ser $2CuO.Cr_2O_3$. Los denominados catalizadores de cromito de cobre son ejemplos de catalizadores oxidicos típicos del grupo I B/ VI B de la tabla periódica de los elementos, que son adecuados para la primera etapa de reacción. Pueden usarse numerosos promotores, que comprenden principalmente elementos de los grupos I A y II A, IV B, IV A, VIII B. Otros catalizadores adecuados para la reacción de aminación de alcoholes con catalizadores soportados o no soportados del grupo de VIII B. Portadores para metales del grupo VIII B son Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , carbono activado, etc. También, es popular añadir diferentes promotores a tal catalizador, principalmente de los grupos I A y II A, IV B, IV A.

Los portadores como Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 pueden mostrar una actividad apreciable para reacciones de aminación de alcoholes. Pueden añadirse promotores que cubren una amplia gama de componentes.

Las presiones parciales de N,N-dimetilaminoetoxietanol (P1), amoniaco (P2) y otros gases, tales como gases de servicio para mantener la presión del reactor, por ejemplo hidrógeno y otros gases, pueden oscilar entre 1 y 150 bar, preferiblemente entre 5 y 15 bar. La temperatura de reacción puede oscilar entre 150°C y 350°C, preferiblemente en el intervalo entre 170°C y 250°C, por ejemplo entre 170°C y 210°C. La razón molar amoniaco/N,N-dimetilaminoetoxietanol puede oscilar entre 0,5 y 20, oscilando preferiblemente entre 1 y 6. Se usa una carga de catalizador, expresada como LHSV (= $litro/litro \cdot h^{-1}$) basada en la alimentación de N,N-dimetilaminoetoxietanol, de 0,01 a 2,0, preferiblemente de 0,1 a 1. La mezcla P3 comprende la amina primaria T2MBAEE, la amina secundaria T3MBAEE y la amina terciaria T4MBAEE, así como amoniaco, N,N-dimetilaminoetoxietanol y agua.

Se separa entonces la mezcla P3 en diversas fracciones P4, P5 y P6, en la herramienta 110 de separación. Esta herramienta de separación puede ser una unidad de destilación discontinua o continua. Como ejemplo, la mezcla P3 que comprende la amina primaria T2MBAEE, la amina secundaria T3MBAEE y la amina terciaria T4MBAEE, así como amoniaco, N,N-dimetilaminoetoxietanol y agua, se separa en una fracción ligera P4, una fracción media P5 y una fracción pesada P6. Puede usarse una columna de destilación de tipo discontinuo. Preferiblemente, para retirar la fracción ligera P4, puede elegirse la temperatura de la mezcla en el recipiente en el intervalo de 92°C a 143°C, puede elegirse la temperatura de la cabeza de la columna en el intervalo de 48-98°C. La presión puede ser de 100 mbar. La columna puede comprender de 15 a 30 platos de relleno estructurado.

Preferiblemente, para retirar la fracción media P5, puede elegirse la temperatura de la mezcla en el recipiente en el intervalo de 143°C a 145°C, puede elegirse la temperatura de la cabeza de la columna en el intervalo de 98°C a 133°C. La presión puede ser de 100 mbar. La columna puede comprender de 15 a 30 platos de relleno estructurado.

P4 comprende toda el agua de reacción y los componentes de bajo punto de ebullición, tales como morfolina, N-metilmorfolina y otros. La fracción media P5 comprende la amina primaria T2MBAEE, la amina secundaria T3MBAEE y la amina terciaria T4MBAEE, y N,N-dimetilaminoetoxietanol. La fracción pesada P6 comprende bis-(N,N-2-dimetil-aminoetoxietil)amina. Puede obtenerse bis-(N,N-2-dimetil-aminoetoxietil)amina a una pureza de más del 80 %p. Junto a bis-(N,N-2-dimetil-aminoetoxietil)amina, la fracción pesada comprende además JEFFCAT ZR 70 (en una cantidad de menos del 0,2%p), bis-(N,N-2-dimetilaminoetoxietil)metilamina (también denominada "TM22" o mediante la nomenclatura de la IUPAC: 2,8,14-triaza-5,11-dioxa-2,8,14-trimetil-pentadecano, MW 261) en una cantidad del 0,1 al 18%p, [2-(2-dimetilamino-etoxi)-etil]-[2-(2-metilamino-etoxi)-etil]-amina (o mediante la nomenclatura de la IUPAC: 2,8,14-triaza-5,11-dioxa-2-metil-pentadecano) en una cantidad del 0,1 al 18%p y [2-(2-amino-etoxi)-etil]-[2-(2-dimetilamino-etoxi)-etil]-metil-amina (o mediante la nomenclatura de la IUPAC: 2,8,14-triaza-5,11-dioxa-2,8-dimetil-tetradecano; MW 233) en una cantidad del 0,1 al 18%p. La fracción pesada puede comprender además otros componentes desconocidos de alto punto de ebullición.

La fracción pesada P6 puede someterse a tratamiento final en una herramienta 180 de limpieza. Esta herramienta de limpieza puede ser, por ejemplo, una unidad de destilación discontinua o continua. La limpieza puede dar como resultado dos corrientes de producto, es decir el producto limpiado P24, esencialmente que es bis-(N,N-2-dimetilaminoetoxietil)amina, y la corriente de desecho, residual P25. Como ejemplos, la fracción pesada P6, que comprende bis-(N,N-2-dimetil-aminoetoxietil)amina, se purificó por medio de destilación en una unidad de destilación discontinua que comprendía relleno estructurado. Junto a bis-(N,N-2-dimetil-aminoetoxietil)amina, la corriente de producto P24 comprende además bis-(N,N-2-dimetilaminoetoxietil)metilamina, [2-(2-dimetilamino-etoxi)-etil]-[2-(2-metilaminoetoxi)-etil]-amina y [2-(2-amino-etoxi)-etil]-[2-(2-dimetilamino-etoxi)-etil]-metilamina. Pueden obtenerse cantidades de menos del 15%p, normalmente en el intervalo del 0,01%p al 15%p para cada uno de estos compuestos adicionales. También pueden obtenerse otros componentes desconocidos de alto punto de ebullición.

En la corriente de producto limpiado, puede obtenerse bis-(N,N-2-dimetil-aminoetoxietil)amina a una pureza de más del 85 %p. Puede usarse una unidad de destilación discontinua. Preferiblemente, para purificar la fracción pesada P6, puede elegirse la temperatura de la mezcla entre 170°C y 175°C, puede elegirse la temperatura de cabeza de 151°C a 152°C. La presión es de 7 mbar. La columna puede comprender de 15 a 30 platos de relleno estructurado.

La fracción de la herramienta 110 de separación que comprende la amina primaria, la amina secundaria y la amina terciaria, tal como en el ejemplo la fracción media P5 que comprende la amina primaria T2MBAEE, la amina secundaria T3MBAEE y la amina terciaria T4MBAEE, y N,N-dimetilaminoetoxietanol, puede separarse además opcionalmente, por medio de la unidad 120 de separación, para separar una mezcla P8 de principalmente amina primaria, amina secundaria y amina terciaria, de los demás componentes en la fracción P5 de la herramienta 110 de separación. Tal como se muestra en el ejemplo en la figura 1, opcionalmente la fracción media P5 de la unidad 110 de separación, que comprende la amina primaria T2MBAEE, la amina secundaria T3MBAEE, la amina terciaria T4MBAEE, y N,N-dimetilaminoetoxietanol, se separa además, por medio de la unidad 120 de separación, en la mezcla P8 y una fracción pesada P7. La fracción pesada P7, en el caso de que se use la unidad 120 de separación, comprende N,N-dimetilaminoetoxietanol. Esta corriente de producto P7 podría recircularse a la entrada del reactor 100. La fracción P8 comprende sustancialmente toda la amina primaria T2MBAEE, la amina secundaria T3MBAEE, la amina terciaria T4MBAEE proporcionadas por reacción en el reactor 100. En el caso de que no se use la unidad 120 de separación, P8 es la corriente de producto P5, que comprende toda la amina primaria T2MBAEE, la amina secundaria T3MBAEE, la amina terciaria T4MBAEE proporcionadas por la reacción en el reactor 100, así como el N,N-dimetilaminoetoxietanol.

En una siguiente etapa, la mezcla (P8) de amina primaria, amina secundaria y/o amina terciaria, y opcionalmente el alcohol correspondiente, se hace reaccionar con un aldehído o cetona (P9) en el reactor 130, para proporcionar una imina basada en amina primaria, mediante la reacción de base de Schiff de la amina primaria y el aldehído o la cetona, que es parte del producto de reacción P10. Para que se complete la reacción, puede procesarse el efluente P10 del reactor 130 en una columna 140 de destilación, en la que la corriente en fase de vapor P11 de la cabeza de columna se conecta a una trampa 141 Dean-Starck. El condensado de la trampa Dean-Starck se divide en agua (P13) que se retira de la trampa 141, y la cetona o el aldehído (P12), que fluye de vuelta a la columna 140. El efluente de la columna 140 comprende la imina basada en amina primaria, amina secundaria y/o amina terciaria, y el aldehído o la cetona.

En el ejemplo mostrado en la figura 1, la mezcla P8, que comprende la amina primaria T2MBAEE, la amina secundaria T3MBAEE y la amina terciaria T4MBAEE, se hace reaccionar con metilisobutilcetona MIBK (P9) en el reactor 130. Para que se complete la reacción, puede procesarse el efluente P10 del reactor 130 en una columna 140 de destilación, en la que la corriente en fase de vapor P11 de la cabeza de columna se conecta a una trampa 141 Dean-Starck. El condensado de la trampa Dean-Starck se divide en agua (P13) que se retira de la trampa 141, y MIBK (P12), que fluye de vuelta a la columna 140. Puede usarse una unidad de destilación discontinua.

Preferiblemente, para que se complete la formación de la imina, puede elegirse la temperatura de la mezcla de reacción entre 70°C y 180°C, oscilando preferiblemente entre 90°C y 140°C. La presión es de entre 250 mbar y atmosférica. La columna puede comprender de 15 a 30 platos de relleno estructurado. La temperatura de cabeza puede oscilar entre 50°C y 120°C a una presión entre 250 mbar y la presión atmosférica.

El efluente P14 de la columna 140 comprende imina basada en T2MBAEE, que es {2-[2-(1,3-dimetil-butilidenamino)-etoxi]-etil}dimetilamina, T3MBAEE, T4MBAEE y MIBK. En el caso de que no se use una unidad 120 de separación, el efluente P14 comprende además N,N-dimetilamino-etoxietano 1.

El efluente P 14 se separa entonces en diversas fracciones P15, P16 y P17, en la herramienta 150 de separación. Esta herramienta de separación puede ser una unidad de destilación discontinua o continua. Como ejemplo, el efluente P14, que comprende imina basada en T2MBAEE, T3MBAEE, T4MBAEE y MIBK, se separa en una fracción ligera P15, una fracción media P16 y una fracción pesada P17. Puede usarse una columna de destilación de tipo discontinuo. Preferiblemente, para retirar la fracción ligera P15, puede elegirse la temperatura de la mezcla en el intervalo de 70°C a 180°C, se prefiere más de entre 90°C y 140°C. La presión es de entre 250 mbar y atmosférica. La temperatura en la cabeza de la columna puede oscilar entre 50°C y 120°C a presiones de entre 250 mbar-atmosférica. La columna puede comprender de 15 a 30 platos de relleno estructurado.

Preferiblemente, para retirar la fracción media P16, puede elegirse la temperatura de la mezcla entre 50°C y 170°C, puede elegirse la temperatura de la cabeza de la columna en el intervalo de 30°C a 150°C. Puede elegirse la presión en la cabeza de la columna en un intervalo de 1 mbar a 250 mbar.

P15 comprende la MIBK, que puede devolverse al reactor 130 como parte de la corriente de producto P9. La fracción media P16 comprende T3MBAEE y la amina terciaria T4MBAEE. La fracción pesada P17 comprende la imina basada en T2MBAEE.

La fracción P16 puede separarse además en T3MBAEE y T4MBAEE mediante amidación y transamidación tal como se expuso anteriormente, en un tren de procedimientos adecuado (no mostrado).

La fracción que comprende la imina basada en amina primaria (en el ejemplo P17) se proporciona a una herramienta 160 de hidrólisis para dividir la imina de vuelta al aldehído o la cetona y la amina primaria. Esto puede realizarse proporcionando un exceso de agua (P18) que puede ser parcialmente el agua (P13) que se retiró de la trampa 141 Dean-Starck. La corriente en fase de vapor P19 de la herramienta 160 de hidrólisis se conecta a una trampa 161 Dean-Starck. Se divide el condensado de la trampa Dean-Starck en agua (P21) que se devuelve a la herramienta 160 de hidrólisis, y la cetona o el aldehído (P20), que se retira de la trampa 161, y que puede reutilizarse como parte del aldehído o la cetona proporcionado al reactor 130 por medio de la corriente de producto P9. El efluente P22 de la herramienta 160 de hidrólisis comprende la amina primaria. Puede usarse una unidad de destilación discontinua. Preferiblemente, para hidrolizar la imina de P17, puede elegirse la temperatura de la mezcla de reacción entre 50°C y 170°C. Puede elegirse la temperatura de cabeza en el intervalo de 50°C a 102°C. Puede elegirse la presión entre 250 mbar y la presión atmosférica. La columna puede comprender de 15 a 30 platos de relleno estructurado.

En el ejemplo, se proporciona la fracción que comprende la imina basada en T2MBAEE P17 a una herramienta 160 de hidrólisis para dividir la imina de vuelta a la MIBK y la T2MBAEE. Esto se realiza proporcionando un exceso de agua P18 que puede ser parcialmente el agua que se retiró de la trampa 141 Dean-Starck. La corriente en fase de vapor P19, que comprende agua y MIBK, de la herramienta 160 de hidrólisis se conecta a una trampa 161 Dean-Starck. Se divide el condensado de la trampa Dean-Starck en agua (P21) que se devuelve a la herramienta 160 de hidrólisis, y MIBK (P20), que se retira de la trampa 161, y que se reutiliza como parte de la MIBK proporcionada al reactor 130. En el caso de que se usara una herramienta 120 de separación, el efluente P22 de la herramienta 160 de hidrólisis comprende T2MBAEE ya relativamente pura, por ejemplo de una pureza de más del 99%p, por ejemplo 99,6%p. En el caso de que no se usara la unidad 120 de separación, el efluente P22 comprende además N,N-dimetilaminoetoxietanol.

De manera óptima, el efluente P22 puede proporcionarse además a una herramienta 170 de purificación, por ejemplo una unidad de destilación discontinua o continua. La limpieza puede dar como resultado dos corrientes de producto, es decir el producto limpiado P24 y la corriente de producto secundaria P23. Puede usarse una unidad de destilación discontinua para limpiar el producto P24. Preferiblemente, la temperatura de la mezcla de flujo de entrada (P22) es de 50°C a 220°C, puede elegirse la temperatura en la cabeza de la columna en el intervalo de 50°C a 190°C, preferiblemente en el intervalo de 75°C a 125°C. Puede elegirse la presión en la cabeza de la columna en un intervalo de 1 mbar a atmosférica, más preferiblemente en el intervalo de 10 mbar a 100 mbar. La columna puede comprender de 15 a 30 platos de relleno estructurado.

Se entiende que el esquema mencionado anteriormente mostrado en la figura 1 y explicado por medio del ejemplo de producción de T2MBAEE, puede adaptarse o modificarse por el experto para satisfacer las necesidades cuando se producen otras aminas primarias o han de separarse de sus aminas secundarias y/o terciarias acompañantes.

REIVINDICACIONES

1. Método para separar una amina primaria que es un N,N-dialquilbisaminoalquiléter, de mezclas que comprenden dicha amina primaria y al menos una de una amina secundaria que es un N,N,N'-trialquilbisaminoalquiléter y una amina terciaria que es un N,N,N',N'-tetraalquilbisaminoalquiléter, comprendiendo el método las etapas de:
 - (α) reunir dicha mezcla y al menos uno de una cetona y un aldehído para hacer reaccionar dicha amina primaria con dicho al menos uno de una cetona y un aldehído, proporcionando de ese modo una imina basada en amina primaria mediante una reacción de base de Schiff;
 - (β) separar la imina basada en amina primaria de dicha al menos una de la amina secundaria o terciaria mediante destilación; y
 - (γ) recuperar la amina primaria a partir de su imina basada en amina primaria mediante hidrólisis de la imina basada en amina primaria.
2. Método según la reivindicación 1, en el que dicho al menos uno de una cetona y un aldehído es una cetona alifática o un aldehído alifático.
3. Método según la reivindicación 1 ó 2, en el que dicho al menos uno de una cetona y un aldehído se elige del grupo que consiste en ciclohexanona, valeraldehído, 2-metilciclopentanona, ciclopentanona, 3-metil-2-butanona, 2-metilciclohexanona, 4-metilciclohexanona, isovaleraldehído, 3-metilciclohexanona, trimetilacetaldehído, 3,3-dimetilbutan-2-ona, isobutiraldehído, 2-butanona, 2-metilbutiraldehído, 4-metil-2-pentanona, dietilcetona, metilbutilcetona y metilisopropilcetona.
4. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la etapa de reacción de base de Schiff (α) se lleva a cabo con una cetona.
5. Método según la reivindicación 4, en el que la cetona es 4-metil-2-pentanona.
6. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicho al menos uno de una cetona y un aldehído forma un azeótropo con agua.
7. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la recuperación de la amina primaria a partir de su imina basada en amina primaria comprende añadir un exceso de agua a la imina basada en amina primaria.
8. Método según la reivindicación 7, en el que la recuperación de la amina primaria a partir de su imina basada en amina primaria comprende añadir un exceso de agua a la imina basada en amina primaria, proporcionando de ese modo la amina primaria, agua y dicho al menos uno de una cetona y un aldehído.
9. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en el que, tras la recuperación de la amina primaria a partir de su imina basada en amina primaria, la al menos una cetona o un aldehído se retira de la amina primaria y agua mediante destilación azeotrópica.
10. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la mayor diferencia entre los puntos de ebullición de la amina primaria y la al menos una de una amina secundaria y una amina terciaria es de menos de 10°C.
11. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la menor diferencia entre el punto de ebullición de la imina basada en amina primaria y los puntos de ebullición de la amina primaria, la al menos una de una amina secundaria y una amina terciaria es de más de 10°C.
12. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que dicha amina primaria tiene la fórmula $R^{11}R^{12}NR^{13}NH_2$, teniendo dicha amina secundaria la fórmula $R^{21}R^{22}NR^{23}NHR^{24}$ y/o teniendo dicha amina terciaria la fórmula $R^{31}R^{32}NR^{33}NR^{34}R^{35}$, en el que
 - cada uno de R^{11} , R^{21} y/o R^{31} , R^{12} , R^{22} y/o R^{32} son grupos alquilo elegidos del grupo que consiste en un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo iso-propilo o un grupo n-propilo;
 - cada uno de R^{24} y/o R^{34} y R^{35} son grupos alquilo elegidos del grupo que consiste en un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo iso-propilo y un grupo n-propilo;
 - cada uno de R^{13} , R^{23} y/o R^{33} son un grupo elegido del grupo que consiste en $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2-$ y $-CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2-$.

13. Método según la reivindicación 12, en el que cada uno de R^{11} es idéntico a R^{21} y/o R^{31} , R^{12} es idéntico a R^{22} y/o R^{32} y R^{13} es idéntico a R^{23} y/o R^{33} .
- 5 14. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 13, en el que dicha mezcla comprende dicha amina primaria, una amina secundaria con la fórmula $R^{21}R^{22}NR^{23}NHR^{24}$ y una amina terciaria con la fórmula $R^{31}R^{32}NR^{33}NR^{34}R^{35}$, siendo R^{24} idéntico a R^{34} .
- 10 15. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que dicha mezcla comprende una amina secundaria y una amina terciaria.
16. Método según la reivindicación 15, comprendiendo además el método separar dicho N,N,N'-trialquilbisaminoalquiléter de dicho N,N,N',N'-tetraalquilbisaminoalquiléter mediante
- 15 a) amidar N,N,N'-trialquilbisaminoalquiléter para obtener una amida basada en N,N,N'-trialquilbisaminoalquiléter;
- b) separar N,N,N',N'-tetraalquilbisaminoalquiléter de la amida basada en N,N,N'-trialquilbisaminoalquiléter;
- 20 c) transamidar la amida basada en N,N,N'-trialquilbisaminoalquiléter con un agente de transamidación seleccionado del grupo que consiste en amoníaco, aminas primarias y/o secundarias con la condición de que el agente de transamidación no sea N,N,N'-trialquilbisaminoalquiléter;
- 25 d) separar N,N,N'-trialquilbisaminoalquiléter de la mezcla de reacción obtenida mediante dicha transamidación.
17. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en el que dicho N,N-dialquilbisaminoalquiléter es N,N-dimetilbisaminoetiléter.
- 30 18. Método según la reivindicación 17, en el que dicha mezcla comprende al menos uno de N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter y N,N,N',N'-tetrametilbisaminoetiléter.
19. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 18, en el que dicha mezcla comprende N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter y N,N,N',N'-tetrametilbisaminoetiléter.

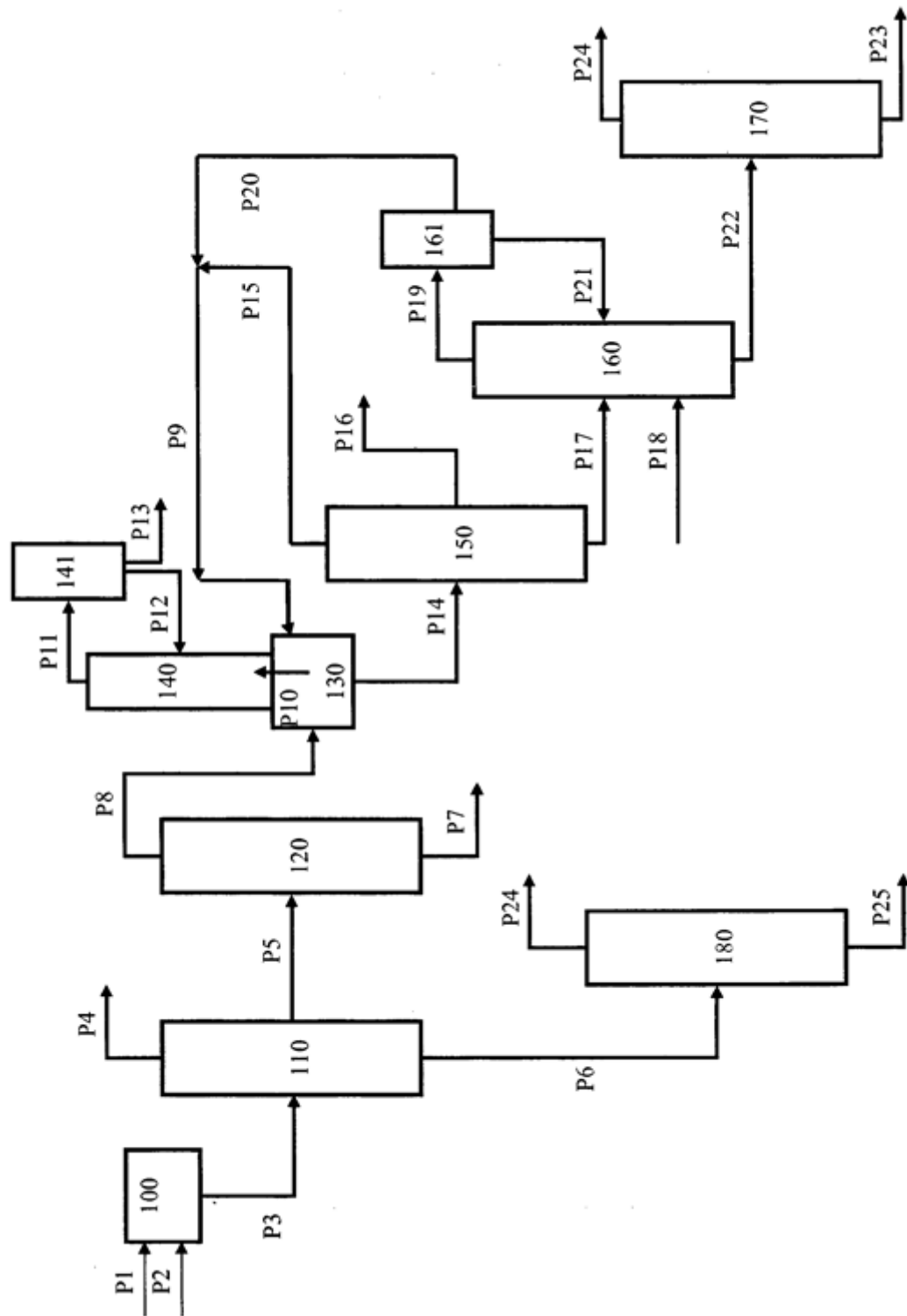


Figura 1