

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 427 767**

51 Int. Cl.:

C07F 7/18 (2006.01)

C07F 7/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.04.2009 E 09757354 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2013 EP 2307428**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de alquilaminoalquilalcoxisilanos**

30 Prioridad:

03.06.2008 DE 102008002182

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

31.10.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**JUST, ECKHARD;
ALBERT, PHILIPP y
JENKNER, PETER**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 427 767 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 alquilaminoalquilalcoxisilanos

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de alquilaminoalquilalcoxisilanos mediante reacción de una alquilamina con un halogenoalquilalcoxisilano, subsiguiente tratamiento de la mezcla de productos obtenida y retorno de la alquilamina al proceso.

Es conocido preparar alquilaminoalquilalcoxisilanos tales como Dynasytan[®] 1189, un 3-(n-butilamino)propiltriatoxisilano, mediante reacción de una correspondiente alquilamina con un halogenoalquilalcoxisilano (documento DE 101 40 563). En la reacción se forma hidrácido halogenado, por ejemplo cloruro de hidrógeno (HCl), el cual reacciona tanto con la alquilamina empleada por norma general en exceso como con el producto que resulta durante la reacción, el alquilaminoalquilalcoxisilano, para dar los correspondientes hidrohaluros de amina. Los hidrohaluros de amina están en parte disueltos en el producto y se transfieren a un cristalizador para la precipitación. El cristalizador se enfría y, eventualmente, se hace funcionar a una etapa de presión más baja que la de la etapa de reacción que antecede. El hidrohaluro de amina precipitado en el cristalizador se separa mediante filtración del producto bruto, y el producto puro se obtiene mediante destilación. En este caso, es desventajoso que al separar los hidroclouros de amina se separe tanto la alquilamina empleada en forma de hidrohaluro de alquilamina como el producto en forma de hidrohaluro de alquilaminoalquilalcoxisilano. Esto conduce a una pérdida de producto con respecto al rendimiento teórico a esperar. Además, se pierde precursor en forma del correspondiente hidrohaluro de aminoalquilo, lo cual va adicionalmente a cargo de la rentabilidad del procedimiento. Además de ello, los hidrohaluros de amina separados deben ser eliminados o bien recuperados en procedimientos la mayoría de las veces complejos.

25 La presente invención tenía por misión encontrar una posibilidad de mitigar los inconvenientes arriba mencionados. En particular, habilitar un procedimiento en el que se forme la menor cantidad posible de residuos a eliminar y que posibilite un elevado rendimiento.

30 La misión se resolvió de acuerdo con la invención de manera correspondiente a los datos dados en las reivindicaciones.

Así, la reacción de una alquilamina, por ejemplo n-butilamina, con un halogenoalquilalcoxisilano, por ejemplo 3-cloropropiltrimetoxisilano, se puede llevar a cabo ventajosamente en un sistema de aparatos con agitadores sencillo tal como en un secador de paletas o caldera con agitador, sin un cristalizador adicional y, en este caso, alcanzar elevados rendimientos. Además, después de finalizada la reacción de la alquilamina empleada en exceso con el halogenoalquilalcoxisilano se puede separar por destilación alquilamina libre. La mezcla de productos resultante contiene hidrohaluro de alquilamina e hidroclouro de alquilaminoalquilalcoxisilano y puede continuar destilándose de manera ventajosa bajo la adición de un alquilaminoalquilalcoxisilano que corresponde a los presentes compuestos, en donde en particular por la adición de cantidades correspondientes de alquilaminoalquilalcoxisilano a partir del hidroclouro de alquilamina presente en la mezcla de productos, también se puede liberar y evacuar mediante destilación la alquilamina restante.

45 Así, de una manera relativamente sencilla se puede recuperar en más de un 90% la alquilamina empleada en exceso y se puede reciclar de nuevo al proceso, lo cual contribuye ventajosamente en la rentabilidad particular del presente procedimiento. En el sumidero de la etapa de destilación queda un hidrohaluro de alquilaminoalquilalcoxisilano que corresponde al producto.

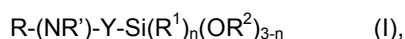
Para el tratamiento ventajoso de la mezcla de productos o bien de hidrohaluros de producto,

50 - se regula en temperatura la mezcla de productos o bien de hidrohaluros de producto, se hace reaccionar con una disolución de alcoholato de metal alcalino, precipita y se separa haluro de metal alcalino, el disolvente de la disolución de alcoholato de metal alcalino empleada se separa por destilación del producto y se obtiene el producto,

o

55 - a la mezcla de productos o bien de hidrohaluros de producto se le añade un disolvente orgánico no polar, la mezcla se trata con una lejía de metal alcalino o de metal alcalinotérreo acuosa, la fase acuosa con contenido en sal de metal, que resulta en este caso, se separa de la fase de producto orgánica, la fase orgánica se destila y se obtiene el producto.

60 Por consiguiente, objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de un alquilaminoalquilalcoxisilano de la fórmula general I



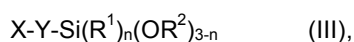
5 en donde R representa un grupo alquilo con 1 a 12 átomos de C lineal, ramificado o cíclico, R' representa un hidrógeno (H) o representa un grupo alquilo con 1 a 12 átomos de C lineal, ramificado o cíclico, Y es un grupo alquilo bivalente de la serie $-CH_2-$, $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)(CH(CH_3))(CH_2)-$ y $-(CH_2)_4-$, los grupos R^1 y R^2 son iguales o diferentes y en cada caso representan un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal o ramificado y n es igual a 0 o 1 ó 2,

en el que se hace reaccionar

10 - una alquilamina de la fórmula general II, empleada en exceso



15 en donde R representa un grupo alquilo con 1 a 12 átomos de C lineal, ramificado o cíclico y R' representa un hidrógeno (H) o representa un grupo alquilo con 1 a 12 átomos de C lineal, ramificado o cíclico, con un halogenoalquilalcoxisilano de la fórmula general III



20 en donde X representa Cl o Br, Y es un grupo alquilo bivalente de la serie $-CH_2-$, $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)(CH(CH_3))(CH_2)-$ y $-(CH_2)_4-$, los grupos R^1 y R^2 son iguales o diferentes y en cada caso representan un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal o ramificado, y n es igual a 0 ó 1 ó 2,

en donde la alquilamina y el halogenoalquilalcoxisilano se emplean en una relación molar de 1,1 a 1 hasta 10 a 1,

- se separa por destilación alquilamina libre en exceso,

25 - al mismo tiempo, es decir, durante la destilación precedentemente mencionada, la mezcla de productos que contiene hidrohalaro de alquilamina e hidrohalaro de alquilaminoalquilalcoxisilano remanente se trata, bajo la adición de un alquilaminoalquilalcoxisilano correspondiente a los presentes compuestos, la alquilamina liberada con ello se evacua del sistema y

- se trata la mezcla de productos o bien de hidrohalaros de producto remanente, en donde

30 para el tratamiento se regula en temperatura la mezcla de productos o bien de hidrohalaros de producto, se hace reaccionar con una disolución de alcoholato de metal alcalino, se precipita y separa haluro de metal alcalino que resulte en este caso, se separa del producto mediante destilación el disolvente de la disolución de alcoholato de metal alcalino empleada y se obtiene el producto

o

35 para el tratamiento se agrega a la mezcla de productos o bien de hidrohalaros de producto un disolvente orgánico no polar, la mezcla se trata con una lejía de metal alcalino o de metal alcalinotérreo acuosa, la fase acuosa, con contenido en una sal de metal, que resulta en este caso se separa de la fase de producto orgánica, la fase orgánica se destila y se obtiene el producto.

40 Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo en un sistema de aparatos con agitadores caldeable y refrigerable, estanco a la presión o bien a la depresión, el cual ofrece al mismo tiempo una posibilidad de destilación. Ventajosamente, el sistema de aparatos puede estar equipado con una posibilidad adicional para la separación de fases.

45 En este caso, en el procedimiento de acuerdo con la invención, la alquilamina se emplea con respecto al halogenoalquilalcoxisilano ventajosamente en una relación molar de 1,1 a 1 hasta 10 a 1, preferiblemente de 1,5 a 1 hasta 10 a 1, de manera particularmente preferida de 1,8 a 1 hasta 6 a 1, de manera muy particularmente preferida de 2 a 1 hasta 5 a 1, en particular de de 4 a 1.

50 Así, en el procedimiento de acuerdo con la invención se emplea como alquilamina conforme a la fórmula II preferiblemente metilamina, etilamina, n-propilamina, n-butilamina, 2-heptilamina, 2-butilamina, 2-pentilamina, n-pentilamina, n-hexilamina, n-heptilamina, 3-pentilamina, 2-octilamina, octilamina, nonilamina, decilamina, undecilamina o dodecilamina.

55 Además, en el procedimiento de acuerdo con la invención se prefiere, en calidad de halogenoalquilalcoxisilano conforme a la fórmula III, 3-cloropropiltrimetoxisilano, 3-cloropropiltriethoxisilano, 3-cloroisobutiltrimetoxisilano, 3-cloroisobutiltriethoxisilano, 2-cloroetiltrimetoxisilano, 2-cloroetiltriethoxisilano, 1-clorometiltrimetoxisilano, 1-clorometiltriethoxisilano, cloropropilmetildimetoxisilano, cloropropilmetildietoxisilano, cloropropildimetilmetoxisilano, cloropropildimetiletoxisilano, cloroisobutilmetildimetoxisilano, cloroisobutildimetilmetoxisilano,

cloroisobutildimetiletoxosilano, cloroisobutildimetildietoxosilano, cloroetilmetildimetoxosilano,
 cloroetilmetildietoxosilano, cloroetildimetilmetoxosilano,
 cloroetildimetiletoxosilano, clorometilmetildimetoxosilano, clorometilmetildietoxosilano,
 clorometildimetilmetoxosilano o clorometildimetiletoxosilano.

5

Para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención, se añade la alquilamina y el halogenoalquilalcoxosilano, bajo buena mezcladura a fondo, en el sistema de aparatos de reacción previsto para ello, aumentando por norma general la temperatura de la mezcla de reacción. Para realizar la reacción, el sistema de aparatos se puede enfriar o caldear así como variar la presión interna según se requiera. La mezcladura a fondo de la mezcla de reacción puede tener lugar mediante dispositivos agitadores, mezcladores o amasadores adecuados. Así, la reacción se lleva a cabo de manera adecuada a una temperatura de 60 a 200°C, preferiblemente de 60 a 180°C, de manera particularmente preferida de 60 a 130°C y a una presión de 0,1 a 20 bar, preferiblemente de 0,1 a 5 bar. La reacción ha finalizado, por norma general, después de 30 minutos a 16 horas, preferiblemente después de 1 a 15 horas, de manera particularmente preferida entre 2 y 14 horas. Después se evacua del sistema la alquilamina en exceso, de manera adecuada mediante una destilación, añadiendo de acuerdo con la invención, en una cantidad bien definida, un alquilaminoalquilalcoxosilano correspondiente al producto, de modo que a partir de la cantidad de hidrohalaro de alquilamina todavía presente en la mezcla de productos se libera la alquilamina mediante desplazamiento del equilibrio, y el alquilaminoalquilalcoxosilano aportado se transforma de manera correspondiente en hidrohalaro de alquilaminoalquilalcoxosilano.

10

15

20

Para el tratamiento, la mezcla de productos o bien de hidrohalaros de producto, así obtenida, bien regulada en temperatura, es decir, en un estado agitable blando o mezclable pastoso, se puede hacer reaccionar con una disolución de alcoholato de metal alcalino, precipitando haluro de metal alcalino y, por ejemplo, separándose del producto de una manera sencilla y rentable mediante filtración. A continuación, el disolvente de la disolución de alcoholato de metal alcalino empleada se puede separar del producto, por ejemplo, mediante destilación, y el producto se puede aportar a una destilación pura. En este caso, las respectivas etapas de destilación pueden llevarse a cabo en un evaporador de capa fina o bien de corto recorrido y/o en una columna de destilación. Una parte de la corriente de producto puede ser aprovechada ventajosamente de nuevo en el proceso para la liberación precedentemente descrita de alquilamina a partir de hidrocioruro de alquilamina.

25

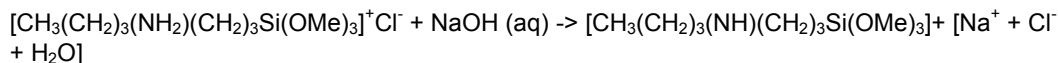
30

Sin embargo, en el procedimiento de acuerdo con la invención, el tratamiento también se puede llevar a cabo de modo que

- la mezcla de productos o bien de hidrohalaros de producto presente se combina con un disolvente orgánico, esencialmente no polar, preferiblemente elegido de la serie hexano, heptano, octano, ciclohexano, en particular tolueno,
- la mezcla obtenida se trata con una lejía acuosa, así como se deja reaccionar, preferiblemente bajo fijación definida del tiempo, véase también la siguiente ecuación de la reacción,
- a continuación, la fase acuosa se separa de la fase orgánica,
- a partir de la fase orgánica se separa el disolvente orgánico y
- se obtiene la fase orgánica remanente.

35

40



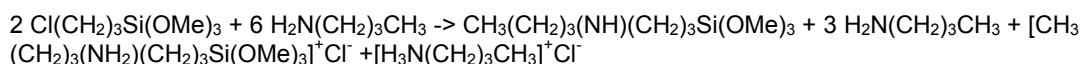
45

En calidad de lejía acuosa puede emplearse en este caso, preferiblemente, una lejía fuerte con un valor del pH de al menos 12, de manera particularmente preferida de 13 a 14. El valor del pH puede determinarse de una manera en sí conocida para el experto en la materia, p. ej. mediante papel de pH. En calidad de lejía se utiliza preferiblemente una lejía de NaOH o KOH. En este caso, la concentración de la lejía acuosa puede elegirse de manera que la fase acuosa alcance, después del tratamiento, un valor del pH de 12. Se han de preferir valores del pH superiores a 12. De manera adecuada, la mezcla así obtenida se deja reaccionar con agitación hasta durante 30 minutos, preferiblemente de 10 segundos a 10 minutos, de manera particularmente preferida de 15 segundos a 5 minutos, de manera muy particularmente preferida de 20 segundos a 3 minutos, en particular de 30 segundos a 1 minuto. Preferiblemente, el tratamiento acuoso se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 5 a 100°C, de manera particularmente preferida de 10 a 60°C y de manera muy particularmente preferida entre 20 y 40°C. En este caso, se puede trabajar en una caldera con agitador caldeable/refrigerable con un fondo que termina de forma cónica, incluida la salida del fondo y la ventana de visualización. La caldera y el mecanismo agitador están hechos preferiblemente de un material no oxidable, por ejemplo acero noble o acero esmaltado. Por norma general, ya después de un breve tiempo de reposo, se forman dos fases que se presentan nítidamente separadas una de otra. Después de la conformación de las dos fases, la fase acuosa se puede dejar salir de la fase orgánica a través de la válvula del fondo de la caldera y, de esta manera, se puede separar de la fase orgánica. La fase acuosa contiene,

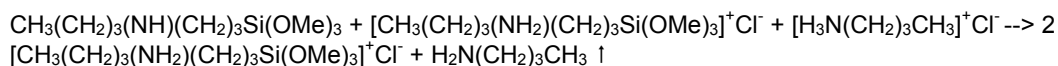
60

por norma general, la sal formada durante la reacción en forma disuelta, en el caso de emplear lejía se sosa, la fase acuosa contiene, por consiguiente, por ejemplo NaCl disuelto. La fase orgánica puede entonces transferirse a una unidad de separación, por ejemplo a una destilación, o puede conducirse a través de un evaporador de capa fina o bien a través de un evaporador de corto recorrido. Allí, puede separarse el disolvente orgánico presente, de manera adecuada mediante separación a presión reducida. En el sumidero permanece la fase orgánica que, de manera adecuada, se filtra y/o destila para la obtención del producto.

En una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención se emplea n-butilamina con 3-cloropropiltrimetoxisilano (CPTMO) en una relación molar de 3 a 1 en una caldera con agitador, por ejemplo un autoclave con agitador, se deja reaccionar a una temperatura de 60 a 180°C a una presión de 0,1 a 10 bar bajo buena mezcladura a fondo (denominada también brevemente reacción) y, a continuación, se destila la n-butilamina en exceso, preferiblemente a 105 hasta 115°C a partir del reactor, por ejemplo conforme a



Durante la separación por destilación de la n-butilamina libre, hidrocloreto de butilamina con n-butilaminopropiltrimetoxisilano (Dynasylan® 1189) presente, así como opcionalmente añadido de manera correspondiente a las relaciones cuantitativas presentes, se puede hacer reaccionar para formar n-butilamina e hidrocloreto de 3-(trimetoxisilil)-N-(n-butil)propilamina. Así, al comienzo de la destilación, tanto la n-butilamina como también el 3-(n-butilamino)propiltrimetoxisilano están presentes protonizados sólo de manera parcial, es decir, en forma de hidroháluros. Mediante la destilación, la n-butilamina se separa del sistema, con lo que se desplaza el equilibrio hacia hidrocloreto de 3-(trimetoxisilil)-N-(n-butil)propilamina.



En el caso de una reacción de n-butilamina con CPTMO con una relación de 3:1 se consume 1 mol de n-butilamina. 2 moles de n-butilamina se pueden separar de nuevo mediante destilación sin ninguna adición. Ya que durante la reacción se forma 1 mol de HCl, y mediante la destilación está presente, al final de la reacción, 1 mol de hidrocloreto de n-butilaminopropilsilano.

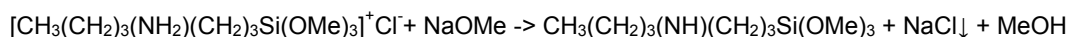
En el caso de una reacción de n-butilamina con CPTMO precipita, sin embargo, también "bis-sililamina" [N-butil-N,N-bis(trimetoxisilil)propil]amina] correspondiente en forma de un producto secundario.

Así, en la reacción se consume menos n-butilamina y, con ello, durante la destilación se encuentra a disposición menos n-butilaminopropilsilano que pueda absorber HCl. Por consiguiente, es ventajoso añadir, por ejemplo al final de la destilación, n-butilaminopropiltrimetoxisilano. Con ello se puede obtener prácticamente por completo la n-butilamina.

Además, puede tener lugar una recuperación de metanol (MeOH) después de la separación de sales a través de un azeótropo a base de MeOH y n-butilamina.

En el procedimiento de acuerdo con la invención puede recuperarse ventajosamente alrededor de 93 a 99% de la n-butilamina en exceso, por ejemplo con una pureza del 98%, y emplearse de nuevo en la siguiente reacción.

Hidrocloreto de 3-(trimetoxisilil)-N-(n-butil)propilamina es blando y pastoso a aproximadamente 75°C. El producto puede liberarse de forma sencilla y rentable a partir del hidroháluro de producto [hidrocloreto de 3-(trimetoxisilil)-N-(n-butil)propilamina] obtenido después de la destilación a una temperatura de aproximadamente 70°C por medio de una disolución de metanolato de sodio, preferiblemente metanolato de sodio al 30% en peso en metanol:



El NaCl precipitado en este caso o bien después del enfriamiento de la composición puede separarse por filtración, por ejemplo a través de un filtro de placas Supra 500. La torta de filtración es, por norma general, capaz de fluir y posee sólo una escasa humedad residual. El metanol puede separarse del producto a 34 hasta 93°C y a una presión de 200 mbar. Además, el producto, 3-(n-butilamino)propiltrimetoxisilano, se puede purificar posteriormente mediante una destilación a una temperatura del sumidero de 93 a 146°C y una presión < 1 mbar. Así, la destilación puede tener lugar con el empleo de una columna de destilación, de un sistema de columnas, de un evaporador de capa fina o bien de un evaporador de corto recorrido, o una combinación a base de las posibilidades

precedentemente mencionadas.

De manera particularmente ventajosa, según el procedimiento de acuerdo con la invención se puede obtener como producto 3-(n-butilamino)propiltrimetoxisilano o 3-(n-butilamino)propiltriethoxisilano.

5

La presente invención se explica con mayor detalle mediante los siguientes Ejemplos, sin limitar el objeto.

Ejemplos:

Ejemplo 1

Reacción en un autoclave con agitador de 5 l con dispositivo de destilación:

En un autoclave con agitador recubierto con nitrógeno se dispusieron 1878,8 g (25,7 mol) de n-butilamina. A una temperatura del sumidero de 79°C (temperatura del baño de aceite 90°C) y a una presión de 0,5 bar se aportaron dosificadamente, con una bomba dosificadora y en el espacio de 1,5 horas, 1719,6 g (8,6 mol) de Dynasytan® CPTMO (3-cloropropiltrimetoxisilano). En este caso, la temperatura ascendió de 79°C hasta 89°C, la presión cayó hasta 0,4 bar ab. Para la reacción posterior se agitó a continuación a 100-102°C y a una presión de 0,5 bar durante 13 horas, disminuyendo la presión al cabo de 2 horas de 0,5 bar hasta 0,2 bar.

15

Composición por CG después de la reacción:

CH ₃ OH:	0,8 GC-WLD-FL %
CH ₃ (CH ₂) ₃ NH ₂ :	29,1 GC-WLD-FL %
3-(n-butilamino)propiltrimetoxisilano:	62,6 GC-WLD-FL %
compuestos de elevado punto de ebullición:	5,8 GC-WLD-FL %

20

GC-WLD-FL = porcentaje de la superficie de pico integrada en el cromatograma de la detección mediante detector de termoconductividad

25

Separación de n-butilamina:

La destilación se inició a 74°C y 400 mbar y la presión se hizo descender lentamente hasta 200 mbar.

30

Se obtuvieron en total 1211,8 g de butilamina (16,2 mol) con una pureza de 97,7%.

Rendimiento de n-butilamina: 95%

35

Liberación del aminoalquilalcoxisilano con disolución de metanolato de sodio:

40

Después de la destilación de la n-butilamina, la temperatura del sumidero se redujo hasta 75°C y se añadieron 1608,5 g de una disolución de metanolato de sodio al 30%. A continuación, se agitó durante 1 hora a aproximadamente 70°C.

Después del enfriamiento hasta 25°C, la tanda se dejó salir y se filtró en un embudo de Büchner a presión de 10 l a una presión de 0,6 bar a través de un filtro de placas Supra 500. La torta de filtración se lavó con 600 g (3 x 200 g) de metanol.

45

Cantidad pesada de NaCl: 534,4 g

Cantidad pesada de filtrado: 3795,7 g (el filtrado contenía todavía adicionalmente 600 g del metanol de lavado)

50

Destilación

A una temperatura del sumidero de 34°C a 93°C y una presión de 200 mbar se retiró, en el espacio de aprox. 2 horas, la fracción previa. Después de la retirada de la fracción previa, la presión se redujo lentamente hasta < 1 mbar y la temperatura del sumidero se elevó hasta 108°C (ebullición). A una temperatura del sumidero de 93 - 146°C y una presión de < 1 mbar se retiró el producto.

55

Fracción previa: 1643,9 g incluido metanol de lavado (91% de metano, 9% de n-butilamina)

Fracción principal: 1643,9 g [pureza: 97,7% de n-butilaminopropiltrimetoxisilano]

Residuo: 230 g

60

Ejemplo 3

5 En un autoclave con agitador Büchi de 1 l recubierto con nitrógeno se dispusieron 220 g = 3 mol de n-butilamina (BTA). A una temperatura del sumidero de 130°C (temperatura del baño de aceite = 165°C) y una sobrepresión de 3,2 bar, se dosificaron con una bomba dosificadora, en el espacio de 1 hora, 199,0 g (= 1,0 mol) de 3-cloropropiltrimetoxisilano. En este caso, la temperatura aumentó de 130°C hasta 157°C y la sobrepresión ascendió primeramente hasta 4,5 bar. Después de finalizada la dosificación, la sobrepresión descendió hasta 3,0 bar. Para la reacción posterior se agitó a 150°C y a una sobrepresión de 3 bar durante 4 horas, descendiendo la presión al

10 cabo de 1 hora de 3 bar hasta 2,1 bar. A continuación, la n-butilamina procedente del reactor se condensó en un émbolo del colector de carga previa a través de un dispositivo de destilación en el espacio de 15 minutos. En tal caso, la presión absoluta cayó hasta 1,0 bar. Después de alcanzar una presión absoluta de 1,0 bar, se añadieron, a una temperatura del sumidero de 138°C, 20 g (= 0,08 mol) de n-butilaminopropiltrimetoxisilano y la presión se hizo descender lentamente hasta una presión absoluta de 65 mbar. A continuación, la n-butilamina se retiró del

15 émbolo del colector de carga previa. La presión absoluta se redujo hasta < 1 mbar y la n-butilamina restante se condensó en un colector de carga previa enfriado. En total se obtuvieron 148 g de butilamina.

GC-WLD-FL %						
Producto	Masa [g]	MeOH	Butilamina	3-cloropropil-trimetoxisilano	n-butilamino-propiltrimetoxisilano	Resto
Fracción de butilamina	148	0,6	98,7	0,1	0,3	0,3

Evaluación de la recuperación de n-butilamina (BTA):

20

Peso total de BTA: 148 g, pureza 98,7%
 Cantidad teórica de BTA: 149 g
 Rendimiento de BTA: 98%

Liberación del silano con disolución de metanolato de sodio y filtración:

Después de alcanzar una temperatura del sumidero de 75°C, se añadieron 187 g de disolución de metanolato de sodio al 30% y se agitó durante 1 hora a aproximadamente 70°C.

Después del enfriamiento, la tanda se dejó salir y se filtró en un embudo de Büchner a presión de 2 l a través de un

30 filtro de placas Supra 500 a una presión de 0,6 bar. La filtración duró unos pocos minutos. A continuación, la torta de filtración se lavó con 210 g (3 x 70 g) de metanol.

Peso total de NaCl = 65 g
 Peso total del filtrado = 450 g (el filtrado contiene todavía adicionalmente 210 g de metanol de lavado)

35

Composición por CG del filtrado:

metanol = 48%
 n-butilamina = 1%
 40 n-butilaminopropiltrimetoxisilano = 45%
 N,N-bis-[trietoxisililpropil]butilamina = 4%
 residuo = 2%

Destilación de n-butilaminopropiltrimetoxisilano:

45 A una temperatura del sumidero de 35 a 95°C, una temperatura de la parte superior de 30 a 40°C y una presión de 200 mbar se retira la fracción previa. Con el fin de separar la fracción principal, la presión se redujo lentamente hasta < 1 mbar y la temperatura del sumidero se aumentó hasta 108°C (ebullición). A una temperatura del sumidero de 93 a 146°C, una temperatura de la parte superior de 98 a 108°C y una presión de < 1 mbar, se retiró

50 la fracción principal DS 1189.

Fracción previa (92% de metanol, 8% de n-butilamina) = 330 g
 Fracción principal (n-butilaminopropiltrimetoxisilano) = 225 g
 Residuo = 20 g

Rendimiento de n-butilaminopropiltrimetoxisilano = 87 %

Ejemplo 4

- 5 328,95 g (4,5 mol) de n-butilamina se dispusieron en un autoclave de vidrio Büchi de 1 l. A una temperatura de 130°C y una presión de 3,2 bar se dosificaron mediante una bomba (5 ml/min) 298,5 g (1,5 mol) de CPTMO. Después de finalizada la dosificación, la reacción se mantuvo durante 2 h a 155°C, y a continuación se enfrió hasta 140°C. Después de aliviar la presión del reactor, la n-butilamina se separó por destilación a 145°C. La masa de cristales se mezcló con 1295 g de tolueno y se transfirió en caliente a un embudo de separación. Después se
- 10 añadió una disolución acuosa fría (93 g de NaOH y 270 g de H₂O) y se mezcló intensamente durante 30 s. La subsiguiente separación de fases duró 30 s.
Peso total de la fase acuosa = 413 g
Peso total de la fase orgánica = 1609 g
- 15 La fase orgánica se liberó de tolueno a 89 hasta 95 mbar y a 57 hasta 65°C en el evaporador rotatorio. A continuación, el producto se destiló a 3 mbar y 126°C.
1^a fracción (tolueno): 1217 g
2^a fracción (producto): 271,9 g, líquido incoloro transparente
Rendimiento: 72%.

20

REIVINDICACIONES

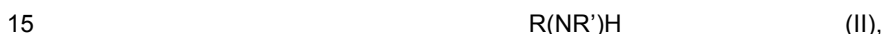
1.- Procedimiento para la preparación de un alquilaminoalquilalcoxisilano de la fórmula general I



en donde R representa un grupo alquilo con 1 a 12 átomos de C lineal, ramificado o cíclico, R' representa un hidrógeno (H) o representa un grupo alquilo con 1 a 12 átomos de C lineal, ramificado o cíclico, Y es un grupo alquilo bivalente de la serie -CH₂-, -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)(CH(CH₃))(CH₂)- y -(CH₂)₄-, los grupos R¹ y R² son iguales o diferentes y en cada caso representan un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal o ramificado y n es igual a 0 o 1 ó 2,

en el que se hace reaccionar

- una alquilamina de la fórmula general II, empleada en exceso



en donde R representa un grupo alquilo con 1 a 12 átomos de C lineal, ramificado o cíclico y R' representa un hidrógeno (H) o representa un grupo alquilo con 1 a 12 átomos de C lineal, ramificado o cíclico, con un halogenoalquilalcoxisilano de la fórmula general III



en donde X representa Cl o Br, Y es un grupo alquilo bivalente de la serie -CH₂-, -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)(CH(CH₃))(CH₂)- y -(CH₂)₄-, los grupos R¹ y R² son iguales o diferentes y en cada caso representan un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de C lineal o ramificado, y n es igual a 0 ó 1 ó 2,

en donde la alquilamina y el halogenoalquilalcoxisilano se emplean en una relación molar de 1,1 a 1 hasta 10 a 1,

- se separa por destilación alquilamina libre en exceso,

- al mismo tiempo, la mezcla de productos que contiene hidrohhaluro de alquilamina e hidrohhaluro de alquilaminoalquilalcoxisilano remanente se trata, bajo la adición de un alquilaminoalquilalcoxisilano correspondiente a los presentes compuestos, la alquilamina liberada con ello se evacua del sistema y

- se trata la mezcla de productos o bien de hidrohhaluros de producto remanente, en donde

para el tratamiento se regula en temperatura la mezcla de productos o bien de hidrohhaluros de producto, se hace reaccionar con una disolución de alcoholato de metal alcalino, se precipita y separa haluro de metal alcalino que resulte en este caso, se separa del producto mediante destilación el disolvente de la disolución de alcoholato de metal alcalino empleada y se obtiene el producto

o

para el tratamiento se agrega a la mezcla de productos o bien de hidrohhaluros de producto un disolvente orgánico no polar, la mezcla se trata con una lejía de metal alcalino o de metal alcalinotérreo acuosa, la fase acuosa, con contenido en una sal de metal, que resulta en este caso se separa de la fase de producto orgánica, la fase orgánica se destila y se obtiene el producto.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el producto obtenido conforme a la fórmula I se devuelve proporcionalmente al proceso para la liberación de la correspondiente alquilamina a partir del hidrohhaluro de alquilamina.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que la alquilamina recuperada se recicla como componente del educto.

4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que en calidad de alquilamina conforme a la fórmula II se emplea metilamina, etilamina, n-propilamina, n-butilamina, 2-heptilamina, 2-butilamina, n-pentilamina, 2-pentilamina, 3-pentilamina, n-hexilamina, n-heptilamina, octilamina, 2-octilamina, nonilamina, decilamina, undecilamina o dodecilamina.

5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que en calidad de halogenoalquilalcoxisilano conforme a la fórmula III se emplea 3-cloropropiltrimetoxisilano, 3-cloropropiltriethoxisilano, 3-cloroisobutiltrimetoxisilano, 3-cloroisobutiltriethoxisilano, 2-cloroetiltrimetoxisilano, 2-cloroetiltriethoxisilano, 1-clorometiltrimetoxisilano, 1-clorometiltriethoxisilano, cloropropilmetildimetoxisilano, cloropropilmetildietoxisilano, cloropropildimetilmetoxisilano, cloropropildimetiletoxisilano, cloroisobutilmetildimetoxisilano, cloroisobutildimetilmetoxisilano, cloroisobutildimetiletoxisilano, cloroisobutildimetildietoxisilano, cloroetilmetildimetoxisilano, cloroetilmetildietoxisilano, cloroetilmetilmetoxisilano,

cloroetildimetiletoxissilano, clorometilmetildimetoxissilano, clorometilmetildietoxissilano, clorometildimetilmetoxissilano o clorometildimetiletoxissilano.

5 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la reacción se lleva a cabo a una temperatura de 60 a 200°C, una presión de 0,1 a 20 bar y a lo largo de un tiempo de 30 minutos a 16 horas.

7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que como producto se obtiene 3-(n-butilamino)propiltrimetoxissilano o 3-(n-butilamino)propiltriethoxissilano.