

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 463 773**

51 Int. Cl.:

**B01J 31/02** (2006.01)

**C08G 18/18** (2006.01)

**C07C 213/10** (2006.01)

**C07C 213/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.05.2008 E 08747363 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.04.2014 EP 2148742**

54 Título: **Separación de N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter de mezclas que comprenden aminas terciarias o aminoalquiléteres terciarios**

30 Prioridad:

**08.05.2007 US 928232 P**

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

**29.05.2014**

73 Titular/es:

**HUNTSMAN INTERNATIONAL LLC (50.0%)  
500 Huntsman Way  
Salt Lake City, UT 84108, US y  
HUNTSMAN CORPORATION HUNGARY ZRT  
(50.0%)**

72 Inventor/es:

**KORDAS, IMRE;  
HUMBERT, HEIKO H.;  
FELBER, GABOR;  
GASPAR, ATTILA;  
GRIGSBY, ROBERT A., JR. y  
VANDERSTRAETEN, PETRA E.**

74 Agente/Representante:

**ZUAZO ARALUZE, Alexander**

ES 2 463 773 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).

**SEPARACIÓN DE N,N,N'-TRIMETILBISAMINOETILÉTER DE MEZCLAS QUE COMPRENEN AMINAS  
TERCIARIAS O AMINOALQUILÉTEROS TERCIARIOS**

**DESCRIPCIÓN**

5

**Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un método para recuperar N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter a partir de una mezcla con su amida y a un método para separar N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter de mezclas que comprenden aminas terciarias o aminoalquiléter terciario así como a una composición que comprende una mezcla de N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter y un agente de transamidación.

**Antecedentes de la invención**

El N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter (T3MBAEE) es un compuesto químico importante y puede usarse como precursor para la fabricación de catalizadores. 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 cromita de cobre. La razón de estos materiales puede variar en un amplio intervalo dependiendo de la composición de metilaminas (razón de dimetilamina con respecto a monometilamina). Debido al hecho de que el N,N,N',N'-tetrametilbisaminoetiléter y el N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter tienen puntos de ebullición que sólo difieren ligeramente entre sí, cualquier purificación por destilación es extremadamente difícil.

Sin embargo, por motivos de calidad, es importante proporcionar a los clientes N,N,N',N'-tetrametilbisaminoetiléter sumamente purificado y asimismo hay un alto interés económico en recuperar T3MBAEE debido a que podría usarse por sí solo como material de partida para otros componentes químicos de alto valor. La derivatización de T3MBAEE es técnicamente difícil y/o no económica debido a que no se dispone de T3MBAEE puro para fines sintéticos. La técnica anterior sólo proporciona combinaciones que provocan problemas técnicos si se requiere la recirculación de N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter. Esto es debido a que la separación mediante destilación producirá una combinación de los mismos materiales, que tienen sin embargo una composición diferente.

El documento US-5.874.483 da a conocer un método para la preparación de N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter haciendo reaccionar dimetilaminoetoxietanol con monometilamina en presencia de un catalizador de Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Tras la destilación del producto de reacción se obtuvo una mezcla que comprendía el 57,2% en peso de N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter, el 37,4% en peso de dimetilaminoetoxietanol y el 5,4% en peso de otras aminas. Puesto que no pudo obtenerse N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter puro mediante la reacción, se derivatizó posteriormente la mezcla de reacción en bruto con acrilonitrilo lo que condujo a una mezcla de reacción en bruto que comprendía aproximadamente el 1% de N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter sin reaccionar. Ni siquiera fue satisfactoria la derivatización de N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter con acrilonitrilo en la obtención de una separación completa de la mezcla de productos.

El documento US-7.009.081 B2 da a conocer un método para convertir un aminoéter-alcohol en una aminoéter-amina que comprende poner en contacto un catalizador que contiene al menos óxido de cinc y al menos óxido de cobre o una sal de cobre con una mezcla en fase de vapor que comprende el aminoéter-alcohol y una amina. En particular, la reacción de dimetilaminoetoxietanol con monometilamina o dimetilamina produce N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter y N,N,N',N'-tetrametilbisaminoetiléter, respectivamente. Dependiendo del sistema de catalizador usado, la razón de N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter con respecto a N,N,N',N'-tetrametilbisaminoetiléter varía. Sin embargo, no es posible producir N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter puro.

**Sumario de la invención**

La presente invención proporciona un método para separar N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter de mezclas que comprenden aminas terciarias o aminoalquiléteros terciarios en particular N,N,N',N'-tetrametilbisaminoetiléter que supera los problemas asociados con los métodos dados a conocer en la técnica anterior. Adicionalmente, la presente invención resuelve el problema de proporcionar N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter en alta pureza y proporciona un procedimiento de recuperación mejorado y económico para N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter a partir de su amida.

La primera realización de la presente invención es un método para recuperar N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter (A) a partir de su amida (B) que comprende las siguientes etapas:

(a) transamidación de la amida (B) 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) separación de N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter (A) de la mezcla de reacción obtenida en la etapa (a) mediante destilación azeotrópica fraccionada y/o no azeotrópica fraccionada.

5 Una realización adicional de la presente invención es un método para separar N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter (A) de mezclas que comprenden al menos una amina terciaria o aminoalquiléter terciario diferente de (A) que comprende las siguientes etapas:

( $\alpha$ ) amidación de N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter (A) para obtener la amida (B),

10 ( $\beta$ ) separación de la amida (B) resultante,

( $\gamma$ ) recuperar N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter (A) a partir de su amida (B) que comprende las siguientes etapas:

15 (a) transamidación de la amida (B) 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;

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

25 Una realización adicional de la presente invención es una composición que comprende una mezcla de N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter y 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, monometilamina o dimetilamina.

Una realización preferida es una composición azeotrópica que comprende N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter y monoetanolamina.

### Descripción detallada de la invención

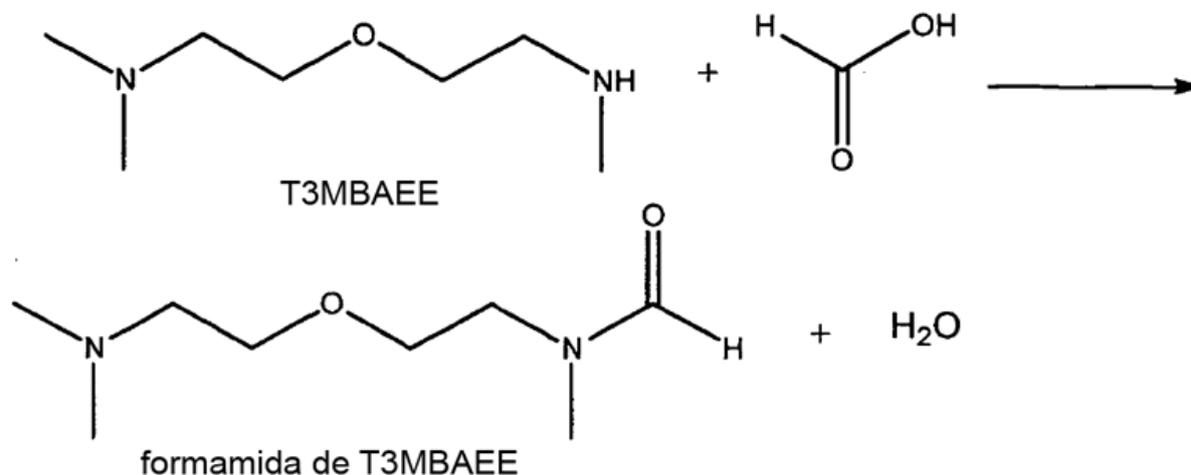
30 En lo que sigue: se abrevia N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter con T3MBAEE. En todo el texto, la notación de T3MBAEE y N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter se usa de manera intercambiable.

35 La primera etapa en el método para separar N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter (A) de mezclas que comprenden al menos una amina terciaria o aminoalquiléter terciario diferente de (A) según la reivindicación 13, es la amidación de N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter (A) para obtener la amida (B). Las aminas terciarias según la presente invención son compuestos que comprenden uno o más átomo(s) de nitrógeno que no se unen directamente al hidrógeno. Asimismo, los aminoalquiléteres terciarios según la presente invención son compuestos químicos orgánicos que comprenden al menos un grupo éter y que comprenden uno o más átomo(s) de nitrógeno que no se unen directamente a un átomo de hidrógeno. Un ejemplo representativo de un aminoalquiléter terciario es N,N,N',N'-tetrametilbisaminoetiléter (bis-(2-dimetilaminoetil)éter). En principio, puede llevarse a cabo la amidación de N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter (A) (nombre de la IUPAC: N,N-dimetil-2-[2'-(metilamina)etoxi]etanamina), mediante cualquier técnica conocida por el experto en la técnica. Preferiblemente, se lleva a cabo la amidación de N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter (A) con un ácido carboxílico y/o derivado del ácido carboxílico seleccionado del grupo que consiste en haluro de acilo, anhídridos, 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 del ácido fórmico, anhídrido del ácido acético, éster de ácido fórmico, ésteres de ácido acético, formamida y acetamida. Según una realización preferida de la presente invención, la etapa de amidación se lleva a cabo con un ácido carboxílico de bajo peso molecular, preferiblemente un ácido carboxílico C<sub>1-6</sub>, más preferiblemente ácido acético o ácido fórmico. 50 Particularmente, se prefiere la formación de la formamida correspondiente de N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter.

55 Se ha demostrado que la separación de N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter (A) de mezclas que comprenden al menos una amina terciaria o aminoalquiléter terciario tal como N,N,N',N'-tetrametilbisaminoetiléter mediante amidación con ácido fórmico, es un procedimiento muy fiable. En particular, la formamida de T3MBAEE es un producto muy termoestable y no aporta a ninguna formación adicional de otros compuestos pesados o subproducto no deseado.

Según una realización preferida de la presente invención, la formamida de T3MBAEE se forma mediante el esquema de reacción (1):

60 Esquema (1):



5 Las aminas terciarias o aminoalquiléteres terciarios tales como el N,N,N',N'-tetrametilbisaminoetiléter no pueden reaccionar en la etapa de amidación ( $\alpha$ ). La reacción de amidación con ácidos carboxílicos conduce a la formación de la amida (B) deseada así como de agua. En una realización preferida de la presente invención, la etapa de amidación ( $\alpha$ ) se lleva a cabo a una temperatura a la cual el agua puede eliminarse de manera continua de la mezcla de reacción.

10 La técnica para eliminar el agua que se obtiene durante una reacción la conoce el experto en la técnica.

15 El procedimiento de eliminación de agua en la etapa de amidación ( $\alpha$ ) es preferiblemente una destilación azeotrópica usando disolventes de hidrocarburo adecuados. Los hidrocarburos que pueden usarse son hidrocarburos saturados o insaturados y/o aromáticos. En general, se prefieren los hidrocarburos C<sub>6-12</sub> aromáticos, alifáticos u olefínicos. Particularmente, se prefieren disolventes de hidrocarburo seleccionados del grupo que consiste en n-hexano y/o sus isómeros estructurales, n-hexenos y/o isómeros lineales y/o estructurales de los mismos, n-heptano y/o sus isómeros estructurales, n-heptenos y/o isómeros lineales y/o estructurales de los mismos, n-octanos y/o sus isómeros estructurales, n-octenos y/o isómeros lineales y/o estructurales de los mismos, ciclohexano, ciclohexeno, benceno, metilciclohexano, metilciclohexenos y/o sus isómeros estructurales, tolueno, dimetilciclohexanos y/o combinaciones de isómeros de los mismos, dimetilciclohexenos y/o combinaciones de isómeros de los mismos, xileno y/o combinaciones de isómeros del mismo, etilbenceno, nonenos y/o hidrocarburos nonano, siendo los más preferidos los hidrocarburos seleccionados del grupo que consiste en metilciclohexano, tolueno, xileno y una combinación de isómeros de xileno.

20 Dependiendo del ácido carboxílico o del derivado del ácido carboxílico, la etapa de amidación ( $\alpha$ ) se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de desde 50 hasta 250°C a presión atmosférica (100 kPa).

25 Una vez realizada la amidación de N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter (A), las aminas terciarias o aminoalquiléteres terciarios que no se han amidado pueden separarse de la amida (B) obtenida en la etapa de amidación ( $\alpha$ ). La separación de la amida (B) 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. Según una realización preferida, se lleva a cabo la etapa de separación ( $\beta$ ) 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.

30 La formamida de T3MBAEE que puede obtenerse mediante la 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 al punto de ebullición superior, la formamida permanece en el residuo de destilación. Posteriormente, la formamida restante también puede destilarse con el fin de obtener la formamida de T3MBAEE pura.

35 Debido a la alta estabilidad química de la amida de T3MBAEE, en particular la formamida de T3MBAEE, es difícil recuperar T3MBAEE por sí solo de una manera económica con alto rendimiento. Sin embargo, la presente invención supera el problema asociado con la recuperación de N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter (A) a partir de su amida.

40 Una realización adicional de la presente invención es un método para recuperar N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter (A) a partir de su amida (B) que comprende las siguientes etapas:

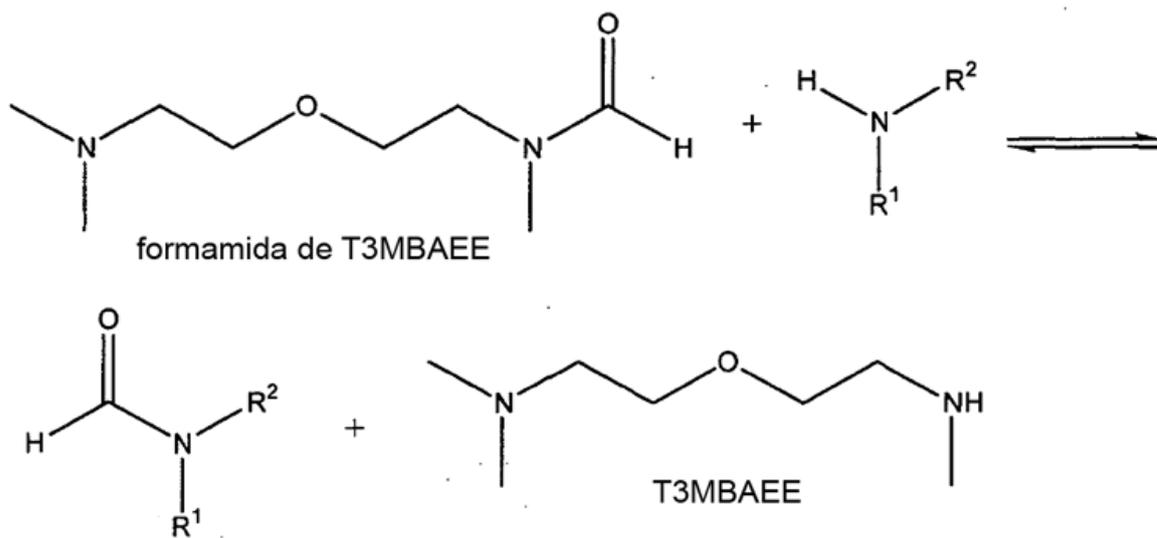
45 (a) transamidación de la amida (B) con un agente de transamidación seleccionado del grupo que consiste en

amoniaco, aminas primarias y/o secundarias con la condición de que el agente de transamidación no sea N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter;

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

La transamidación de la amida (B) con un agente de transamidación se describe a modo de ejemplo mediante el esquema de reacción (2) con la formamida de T3MBAEE:

10 Esquema (2):



15  $R^1 = \text{H, alquilo, hidroxialquilo, arilo, heteroarilo sustituidos o no sustituidos}$

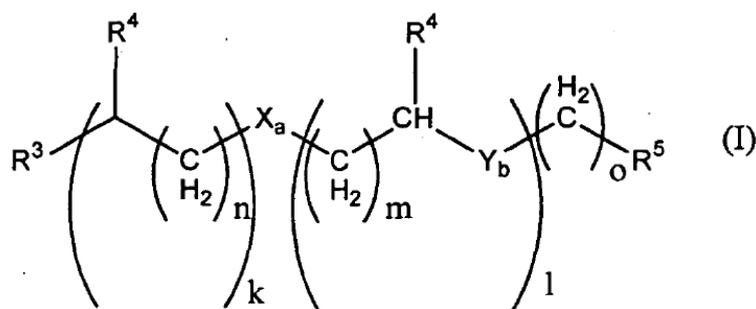
$R^2 = \text{H, alquilo, hidroxialquilo, arilo, heteroarilo sustituidos o no sustituidos}$

20 En principio, pueden usarse todas las aminas primarias y/o secundarias. Sin embargo, uno de los problemas es el equilibrio entre la amida (B) de partida y la amina de partida (agente de transamidación) y el producto-amida y el T3MBAEE deseado.

25 Se ha encontrado sorprendentemente que los problemas pueden superarse mediante la separación de N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter (A) de la mezcla de reacción obtenida en la etapa (a) mediante destilación azeotrópica fraccionada y/o no azeotrópica fraccionada.

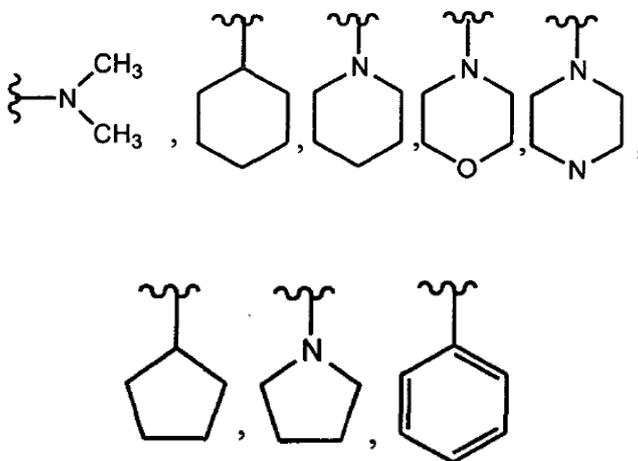
El agente de transamidación se selecciona del grupo que consiste en amoniaco, aminas primarias y/o secundarias.

Los agentes de transamidación preferidos se presentan por la fórmula (I):



30 en la que

R<sup>3</sup> = -H, -CH<sub>3</sub>,



5

R<sup>4</sup> = -H, -CH<sub>3</sub>, etilo, propilo, iso-propilo, alquilo C<sub>4-12</sub> lineal o ramificado;

10

R<sup>5</sup> = R<sup>3</sup>, -OH, -NH<sub>2</sub>, -OCH<sub>3</sub>, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

X = Y = -O-, -NH-, -N(CH<sub>3</sub>)-

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

15

l = número entero desde 0 hasta 5

m = 0 ó 1

20

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

o = 0 ó 1

a = 0 ó 1

25

b = 0 ó 1

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.

30

Se prefieren los agentes de transamidación según la fórmula (I) con k = 1 y n = un número entero desde 10 hasta 30. En caso 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, los agentes de transamidación preferidos son polialcoxilenaminas o aminas grasas.

35

Los 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<sub>4-8</sub>. 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-alquilo C<sub>1-C6</sub>-N-alcanolamina C<sub>2-C6</sub>, N,N-di-alcanolamina C<sub>2-C6</sub>.

40

Particularmente, se prefieren las 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.

45

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

50

Las alquilaminas primarias se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en metilamina, etilamina, propilamina, isopropilamina, ciclohexilamina, ciclopentilamina, alquilamina C<sub>4-C18</sub>, cicloalquilamina C<sub>4-C6</sub>.

Las alquilaminas secundarias se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en dimetilamina, dietilamina, metiletilamina, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alquilamina-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, compuestos cicloalifáticos que comprenden al menos un átomo de nitrógeno en el ciclo tales como pirrolidona, piperazina, imidazolina y morfolina.

Particularmente, se prefieren los 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 el amoníaco acuoso es un agente de transamidación adecuado.

El agente de transamidación está presente preferiblemente con exceso en relación con la amida (B). Se prefiere el exceso del agente de transamidación ya que el agente de transamidación se separa por destilación junto con el N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter formado, preferiblemente como un azeótropo. En una realización preferida, la etapa de transamidación (a) se lleva a cabo esencialmente con la amida (B) y el agente de transamidación sin ningún disolvente orgánico adicional presente.

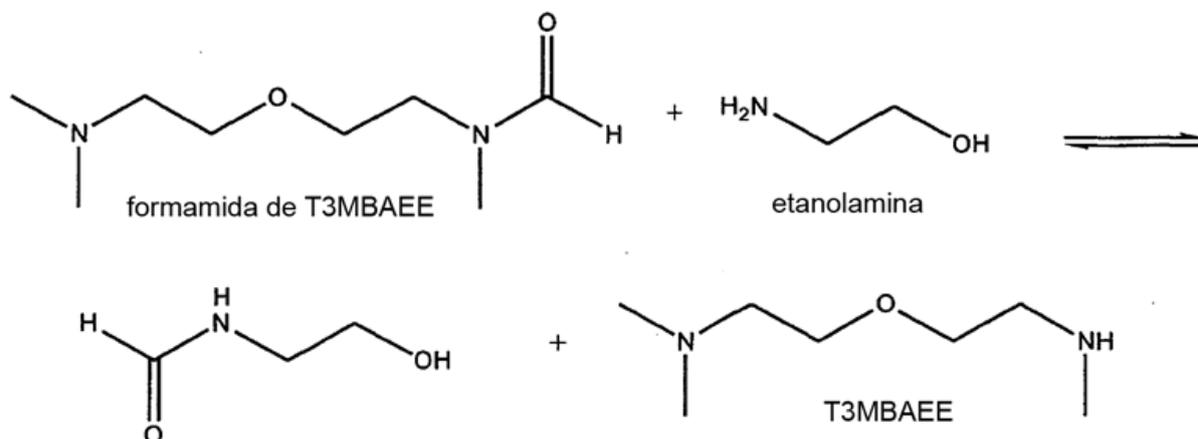
Según una realización preferida de la presente invención, se lleva a cabo la etapa de transamidación (a) en la que la razón molar de la (B) N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter-amida con respecto al agente de transamidación está en un intervalo de 1:1,5 a 1:10, preferiblemente de 1:2 a 1:6, más preferiblemente de 1:3 a 1:4.

Preferiblemente, el agente de transamidación en la etapa (a) es una alcanolamina primaria en la que preferiblemente la alcanolamina primaria está formando un azeótropo con (A). Según una realización preferida de la presente invención, el azeótropo se separa por destilación de manera continua durante el procedimiento de transamidación. La alcanolamina primaria es preferiblemente monoetanolamina.

Según una realización preferida adicional, se lleva a cabo la etapa de transamidación (a) con un agente de transamidación que es una dialquilamina, preferiblemente dimetilamina. Aminas secundarias adicionalmente preferidas que pueden usarse como agente de transamidación son dialcanolaminas, preferiblemente dietanolamina. En particular, en caso de que el agente de transamidación se seleccione de aminas secundarias tales como dialquilaminas o dialcanolaminas, se ha observado que la etapa de separación (b) puede llevarse a cabo preferiblemente mediante destilación no azeotrópica fraccionada.

Según una realización preferida, se lleva a cabo la etapa de transamidación (a) con monoetanolamina. La monoetanolamina forma un azeótropo junto con el N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter (A). Preferiblemente, la formamida de N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter (A) se somete a transamidación con monoetanolamina y se separa el N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter (A) obtenido mediante destilación azeotrópica. El esquema de reacción (3) refleja una etapa de transamidación (a) preferida de la presente invención:

Esquema (3):



La monoetanolamina es un agente de transamidación preferido debido a que forma un azeótropo con T3MBAEE. Cuando se usa un exceso de monoetanolamina se impulsa la reacción hasta la finalización.

Preferiblemente, la razón molar de la formamida de T3MBAEE con respecto a la monoetanolamina es de 1:2,5 a 1:4,5, más preferiblemente de 1:3 a 1:4, lo más preferiblemente de 1:3,2 a 1:3,6.

5 Todo el T3MBAEE formado puede eliminarse de la reacción mediante el azeótropo con monoetanolamina (MEA).

Una ventaja adicional de la etapa de transamidación combinada con la destilación azeotrópica fraccionada de la MEA con el T3MBAEE formado es el hecho de que la reacción de transamidación puede impulsarse hasta la finalización.

10 Según una realización preferida de la presente invención, la etapa de transamidación (a) se lleva a cabo a una temperatura de desde 50 hasta 250°C y a una presión de desde 1 mbar hasta 100 bar.

La etapa de separación (b) se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de desde 50 hasta 250°C y a una presión de desde 1 mbar hasta 100 bar. La realización más preferida de la presente invención es un método para separar N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter (A) de al menos el N,N,N',N'-tetrametilbisaminoetiléter que comprende las siguientes etapas:

( $\alpha$ ) amidación de N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter (A) con ácido fórmico,

20 ( $\beta$ ) separación de la formamida (B) resultante, preferiblemente mediante destilación;

(a') transamidación de la formamida (B) obtenida en la etapa ( $\beta$ ) con monoetanolamina,

25 (b') separación del N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter (A) de la mezcla de productos transamidados obtenida en la etapa (a) mediante destilación azeotrópica fraccionada.

La composición azeotrópica que comprende N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter (A) y monoetanolamina obtenida de la destilación en la etapa (b') se separa además preferiblemente de la monoetanolamina mediante destilación azeotrópica usando un disolvente de hidrocarburo adecuado, seleccionado preferiblemente del grupo que consiste en n-octano y/o sus isómeros estructurales, n-octenos y/o isómeros lineales y/o estructurales de los mismos, ciclohexano, ciclohexeno, benceno, metilciclohexano, metilciclohexenos y/o sus isómeros estructurales, tolueno, dimetilciclohexanos y/o combinaciones de los isómeros de los mismos, dimetilciclohexenos y/o combinaciones de los isómeros de los mismos, xileno y/o combinaciones de los isómeros de los mismos, etilbenceno, nonanos y nonenos.

35 Una realización adicional de la presente invención es una composición que comprende una mezcla de N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter y 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, monometilamina o dimetilamina.

40 Según una realización adicional, la composición comprende un agente de transamidación que se define mediante la fórmula (I) mencionada anteriormente con la condición de que el agente de transamidación no sea monometilamina o dimetilamina.

45 Preferiblemente, la composición es una composición azeotrópica que comprende N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter y monoetanolamina, preferiblemente que comprende N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter con respecto a monoetanolamina en una razón molar de 5:12 a 5,5:11,5, más preferiblemente de 6:11,3 a 200 mbar y 124°C.

### Parte experimental

50 A continuación se facilitan ejemplos de realizaciones específicas para llevar a cabo la presente invención. Los ejemplos se ofrecen sólo para fines ilustrativos y no se pretende que limiten el alcance de la presente invención en modo alguno. En los ejemplos, el % de área mediante CG se basa en el área total de todos los picos observados.

#### Ejemplo 1: Separación de N,N,N',N'-tetrametilbisaminoetiléter de T3MBAEE

55 Se hizo reaccionar un producto de destilación que contenía el 88,31% (% de área mediante CG) de T3MBAEE y el 9,22% (% de área mediante CG) de N,N,N',N'-tetrametilbisaminoetiléter con ácido fórmico. Se llevó a cabo la reacción en un matraz de fondo redondo equipado con una columna de destilación, un separador de fases y un agitador magnético. Se usó relleno cerámico para realizar la reacción. Se conectó una bomba de HPLC al recipiente de 10 litros para alimentar el ácido fórmico.

65 Se cargaron 4900 g de esta mezcla y 1000 g de xileno en el recipiente. Se calentó la mezcla de reacción hasta 85°C y se bombearon 1620 g de ácido fórmico técnico (85% m/m) al recipiente con una alimentación de 8 g/min. Se eliminó de manera continua el agua y se realimentó el xileno para eliminar el agua formada en la reacción. Cuando se detuvo la formación de agua, se extrajeron por destilación el xileno y los contaminantes hasta que la temperatura de destilación alcanzó los 200°C.

Se destiló el residuo a vacío de 20 mbar, la razón reflujo:separación fue de 5:1. La destilación proporcionó 4235 g de formamida de T3MBAEE con pureza del 99,8% (% de área mediante CG). El rendimiento fue del 82,4%.

5 Ejemplo 2: Reacción de transamidación, usando monoetanolamina (MEA)

Se cargaron 854 g de MEA y 609 g de formamida de T3MBAEE en un recipiente de destilación de 2 litros equipado con una columna de destilación. La columna se relleno con relleno Sulzer DX. Se calentó esta mezcla a vacío de 200 mbar. Se recogieron cuatro fracciones tras 3 horas a reflujo total, se fijó la razón reflujo:separación en 10:1. La MEA forma un azeótropo con T3MBAEE. La tabla 1 refleja los resultados obtenidos.

Tabla 1: Destilación azeotrópica

| N.º de fracción | Peso (g) | % de área del contenido de MEA (mediante CG) | % de área de T3MBAEE (mediante CG) | Presión (mbar) | Temperatura del destilado (°C) | Temperatura de reacción (°C) |
|-----------------|----------|--|------------------------------------|----------------|--------------------------------|------------------------------|
| 1ª              | 151      | 32,16  | 67,56                              | 200            | 111,5                          | 132,5                        |
| 2ª              | 555      | 38,21  | 60,03                              | 200            | 113                            | de 140,5 a 150               |
| 3ª              | 58       | 60,36  | 28,73                              | 200            | 116,5                          | 167                          |

El rendimiento fue del 88,3%.

15 Ejemplo 3: Reacción de transamidación usando isopropanolamina

Se llenó el equipo usado en el ejemplo 2 con 522 g de formamida de T3MBAEE y 747 g de isopropanolamina, la razón molar fue de 1:3,3.

20 Tras dos horas a reflujo total, se fijó la razón reflujo:separación en 10:1 y se comenzó la separación. Se realizó la destilación a vacío de 200 mbar. Se recogió una fracción (peso: 882 g). Se codestiló la isopropanolamina con T3MBAEE.

Composición mediante análisis de CG: 87,7% (% de área) de isopropanolamina  
10,89% (% de área) de T3MBAEE

25 El rendimiento fue del 21,92%.

Ejemplo 4: Reacción de transamidación, usando dimetilamina (DMA)

30 Se alimentó DMA y formamida de T3MBAEE pura al interior de un reactor de flujo descendente a alta presión de 100 ml lleno con anillos de Raschig a las siguientes condiciones:

Presión: 70 bar (presión de hidrógeno)  
Alimentación de DMA: 48 ml/h  
Alimentación de formamida de T3MBAEE: 24 ml/h  
Gas de ventilación: 201/h

35 Los resultados se presentan en la tabla 2:

Tabla 2: Destilación no azeotrópica

| Serie | Temperatura | Conversión de formamida de T3MBAEE |
|-------|-------------|------------------------------------|
| 1ª    | 160°C       | 69,13%                             |
| 2ª    | 175°C       | 74,56%                             |
| 3ª    | 190°C       | 77,38%                             |

Ejemplo 5: Reacción de transamidación, usando dietanolamina (DEA)

40 Se usó el equipo descrito en el ejemplo 2. Se cargaron 6,76 moles de dietanolamina y 1,69 moles de formamida de T3MBAEE. Se realizó la reacción a vacío de 100 mbar. Se calentó la mezcla a reflujo. Entonces, se fijó la razón reflujo:separación en 10:1. Se recogieron 3 fracciones durante la destilación. Los resultados se presentan en la tabla 3.

45 Tabla 3

| Fracción | Masa (g) | % de área de N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter |
|----------|----------|--|
| 1        | 30       | 97,3   |
| 2        | 65,2     | 98,3   |

|   |    |      |
|---|----|------|
| 3 | 52 | 95,4 |
|---|----|------|

Ejemplo 6: Reacción de transamidación usando amoniaco

Se cargaron formamida de N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter (1,44 mol, 250 g) y 300 g de disolución de amoniaco (25% en peso en agua) en una autoclave de acero inoxidable de 1,8 litros equipada con un impulsor y un sistema de calentamiento-enfriamiento separado. Tras alimentarse los materiales de partida, se purgó el reactor con argón. Se calentó el reactor hasta 120°C. Se agitó la mezcla durante 8 horas a presión (9,3 bar). Tras 8 horas, se enfrió el reactor hasta temperatura ambiente y se liberó el amoniaco en exceso y se eliminó el amoniaco restante purgando con nitrógeno. El producto obtenido contenía el 30% de área mediante CG de N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter.

Ejemplo 7: Reacción de transamidación usando isopropilamina

Se cargaron formamida de N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter (1,44 mol, 250 g) e isopropilamina (255 g, 5,34 mol) en una autoclave de acero inoxidable de 1,8 litros equipada con un impulsor y un sistema de calentamiento-enfriamiento separado. Tras alimentarse los materiales de partida, se purgó el reactor con argón. Se calentó el reactor hasta 120°C. Se agitó la mezcla durante 8 horas a presión (8,2 bar). Tras 8 horas, se enfrió el reactor hasta temperatura ambiente y se liberó el amoniaco en exceso y se eliminó el amoniaco restante purgando con nitrógeno. El producto obtenido contenía el 4,6% de área mediante CG de N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter

Ejemplo 8: Reacción de transamidación usando n-butilamina

Se cargaron formamida de N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter (1,44 mol, 250 g) y n-butilamina (255 g, 4,31 mol) en una autoclave de acero inoxidable de 1,8 litros equipada con un impulsor y un sistema de calentamiento-enfriamiento separado. Tras alimentarse los materiales de partida, se purgó el reactor con argón. Se calentó el reactor hasta 120°C. Se agitó la mezcla durante 8 horas a presión (2,6 bar). Tras 8 horas, se enfrió el reactor hasta temperatura ambiente y se liberó el amoniaco en exceso y se eliminó el amoniaco restante purgando con nitrógeno. El producto obtenido contenía el 10,27% de área mediante CG de N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter

Ejemplo 9: Reacción de transamidación usando N-ciclohexilamina

Se cargaron formamida de N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter (1,44 mol, 250 g) y N-ciclohexilamina (427 g, 4,31 mol) en una autoclave de acero inoxidable de 1,8 litros equipada con un impulsor y un sistema de calentamiento-enfriamiento separado. Tras alimentarse los materiales de partida, se purgó el reactor con argón. Se calentó el reactor hasta 120°C. Se agitó la mezcla durante 8 horas a presión (1,4 bar). Tras 8 horas, se enfrió el reactor hasta temperatura ambiente y se liberó el amoniaco en exceso y se eliminó el amoniaco restante purgando con nitrógeno. El producto obtenido contenía el 2% de área mediante CG de N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter.

Ejemplo 10: Reacción de transamidación usando anilina

Se cargaron formamida de T3MBAEE (275 g, 1,58 moles) y anilina (515 g, 5,53 moles) en un matraz de fondo redondo 21 equipado con una columna de destilación llena con relleno Sulzer Bx de 1 m. Se calentó la mezcla a reflujo a 100 mbar. La razón reflujo:separación fue de 10:1. Durante la destilación se recogieron 3 fracciones y se analizaron. Los resultados se presentan en la tabla 4.

Tabla 4

| Fracción                                  | 1     | 2     | 3    |
|---|-------|-------|------|
| Presión (mbar)                            | 101   | 99    | 96,6 |
| Masa (g)                                  | 81    | 60    | 40,4 |
| Temperatura de cabeza (°C)                | 115   | 116,5 | 154  |
| Temperatura de la mezcla de reacción (°C) | 132   | 135   | 203  |
| Anilina (% de área)                       | 99,85 | 100   | 90   |
| T3MBAEE (% de área)                       | 0     | 0     | 8,53 |

Ejemplo 11: Eliminación de MEA y purificación de T3MBAEE

Se usó el mismo equipo que se describió en el ejemplo 1. Se cargaron 6000 g de material de partida y 1862 g de xileno en un recipiente de 10 litros. El material de partida contenía el 51,22% de MEA y el 47,66% de T3MBAEE. Se realizó la destilación a presión atmosférica usando una razón reflujo:separación de 5:1. El xileno y la MEA forman un heteroazeótropo. Se realimentó de manera continua el xileno al recipiente y la MEA permaneció en la fase inferior del separador. Se detuvo la destilación sólo cuando se recogió el xileno en el destilado.

Se cargó el producto del fondo en otra columna de destilación rellena con relleno Sulzer DX. Se realizó la destilación a vacío de 40 mbar. La primera fracción fue principalmente xileno, la segunda fracción fue de 2468 g y contenía el 99,6% (% de área mediante CG) de T3MBAEE. El rendimiento total de la destilación fue del 86,3%.



b = 0 ó 1

- 5 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.
3. Método según la reivindicación 1 ó 2, en el que el agente de transamidación se selecciona del grupo que  
10 consiste en amoniaco, 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.
- 15 4. Método según la reivindicación 1 ó 2, en el que el agente de transamidación en la etapa (a) es una alcanolamina primaria.
5. Método según la reivindicación 4, en el que la alcanolamina primaria está formando un azeótropo con (A).
- 20 6. Método según la reivindicación 5, en el que el azeótropo se separa por destilación de manera continua durante el procedimiento de transamidación.
7. Método según al menos cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, en el que la alcanolamina primaria es  
25 monoetanolamina.
8. Método según la reivindicación 1 ó 2, en el que el agente de transamidación es una dialquilamina, preferiblemente dimetilamina o una dialcanolamina, preferiblemente dietanolamina.
- 30 9. Método según la reivindicación 8, en el que la etapa de separación (b) es una destilación no azeotrópica fraccionada.
10. Método para separar N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter (A) de mezclas que comprenden al menos una amina terciaria o aminoalquiléter terciario diferente de (A) que comprende las siguientes etapas:  
35 (a) amidación de N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter (A) para obtener la amida (B),  
(i) separación de la amida (B) resultante,  
40 (γ) recuperar N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter (A) a partir de su amida (B) mediante un procedimiento definido en al menos cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
11. Método según la reivindicación 10, en el que la etapa de amidación (a) se lleva a cabo con un ácido carboxílico C<sub>1-6</sub>, preferiblemente ácido fórmico o ácido acético.  
45
12. Método según al menos cualquiera de las reivindicaciones 10 u 11, en el que la etapa de amidación (a) se lleva a cabo a una temperatura a la que el agua puede eliminarse de manera continua de la mezcla de reacción.
- 50 13. Método según la reivindicación 12, en el que el procedimiento de eliminación de agua se lleva a cabo mediante destilación azeotrópica usando  
- disolventes de hidrocarburo seleccionados del grupo que consiste en n-hexano, n-hexenos, n-heptano, n-heptenos, n-octanos, n-octenos, ciclohexano, ciclohexeno, benceno, metilciclohexenos, dimetilciclohexanos, dimetilciclohexenos, etilbenceno, nonano o nonenos, metilciclohexano, tolueno, xileno o una combinación de isómeros de xileno.  
55
14. Composición que comprende una mezcla de N,N,N'-trimetilbisaminoetiléter y 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, monometilamina o dimetilamina.  
60
15. Composición según la reivindicación 14, en la que el agente de transamidación se representa por la fórmula (I):

