

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 524 313**

51 Int. Cl.:

C07F 7/20

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.04.2009** **E 09757352 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.09.2014** **EP 2291385**

54 Título: **Procedimiento para el tratamiento acuoso de un organosilano amino-funcional con contenido en haluros de amonio y/o hidroháluros de amina orgánicos**

30 Prioridad:

03.06.2008 DE 102008002181

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

05.12.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

ALBERT, PHILIPP y
JUST, ECKHARD

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 524 313 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 el tratamiento acuoso de un organosilano amino-funcional con contenido en haluros de amonio y/o hidrohaluros de amina orgánicos

5 La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para un tratamiento acuoso de un organosilano amino-funcional con contenido en haluros de amonio y/o hidrohaluros de amina orgánicos tal como se obtiene, por ejemplo, en la preparación de un organosilano amino-funcional mediante reacción de un organosilano halógeno-funcional con amoníaco en exceso o una amina orgánica.

10 Los aminosilanos tienen un espectro de aplicación múltiple. Por ejemplo, se utilizan para el acabado de fibras de vidrio o en la industria de la fundición como coadyuvantes de tratamiento, asimismo sirven como inductores de la adherencia para resinas estables al almacenamiento.

15 Es conocido desde hace tiempo preparar organosilanos amino-funcionales, en particular a partir de organosilano cloro-funcionales y amoníaco o aminas orgánicas, en este caso se han de separar el cloruro de amonio formado o el hidrocloreto de amina orgánica formado (documentos DE-PS 10 23 462, DE-PS 27 49 316, DE-PS 27 53 124, EP 0 702 017 A2, EP 0 741 137 A2, EP 0 849 271 A2, EP 1 295 889 A2).

20 En los documentos EP 1 262 484 A2, EP 1 209 162 A2 y DE 101 40 563 A1 se procede de manera que se deja que el procedimiento de preparación discurra a lo largo de diversas etapas de presión, con lo que, entre otros, se pueden reducir las consecuencias de la problemática de apelmazamientos de sales.

25 Procedimientos para la preparación de organosilanos amino-funcionales mediante reacción de correspondientes silanos halógeno-organo-funcionales con amoníaco o una amina tienen en común que compuestos de tipo sal que precipitan en este caso, en particular haluros de amonio y/o hidrocloreto de amina orgánicos sólo se pueden separar de la manera más completa posible del producto deseado bajo una gran complejidad, y los productos presentan, a pesar de ello, un contenido en haluro indeseado. Además de ello, se intenta también, a continuación del procedimiento de preparación, reducir de nuevo el contenido residual en haluro en el organosilano amino-funcional mediante tratamientos posteriores adicionales complejos, por ejemplo mediante titulación del producto con una disolución alcohólica de alcoholato de metal alcalino, documento EP 0 702 017.

30 Por lo tanto, la presente invención tenía por misión habilitar una posibilidad para el tratamiento de organosilanos amino-funcionales con contenido en haluros de amonio y/o hidrohaluros de amina orgánicos.

35 El problema planteado se resuelve, de acuerdo con la invención, de manera correspondiente a los datos de las reivindicaciones.

40 Sorprendentemente, se encontró que haluros de amonio y/o hidrohaluros de amina orgánicos, en particular hidrocloreto, se pueden separar de aminosilanos bajo la adición de una disolución acuosa fuertemente alcalina, sin hidrolizar con ello el aminoalcoxisilano.

Además de ello, mediante este procedimiento relativamente sencillo se pueden alcanzar contenidos de haluro en el producto menores que 100 ppm en peso.

45 El presente procedimiento se puede aplicar ventajosamente, por lo general, a todos los organosilanos amino-funcionales. En particular, con ello se pudo posibilitar ventajosamente un tratamiento acuoso, relativamente sencillo y al mismo tiempo rentable de producto bruto a partir de una síntesis de aminosilano.

50 Así, de manera sorprendente, se encontró que un organosilano amino-funcional con contenido en haluros de amonio y/o hidrohaluros de amina orgánicos, cuya preparación se basa en la reacción de un organoalcoxisilano halógeno-funcional con amoníaco en exceso o amina orgánica, preferiblemente bajo presión así como en fase líquida, y subsiguiente separación así como tratamiento del producto bruto y de la sal resultante, se puede elaborar de manera sencilla y rentable debido a que al organosilano amino-funcional con contenido en haluros de amonio y/o hidrohaluros de amina orgánicos (denominado aquí y en lo que sigue producto bruto o mezcla de productos)

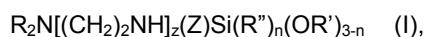
55 - se le añade opcionalmente al menos un disolvente orgánico no polar,
- se le añade una lejía acuosa,
- se le deja reaccionar, preferiblemente durante un tiempo definido,

- a continuación, se separa la fase acuosa de la fase orgánica,
- a partir de la fase orgánica se separa o separan el o los disolventes presentes y
- se obtiene la fase orgánica remanente.

5 Además de ello, un organosilano amino-funcional obtenido según el procedimiento de acuerdo con la invención presenta ventajosamente un contenido en cloruro hidrolizable menor que 100 ppm en peso hasta el límite de detección de 6 ppm en peso. Ejemplos de cloruro hidrolizable son, entre otros, hidrocloruros de amina orgánicos, cloruros de amonio, clorosilanos, etc. La determinación de cloruro hidrolizable puede tener lugar, por ejemplo, por potenciografía con nitrato de plata.

10 De acuerdo con la invención se pueden elaborar, en particular, organosilanos amino-funcionales de la fórmula general (I) pero también los de la fórmula general (II) y/o (III), o sus respectivos productos brutos o bien correspondientes mezclas de productos de organosilanos de las fórmulas (I), (II) y/o (III) tal como pueden resultar, entre otros, en la preparación:

15 organosilanos amino-funcionales no puenteados, es decir, aminas monosililadas pueden representarse por la fórmula general (I)



20 en donde los grupos R son iguales o diferentes y R representa hidrógeno (H) o un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de C, lineal o ramificado, preferiblemente H o n-butilo, los grupos R' son iguales o diferentes y R' representa hidrógeno (H) o un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de C, lineal o ramificado, o un grupo arilo, preferiblemente metilo o etilo, los grupos R'' son iguales o diferentes y R'' representa un grupo alquilo con 1 a 8 de átomos de C, lineal o ramificado tal como metilo, etilo, propilo, butilo, preferiblemente metilo, o un grupo arilo, Z representa un grupo alquilo bivalente de la serie $-CH_2-$, $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$ o $-(CH_2)(CH)CH_3(CH_2)-$, preferiblemente propilo, n es igual a 0, 1, 2 ó 3, preferiblemente 0, y z es igual a 0, 1 ó 2,

30 organosilanos bis-amino-funcionales, es decir, aminas bis-sililadas, mediante la fórmula general (II):



35 en donde R representa hidrógeno (H) o un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de C, lineal o ramificado, preferiblemente H o n-butilo, los grupos R' son iguales o diferentes y R' representa hidrógeno (H) o un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de C, lineal o ramificado o un grupo arilo, preferiblemente metilo o etilo, los grupos R'' son iguales o diferentes y R'' representa un grupo alquilo con 1 a 8 de átomos de C, lineal o ramificado tal como metilo, etilo, propilo, butilo, preferiblemente metilo, o un grupo arilo, los grupos Z son iguales o diferentes y Z representa un grupo alquilo bivalente de la serie $-CH_2-$, $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$ o $-(CH_2)(CH)CH_3(CH_2)-$, preferiblemente propilo, n, independientemente, es igual a 0, 1, 2 ó 3, preferiblemente 0, e y así como z, independientemente, son iguales a 0, 1 ó 2,

preferiblemente

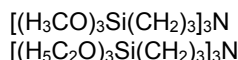


organosilanos tris-amino-funcionales, es decir, aminas tris-sililadas, mediante la fórmula general (III):



50 en donde los grupos R' son iguales o diferentes y R' representa hidrógeno (H) o un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de C, lineal o ramificado, o un grupo arilo, preferiblemente metilo o etilo, los grupos R'' son iguales o diferentes y R'' es un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de C, lineal o ramificado tal como metilo, etilo, propilo, butilo, preferiblemente metilo, o un grupo arilo, grupos Z son iguales o diferentes y Z representa un grupo alquilo bivalente de la serie $-CH_2-$, $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$ o $-(CH_2)(CH)CH_3(CH_2)-$, preferiblemente propilo, n, independientemente, es igual a 0, 1, 2 ó 3, preferiblemente 0, y x, independientemente, es igual a 0, 1 ó 2,

preferiblemente



(Tris-AMMO),
(Tris-AMEO).

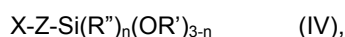
Por consiguiente, objeto de la presente invención es un procedimiento para el tratamiento de un organosilano amino-funcional con contenido en haluros de amonio y/o hidrohaluros de amina orgánicos [denominado también brevemente "tratamiento acuoso"],

en el que al organosilano amino-funcional con contenido en haluros de amonio y/o hidrohaluros de amina orgánicos

- se le añade opcionalmente al menos un disolvente orgánico no polar,
- se le añade una lejía acuosa,
- se le deja reaccionar,
- a continuación, se separa la fase acuosa de la fase orgánica,
- a partir de la fase orgánica se separa disolvente eventualmente presente y
- se obtiene la fase orgánica remanente.

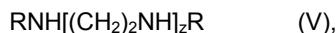
En una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención se procede ventajosamente haciendo reaccionar primero

- un organosilano halógeno-funcional de la fórmula general (IV)



en donde X representa Cl, Br o J, Z representa un grupo alquilo bivalente de la serie $-\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_3-$, $-(\text{CH}_2)_4-$ o $-(\text{CH}_2)(\text{CH})\text{CH}_3(\text{CH}_2)-$, preferiblemente propilo, los grupos R' son iguales o diferentes y R' representa un hidrógeno (H) o un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de C, lineal o ramificado, o un grupo arilo, preferiblemente metilo o etilo, los grupos R'' son iguales o diferentes y R'' representa un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de C, lineal o ramificado tal como metilo, etilo, propilo, butilo, preferiblemente metilo, o un grupo arilo, y n es igual a 0, 1, 2 ó 3, preferiblemente 0,

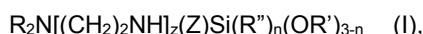
con amoníaco en exceso o una amina orgánica de la fórmula general (V)



en donde los grupos R son iguales o diferentes y R representa hidrógeno (H) o un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de C, lineal o ramificado, preferiblemente H o n-butilo, y z es igual a 0, 1 ó 2,

- a partir de la mezcla de productos de reacción, así obtenida, se separa el amoníaco en exceso o bien la amina orgánica que no ha reaccionado así como la sal sólida eventualmente precipitada, pudiendo añadirse en este punto del procedimiento de manera óptima un disolvente orgánico no polar, preferiblemente tolueno, y a continuación,
- se trata en condiciones acuosas la mezcla de productos con contenido en haluros de amonio y/o hidrohaluros de amina, así obtenida, en donde

- a la mezcla de productos se le añade opcionalmente al menos un disolvente orgánico no polar,
- se le añade una lejía acuosa,
- se le deja reaccionar,
- se separa la fase acuosa de la fase orgánica,
- eventualmente a partir de la fase orgánica se separa disolvente y
- a partir de la fase orgánica remanente se obtiene al menos un organosilano amino-funcional conforme a la fórmula (I)



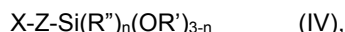
en donde los grupos R son iguales o diferentes y R representa hidrógeno (H) o un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de C, lineal o ramificado, preferiblemente H o n-butilo, los grupos R' son iguales o diferentes y R' representa hidrógeno (H) o un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de C, lineal o ramificado, o un grupo arilo, preferiblemente metilo o etilo, los grupos R'' son iguales o diferentes y R'' representa un grupo alquilo con 1 a 8 de átomos de C, lineal o ramificado tal como metilo, etilo, propilo, butilo, preferiblemente metilo, o un grupo arilo, Z representa un grupo alquilo bivalente de la serie $-\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_3-$, $-(\text{CH}_2)_4-$ o

$-(CH_2)(CH)CH_3(CH_2)-$, preferiblemente propilo, n es igual a 0, 1, 2 ó 3, preferiblemente 0, y z es igual a 0, 1 ó 2.

Además de ello, asimismo pueden obtenerse compuestos de las fórmulas generales (II) y/o (III).

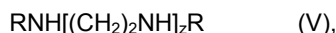
En particular, el producto bruto o bien la mezcla de productos se puede obtener

- A) haciendo reaccionar un organosilano halógeno-funcional de la fórmula general (IV)



en donde X representa Cl, Br o J, Z representa un grupo alquilo bivalente de la serie $-CH_2-$, $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$ o $-(CH_2)(CH)CH_3(CH_2)-$, los grupos R' son iguales o diferentes y R' representa un hidrógeno (H) o un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de C, lineal o ramificado, o un grupo arilo, los grupos R'' son iguales o diferentes y R'' representa un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de C, lineal o ramificado, o un grupo arilo, y n es igual a 0, 1, 2 ó 3,

con amoníaco en exceso o una amina orgánica de la fórmula general (V)



en donde los grupos R son iguales o diferentes y R representa hidrógeno (H) o un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de C, lineal o ramificado, preferiblemente H o n-butilo, y z es igual a 0,1 ó 2,

bajo presión, es decir, bajo presión normal (presión ambiente) o bajo presión elevada, y aumento de la temperatura, preferiblemente a 1 hasta 120 bar y 10 a 140°C, en fase líquida,

- B) a continuación, se separa amoníaco en exceso o amina orgánica, preferiblemente se destila o se lleva a cabo una separación de fases de una fase sólida o bien inorgánica y orgánica y, en este caso, permanece completamente disuelto en la fase líquida en cada caso el haluro de amonio o el hidrohaluro de amina orgánico,

- C) la fase líquida, así obtenida, se transfiere a un cristizador, en donde opcionalmente se puede añadir al menos un disolvente orgánico no polar, preferiblemente tolueno, y el cristizador se hace funcionar en una etapa de presión más baja que la etapa de reacción precedente o la presión ambiente, se separa haluro de amonio o bien hidrohaluro de amina orgánico y producto bruto.

A continuación, ventajosamente en otra etapa, se puede

- D) añadir al producto bruto o bien mezcla de productos, así obtenido, opcionalmente al menos un disolvente orgánico no polar, preferiblemente tolueno, añadir una lejía acuosa, dejar reaccionar, a continuación separar la fase acuosa de la fase orgánica, separar de la fase orgánica disolvente eventualmente presente, preferiblemente mediante destilación, y

- E) filtrar la fase orgánica que permanece en el sumidero y/u obtener mediante destilación fraccionada al menos un organosilano amino-funcional conforme a la fórmula (I), además se puede obtener, de manera sencilla y rentable, adicionalmente bis- y tris-aminosilanos conforme a las fórmulas (II) y/o (III) que, por norma general, resultan como productos secundarios de la síntesis de aminosilano.

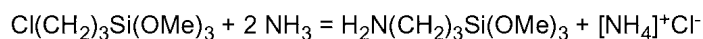
Conforme a la fórmula (I) se trata preferiblemente de compuestos de la serie 1-aminometiltrimetoxisilano, 1-aminometiltriethoxisilano, 1-aminometil-metildimetoxisilano, 1-aminometil-metildietoxisilano, 2-aminoetiltrimetoxisilano, 2-aminoetiltriethoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano (AMMO), 3-aminopropiltriethoxisilano (AMEO), 3-aminopropilmetildimetoxisilano, 3-aminopropilmetildietoxisilano, N-metil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-metil-3-aminopropiltriethoxisilano, N-butil-3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropildimetildietoxisilano, 3-aminopropil-dimetiletoxosilano, 3-aminopropiltrimetilsilano, 3-amino-2-metilpropil-trimetoxisilano, 3-amino-2-metilpropiltriethoxisilano, N-[2-amino-etil]-3-aminopropiltrimetoxisilano (DAMO), N-[2-aminoetil]-3-aminopropiltriethoxisilano, N-[2-aminoetil]-3-aminopropil-metildimetoxisilano, N-[2-aminoetil]-3-aminopropilmetildietoxisilano, N,N-bis[2-aminoetil]-3-aminopropiltrimetoxisilano, N,N-bis[2-aminoetil]-3-aminopropiltriethoxisilano, N-[2-aminoetil]-N'-[2-aminoetil]-3-aminopropil-trimetoxisilano, N-[2-aminoetil]-N'-[2-

aminoetil]-3-aminopropiltriethoxisilano, por nombrar sólo unos cuantos ejemplos.

Como organoalcóxido silano halógeno-funcional de la fórmula general (IV) se pueden emplear preferiblemente, pero no de manera exclusiva, 3-cloropropiltrimetoxisilano, 3-cloropropiltriethoxisilano, 3-cloropropilmetildimetoxisilano o 3-cloropropilmetildietoxisilano. Sin embargo, también se pueden utilizar otros cloroalquilalcóxidos silanos, por ejemplo 3-cloropropildietilmetoxisilano o 3-cloropropilmetilpropilmetoxisilano.

Además, en la preparación de alcóxidos silanos organoalquil-funcionales de la fórmula general (I) se puede emplear, en lugar del amoníaco ya mencionado, una amina orgánica de la fórmula general (V), por ejemplo, pero no exclusivamente, metilamina, dimetilamina, etilamina, dietilamina o propilamina.

En dichos procedimientos de preparación para organosilanos amino-funcionales se forman, por norma general, residuos, es decir, hidrhaluros o bien sales halogenadas, en particular hidrcloruros o bien cloruros. El proceso puede explicarse a modo de ejemplo por las siguientes ecuaciones:



El residuo procedente de la separación de sales del procedimiento de preparación de aminosilano puede presentarse en forma sólida o líquida y precipita preferiblemente en una unidad de cristalización.

El organosilano amino-funcional con contenido en haluros de amonio y/o hidrhaluros de amina a elaborar de acuerdo con la invención, en particular un producto bruto correspondiente o bien una mezcla de productos puede combinarse, bajo buena mezcladura a fondo, ventajosamente primero, es decir, opcionalmente con un disolvente orgánico esencialmente no polar, preferiblemente elegido de la serie hexano, heptano, octano, ciclohexano, en particular tolueno y/u otros disolventes no polares.

A continuación, la mezcla se trata con una lejía acuosa, 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. Como lejía se utiliza preferiblemente una lejía de NaOH o KOH. 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 de pH superiores a 12. El volumen de la fase acuosa puede determinarse mediante la cantidad de NaCl formada durante el tratamiento y depende, por norma general, del contenido libre en cloruro de la materia prima.

De manera adecuada, la mezcla, así obtenida, se deja que reaccione con agitación hasta durante 30 minutos, preferiblemente durante 10 segundos a 10 minutos, de manera particularmente preferida durante 15 segundos a 5 minutos, de manera muy particularmente preferida durante 20 segundos a 3 minutos, en particular durante 25 segundos a 1 minuto.

Preferiblemente, el tratamiento 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 trabaja preferiblemente en una caldera con agitador caldeable/refrigerable con un fondo que termina en punta de forma cónica incluida la salida del fondo y una ventana de visualización. La caldera y el mecanismo agitador están hechos preferiblemente de un material anticorrosivo, por ejemplo acero noble o acero esmaltado.

Por norma general, ya después de un breve tiempo de reposo se configuran dos fases que se presentan nítidamente separadas una de otra. Después de la configuración de las dos fases, se puede dejar salir la fase acuosa de la fase orgánica a través de la válvula del fondo de la caldera y, de esta forma, se puede separar de la fase orgánica.

La fase acuosa contiene, por norma general, la sal formada en la reacción en forma disuelta, de esta manera la fase acuosa contiene, por ejemplo en el caso del empleo de lejía de sosa, NaCl disuelto. De manera adecuada, la

fase acuosa separada debería presentar, además de ello, todavía un valor de pH de al menos 12.

La fase orgánica puede transformarse entonces en otra unidad de separación, por ejemplo en una destilación, o puede conducirse a través de un evaporador de capa delgada o bien a través de un evaporador de corto recorrido. Allí se separa el disolvente orgánico, preferiblemente tolueno, de manera adecuada mediante separación a presión reducida.

La fase orgánica obtenible según el procedimiento de acuerdo con la invención puede, sin embargo, someterse a una destilación de precisión, con el fin de obtener de esta manera los respectivos componentes individuales de la fase orgánica obtenida de acuerdo con la invención.

En particular, el procedimiento de acuerdo con la invención se puede llevar a cabo para la preparación de 1-aminometiltrimetoxisilano, 1-aminometiltrietoxisilano, 1-aminometil-metildimetoxisilano, 1-aminometil-metildietoxisilano, 2-aminoetiltrimetoxisilano, 2-aminoetiltrietoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano (AMMO), 3-aminopropiltrietoxisilano (AMEO), 3-aminopropilmetildimetoxisilano, 3-aminopropilmetildietoxisilano, N-metil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-metil-3-aminopropiltrietoxisilano, N-butil-3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropildimetilmetoxisilano, 3-aminopropildimetiletoxosilano, 3-aminopropiltrimetilsilano, 3-amino-2-metilpropiltrimetoxisilano, 3-amino-2-metilpropiltrietoxisilano, N-[2-amino-etil]-3-aminopropiltrimetoxisilano (DAMO), N-[2-aminoetil]-3-aminopropiltrietoxisilano, N-[2-aminoetil]-3-aminopropil-metildimetoxisilano, N-[2-aminoetil]-3-aminopropilmetildietoxisilano, N,N-bis[2-aminoetil]-3-aminopropiltrimetoxisilano, N,N-bis[2-aminoetil]-3-aminopropiltrietoxisilano, N-[2-aminoetil]-N'-[2-aminoetil]-3-aminopropil-trimetoxisilano, N-[2-aminoetil]-N'-[2-aminoetil]-3-aminopropiltrietoxisilano, por nombrar sólo unos cuantos ejemplos, y composiciones correspondientes que contienen organosilanos bis- y tris-amino-funcionales de acuerdo con la invención, es decir, una composición que contiene las correspondientes aminas bis- y tris-sililadas conformes a las fórmulas generales (II) y (III).

En el caso de la forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, precedentemente descrita, en general se puede hacer reaccionar un organosilano halógeno-funcional de la fórmula general (II) con amoníaco en exceso o una amina orgánica de la fórmula general (III) bajo presión y aumento de la temperatura en fase líquida. A continuación, el amoníaco en exceso o la amina orgánica se puede separar bajo presión, por ejemplo mediante destilación o bien separación por cromatografía de resolución instantánea, permaneciendo el haluro de amonio o el hidrohaluro de amina orgánico resultante en este caso, de manera adecuada disuelto por completo en la fase líquida. La fase líquida, así obtenida, puede entonces transferirse a un cristalizador, disponiendo en el cristalizador un líquido orgánico o de silicio orgánico o una mezcla a base de dichos líquidos, preferiblemente tolueno o hexano, heptano, octano, ciclohexano o una mezcla de los mismos, y haciendo funcionar el cristalizador a una etapa de presión menor que la etapa de reacción precedente. Por norma general, en este caso, las cantidades residuales de amoníaco o amina orgánica son separadas por destilación eventualmente de manera adicional mediante una aportación de energía controlada en temperatura. Sin embargo, el cristalizador puede también enfriarse. La sal con contenido en haluro de amonio o hidrohaluro de amina orgánico que resulta aquí en el cristalizador puede entonces separarse del producto bruto, por ejemplo mediante filtración y el organosilano amino-funcional puro puede obtenerse a partir del producto bruto, ventajosamente mediante tratamiento acuoso. Para la obtención del producto puro puede llevarse a cabo adicionalmente una destilación eventualmente fraccionada que puede hacerse funcionar bajo presión normal o bajo presión reducida. Además de ello, el residuo que resulta en este caso puede asimismo ser tratado y, de esta forma, puede aprovecharse de una manera sencilla y rentable para la obtención de una composición bis- y tris-amino-funcional, añadiendo a dicho residuo un disolvente orgánico esencialmente no polar y una lejía acuosa fuerte, mezclando y dejando que reaccionen. A continuación, la fase acuosa, con contenido en sales, se puede separar de la fase orgánica, y de la fase orgánica se retira el disolvente, preferiblemente a presión reducida. Para la obtención de una composición con contenido en organosilanos bis- y tris-amino-funcionales puede filtrarse, además, la fase orgánica que permanece en el sumidero (véase para ello la solicitud alemana paralela 10 2008 002 183.0 "Verfahren zur Aufarbeitung salzhaltiger Rückstände aus der Herstellung von aminofunktionellen Organosilanen" (Procedimiento para el tratamiento de residuos con contenido en sales a partir de la preparación de organosilanos amino-funcionales)).

Un aminosilano de este tipo tratado de manera sencilla y rentable puede utilizarse ventajosamente como inductor de la adherencia, como componente en sistemas de revestimiento, como componente en pinturas y barnices, como coadyuvante de perforaciones, como agente o como aditivo en la obtención y el transporte de petróleo tal como se desprende, por ejemplo, de los documentos WO 05/124100, WO 05/124099, US 4.498.538, US 4.580.633 así como US 2004/0177957 A1, así como en calidad de agente o en un agente para consolidar o reticular capas de terreno particularmente ricas en arena, como componente en resinas epoxídicas así como

fenólicas, así como componente en materiales sintéticos, como componente en vidrios orgánicamente modificados, para la modificación de superficies de fibras de vidrio y minerales, para el refuerzo de fibras de vidrio de materiales sintéticos, como componente en acabados y para el tratamiento de cargas y pigmentos, así como en calidad de aditivo en masas de pegamento y de sellado.

Por consiguiente, es asimismo objeto de la presente invención el uso de un aminosilano preparado de acuerdo con la invención para las aplicaciones precedentemente mencionadas.

La presente invención se explica con mayor detalle mediante el siguiente ejemplo, sin limitar el objeto.

Ejemplos

Titulación potenciográfica directa para la determinación de cloruro hidrolizable con nitrato de plata

Intervalo de aplicación: 6 – 1000 mg / kg

Productos químicos:

agua	: agua destilada o desionizada
ácido acético	: p. ej. $\geq 99,8\%$ (ácido acético glacial), tiempo de conservación 5 años
etanol	: desnaturalizado, tiempo de conservación 10 años
nitrato de plata	: 0,1 mol/l, disolución de calibrado, p. ej. lista para ser utilizada de Merck, tiempo de conservación: 2 años, después de la fisura inicial, 2 meses
nitrato de plata	: 0,01 mol/l o bien 0,005 mol/l, disolución de calibrado, se prepara mediante dilución de la disolución a partir de 6,4, tiempo de conservación, 2 meses
cloruro de sodio	: 0,01 mol/l, disolución de calibrado, tiempo de conservación: 6 meses preparación de la disolución de calibrado a partir de una ampolla, p. ej. Titrisol7 de Merck con $c(\text{NaCl}) = 0,1 \text{ mol/l}$

Aparatos y software:

vasos de precipitado de 150 ml, forma alta
probetas graduadas de 10 ml, 25 ml y 100 ml
dispositivo automático de titulación, p. ej. Metrohm 682 con electrodo de referencia de varilla de plata y de Ag/AgCl
mecanismo agitador magnético y varillita agitadora revestida con teflón

Prescripción de trabajo:

La cantidad de muestra correspondiente se añade a un vaso de precipitado de 150 ml y se mezcla con 20 ml de etanol y 80 ml de ácido acético. A continuación, se titula por potenciografía con disolución de nitrato de plata. Con las mismas cantidades de reactivo se determina un valor ciego.

Evaluación:

El procesador de titulación se programa, por norma general, de modo que después de la titulación, la porción en masa de cloruro se expresa directamente en mg/kg.

Para ello, así como para la evaluación manual sirve la siguiente fórmula:

$$\frac{(V_T - V_{BI}) \times c_{\text{AgNO}_3} \times 35,5 \times 1\,000}{E} = \text{mg Cl}^- / \text{kg}$$

E

	V_T	= consumo de disolución de AgNO_3 en ml
	V_{BI}	= consumo ciego determinado de disolución de AgNO_3 en ml
	C_{AgNO_3}	= concentración de la disolución de AgNO_3 en mol/l
	35,5	= masa molar de cloruro en g/mol
5	1000	= factor de conversión en g/kg
	E	= peso neto en g

Ejemplo 1

10 Preparación de 3-(n-butilamino)propiltrimetoxisilano

328,95 g 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 bares se dosificaron 298,5 g de CPTMO por medio de una bomba (5 ml/min). 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 de presión el reactor, la n-butilamina se separó por destilación a 145°C. La masa cristalina se mezcló con 1295 g de tolueno y se transfirió en caliente a un embudo de decantación. Después se añadió una disolución acuosa fría (113,2 g de NaOH y 329 g de H_2O) y se mezcló intensamente durante 30 s. La subsiguiente separación de fases duró 30 s.

Peso total de la fase acuosa: 497 g

20 Peso total de la fase orgánica: 1609 g

La fase orgánica se liberó de tolueno en el evaporador rotatorio a 89 hasta 95 mbar y a 57 a 65°C. A continuación, el producto se destiló a 3 mbar y 126°C.

1. fracción (tolueno): 1217 g
 2. fracción (producto): 271,9 g, líquido incoloro transparente
- rendimiento: 72%.

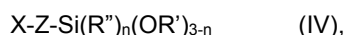
REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el tratamiento de un organosilano amino-funcional con contenido en haluros de amonio y/o hidroháluros de amina orgánicos, en el que al organosilano amino-funcional con contenido en haluros de amonio

y/o hidroháluros de amina orgánicos

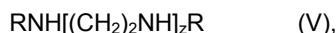
- se le añade opcionalmente al menos un disolvente orgánico no polar,
- se le añade una lejía acuosa,
- se le deja reaccionar,
- a continuación, se separa la fase acuosa de la fase orgánica,
- a partir de la fase orgánica se separa disolvente eventualmente presente y
- se obtiene la fase orgánica remanente.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que primero se hace reaccionar un organosilano halógeno-funcional de la fórmula general (IV)



en donde X representa Cl, Br o J, Z representa un grupo alquilo bivalente de la serie $-\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_3-$, $-(\text{CH}_2)_4-$ o $-(\text{CH}_2)(\text{CH})\text{CH}_3(\text{CH}_2)-$, los grupos R' son iguales o diferentes y R' representa un hidrógeno (H) o un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de C, lineal o ramificado, o un grupo arilo, los grupos R'' son iguales o diferentes y R'' representa un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de C, lineal o ramificado o un grupo arilo, y n es igual a 0, 1, 2 ó 3,

con amoníaco en exceso o una amina orgánica de la fórmula general (V)



en donde los grupos R son iguales o diferentes y R representa hidrógeno (H) o un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de C, lineal o ramificado, y z es igual a 0, 1 ó 2,

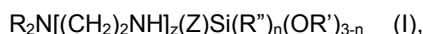
- a partir de la mezcla de productos de reacción, así obtenida, se separa el amoníaco en exceso o bien la amina orgánica que no ha reaccionado así como la sal sólida eventualmente precipitada, pudiendo añadirse de manera opcional al menos un disolvente orgánico no polar y, a continuación,

- se trata en condiciones acuosas la mezcla de productos con contenido en haluros de amonio y/o hidroháluros de amina, así obtenida, en donde

- se añade opcionalmente al menos un disolvente orgánico no polar,
- se añade una lejía acuosa,
- se deja reaccionar,
- se separa la fase acuosa de la fase orgánica,

- eventualmente a partir de la fase orgánica se separa disolvente y

- a partir de la fase orgánica remanente se obtiene al menos un organosilano amino-funcional conforme a la fórmula (I)



en donde los grupos R son iguales o diferentes y R representa hidrógeno (H) o un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de C, lineal o ramificado, los grupos R' son iguales o diferentes y R' representa hidrógeno (H) o un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de C, lineal o ramificado, o un grupo arilo, los grupos R'' son iguales o diferentes y R'' representa un grupo alquilo con 1 a 8 de átomos de C, lineal o ramificado, o un grupo arilo, Z representa un grupo alquilo bivalente de la serie $-\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_3-$, $-(\text{CH}_2)_4-$ o $-(\text{CH}_2)(\text{CH})\text{CH}_3(\text{CH}_2)-$, y n es igual a 0, 1, 2 ó 3, y z es igual a 0, 1 ó 2.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que a la mezcla de productos procedente de la síntesis de aminosilano se agrega, con agitación, un disolvente orgánico no polar, además, se añade una lejía acuosa fuerte, se deja reaccionar bajo buena mezclado a fondo durante 10 segundos a 30 minutos y, a continuación, se permite la formación de dos fases.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que como disolvente orgánico no polar

se emplea tolueno.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que como lejía acuosa se emplea una lejía de sodio o potasio.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que se emplea una lejía acuosa con un valor del pH de 12 a 14.

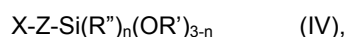
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que después de la adición de la lejía se deja reaccionar a una temperatura en el intervalo de 5 a 100°C.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que el disolvente orgánico presente se separa por destilación de la fase orgánica a la presión ambiente o a presión reducida.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que se filtra la fase orgánica que permanece después de la separación de fases.

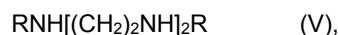
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que

- A) se hace reaccionar un organosilano halógeno-funcional de la fórmula general (IV)



en donde X representa Cl, Br o J, Z representa un grupo alquilo bivalente de la serie -CH₂-, -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄- o -(CH₂)(CH)CH₃(CH₂)-, los grupos R' son iguales o diferentes y R' representa un hidrógeno (H) o un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de C, lineal o ramificado, o un grupo arilo, los grupos R'' son iguales o diferentes y R'' representa un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de C, lineal o ramificado, o un grupo arilo, y n es igual a 0, 1, 2 ó 3,

con amoníaco en exceso o una amina orgánica de la fórmula general (V)



en donde los grupos R son iguales o diferentes y R representa hidrógeno (H) o un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de C, lineal o ramificado, y z es igual a 0, 1 ó 2,

bajo presión y aumento de la temperatura, en fase líquida,

- B) a continuación, se separa amoníaco en exceso o amina orgánica y, en este caso, permanece completamente disuelto en la fase líquida el haluro de amonio o el hidroháluro de amina orgánico,

- C) la fase líquida, así obtenida, se transfiere a un cristalizador, en donde opcionalmente se puede añadir al menos un disolvente orgánico no polar, y el cristalizador se hace funcionar en una etapa de presión más baja que la etapa de reacción precedente o a la presión ambiente, se separa haluro de amonio o bien hidroháluro de amina orgánico y producto bruto,

- D) se añade al producto bruto o bien mezcla de productos, así obtenido, opcionalmente al menos un disolvente orgánico no polar, se añade una lejía acuosa, se deja reaccionar, a continuación se separa la fase acuosa de la fase orgánica, se separa disolvente de la fase orgánica, y

- E) se filtra la fase orgánica que permanece en el sumidero y/o se obtiene mediante destilación al menos un organosilano amino-funcional conforme a la fórmula (I).