



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101597301 B

(45) 授权公告日 2015. 07. 01

(21) 申请号 200910141343. 9

(22) 申请日 2009. 06. 02

(30) 优先权数据

102008002183. 0 2008. 06. 03 DE

(73) 专利权人 赢创德固赛有限责任公司

地址 德国埃森

(72) 发明人 P·艾伯特 E·朱斯特

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 石克虎 林森

(51) Int. Cl.

C07F 7/18(2006. 01)

C07F 7/10(2006. 01)

(56) 对比文件

EP 1111002 B1, 2007. 10. 10, 说明书第
18-22 段、第 16-17 段.

US 5260470 A, 1993. 11. 09, 全文.

CN 101184766 A, 2008. 05. 21, 全文.

审查员 常晓屿

权利要求书2页 说明书10页

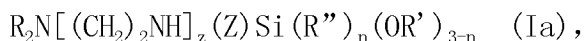
(54) 发明名称

用于后处理来自制备氨基官能有机硅烷的含
盐残留物的方法

(57) 摘要

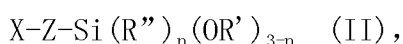
本发明涉及用于后处理来自制备氨基官能有机硅烷的含盐残留物的方法。具体地,本发明涉及一种用于后处理来自通式(I)的氨基官能有机硅烷的制备的残留物的方法: $R_2N[(CH_2)_2NH]_z(Z)Si(R'')_n(OR')_{3-n}(Ia)$,其中各基团如说明书中所述,其中根据式(Ia)的氨基官能有机硅烷的制备基于通式(II)的卤素官能有机硅烷与过量的氨或者通式(III)的有机胺的反应和随后分离并后处理粗产物和产生的含盐的残留物: $X-Z-Si(R'')_n(OR')_{3-n}(II)$,其中各基团如说明书中所述; $RNH[(CH_2)_2NH]_zR(III)$,其中各基团如说明书中所述,其中-向残留物添加基本非极性的有机溶剂和含水碱液,-反应,-然后使水相与有机相分离,-从有机相中分离掉有机溶剂,和-得到留下的有机相。此外,本发明还涉及含有特定的双氨基官能和三氨基官能的有机硅烷的组合物及其用途。

1. 一种用于后处理含卤化铵和 / 或有机胺氢卤化物的残留物的方法, 所述含卤化铵和 / 或有机胺氢卤化物的残留物来自通式 (Ia) 的氨基官能有机硅烷的制备:



其中基团 R 是相同或不同的, 且 R 表示氢 (H) 或具有 1-4 个碳原子的直链或支化的烷基; 基团 R' 是相同的或不同的, 且 R' 表示氢 (H) 或具有 1-8 个碳原子的直链或支化的烷基, 或者芳基; 基团 R'' 是相同的或不同的, 且 R'' 表示具有 1-8 个碳原子的直链或支化的烷基, 或者芳基; Z 表示选自下面系列的二价烷基: $-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 或 $-(CH_2)(CH)CH_3(CH_2)-$; n 等于 0、1、2 或 3; 且 z 等于 0、1 或 2,

其中根据式 (Ia) 的氨基官能有机硅烷的制备基于下面步骤: 让通式 (II) 的卤素官能有机硅烷与过量的氨或者通式 (III) 的有机胺反应, 和随后分离并后处理粗产物和产生的含盐残留物:



其中 X 表示 Cl、Br 或 I, Z 表示选自下面系列的二价烷基: $-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 或 $-(CH_2)(CH)CH_3(CH_2)-$; 基团 R' 是相同的或不同的, 且 R' 表示氢 (H) 或具有 1-8 个碳原子的直链或支化的烷基, 或者芳基; 基团 R'' 是相同的或不同的, 且 R'' 表示具有 1-8 个碳原子的直链或支化的烷基, 或者芳基; n 等于 0、1、2 或 3;



其中基团 R 是相同的或不同的, 且 R 表示氢 (H) 或具有 1-4 个碳原子的直链或支化的烷基; 且 z 等于 0、1 或 2,

其中

- 向所述残留物添加非极性的有机溶剂和含水碱液,
- 让所述混合物反应,
- 然后使所述水相与所述有机相分离,
- 从所述有机相中分离掉所述有机溶剂, 和
- 得到留下的有机相,

其中使用氢氧化钠水溶液或氢氧化钾水溶液作为含水碱液。

2. 权利要求 1 的方法, 其特征在于, 后处理含有卤化铵和 / 或有机胺氢卤化物的残留物, 该残留物是在粗产物的蒸馏后处理时产生的。

3. 权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于, 在搅拌条件下向来自粗产物的蒸馏后处理的残留物添加有机溶剂, 还有 pH 值为至少 12 的含水的强碱液, 在彻底混合条件下反应至多 30 分钟和然后让其形成两相。

4. 权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于, 使用甲苯作为有机溶剂。

5. 权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于, 使用 pH 值为 12-14 的含水碱液。

6. 权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于, 在添加碱液后让这样获得的混合物在搅拌条件下反应 10 秒直至 30 分钟。

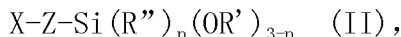
7. 权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于, 在添加碱液后在 5-100°C 的温度反应。

8. 权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于, 在降低的压力下从所述有机相蒸馏除去所述有机溶剂。

9. 权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于, 在相分离后对留下的有机相进行过滤。

10. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中,

-A) 让通式 (II) 的卤素官能的有机硅烷与过量的氨或者通式 (III) 的有机胺在压力下和升高温度条件下在液相中反应,



其中 X 表示 Cl、Br 或 I, Z 表示选自下面系列的二价烷基: $-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 或 $-(\text{CH}_2)(\text{CH})\text{CH}_3(\text{CH}_2)-$; 基团 R' 是相同的或不同的, 且 R, 表示氢 (H) 或具有 1-8 个碳原子的直链或支化的烷基, 或者芳基; 基团 R'' 是相同的或不同的, 且 R'' 表示具有 1-8 个碳原子的直链或支化的烷基, 或者芳基; 且 n 等于 0、1、2 或 3;

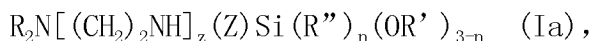


其中基团 R 是相同的或不同的, 且 R 表示氢 (H) 或者具有 1-4 个碳原子的直链或支化的烷基, 且 z 等于 0、1 或 2,

-B) 然后分离掉过量的氨或有机胺, 和其中卤化铵或有机胺氢卤化物以溶解形式完全保留在液相中,

-C) 将这样得到的液相输送到结晶器中, 其中让该结晶器在比前面反应阶段更低的压力阶段运行, 分离卤化铵和 / 或有机胺氢卤化物与粗产物,

-D) 通过蒸馏由粗产物获得至少一种根据式 (Ia) 的氨基官能有机硅烷,



其中基团 R 是相同或不同的, 且 R 表示氢 (H) 或具有 1-4 个碳原子的直链或支化的烷基; 基团 R' 是相同的或不同的, 且 R' 表示氢 (H) 或具有 1-8 个碳原子的直链或支化的烷基, 或者芳基; 基团 R'' 是相同的或不同的, 且 R'' 表示具有 1-8 个碳原子的直链或支化的烷基, 或者芳基; Z 表示选自下面系列的二价烷基: $-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 或 $-(\text{CH}_2)(\text{CH})\text{CH}_3(\text{CH}_2)-$; n 等于 0、1、2 或 3; 且 z 等于 0、1 或 2, 和

-E) 向来自蒸馏的残留物添加非极性的有机溶剂和 pH 值为至少 12 的含水的强碱液, 混合并使其反应, 然后使含盐的水相与有机相分离, 从该有机相中蒸馏出所述有机溶剂, 并任选地过滤保留在塔底的有机相和获得产物。

用于后处理来自制备氨基官能有机硅烷的含盐残留物的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于后处理含盐残留物的新方法,所述含盐残留物例如是在通过卤素官能(halogenfunktionell)的有机硅烷与过量氨或有机胺反应制备氨基官能有机硅烷时产生的。此外,本发明还特别地涉及含有双氨基官能和三氨基官能(bis-und tris-aminofunktionell)的有机硅烷的组合物及其用途。氨基官能的有机硅烷在下文中也被简称为氨基硅烷(Aminosilane)。此外,含有卤化铵和/或有机胺氢卤化物(Aminhydrohalogenide)的残留物(Rückstand)(例如在通过卤素官能的有机硅烷与氨或有机胺反应制备氨基官能有机硅烷时产生的)在此处和下文中也被简称为含盐残留物或者更简短地称为残留物。

背景技术

[0002] 氨基硅烷具有多方面的应用领域。它们例如被用于玻璃纤维上浆(Glasfaserschlichten)或者在铸造工业中用作加工助剂,它们还用作存储稳定树脂的粘附助剂(Haftvermittler)。

[0003] 长久以来已知的是,特别是由氯官能有机硅烷和氨或者有机胺制备氨基官能的有机硅烷,其中需要将所形成的氯化铵或所形成的有机胺盐酸盐分离掉(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)。

[0004] 在EP 1 262 484 A2、EP 1 209 162 A2和DE 101 40 563 A1中以如下方式运行,也即使制备方法经历不同的压力阶段,由此尤其导致可以减少盐粘接问题引起的后果。

[0005] 用于通过相应的卤素有机官能硅烷与氨或胺反应来制备氨基官能有机硅烷的方法的共同之处在于,其中产生通常需要处置的含盐的残留物。所述残留物可以包含例如氯化铵、3-氨基丙基三乙氧基硅烷盐酸盐(所谓的AMEO-盐酸盐)以及双-AMEO-盐酸盐以及三-AMEO-盐酸盐,视需要相应的水解引起的二硅氧烷(Disiloxane)等。关于利用这些残留物的尝试常由于该残留物的高氯化物含量而失败。

发明内容

[0006] 因此,本发明的目的在于发现在制备氨基官能的有机硅烷时的创造价值地后处理的另外的可能方式。特别希望导致经济地利用来自氨基官能有机硅烷制备的含盐残留物。

[0007] 所述目的通过根据本发明的权利要求的相应描述得以解决。

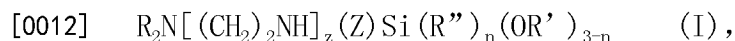
[0008] 已经出人意料地发现,来自氨基硅烷的盐酸盐可以用强碱性的水溶液后处理,而不发生显著量的所含氨基烷氧基硅烷的水解。本发明方法有利地可普遍应用于所有氨基官能的有机硅烷。特别是可以由此有利地提供简单和经济的创造价值地后处理来自氨基硅烷合成的残留物(特别是来自氨基硅烷合成的蒸馏的残留物)的可能方式。

[0009] 这样,以出人意料的方式发现,可以以简单和经济的方式后处理来自氨基官能的

有机硅烷的制备的含有卤化铵和 / 或有机胺氢卤化物的残留物, 其中所述制备基于卤素官能的 (优选氯官能的) 有机烷氧基硅烷与过量的氨或有机胺 (优选在压力和液相中) 反应, 并随后分离并后处理粗产物和产生的盐 ; 其中首先任选地向所述残留物添加基本非极性的有机溶剂, 再与含水的强碱液混合、反应 (其中优选控制反应的持续时间), 然后在形成两相之后使水相和有机相分离, 从有机相中分离掉有机溶剂, 并得到保留在塔底 (Sumpf) 的有机相。这样, 有利地在过滤有机相之后, 以简单和经济的方式得到澄清的通常为黄色至暗橙色的含有高价值双氨基官能和三氨基官能的有机硅烷的组合物, 人们可以将其以高的附加值 (**Wertschöpfung**) 应用于非桥连氨基官能有机硅烷场合的许多应用情况。此外, 根据本发明方法获得的组合物的可水解氯化物的含量有利地低于 100 重量 ppm 直至检测限 (6 重量 ppm)。可水解氯化物的实例尤其为有机胺盐酸盐、氯化铵、氯硅烷等。可水解的氯化物可以例如借助硝酸盐用电位图法 (potentiografisch) 进行测定。

[0010] 在上述氨基官能有机硅烷的制备中作为副产物产生的双氨基官能或三氨基官能的有机硅烷 (下文中也被称为双 - 甲硅烷基化和三 - 甲硅烷基化的胺) 通常被理解为桥连的 (verbrückte) 氨基硅烷。所述氨基官能的有机硅烷例如由下面通式表示。

[0011] 非桥连的氨基官能的有机硅烷 (也即单甲硅烷基化的胺) 可以通过通式 (Ia) 表示 :

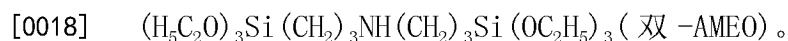
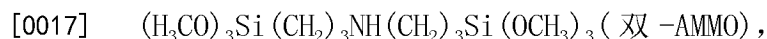


[0013] 其中基团 R 是相同或不同的, 且 R 表示氢 (H) 或具有 1-4 个碳原子的直链或支化的烷基, 优选 H 或正丁基 ; 基团 R' 是相同的或不同的, 且 R' 表示氢 (H) 或具有 1-8 个碳原子的直链或支化的烷基, 或者芳基, 优选甲基或乙基 ; 基团 R'' 是相同的或不同的, 且 R'' 表示具有 1-8 个碳原子的直链或支化的烷基, 例如甲基、乙基、丙基、丁基, 优选甲基, 或者芳基 ; Z 表示选自下面系列的二价烷基 : $-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 或 $-(CH_2)(CH)CH_3(CH_2)-$, 优选丙基 ; n 等于 0、1、2 或 3, 优选 0 ; 且 z 等于 0、1 或 2。

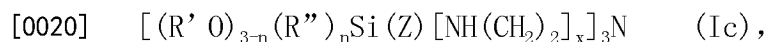
[0014] 双氨基官能的有机硅烷 (也即双 - 甲硅烷基化的胺) 可以通过通式 Ib 表示 :

[0015] $(R'O)_{3-n}(R'')_nSi(Z)[NH(CH_2)_2]_yNR[(CH_2)_2NH]_z(Z)Si(R'')_n(OR')_{3-n} \quad (Ib)$, 其中 R 表示氢 (H) 或具有 1-4 个碳原子的直链或支化的烷基, 优选 H 或正丁基 ; 基团 R' 是相同的或不同的, 且 R' 表示氢 (H) 或具有 1-8 个碳原子的直链或支化的烷基, 或者芳基, 优选甲基或乙基 ; 基团 R'' 是相同的或不同的, 且 R'' 表示具有 1-8 个碳原子的直链或支化的烷基, 例如甲基、乙基、丙基、丁基, 优选甲基, 或者芳基 ; 基团 Z 是相同的或不同的, 且 Z 表示选自下面系列的二价烷基 : $-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 或 $-(CH_2)(CH)CH_3(CH_2)-$, 优选丙基, n 独立地等于 0、1、2 或 3, 优选 0, 且 y 以及 z 独立地等于 0、1 或 2。

[0016] 优选



[0019] 三氨基官能的有机硅烷, 也即三 - 甲硅烷基化的胺, 通常由通式 (Ic) 表示 :



[0021] 其中基团 R' 是相同的或不同的, 且 R' 表示氢 (H) 或具有 1-8 个碳原子的直链或支化的烷基, 或者芳基, 优选甲基或乙基 ; 基团 R'' 是相同的或不同的, 且 R'' 表示具有 1-4 个碳原子的直链或支化的烷基, 例如甲基、乙基、丙基、丁基, 优选甲基, 或者芳基 ; 基团 Z 是相

同的或不同的,且 Z 表示选自下面系列的二价烷基: $-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 或 $-(\text{CH}_2)(\text{CH})\text{CH}_3(\text{CH}_2)-$, 优选丙基, n 独立地等于 0、1、2 或 3, 优选 0, 且 x 独立地等于 0、1 或 2。

[0022] 优选

[0023] $[(\text{H}_3\text{CO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_3\text{N}$ (三-AMMO),

[0024] $[(\text{H}_5\text{C}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_3\text{N}$ (三-AMEO)。

[0025] 因此,本发明的主题是一种用于后处理来自通式 (Ia) 的氨基官能有机硅烷的制备的含卤化铵和 / 或有机胺氢卤化物的残留物的方法:

[0026] $\text{R}_2\text{N}[(\text{CH}_2)_2\text{NH}]_z(\text{Z})\text{Si}(\text{R}'')_n(\text{OR}')_{3-n}$ (Ia),

[0027] 其中基团 R 是相同或不同的,且 R 表示氢 (H) 或具有 1-4 个碳原子的直链或支化的烷基;基团 R' 是相同的或不同的,且 R' 表示氢 (H) 或具有 1-8 个碳原子的直链或支化的烷基,或者芳基;基团 R'' 是相同的或不同的,且 R'' 表示具有 1-8 个碳原子的直链或支化的烷基,或者芳基;Z 表示选自下面系列的二价烷基: $-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 或 $-(\text{CH}_2)(\text{CH})\text{CH}_3(\text{CH}_2)-$; n 等于 0、1、2 或 3;且 z 等于 0、1 或 2,

[0028] 其中根据式 (Ia) 的氨基官能有机硅烷的制备基于通式 (II) 的卤素官能有机硅烷与过量的氨或者通式 (III) 的有机胺的反应和随后分离并后处理粗产物和产生的盐:

[0029] $\text{X}-\text{Z}-\text{Si}(\text{R}'')_n(\text{OR}')_{3-n}$ (II),

[0030] 其中 X 表示 Cl、Br 或 J, 优选 Cl, Z 表示选自下面系列的二价烷基: $-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 或 $-(\text{CH}_2)(\text{CH})\text{CH}_3(\text{CH}_2)-$, 优选丙基;基团 R' 是相同的或不同的,且 R' 表示氢 (H) 或具有 1-8 个碳原子的直链或支化的烷基,或者芳基,优选甲基或乙基;基团 R'' 是相同的或不同的,且 R'' 表示具有 1-8 个碳原子的直链或支化的烷基,例如甲基、乙基、丙基、丁基,优选甲基,或者芳基; n 等于 0、1、2 或 3, 优选 0;

[0031] $\text{RNH}[(\text{CH}_2)_2\text{NH}]_z\text{R}$ (III),

[0032] 其中基团 R 是相同的或不同的,且 R 表示氢 (H) 或具有 1-4 个碳原子的直链或支化的烷基,优选 H 或正丁基;且 z 等于 0、1 或 2,

[0033] 其中产生含卤化铵和 / 或有机胺氢卤化物的残留物,优选来自所述粗产物的蒸馏后处理的残留物,

[0034] 其中

[0035] - 向所述残留物添加基本非极性的有机溶剂和含水碱液,

[0036] - 让所述混合物反应,优选在限定时间条件下反应,

[0037] - 然后使所述水相和所述有机相分离,

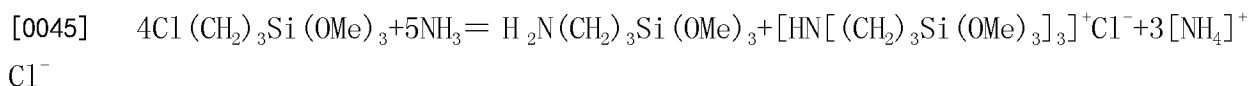
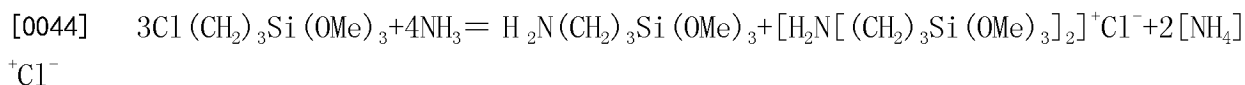
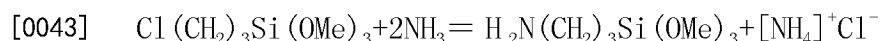
[0038] - 从所述有机相中分离掉所述有机溶剂,和

[0039] - 得到留下的有机相。

[0040] 作为通式 (II) 的卤素官能的有机烷氧基硅烷优选,但非排他性地,使用 3-氯丙基三甲氧基硅烷、3-氯丙基三乙氧基硅烷、3-氯丙基甲基二甲氧基硅烷或者 3-氯丙基甲基二乙氧基硅烷。但是也可以使用其它氯烷基烷氧基硅烷,例如 3-氯丙基二乙基甲氧基硅烷或 3-氯丙基甲基丙基乙氧基硅烷。

[0041] 此外人们在制备通式 (Ia) 的有机氨基烷基官能烷氧基硅烷时在上述提到氨的地方可以有利地使用通式 (III) 的有机胺,例如但非排他性地,使用甲胺、二甲胺、乙胺、二乙胺或丙胺。

[0042] 在用于氨基官能有机硅烷的所述制备方法形成了残留物,也即氢卤化物或卤盐。所述过程可以例如通过下面方程阐述:



[0046] 来自氨基硅烷制备方法的盐分离的残留物可以以固态或液态形式存在,并优选在结晶单元和/或在粗产物的蒸馏后处理过程中产生。

[0047] 根据本发明的有待后处理的残留物可以任选地先与基本非极性的有机溶剂相混合,所述有机溶剂优选选自下面系列:己烷、庚烷、辛烷、环己烷、特别是甲苯和其它非极性溶剂,然后特别是在良好混合条件下与含水碱液,优选pH值为至少12、特别优选13-14的强碱液相混合。所述pH值可以以本领域技术人员已知的方式测定,例如借助pH试纸。作为碱液优选使用氢氧化钠水溶液或氢氧化钾水溶液。

[0048] 含水碱液的浓度可以以如下方式选择:使得在后处理后所述水相达到12的pH值。优选超过12的pH值。水相的体积可以通过在后处理期间形成的NaCl的量测定,并通常取决于原料的游离氯含量(Chloridgehalt)。

[0049] 合适地,让这样得到的混合物在搅拌条件下反应至多30分钟,优选15秒至10分钟,特别优选20秒至5分钟,非常特别优选25秒至3分钟,尤其是30秒-1分钟。

[0050] 优选地,所述后处理在5-100°C,特别优选10-60°C,和非常特别优选20-40°C的温度进行。其中优选在含有包括底部排放装置(Bodenablass)的锥形底部和观察窗的可加热/可冷却的搅拌釜中进行加工。釜和搅拌装置(Rührwerk)优选由不生锈的材料,例如高品质钢(Edelstahl)或搪瓷钢构成。

[0051] 通常在短暂的搅拌时间后已经形成两相,它们以彼此清晰(scharf)分开的形式存在。在两相形成之后,可以通过釜的底部阀门(Bodenventil)让水相从该有机相排出,并由此与该有机相分离。

[0052] 所述水相通常含有在反应中形成的溶解形式的盐,在使用氢氧化钠水溶液时所述水相因而例如含有溶解的NaCl。此外,合适地,经分离的水相还具有至少12的pH值。

[0053] 所述有机相可以被输送到额外的分离单元(例如蒸馏)中,或者被输送经过薄膜蒸发器(Dünnschichtverdampfer)或者短程蒸发器(Kurzwegverdampfer)。优选在此除去该有机溶剂,优选甲苯,合适地通过在降低压力下分离除去。

[0054] 所述有机相留在塔底,为了获得含有双氨基官能和三氨基官能的有机硅烷的组合物,合适地将该有机相进行过滤和/或蒸馏。这样,可以根据本发明得到澄清的、通常无色的、黄色至暗橙色的含高价值双氨基官能和三氨基官能的有机硅烷的组合物,可以将它们有利地用于非桥连氨基官能有机硅烷处的许多应用场合。

[0055] 但是也可以让可根据本发明方法获得的有机相经历精馏(Feindestillation),以得到根据本发明获得的有机相的各成分。

[0056] 特别地,本发明方法可以如下运行:

[0057] 优选地,

[0058] -A) 让通式 (II) 的卤素官能的有机硅烷与过量的氨或者通式 (III) 的有机胺在压力下和升高温度条件下, 优选在 10-100 巴和 10-120°C, 在液相中反应,

[0059] $X-Z-Si(R'')_n(OR')_{3-n}$ (II),

[0060] 其中 X 表示 Cl、Br 或 J, Z 表示选自下面系列的二价烷基: $-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 或 $-(CH_2)(CH)CH_3(CH_2)-$; 基团 R' 是相同的或不同的, 且 R' 表示氢 (H) 或具有 1-8 个碳原子的直链或支化的烷基, 或者芳基; 基团 R'' 是相同的或不同的, 且 R'' 表示具有 1-8 个碳原子的直链或支化的烷基, 或者芳基; 且 n 等于 0、1、2 或 3;

[0061] $RNH[(CH_2)_2NH]_zR$ (III),

[0062] 其中基团 R 是相同的或不同的, 且 R 表示氢 (H) 或者具有 1-4 个碳原子的直链或支化的烷基, 优选 H 或正丁基, 且 z 表示 0、1 或 2,

[0063] -B) 然后分离掉过量的氨或有机胺, 例如通过闪蒸或蒸馏分离, 其中卤化铵或有机胺氢卤化物以溶解形式完全保留在液相中,

[0064] -C) 将这样得到的液相输送到结晶器 (Kristallisator) 中, 其中让该结晶器在比前面反应阶段更低的压力阶段运行, 分离卤化铵和 / 或有机胺氢卤化物与粗产物,

[0065] -D) 通过蒸馏由粗产物获得至少一种根据式 (Ia) 的氨基官能有机硅烷,

[0066] -E) 向来自蒸馏的残留物添加非极性的有机溶剂和含水的强碱液, 混合并使其反应, 然后使含盐的水相与有机相分离, 从该有机相中蒸馏出所述有机溶剂, 并任选地过滤保留在塔底的有机相以获得含有双氨基官能和三氨基官能的有机硅烷 (参见式 (Ib) 和 (Ic)) 的组合物。

[0067] 由此特别可以由否则将丢弃的来自粗产物 (D) 的蒸馏的残留物以有利地方式获得具有高附加值的含式 (Ib) 和 (Ic) 的双-甲硅烷基化和三-甲硅烷基化胺的组合物。

[0068] 优选地, 在制备下列物质时实施本发明的方法: 1-氨基甲基三甲氧基硅烷、1-氨基甲基三乙氧基硅烷、1-氨基甲基-甲基二甲氧基硅烷、1-氨基甲基-甲基二乙氧基硅烷、2-氨基乙基三甲氧基-硅烷、2-氨基乙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷 (AMMO)、3-氨基丙基三乙氧基硅烷 (AMEO)、3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、N-甲基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-甲基-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-丁基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基二甲基甲氧基硅烷、3-氨基丙基二甲基乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲基硅烷、3-氨基-2-甲基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基-2-甲基丙基三乙氧基硅烷、N-[2-氨基乙基]-3-氨基丙基三甲氧基硅烷 (DAMO)、N-[2-氨基乙基]-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-[2-氨基乙基]-3-氨基丙基-甲基二甲氧基硅烷、N-[2-氨基乙基]-3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、N,N-双[2-氨基乙基]-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N,N-双[2-氨基乙基]-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-[2-氨基乙基]-N'-[2-氨基乙基]-3-氨基丙基-三甲氧基硅烷、N-[2-氨基乙基]-N'-[2-氨基乙基]-3-氨基丙基三乙氧基硅烷, 仅列出一些实例, 参见式 (1a), 和相应的本发明的含双氨基官能和三氨基官能的有机硅烷的组合物, 也即含通式 (Ib) 和 (Ic) 的相应双-甲硅烷基化和三-甲硅烷基化的胺的组合物。

[0069] 对于优选地运行上述方法步骤, 特别是步骤 A-D, 另外参见 EP1 295 889 A2、EP 1 209 162 A2、DE 101 40 563 A1 和 EP 0 849 271 A2 的内容。将这些文献的全部内容引入本申请的公开内容之中。

[0070] 在本发明方法的上述优选实施方案中,通常可以将通式 (II) 的卤素官能的有机硅烷与过量的氨或通式 (III) 的有机胺在压力和升高温度条件下在液相中反应。然后可以在压力下闪蒸或蒸馏掉过量的氨或有机胺,其中在此形成的卤化铵或有机胺氢卤化物合适地以溶解形式完全保留在该液相中。可以将由此得到的液相例如输送到结晶器中,其中在该结晶器中预先置入有机液体或有机硅 (siliciumorganisch) 液体或者上述液体的混合物,优选甲苯或己烷、庚烷、辛烷、环己烷或者它们的混合物,并让该结晶器保持在低于前面的反应阶段的压力阶段。其中通常蒸馏出残余量的氨或有机胺,视需要额外通过温度调节的能量引入。所述结晶器也可经冷却。现在可以将将在结晶器中产生的含卤化铵或有机胺氢卤化物的盐从粗产物中分离,例如通过过滤,并以本身已知的方式从粗产物得到纯的氨基官能的有机硅烷。为此,通常进行视需要的分馏,所述分馏可以在常压或者降低压力条件下操作。在使用有机胺的情况下,可以有利地将来自结晶器的盐残留物和来自蒸馏器的残留物合并。然后,可以单独地或总体地根据本发明后处理产生的残留物。例如,为了以简单和经济的方式获得双氨基官能和三氨基官能的组合物可以向所述残留物中添加基本非极性的有机溶剂和含水的强碱液,视需要经调温,混合,并优选让其受控反应。然后,可以将以有利的方式实际上定量地容纳有所述盐的水相与有机相分离,并从该有机相中除去溶剂,优选在降低的压力条件下。为了获得含有双氨基官能和三氨基官能的有机硅烷的组合物 (参见通式 (Ib) 和 (Ic)), 可以另外过滤保留在塔底的有机相,例如借助过滤器或者离心分离。但是也可以保留该含有卤化铵和 / 或胺氢卤化物的残留物,其可以有利地被再循环和特别是与来自结晶器和 / 或蒸馏的残留物合并和根据本发明后处理。

[0071] 因此,本发明的主题还在于可根据本发明方法获得的含有双氨基官能和三氨基官能的有机硅烷的组合物。

[0072] 特别地,根据本发明得到了这样的组合物,其含有 70-98 摩尔%, 优选 80-95 摩尔%, 特别优选 88-91 摩尔%的双氨基官能的有机硅烷, 0-20 摩尔%、优选 0.5-15 摩尔%、特别优选 4-8 摩尔%、非常特别优选 4-6 摩尔%的三氨基官能的有机硅烷, 1-20 摩尔%、优选 3-15 摩尔%、特别优选 4-6 摩尔%的所述二硅氧烷以及 < 20 重量 ppm 的可水解的卤化物, 优选 < 6 重量 ppm, 低至检测限, 均基于总的组合物计。此外,本发明的组合物可以含有少量的单甲硅烷基化的胺,通常为 0 至 10 摩尔%, 优选 0.1、0.5、1、1.5、2 至 5 摩尔%, 基于该组合物计。

[0073] 这种以简单和经济的方式从残余物 (Reststoff) 中获得的具有高附加值的组合物可以有利地用作粘附助剂 (Haftvermittler)、用作涂料体系中的成分、用作色料和漆料中的成分、作为钻孔助剂 (Bohrhilfsmittel)、作为石油开采和输送的试剂或添加剂, 例如由 WO 05/124100、WO 05/124099、US 4,498,538、US 4,580,633 和 US 2004/0177957 A1 得知,作为特别是富含砂的土层固化或网状连接的试剂或者用于特别是富含砂的土层固化或网状连接的试剂中,作为环氧树脂以及酚醛树脂的成分,作为塑料的成分,作为有机改性玻璃的成分,用于改性玻璃和矿物纤维表面,用于塑料的玻璃纤维增强,作为浆液 (Schlichte) 中的成分和用于处理填料和颜料以及作为胶粘料和密封料的添加剂,仅提到一些有利的应用实例。

[0074] 因此,本发明的主题还在于本发明的组合物用于上述应用的用途。

[0075] 通过根据本发明方法后处理所述残留物获得可利用氨基硅烷的收率有利地为大

约 98% 及更高。

具体实施方式

[0076] 本发明通过下面实施例进行详细描述,但不限制所述主题。

[0077] 实施例

[0078] 通过用硝酸银直接电位图法滴定可水解的氯化物的分析方法

[0079] 应用范围

[0080] 6-1000mg/kg

[0081] 化学品

[0082] 水:蒸馏水或去离子水

[0083] 乙酸:尤其是 $\geq 99.8\%$ (冰醋酸),保质期 5 年

[0084] 乙醇:不能食用,保质期 10 年

[0085] 硝酸银:0.1 摩尔/升,例如来自 Merck 的现成标准溶液,保质期:2 年,打开后 2 个月

[0086] 硝酸银:0.01 摩尔/升或 0.005 摩尔/升,标准溶液,通过稀释来自 6.4 的溶液制备,保质期 2 个月

[0087] 氯化钠:0.01 摩尔/升,标准溶液,保质期:6 个月,由来自安瓿的标准溶液制备,例如来自 Merck 的 Titrisol7, $c(\text{NaCl}) = 0.1$ 摩尔/升

[0088] 设备和软件

[0089] 玻璃烧杯 150ml,高型

[0090] 量筒 10ml、25ml 和 100ml

[0091] 自动滴定仪,例如具有银棒电极和 Ag/AgCl 参比电极的 Metrohm682

[0092] 磁力搅拌器和聚四氟乙烯包封的搅拌棒

[0093] 处理步骤

[0094] 将相应的样品量加入到 150ml 玻璃烧杯中,并混以 20ml 乙醇和 80ml 乙酸。然后用硝酸银溶液电位图滴定。用相同的试剂量测定空白试验值。

[0095] 评价

[0096] 滴定仪通常以如下方式编程,使得在滴定后立即打印出氯 (Chlorid) 的质量含量 (mg/kg)。

[0097] 为此,对于手动评价运用下式:

$$(V_T - V_{Bl}) \times c_{\text{AgNO}_3} \times 35.5 \times 1\,000$$

$$\frac{\quad}{E} = \text{mg Cl}^-/\text{kg}$$

E

[0099] V_T = AgNO₃ 溶液的消耗,单位 ml

[0100] V_{Bl} = 测得的 AgNO₃ 溶液消耗空白试验值,单位 ml

[0101] c_{AgNO_3} = AgNO₃ 溶液的浓度,单位摩尔/升

[0102] 35.5 = 氯 (Chlorid) 的摩尔质量,单位克/摩尔

[0103] 1000 = 转换因子,单位 g/kg

[0104] E = 称重,单位 g

[0105] pH 值测定：

[0106] pH 值的测定借助 pH 值指示棒 (pH- **Wertindikatorstäbchen**) 进行 (Merck 公司)。

[0107] 实施例 1 (EJ/V35/06)

[0108] 在 50℃ 在搅拌装置中将 500g 的来自根据 DE10 140 563 A1 的 AMEO 制备方法的含有 7.2 重量%氯含量 (Chloridgehalt) 的棕色残留物与 250ml 甲苯混合, 并冷却到 25℃。然后添加 NaOH 溶液 (62g NaOH, 200g H₂O) 并强烈搅拌该溶液 30 秒。自发发生相分离。排出水相。NaCl 完全溶解在水相中, 测得 pH 值为 14。有机相在真空中在 80℃ 除去甲苯。过滤该产物。

[0109] 得到可水解氯含量小于 6 重量 ppm 的澄清和黄棕色的液体。利用内标 (internem Standard) 的 GC 分析得到 88 重量%的双-AMEO、8.0 重量%的三-AMEO。由 ²⁹Si-NMR 谱可以得出 5.6 摩尔%的二硅氧烷含量。收率为 95%。

[0110] 借助 ²⁹Si-NMR 测定水解和缩合。仅能测得从 4.4 摩尔%至 5.6 摩尔%的 M 结构的微小增加, 也即在水后处理期间几乎没有发生水解和缩合。

[0111] 实施例 2 (EJ/V32/06)

[0112] 在 50℃ 在搅拌装置中将 500g 来自根据 DE101 40 563 A1 的 AMEO 制备方法的含有 7.5 重量%氯含量的黄色残留物与 250ml 甲苯混合, 并冷却到 25℃。然后添加 NaOH 溶液 (62g NaOH, 150g H₂O) 并强烈搅拌该溶液 30 秒。自发发生相分离。排出水相。在水相中发现仍有少量的固态 NaCl, 测得该水相的 pH 值为 14。有机相在真空中在 80℃ 除去甲苯。过滤该产物。

[0113] 得到氯含量为 9.0 重量 ppm 的澄清黄色液体。利用内标的 GC 分析得到 81.8 重量%的双-AMEO、5.7 重量%的三-AMEO。由 ²⁹Si-NMR 谱可以得出 4 摩尔%的二硅氧烷含量。收率为 98%。

[0114] 实施例 3 (EJ/V33/06)

[0115] 在 50℃ 在搅拌装置中将 500g 来自根据 DE101 405 63 A1 的 AMEO 制备方法的含有 7.1 重量%的氯含量的黄色残留物与 250ml 甲苯混合, 并冷却到 25℃。然后添加 NaOH 溶液 (25.6g NaOH, 180g H₂O) 并强烈搅拌该溶液 30 秒。自发发生相分离。排出水相。在水相中发现仍有少量的固态 NaCl, 测得该水相的 pH 值为 14。有机相在真空中在 80℃ 除去甲苯。过滤该产物。

[0116] 得到氯含量小于 6 重量 ppm 的澄清黄色液体。利用内标的 GC 分析得到 88.1 重量%的双-AMEO、8.0 重量%的三-AMEO。由 ²⁹Si-NMR 谱可以得出 5.3 摩尔%的二硅氧烷含量。收率为 96%。

[0117] 实施例 4 (EJ/V40/06)

[0118] 在 50℃ 在搅拌装置中将 125g 来自根据 DE101 40 563 A1 的 AMEO 制备方法的含有 6.1 重量%的氯含量的黄色残留物与 31.25g 甲苯混合, 并冷却到 25℃。然后添加 NaOH 溶液 (15.5g NaOH, 50g H₂O) 并强烈搅拌该溶液 30 秒。自发发生相分离。排出水相。产生的 NaCl 完全溶解在水相中, 且该水相的 pH 值为 14。有机相在真空中在 80℃ 除去甲苯。过滤该产物。

[0119] 得到可水解氯含量为 30 重量 ppm 的澄清黄色液体。利用内标的 GC 分析得到 64.6

重量%的双-AMEO、6.6重量%的三-AMEO。由²⁹Si-NMR谱可以得出8.4摩尔%的二硅氧烷含量。收率为89%。

[0120] 实施例 5(EJ/V76/06)

[0121] 在50℃在搅拌装置中将546.8g由AMEO盐酸盐、双-AMEO盐酸盐和三-AMEO盐酸盐组成的含有5.2重量%的氯含量的黄色残留物与273.4g甲苯混合,并冷却到25℃。然后添加NaOH溶液(67.8g NaOH,219.0g H₂O)并强烈搅拌该溶液30秒。自发发生相分离。排出水相。产生的NaCl完全溶解在水相中,且该水相的pH值为14。有机相在真空中在80℃除去甲苯。过滤该产物。

[0122] 得到可水解氯含量小于6重量ppm的澄清黄色液体。利用内标的GC分析得到19.0重量%的AMEO、56.0重量%的双-AMEO、12.0重量%的三-AMEO。由²⁹Si-NMR谱可以得出9.9摩尔%的二硅氧烷含量。收率为92%。

[0123] 实施例 6(EJ/V80/06)

[0124] 在50℃在搅拌装置中将286.0g由AMEO盐酸盐、双-AMEO盐酸盐和三-AMEO盐酸盐组成的含有6.2重量%的氯含量的黄色残留物与143g甲苯混合,并冷却到25℃。然后添加NaOH溶液(35.5g NaOH,114.6g H₂O)并强烈搅拌该溶液30秒。自发发生相分离。排出水相。产生的NaCl完全溶解在水相中,且该水相的pH值为14。有机相在真空中在80℃除去甲苯。过滤该产物。

[0125] 得到可水解氯含量为40重量ppm的澄清黄色液体。利用内标的GC分析得到32.0重量%的AMEO、46.6重量%的双-AMEO、12.4重量%的三-AMEO。由²⁹Si-NMR谱可以得出8.1摩尔%的二硅氧烷含量。收率为93%。

[0126] 实施例 7(EJ/V82/06)

[0127] 在50℃在搅拌装置中将242.1g由AMEO盐酸盐、双-AMEO盐酸盐和三-AMEO盐酸盐组成的含有7.3重量%的氯含量的黄色残留物与143.2g甲苯混合,并冷却到25℃。然后添加NaOH溶液(35.5g NaOH,114.6g H₂O)并强烈搅拌该溶液30秒。自发发生相分离。排出水相。产生的NaCl完全溶解在水相中,且该水相的pH值为14。有机相在真空中在80℃除去甲苯。过滤该产物。

[0128] 得到可水解氯含量为9重量ppm的澄清黄色液体。利用内标的GC分析得到19.4重量%的AMEO、52.6重量%的双-AMEO、26.5重量%的三-AMEO。由²⁹Si-NMR谱可以得出6.3摩尔%的二硅氧烷含量。收率为95%。

[0129] 实施例 8(EJ/V91/06)

[0130] 在50℃在搅拌装置中将125.0g由双-AMMO盐酸盐和三-AMMO盐酸盐组成的含有9.1重量%的氯含量的黄色残留物与125g甲苯混合,并冷却到25℃。然后添加NaOH溶液(15.5g NaOH,50.0g H₂O)并强烈搅拌该溶液30秒。自发发生相分离。排出水相。产生的NaCl在添加10gH₂O后完全溶解在水相中,且该水相的pH值为14。有机相在真空中在80℃除去甲苯。过滤所得到的产物。

[0131] 得到可水解氯含量小于6重量ppm的澄清黄色液体。利用内标的GC分析得到81.2重量%的双-AMMO、7.0重量%的三-AMMO。收率为90%。

[0132] 实施例 9(EJ/V84/06)

[0133] 在50℃在搅拌装置中将266.3g由DAMO盐酸盐、双-DAMO盐酸盐和三-DAMO盐酸盐

组成的含有 6.6 重量%的氯含量的黄色残留物与 155.6g 环己烷混合,并冷却到 25℃。然后添加 NaOH 溶液 (33.0g NaOH, 106.5g H₂O) 并强烈搅拌该溶液 30 秒。自发发生相分离。排出水相。产生的 NaCl 完全溶解在水相中,且该水相的 pH 值为 14。有机相在真空中在 80℃ 除去环己烷。过滤该产物。

[0134] 得到可水解氯含量为 720 重量 ppm 的澄清黄色液体。利用内标的 GC 分析得到 23.2 重量%的 DAMO、56.2 重量%的双 -DAMO、5.6 重量%的三 -DAMO。收率为 85%。