(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101597300 B
(45)授权公告日 2015.07.01

(21)申请号 200910141345.8
(22)申请日 2009.06.02
(30)优先权数据
102008002181.4 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 周铁 李连涛
(51)Int.Cl.
C07F 7/10(2006.01)
C07F 7/20(2006.01)
C07F 7/18(2006.01)

(56)对比文件
US 5260470 A,1993.11.09, 全文.
DE 10140563 A1,2003.02.27, 全文.

审查员 常晓屿

权利要求书2页 说明书8页

(54)发明名称

水处理含有卤化铵和/或有机胺氢卤酸盐的氨基官能有机硅烷的方法

(57)摘要

本发明涉及一种处理含有卤化铵和/或有机胺氢卤酸盐的氨基官能有机硅烷的方法,其中,向含有卤化铵和/或有机胺氢卤酸盐的氨基官能度的有机硅烷任选添加至少一种非极性有机溶剂,加入含水碱液,进行反应,随后使水相与有机相分开,从有机相中除去任选存在的溶剂,和获得剩下的有机相。

CN 101597300 B

1. 处理含有卤化铵和 / 或有机胺氢卤酸盐的氨基官能有机硅烷的方法，其中，向含有卤化铵和 / 或有机胺氢卤酸盐的氨基官能有机硅烷

- 任选地添加至少一种非极性有机溶剂，
- 加入氢氧化钠碱液或氢氧化钾碱液作为含水碱液，
- 进行反应，
- 随后使水相与有机相分开，
- 从有机相中除去可能存在的非极性有机溶剂，和
- 获得剩下的有机相，和

从剩下的有机相中获得至少一种根据式 (I) 的氨基官能有机硅烷

$R_2N[(CH_2)_2NH]_z(Z)Si(R'')_n(OR')_{3-n}$ (I)，

其中基团 R 相同或不同，并且 R 表示氢 (H) 或带有 1 至 4 个碳原子的直链或支链烷基，基团 R' 相同或不同，并且 R' 表示氢 (H) 或带有 1 至 8 个碳原子的直链或支链烷基或者芳基，基团 R" 相同或不同，并且 R" 表示带有 1 至 8 个碳原子的直链或支链烷基或者芳基，Z 表示选自系列 $-CH_2-$，$-(CH_2)_2-$，$-(CH_2)_3-$，$-(CH_2)_4-$ 或 $-(CH_2)(CH)CH_3(CH_2)-$ 的二价烷基，n 等于 0，1，2 或 3，z 等于 0，1 或 2。

2. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于，首先

- 使通式 (IV) 的卤素官能有机硅烷

$X-Z-Si(R'')_n(OR')_{3-n}$ (IV)，

其中 X 表示 Cl，Br 或 I，Z 表示选自系列 $-CH_2-$，$-(CH_2)_2-$，$-(CH_2)_3-$，$-(CH_2)_4-$ 或 $-(CH_2)(CH)CH_3(CH_2)-$ 的二价烷基，基团 R' 相同或不同，并且 R' 表示氢 (H) 或者带有 1 至 8 个碳原子的直链或支链烷基或者芳基，基团 R" 相同或不同，并且 R" 表示带有 1 至 8 个碳原子的直链或支链烷基或者芳基，n 等于 0，1，2 或 3，

与过量的氨气或通式 (V) 的有机胺反应，

$RNH[(CH_2)_2NH]_zR$ (V)，

其中基团 R 相同或不同，并且 R 表示氢 (H) 或带有 1 至 4 个碳原子的直链或支链烷基，并且 z 等于 0，1 或 2，

- 从这样得到的反应产物混合物中分离出过量的氨气或未反应的有机胺以及可能生成的固体盐，其中，任选地可以添加至少一种非极性有机溶剂，随后
- 水处理这样得到的含有卤化铵和 / 或胺氢卤酸盐的产物混合物，其中，
- 任选地添加至少一种非极性有机溶剂，
- 加入氢氧化钠碱液或氢氧化钾碱液作为含水碱液，
- 进行反应，
- 使水相与有机相分开，
- 任选地从有机相中除去溶剂。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，在搅拌下，向来自氨基硅烷合成的产物混合物中加入非极性有机溶剂，再添加氢氧化钠碱液或氢氧化钾碱液作为含水碱液，在良好混匀情况下，反应 10 秒至 30 分钟，随后任其形成两相。

4. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，使用甲苯作为非极性有机溶剂。

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

6. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，加入碱液后在 5 至 100℃的温度下进行反应。

7. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，在环境压力或减小的压力下将存在的有机溶剂从有机相中蒸馏出去。

8. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，在相分离后将剩下的有机相过滤掉。

9. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，

-A) 通式 (IV) 的卤素官能有机硅烷

$X-Z-Si(R'')_n(OR')_{3-n}$ (IV)，

其中 X 表示 Cl，Br 或 I，Z 表示选自系列 $-CH_2-$，$-(CH_2)_2-$，$-(CH_2)_3-$，$-(CH_2)_4-$ 或 $-(CH_2)(CH)CH_3(CH_2)-$ 的二价烷基，基团 R' 相同或不同，并且 R' 表示氢 (H) 或带有 1 至 8 个碳原子的直链或支链烷基或者芳基，基团 R" 相同或不同，并且 R" 表示带有 1 至 8 个碳原子的直链或支链烷基或者芳基，n 等于 0，1，2 或 3，

与过量的氨气或通式 (V) 的有机胺

$RNH[(CH_2)_2NH]_zR$ (V)，

其中基团 R 相同或不同，并且 R 表示氢 (H) 或带有 1 至 4 个碳原子的直链或支链烷基，z 等于 0，1 或 2，

在压力和升高温度下在液相中反应，

-B) 随后分离出过量的氨气或有机胺，此时卤化铵或有机胺氢卤酸盐完全溶解于液相中，

-C) 将这样得到的液相转送到结晶器中，

其中，任选地添加至少一种非极性有机溶剂，并且在比前述反应阶段低的压力阶段下或者在环境压力下运行结晶器，将卤化铵或有机胺氢卤酸盐和粗产物分开，

-D) 向这样得到的粗产物或产物混合物中任选地添加至少一种非极性有机溶剂，加入氢氧化钠碱液或氢氧化钾碱液作为含水碱液，进行反应，随后使水相与有机相分开，从有机相中除去溶剂，和

-E) 过滤在底部剩下的有机相和 / 或通过蒸馏获得至少一种根据式 (I) 的氨基官能有机硅烷。

水处理含有卤化铵和/或有机胺氢卤酸盐的氨基官能有机硅烷的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种新颖的水处理含有卤化铵和/或有机胺氢卤酸盐(Aminhydrohalogenide)的氨基官能有机硅烷的方法,所述有机硅烷例如是在通过卤素官能有机硅烷与过量氨气或有机胺反应而制备氨基官能有机硅烷时得到的有机硅烷。

背景技术

[0002] 氨基硅烷用途广泛。例如用于玻璃纤维浆或者在铸造工业中用作加工助剂,同样用作贮存稳定的树脂的增粘剂。

[0003] 早就已知氨基官能有机硅烷尤其由氯官能有机硅烷和氨气或有机胺制得,在此情况下将所形成的氯化铵或所形成的有机胺盐酸盐分离(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中这样处理,即该制备方法可以经不同的压力阶段进行,从而尤其可以减小盐结块(Salzanbackungen)问题带来的后果。

[0005] 通过相应的卤素有机官能硅烷与氨气或胺反应来制备氨基官能有机硅烷的方法的共同点在于,由此生成的盐类化合物,尤其是卤化铵和/或有机胺盐酸盐仅在较大消耗情况下才与所希望的产物尽可能完全分开,且尽管如此所述产物仍含有不希望的卤化物。此外还尽力要使在该制备方法之后,氨基官能有机硅烷中的卤化物残留量通过额外的、麻烦的后处理而再次减小,例如通过用碱金属醇盐醇溶液滴定产物,EP 0 702017。

发明内容

[0006] 因此,本发明的目的在于,提供另一种处理含有卤化铵和/或有机胺氢卤酸盐的氨基官能有机硅烷的可能性。

[0007] 根据本发明,上述目的相应于权利要求的陈述得以解决。

[0008] 令人惊讶地发现,卤化铵和/或有机胺氢卤酸盐,尤其是盐酸盐,在 添加强碱性水溶液情况下可以从氨基硅烷中除去,此时不用使氨基烷氧基硅烷水解。

[0009] 此外,通过该比较简单的方法可以达到产物中的卤化物含量小于100重量ppm。

[0010] 本发明方法通常可有利地用于所有氨基官能有机硅烷。尤其是这样可以有利地实现比较简单并且同时经济地水处理氨基硅烷合成的粗产物。

[0011] 因此令人惊讶地发现,含有卤化铵和/或有机胺氢卤酸盐的氨基官能有机硅烷,其中,其制备基于卤素官能有机烷氧基硅烷与过量氨气或有机胺反应,优选在压力下以及在液相中,并且随后分离以及处理粗产物和生成的盐,可以通过如下而以简单和经济的方式处理,即向含有卤化铵和/或有机胺氢卤酸盐的氨基官能有机硅烷(这里和以下称为粗产物或产物混合物)中

[0012] - 任选地添加至少一种非极性有机溶剂，

[0013] - 加入含水碱液，

[0014] - 进行反应，优选在明确的规定时间内，

[0015] - 随后使水相与有机相分开，

[0016] - 从有机相中除去存在的溶剂，和

[0017] - 获得剩下的有机相。

[0018] 此外，这种根据本发明方法得到的氨基官能有机硅烷中可水解的氯化物含量有利地为小于 100 重量 ppm 至检出限 6 重量 ppm。可水解的氯化物的实例尤其是有机胺盐酸盐，氯化铵，氯硅烷等。例如可以用硝酸银的电势图法来确定可水解的氯化物。

[0019] 根据本发明，尤其可以处理通式 (I) 的氨基官能有机硅烷，但也可处理通式 (II) 和 / 或 (III) 的那些氨基官能有机硅烷，或者它们各自的粗产物或式 (I)、(II) 和 / 或 (IH) 的有机硅烷的相应的产物混合物，尤其是在制备时会生成的那些 :

[0020] 未桥连的氨基官能有机硅烷，即单甲硅烷基化的胺，可以通过通式 (I) 表达

[0021] $R_2N[(CH_2)_2NH]_z(Z)Si(R'')_n(OR')_{3-n}$ (I)，

[0022] 其中基团 R 相同或不同，并且 R 表示氢 (H) 或带有 1 至 4 个碳原子的直链或支链烷基，优选 H 或正丁基，基团 R' 相同或不同，并且 R' 表示氢 (H) 或带有 1 至 8 个碳原子的直链或支链烷基或者芳基，优选甲基或乙基，基团 R" 相同或不同，并且 R" 表示带有 1 至 8 个碳原子的直链或支链烷基，如甲基，乙基，丙基，丁基，优选甲基，或者芳基，Z 表示选自系列 $-CH_2-$，$-(CH_2)_2-$，$-(CH_2)_3-$，$-(CH_2)_4-$ 或 $-(CH_2)(CH)CH_3(CH_2)-$ 的二价烷基，优选丙基，n 等于 0，1，2 或 3，优选 0，并且 z 等于 0，1 或 2，

[0023] 二氨基官能有机硅烷，即二甲硅烷基化的胺，通过通式 (II) 表示 :

[0024] $(R'O)_{3-n}(R'')_nSi(Z)[NH(CH_2)_2]_yNR[(CH_2)_2NH]_z(Z)Si(R'')_n(OR')_{3-n}$(II)，

[0025] 其中 R 表示氢 (H) 或带有 1 至 4 个碳原子的直链或支链烷基，优选 H 或正丁基，基团 R' 相同或不同，并且 R' 表示氢 (H) 或带有 1 至 8 个碳原子的直链或支链烷基或者芳基，优选甲基或乙基，基团 R" 相同或不同，并且 R" 表示带有 1 至 8 个碳原子的直链或支链烷基，如甲基，乙基，丙基，丁基，优选甲基，或者芳基，基团 Z 相同或不同，并且 Z 表示选自系列 $-CH_2-$，$-(CH_2)_2-$，$-(CH_2)_3-$，$-(CH_2)_4-$ 或 $-(CH_2)(CH)CH_3(CH_2)-$ 的二价烷基，优选丙基，n 独立地等于 0，1，2 或 3，优选 0，y 以及 z 独立地等于 0，1 或 2，

[0026] 优选

[0027] $(H_3CO)_3Si(CH_2)_3NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ (二 -AMMO)，

[0028] $(H_5C_2O)_3Si(CH_2)_3NH(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$ (二 -AMEO)，

[0029] 和

[0030] 三氨基官能有机硅烷，即三甲硅烷基化的胺，通过通式 (III) 表示 :

[0031] $[(R'O)_{3-n}(R'')_nSi(Z)[NH(CH_2)_2]_x]_3N$ (III)，

[0032] 其中基团 R' 相同或不同，并且 R' 表示氢 (H) 或带有 1 至 8 个碳原子的直链或支链烷基或者芳基，优选甲基或乙基，基团 R" 相同或不同，并且 R" 表示带有 1 至 4 个碳原子的直链或支链烷基，如甲基，乙基， 丙基，丁基，优选甲基，或者芳基，基团 Z 相同或不同，并且 Z 表示选自系列 $-CH_2-$，$-(CH_2)_2-$，$-(CH_2)_3-$，$-(CH_2)_4-$ 或 $-(CH_2)(CH)CH_3(CH_2)-$ 的二价烷基，优选丙基，n 独立地等于 0，1，2 或 3，优选 0，x 独立地等于 0，1 或 2，

[0033] 优选

[0034] $[(H_3CO)_3Si(CH_2)_3]_3N$ （三-AMMO），

[0035] $[(H_5C_2O)_3Si(CH_2)_3]_3N$ （三-AMEO）。

[0036] 因此本发明的主题是一种处理含有卤化铵和/或有机胺氢卤酸盐的氨基官能有机硅烷的方法[也简称为“水处理”]，

[0037] 其中，向含有卤化铵和/或有机胺氢卤酸盐的氨基官能有机硅烷中

[0038] -任选地添加至少一种非极性有机溶剂，

[0039] -加入含水碱液，

[0040] -进行反应，

[0041] -随后使水相与有机相分开，

[0042] -从有机相中除去可能存在的溶剂，和

[0043] -获得剩下的有机相。

具体实施方式

[0044] 在本发明方法一种优选的实施方式中，有利地这样进行，首先

[0045] -使通式(IV)的卤素官能有机硅烷

[0046] $X-Z-Si(R'')_n(OR')_{3-n}$ (IV)，

[0047] 其中X表示Cl，Br或I，Z表示选自系列$-CH_2-$，$-(CH_2)_2-$，$-(CH_2)_3-$，$-(CH_2)_4-$或$-(CH_2)(CH)CH_3(CH_2)-$的二价烷基，优选丙基，基团R’相同或不同，并且R’表示氢(H)或带有1-8个碳原子的直链或支链烷基或者芳基，优选甲基或乙基，基团R”相同或不同，并且R”表示带有1至8个碳原子的直链或支链烷基，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，

[0048] 与过量的氨气或通式(V)的有机胺反应，

[0049] $RNH[(CH_2)_2NH]_zR$ (V)，

[0050] 其中基团R相同或不同，并且R表示氢(H)或带有1至4个碳原子的直链或支链烷基，优选H或正丁基，并且z等于0，1或2，

[0051] -从这样得到的反应产物混合物中分离出过量的氨气和/或未反应的有机胺以及可能生成的固体盐，其中，在该方法的这个位置最佳可以添加非极性的有机溶剂，优选甲苯，随后

[0052] -水处理这样得到的含有卤化铵和/或胺氢卤酸盐的产物混合物，其中，

[0053] -向该产物混合物中任选地添加至少一种非极性有机溶剂，

[0054] -加入含水碱液，

[0055] -进行反应，

[0056] -使水相与有机相分开，

[0057] -任选地从有机相中除去溶剂，和

[0058] -从剩下的有机相中获得至少一种根据式(I)的氨基官能有机硅烷

[0059] $R_2N[(CH_2)_2NH]_z(Z)Si(R'')_n(OR')_{3-n}$ (I)，

[0060] 其中基团R相同或不同，并且R表示氢(H)或带有1至4个碳原子的直链或支链烷基，优选H或正丁基，基团R’相同或不同，并且R’表示氢(H)或带有1至8个碳原子的

直链或支链烷基或者芳基，优选甲基或乙基，基团 R”相同或不同，并且 R”表示带有 1 至 8 个碳原子的直链或支链烷基，如甲基，乙基，丙基，丁基，优选甲基，或者芳基，Z 表示选自系列 $-CH_2-$，$-(CH_2)_2-$，$-(CH_2)_3-$，$-(CH_2)_4-$ 或 $-(CH_2)(CH)CH_3(CH_2)-$ 的二价烷基，优选丙基，n 等于 0，1，2 或 3，优选 0，z 等于 0，1 或 2。

[0061] 此外，同样可以得到通式 (II) 和 / 或 (III) 的化合物。

[0062] 尤其是如下得到粗产物或产物混合物 ：

[0063] -A) 通式 (IV) 的卤素官能有机硅烷

[0064] $X-Z-Si(R'')_n(OR')_{3-n}$ (IV)，

[0065] 其中 X 表示 Cl，Br 或 I，Z 表示选自系列 $-CH_2-$，$-(CH_2)_2-$，$-(CH_2)_3-$，$-(CH_2)_4-$ 或 $-(CH_2)(CH)CH_3(CH_2)-$ 的二价烷基，基团 R’相同或不同，并且 R’表示氢 (H) 或带有 1 至 8 个碳原子的直链或支链烷基或者芳基，基团 R”相同或不同，并且 R”表示带有 1 至 8 个碳原子的直链或支链烷基或者芳基，n 等于 0，1，2 或 3，

[0066] 与过量的氨气或通式 (V) 的有机胺

[0067] $RNH[(CH_2)_2NH]_zR$ (V)，

[0068] 其中基团 R 相同或不同，并且 R 表示氢 (H) 或带有 1 至 4 个碳原子的直链或支链烷基，优选 H 或正丁基，z 等于 0，1 或 2，

[0069] 在压力下，即在常压 (环境压力) 下或在高压下，和升高的温度下，优选在 1 至 120bar 和 10 至 140℃，在液相中反应，

[0070] -B) 随后分离出过量的氨气或有机胺，优选蒸馏或者进行固体或无机相和有机相的相分离，此时卤化铵或有机胺氢卤酸盐完全溶解于液相中，

[0071] -C) 将这样得到的液相转送到结晶器中，

[0072] 其中，任选地可以添加至少一种非极性有机溶剂，优选甲苯，并且在比前述反应阶段低的压力阶段下或者在环境压力下运行结晶器，将卤化铵和 / 或有机胺氢卤酸盐和粗产物分开。

[0073] 随后在另一步骤，有利地可以

[0074] -D) 向这样得到的粗产物或产物混合物中任选地添加至少一种非极性有机溶剂，优选甲苯，加入含水碱液，进行反应，随后使水相与有机相分开，从有机相中除去可能存在的溶剂，优选通过蒸馏除去，和

[0075] -E) 过滤在底部剩下的有机相和 / 或通过分馏获得至少一种根据式 (I) 的氨基官能有机硅烷，此外，可以以简单和经济的方式额外获得根据式 (II) 和 / 或 (III) 的二 - 和三 - 氨基硅烷，它们通常作为氨基硅烷合成的副产物而生成。

[0076] 根据式 (I)，优选是选自以下系列的化合物 ：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，仅提及几个实例。

[0077] 作为通式(IV)的卤素官能有机烷氧基硅烷，优选但不排他地可以使用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3-氯丙基-甲基二乙氧基硅烷。但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。

[0078] 此外，在制备通式(I)的有机氨基烷基官能烷氧基硅烷时，代替上述氨气，还可以使用通式(V)的有机胺，例如，但不排他地，甲基胺，二甲基胺，乙基胺，二乙基胺或丙基胺。

[0079] 在氨基官能有机硅烷的所述制备方法中，通常形成残余物，即氢卤酸盐或卤盐，尤其是盐酸盐或氯化物。例如可以通过以下方程式来说明该过程：

[0080] $Cl(CH_2)_3Si(OMe)_3+2NH_3= H_2N(CH_2)_3Si(OMe)_3+[NH_4]^+Cl^-$

[0081] $3Cl(CH_2)_3Si(OMe)_3+4NH_3= H_2N(CH_2)_3Si(OMe)_3+[H_2N[(CH_2)_3Si(OMe)_3]_2]^+Cl^-+2[NH_4]^+Cl^-$

[0082] $4Cl(CH_2)_3Si(OMe)_3+5NH_3= H_2N(CH_2)_3Si(OMe)_3+[HN[(CH_2)_3Si(OMe)_3]_3]^+Cl^-+3[NH_4]^+Cl^-$

[0083] 来自氨基硅烷制备方法中的盐分离的残余物可以以固态或液态存在，并且优选在结晶单元中生成。

[0084] 根据本发明要处理的含有卤化铵和/或胺氢卤酸盐的氨基官能有机硅烷，尤其是相应的粗产物或产物混合物，在良好混匀情况下，有利地可以首先，即任选地掺入基本上非极性的有机溶剂，该溶剂优选选自己烷，庚烷，辛烷，环己烷，尤其是甲苯，和/或其它非极性溶剂。

[0085] 随后用含水碱液，优选pH值至少12，特别优选13至14的强碱液 处理该混合物。可以以技术人员已知的方式和方法确定pH值，例如通过pH试纸确定。作为碱液，优选使用NaOH碱液或KOH碱液。可以选择含水碱液的浓度，使得处理后的水相达到pH值12。优选超过12的pH值。水相的体积可以通过在处理过程中形成的NaCl量来确定，通常取决于原料中的游离氯化物含量。

[0086] 适当地，使这样得到的混合物在搅拌下进行反应直至30分钟，优选10秒至10分钟，特别优选15秒至5分钟，更特别优选20秒至3分钟，尤其是25秒至1分钟。

[0087] 优选在5至100℃，特别优选10至60℃，更特别优选20和40℃之间的温度下进行所述处理。在此，优选在带有圆锥状底部（包括底部排放口和视窗）的可加热/冷却的搅拌釜中工作。釜和搅拌器优选由不生锈的材料，例如不锈钢或涂瓷钢构成。

[0088] 通常即使在较短静止时间后也形成彼此明显分开存在的两相。在形成两相后，可以经釜的底部阀门将水相从有机相中排放出去，从而与有机相分开。

[0089] 水相通常含有在反应中形成的溶解形式的盐，因此，例如在使用氢氧化钠碱液情况下，水相含有溶解的NaCl。适当地，分离开的水相另外还具有至少12的pH值。

[0090] 有机相现在可以转送到另一分离单元例如蒸馏塔中，或者经过薄膜蒸发器或短程

蒸发器。在那里除去有机溶剂，优选甲苯，适当地是通过低压分离而除去。

[0091] 但也可以将根据本发明方法得到的有机相进行精馏，目的是获得根据本发明得到的有机相的各单一成分。

[0092] 尤其是可以实施本发明方法来制备 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，仅提及几个实例，和相应的含有本发明的二 - 和三 - 氨基官能有机硅烷的组合物，即含有相应的通式 (II) 和 (III) 的二 - 和三 - 甲硅烷基化的胺的组合物。

[0093] 对于上述方法步骤，尤其是 A 至 D 的优选实施方式，还额外参见 EP 1 295 889 A2，EP 1 209 162 A2，DE 101 40 563 A1 和 EP 0 849 271 A2 的内容。这些内容全部算作本申请的公开内容。

[0094] 在以上描述的本发明方法优选的实施方式中，一般可以使通式 (II) 的卤素官能有机硅烷与过量的氨气或通式 (III) 的有机胺在压力和升高的温度下，在液相中进行反应。随后可以在压力下将过量的氨气或有机胺分离，例如通过蒸馏或闪蒸分离，其中，在此情况下形成的卤化铵或有机胺氢卤酸盐适当地完全溶于液相中。这样得到的液相现在可以转送到结晶器中，其中，在结晶器中装入有机液体或硅有机液体或者所述液体的混合物，优选甲苯或己烷，庚烷，辛烷，环己烷或其混合物，该结晶器在比之前反应阶段低的压力阶段下运行。此时通常蒸馏掉残量的氨气或有机胺，任选地额外通过控制温度的能量输入而蒸馏掉。但也可以冷却该结晶器。这里，在结晶器中形成的含有卤化铵或有机胺氢卤酸盐的盐现在可以与粗产物分开，例如通过过滤，并且有利地通过水处理而从粗产物中获得纯的氨基官能有机硅烷。为了获得纯产物，还可以进行任选的分馏，这可以在常压下或在减小的压力下进行。此外，同样可以处理由此生成的残余物，通过向所述残余物中添加基本上非极性的有机溶剂和强的含水碱液，混合并反应，从而以简单和经济的方式用于获得二 - 和三 - 氨基官能组合物。随后可以使含盐的水相与有机相分开，并从有机相中除去溶剂，优选在减小的压力下进行。为了获得含有二 - 和三 - 氨基官能有机硅烷的组合物，还可以将保留在底部的有机相过滤掉（为此参见德国专利申请 10 2008 002 183.0“Verfahren zur Aufarbeitungsalzhaltiger **Rückstände** aus der Herstellung von aminofunktionellen Organosilanen”）

[0095] 这种以简单和经济方式处理的氨基硅烷有利地可以用作增粘剂，用作涂料体系中的组分，用作染料和漆中的组分，用作钻孔助剂，用作开采和输送石油时的试剂或添加剂，

例如由 WO 05/124100，WO05/124099，US 4,498,538，US 4,580,633 以及 US 2004/0177957 A1 得知，用作用来固定或交联尤其是多沙的土层的试剂或用在这样的试剂中，用作环氧树脂以及酚醛树脂中的组分，用作塑料中的组分，用作有机改性的玻璃中的组分，用于改性玻璃表面和矿物纤维表面，用来玻璃纤维强化塑料，用作浆料中的组分和用来处理填料和颜料，以及用作粘合材料和密封材料中的添加剂。

[0096] 因此，本发明的主题同样在于根据本发明制得的氨基硅烷用于上述应用的用途。

[0097] 通过以下实施例详细解释本发明，但并非对主题加以限制。

[0098] 实施例

[0099] 用硝酸银直接电势图法滴定来确定可水解的氯化物

[0100] 使用范围： 6-1000mg/kg

[0101] 化学品：

[0102] 水： 蒸馏水或去离子水

[0103] 乙酸： 约，≥ 99.8%（冰醋酸），储存期 5 年

[0104] 乙醇： 变性的，储存期 10 年

[0105] 硝酸银： 0.1mol/l，标准溶液，例如 Merck 的现成品，

[0106] 储存期： 2 年，开始 2 个月后

[0107] 硝酸银： 0.01mol/l 或 0.005mol/l，标准溶液，通过稀

[0108] 释 6.4 的溶液制得，储存期 2 个月

[0109] 氯化钠： 0.01mol/l，标准溶液，储存期 :6 个月

[0110] 由安瓿制备标准溶液，例如 Merck 的 Titrisol7，

[0111] 含有 c(NaCl) = 0.1mol/l

[0112] 仪器和软件：

[0113] 烧杯 150ml，高型

[0114] 量筒 10ml，25ml 和 100ml

[0115] 自动滴定仪，例如带有银棒参比电极和 Ag/AgCl 参比电极的 Metrohm 682

[0116] 磁力搅拌器和特氟隆包裹的搅拌棒

[0117] 工艺规程：

[0118] 将相应的样品量加入 150-ml 烧杯中，并掺入 20ml 乙醇和 80ml 乙酸。随后电势图法用硝酸银溶液滴定。用相同的试剂量求得空白值。

[0119] 求值：

[0120] 通常这样程序化滴定处理器，即在滴定后直接表达为氯化物的质量分数 (mg/kg)。

[0121] 下式适用于这种程序化求值以及适用于手工求值：

[0122] $$\frac{(V_T - V_{B1}) \times c_{AgNO3} \times 35.5 \times 1000}{E} = mg\ Cl^- / kg$$

[0123] V_T = $AgNO_3$ 溶液的消耗量 (ml)

[0124] V_{B1} = 求得的 $AgNO_3$ 溶液的空白消耗量 (ml)

[0125] c_{AgNO3} = $AgNO_3$ 溶液的浓度 (mol/l)

[0126] 35.5 = 氯化物的摩尔质量 (g/mol)

[0127] 1000 =换算因子 (g/kg)

[0128] E =称量 (g)

[0129] 实施例 1

[0130] 3-(正丁基氨基) 丙基三甲氧基硅烷的制备

[0131] 将 328.95g 正丁基胺装入 1 升的 Büchi 玻璃高压釜中。在 130℃温度和 3.2bar 压力下通过泵计量加入 298.5g CPTMO(5ml/min)。计量加入结束后在 155℃保持反应 2h,随后冷却到 140℃。使反应器卸压后在 145℃下蒸馏除去正丁基胺。向晶体浆液中掺入 1295g 甲苯,并热转送到分液漏斗中。然后加入冷的水溶液 (113.2g NaOH 和 329g H_2O),并剧烈混合 30s。接下来的相分离持续 30s。

[0132] 水相重量 :497g

[0133] 有机相重量 :1609g

[0134] 有机相在 89 至 95mbar 和 57 至 65℃下,在旋转蒸发器上释放出甲苯。随后在 3mbar 和 126℃下蒸馏产物。

[0135] 第一级分 (甲苯) :1217g

[0136] 第二级分 (产物) :271.9g,澄清无色液体

[0137] 产率 :72%