



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101597302 B

(45) 授权公告日 2014. 07. 30

(21) 申请号 200910141347. 7

[0011]—[0012] 段.

(22) 申请日 2009. 06. 02

US 4045460 A, 1977. 08. 30, 说明书第 1-6

(30) 优先权数据

102008002182. 2 2008. 06. 03 DE

栏.

项伟等, . 有机硅季铵盐 HSQA 的合成及性能研究. 《印染助剂》. 2007, 第 24 卷 (第 8 期), 第 11-13 页.

(73) 专利权人 赢创德固赛有限责任公司

地址 德国埃森

审查员 姜平元

(72) 发明人 E·朱斯特 P·艾伯特 P·詹克纳

(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 7/18 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 5616755 A, 1997. 04. 01, 说明书实施例
2.

DE 10140563 A1, 2003. 02. 27, 说明书第

权利要求书2页 说明书8页

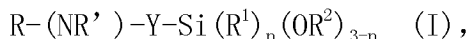
(54) 发明名称

制备烷基氨基烷基烷氧基硅烷的方法

(57) 摘要

本发明涉及制备烷基氨基烷基烷氧基硅烷的方法。本发明涉及一种制备通式 I 的烷基氨基烷基烷氧基硅烷的方法, $R-(NR')-Y-Si(R^1)_n(OR^2)_{3-n}$ (I), 其中各基团如说明书中所定义, n 等于 0 或 1 或 2, 该方法如下进行: - 使过量使用的通式 II 的烷基胺 $R(NR')H$ (II), 其中各基团如说明书中所定义, 与通式 III 的卤代烷基烷氧基硅烷进行反应, $X-Y-Si(R^1)_n(OR^2)_{3-n}$ (III), 其中各基团如说明书中所定义, n 等于 0 或 1 或 2, - 将过量的游离烷基胺蒸馏掉, - 同时, 剩下的含有烷基胺氢卤酸盐和烷基氨基烷基烷氧基硅烷氢卤酸盐的产物混合物在添加相应于存在的化合物的烷基氨基烷基烷氧基硅烷情况下进行处理, 从而将释放的烷基胺从体系中排放掉, 和 - 处理所剩下的产物混合物或产物氢卤酸盐混合物。

1. 制备通式 (I) 的烷基氨基烷基烷氧基硅烷的方法,



其中 R 表示带有 1 至 12 个碳原子的直链、支链或环状烷基, R' 表示氢 (H) 或带有 1 至 12 个碳原子的直链、支链或环状烷基, Y 是选自系列 $-CH_2-$, $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)(CH(CH_3))(CH_2)-$ 和 $-(CH_2)_4-$ 的二价烷基, 基团 R^1 和 R^2 相同或不同, 并且分别表示带有 1 至 4 个碳原子的直链或支链烷基, n 等于 0 或 1 或 2,

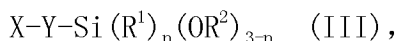
该方法如下进行:

- 使过量使用的通式 (II) 的烷基胺



其中 R 表示带有 1 至 12 个碳原子的直链、支链或环状烷基, R' 表示氢 (H) 或带有 1 至 12 个碳原子的直链、支链或环状烷基,

与通式 (III) 的卤代烷基烷氧基硅烷进行反应,



其中 X 表示 Cl 或 Br, Y 是选自系列 $-CH_2-$, $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)(CH(CH_3))(CH_2)-$ 和 $-(CH_2)_4-$ 的二价烷基, 基团 R^1 和 R^2 相同或不同, 并且分别表示带有 1 至 4 个碳原子的直链或支链烷基, n 等于 0 或 1 或 2,

- 将过量的游离烷基胺蒸馏掉,

- 同时, 对剩下的含有烷基胺氢卤酸盐和烷基氨基烷基烷氧基硅烷氢卤酸盐的产物混合物在添加相应的烷基氨基烷基烷氧基硅烷情况下进行处理, 将由此释放的烷基胺从体系中排放掉, 和

- 处理所剩下的产物混合物或产物氢卤酸盐混合物,

其特征在于, 为了进行处理, 调节产物混合物或产物氢卤酸盐混合物的温度, 使其与碱金属醇盐溶液进行反应, 此时析出所形成的碱金属卤化物并将其分离, 将所使用的碱金属醇盐溶液的溶剂通过蒸馏而从产物中除去, 并获得产物,

或者, 为了进行处理, 向产物混合物或产物氢卤酸盐混合物中添加甲苯, 用 NaOH 或 KOH 含水碱液处理混合物, 将由此形成的含有金属盐的水相与有机产物相分开, 蒸馏有机相并获得产物。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其特征在于, 为了从烷基胺氢卤酸盐中释放相应的烷基胺, 将所获得的根据通式 (I) 的产物部分循环返回工艺中。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于, 回收的烷基胺作为反应物成分进行循环。

4. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于, 作为根据通式 (II) 的烷基胺, 使用甲基胺, 乙基胺, 正丙基胺, 正丁基胺, 2- 庚基胺, 2- 丁基胺, 正戊基胺, 2- 戊基胺, 3- 戊基胺, 正己基胺, 正庚基胺, 辛基胺, 2- 辛基胺, 壬基胺, 癸基胺, 十一烷基胺或十二烷基胺。

5. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于, 作为根据通式 (III) 的卤代烷基烷氧基硅烷, 使用 3- 氯丙基三甲氧基硅烷, 3- 氯丙基三乙氧基硅烷, 3- 氯异丁基三甲氧基硅烷, 3- 氯异丁基三乙氧基硅烷, 2- 氯乙基三甲氧基硅烷, 2- 氯乙基三乙氧基硅烷, 1- 氯甲基三甲氧基硅烷, 1- 氯甲基三乙氧基硅烷, 氯丙基甲基二甲氧基硅烷, 氯丙基甲基二乙氧基硅烷, 氯丙基二甲基甲氧基硅烷, 氯丙基二甲基乙氧基硅烷, 氯异丁基甲基二甲氧基硅烷, 氯异丁基二甲基甲氧基硅烷, 氯异丁基二甲基乙氧基硅烷, 氯异丁基二甲基二乙氧基硅烷, 氯乙基甲

基二甲氧基硅烷,氯乙基甲基二乙氧基硅烷,氯乙基二甲基甲氧基硅烷,氯乙基二甲基乙氧基硅烷,氯甲基甲基二甲氧基硅烷,氯甲基甲基二乙氧基硅烷,氯甲基二甲基甲氧基硅烷或氯甲基二甲基乙氧基硅烷。

6. 根据权利要求1或2的方法,其特征在于,烷基胺与卤代烷基烷氧基硅烷的使用摩尔比为1.1 : 1至10 : 1。

7. 根据权利要求1或2的方法,其特征在于,所述反应在温度为60至200℃,压力为0.1至20bar下进行30分钟至16小时的时间。

8. 根据权利要求1或2的方法,其特征在于,作为产物,获得3-(正丁基氨基)丙基三甲氧基硅烷或3-(正丁基氨基)丙基三乙氧基硅烷。

制备烷基氨基烷基烷氧基硅烷的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制备烷基氨基烷基烷氧基硅烷的方法,该方法通过烷基胺与卤代烷基烷氧基硅烷进行反应,随后处理得到的产物混合物并将烷基胺循环返回到工艺而进行。

背景技术

[0002] 已知,烷基氨基烷基烷氧基硅烷,如 Dynasylan® 1189, 3-(正丁基氨基)丙基三乙氧基硅烷,通过相应的烷基胺与卤代烷基烷氧基硅烷反应而制得(DE 101 40 563)。在该反应中形成卤化氢,例如氯化氢(HCl),其既与通常过量使用的烷基胺,也与在该反应中形成的产物,即烷基氨基烷基烷氧基硅烷,反应生成相应的胺氢卤酸盐。胺氢卤酸盐部分溶于产物中,并转送到结晶器中以析出。冷却结晶器,并任选地在比前述反应阶段低的压力阶段下运行结晶器。通过过滤使在结晶器中析出的胺氢卤酸盐与粗产物分开,并通过蒸馏得到纯产物。在此情况下的缺点在于,在除去胺盐酸盐时,所使用的烷基胺以烷基胺氢卤酸盐形式以及产物以烷基氨基烷基烷氧基硅烷氢卤酸盐形式被分离出去。这导致产物相对于理论上估计的产率有损失。反应物还以相应的氨基烷基氢卤酸盐形式出现损失,这额外带来该方法经济性的负担。此外必须清除所分离的胺氢卤酸盐,或者以多数情况下麻烦的工艺进行回收。

发明内容

[0003] 因此,本发明的目的是找到一种减轻上述缺点的可能性。尤其是提供一种方法,该方法形成尽可能少的要清除的残余物,并能够实现高产率。

[0004] 根据本发明,上述目的相应于权利要求中的陈述得以解决。

[0005] 因此,烷基胺例如正丁基胺可与卤代烷基烷氧基硅烷例如 3-氯丙基三甲氧基硅烷的反应,有利地可以在简单的搅拌设备,例如在叶片干燥器或搅拌釜中,无需额外的结晶器而有利地进行,从而实现高产率。在过量使用的烷基胺与卤代烷基烷氧基硅烷的反应结束后还可以将游离的烷基胺蒸馏掉。所得的产物混合物含有烷基胺氢卤酸盐和烷基氨基烷基烷氧基硅烷盐酸盐,并可以以有利的方式,在添加相应于存在的化合物的烷基氨基烷基烷氧基硅烷情况下进一步蒸馏,其中,尤其是通过添加相应量的烷基氨基烷基烷氧基硅烷,还从产物混合物中存在的烷基胺盐酸盐中释放出剩下的烷基胺,并可以通过蒸馏排放掉。

[0006] 因此可以以比较简单的方式回收过量使用的烷基胺达 90% 以上,并将其再循环到工艺中,这有利地对本发明方法的特别的经济性做出贡献。在蒸馏阶段的底部留下了相应于烷基氨基烷基烷氧基硅烷氢卤酸盐的产物。

[0007] 为了有利地处理这样得到的产物混合物或产物氢卤酸盐混合物,

[0008] - 调节产物混合物或产物氢卤酸盐混合物的温度,与碱金属醇盐溶液反应,析出碱金属卤化物并分离,所使用的碱金属醇盐溶液的溶剂通过蒸馏从产物中除去,得到产物,

[0009] 或者

[0010] - 向产物混合物或产物氢卤酸盐混合物中添加非极性有机溶剂,用含水的碱金属或碱土金属碱液处理该混合物,将由此形成的含有金属盐的水相与有机产物相分开,蒸馏有机相,并得到产物。

[0011] 因此本发明的主题在于一种制备通式 I 的烷基氨基烷基烷氧基硅烷的方法,

[0012] $R-(NR')-Y-Si(R^1)_n(OR^2)_{3-n}$ (I),

[0013] 其中 R 表示带有 1 至 12 个碳原子的直链、支链或环状烷基, R' 表示氢 (H) 或带有 1 至 12 个碳原子的直链、支链或环状烷基, Y 是选自系列 $-CH_2-$, $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)(CH(CH_3))(CH_2)-$ 和 $-(CH_2)_4-$ 的二价烷基, 基团 R^1 和 R^2 相同或不同, 并且分别表示带有 1 至 4 个碳原子的直链或支链烷基, n 等于 0 或 1 或 2,

[0014] 该方法这样进行

[0015] - 使过量使用的通式 II 的烷基胺

[0016] $R(NR')H$ (II),

[0017] 其中 R 表示带有 1 至 12 个碳原子的直链、支链或环状烷基, R' 表示氢 (H) 或带有 1 至 12 个碳原子的直链、支链或环状烷基,

[0018] 与通式 III 的卤代烷基烷氧基硅烷进行反应,

[0019] $X-Y-Si(R^1)_n(OR^2)_{3-n}$ (III),

[0020] 其中 X 表示 Cl 或 Br, Y 是选自系列 $-CH_2-$, $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)(CH(CH_3))(CH_2)-$ 和 $-(CH_2)_4-$ 的二价烷基, 基团 R^1 和 R^2 相同或不同, 并且分别表示带有 1 至 4 个碳原子的直链或支链烷基, n 等于 0 或 1 或 2,

[0021] - 将过量的游离烷基胺蒸馏掉,

[0022] - 同时,即在上述蒸馏过程中,对剩下的含有烷基胺氢卤酸盐和烷基氨基烷基烷氧基硅烷氢卤酸盐的产物混合物在添加相应于存在的化合物的烷基氨基烷基烷氧基硅烷情况下进行处理,将由此释放的烷基胺从体系中排放掉,和

[0023] - 处理所剩下的产物混合物或产物氢卤酸盐混合物。

具体实施方式

[0024] 优选该反应在可加热和冷却的、耐压或耐低压的搅拌设备中进行,这同时带来蒸馏可能性。有利地可以为该设备配备进行相分离的额外可能性。

[0025] 在本发明方法中,烷基胺与卤代烷基烷氧基硅烷的使用摩尔比有利地为 1.1 : 1 至 10 : 1,优选 1.5 : 1 至 10 : 1,特别优选 1.8 : 1 至 6 : 1,更特别优选 2 : 1 至 5 : 1,尤其是 4 : 1。

[0026] 因此在本发明方法中,作为根据式 II 的烷基胺,优选使用甲基胺,乙基胺,正丙基胺,正丁基胺,2- 庚基胺,2- 丁基胺,2- 戊基胺,正戊基胺,正己基胺,正庚基胺,3- 戊基胺,2- 辛基胺,辛基胺,壬基胺,癸基胺,十一烷基胺或十二烷基胺。

[0027] 此外,在本发明方法中,作为根据式 III 的卤代烷基烷氧基硅烷,优选 3- 氯丙基三甲氧基硅烷,3- 氯丙基三乙氧基硅烷,3- 氯异丁基三甲氧基硅烷,3- 氯异丁基三乙氧基硅烷,2- 氯乙基三甲氧基硅烷,2- 氯乙基三乙氧基硅烷,1- 氯甲基三甲氧基硅烷,1- 氯甲基三乙氧基硅烷,氯丙基甲基二甲氧基硅烷,氯丙基甲基二乙氧基硅烷,氯丙基二甲基甲氧基硅烷,氯丙基二甲基乙氧基硅烷,氯异丁基甲基二甲氧基硅烷,氯异丁基二甲基甲氧基硅烷,

氯异丁基二甲基乙氧基硅烷, 氯异丁基二甲基二乙氧基硅烷, 氯乙基甲基二甲氧基硅烷, 氯乙基甲基二乙氧基硅烷, 氯乙基二甲基甲氧基硅烷, 氯乙基二甲基乙氧基硅烷, 氯甲基甲基二甲氧基硅烷, 氯甲基甲基二乙氧基硅烷, 氯甲基二甲基甲氧基硅烷或氯甲基二甲基乙氧基硅烷。

[0028] 为实施本发明的方法, 将烷基胺和卤代烷基烷氧基硅烷在充分混匀情况下加入到为此设计的反应设备中, 其中, 反应混合物的温度通常升高。为了进行反应, 根据需要可以冷却或加热该设备以及改变内压。可以通过合适的搅拌装置、混合装置或捏合装置来混匀反应混合物。因此该反应适当地在 60 至 200℃, 优选 60 至 180℃, 特别优选 60 至 130℃ 的温度下和 0.1 至 20bar, 优选 0.1 至 5bar 的压力下进行。该反应通常在 30 分钟至 16 小时后, 优选在 1 至 15 小时后, 特别优选在 2 和 14 小时之间结束。之后将过量的烷基胺从该体系中排放掉, 适当地通过蒸馏进行, 其中, 根据本发明, 以妥善定义的量添加与产物相应的烷基氨基烷基烷氧基硅烷, 使得通过平衡移动从产物混合物中尚存在的烷基胺氢卤酸盐的量中释放出烷基胺, 并且所供入的烷基氨基烷基烷氧基硅烷相应转变成烷基氨基烷基烷氧基硅烷氢卤酸盐。

[0029] 为了进行处理, 可以妥善调节这样得到的产物混合物或产物氢卤酸盐混合物的温度, 即在软的可搅拌的或糊状的可混合状态下与碱金属醇盐溶液反应, 此时析出碱金属卤化物, 并且例如以简单和经济的方式通过过滤与产物分开。随后, 所使用的碱金属醇盐溶液的溶剂例如可以通过蒸馏而从产物中除去, 并将产物供入纯化蒸馏中。此时各蒸馏步骤可以在薄膜蒸发器或短程蒸发器中和 / 或在蒸馏塔中进行。一部分产物流在工艺中有利地可以重新用于之前描述的从烷基胺盐酸盐中释放烷基胺。

[0030] 在本发明方法中, 也可以这样进行所述处理:

[0031] - 存在的产物混合物或产物氢卤酸盐混合物与基本上非极性的有机溶剂混合, 所述溶剂优选选自己烷, 庚烷, 辛烷, 环己烷, 尤其是甲苯,

[0032] - 用含水碱液处理所得到的混合物, 以及进行反应, 优选反应进行规定的时间, 还参见下述的反应方程式,

[0033] - 随后使水相与有机相分开,

[0034] - 从有机相中除去有机溶剂, 和

[0035] - 获得剩下的有机相。

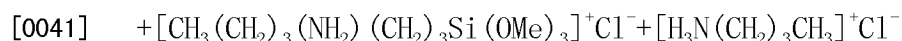
[0036] $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{NH}_2)(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3]^+\text{Cl}^- + \text{NaOH}(\text{aq}) \rightarrow$

[0037] $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{NH})(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3] + [\text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}]$

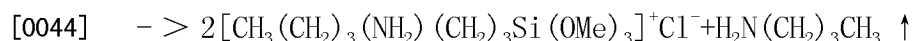
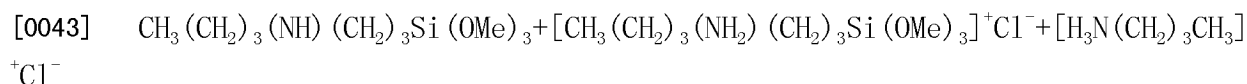
[0038] 作为含水碱液, 在此优选可以使用 pH 值至少 12, 特别优选 13 至 14 的强碱液。可以以技术人员已知的方法和方式确定 pH 值, 例如通过 pH 试纸确定。作为碱液, 优选使用 NaOH 碱液或 KOH 碱液。在此情况下可以选择含水碱液的浓度, 使得水相在处理后的 pH 值。优选 pH 值大于 12。适当地可以使这样得到的混合物在搅拌下反应至多 30 分钟, 优选 10 秒至 10 分钟, 特别优选 15 秒至 5 分钟, 更特别优选 20 秒至 3 分钟, 尤其是 30 秒至 1 分钟。优选水处理在 5 至 100℃, 特别优选 10 至 60℃, 更特别优选在 20 和 40℃ 之间的温度下进行。在此, 有利地可以在带有圆锥状底部 (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。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,这样与有机相分开。水相通常含有在反应中形成的溶解形式的盐,因此,在使用氢氧化钠碱液情况下,水相例如含有溶解的 NaCl。有机相现在可以转送到分离单元中,例如转送到蒸馏中,或者经过薄膜蒸发器或经过短程蒸发器。在那里可以除去存在的有机溶剂,适当地通过在低压下分离而除去。在底部剩下有机相,为了获得产物,适当地对之进行过滤和 / 或蒸馏。

[0039] 在本发明方法优选的实施方式中,将正丁基胺与 3-氯丙基三甲氧基硅烷 (CPTMO) 以 3 : 1 的摩尔比投入搅拌釜,例如高压搅拌釜中,使其在 60 至 180℃ 温度下和 0.1 至 10bar 压力下,在良好混匀情况下进行反应 (也简称为反应),随后将过量的正丁基胺优选在 105 至 115℃ 下从反应器中蒸馏出去,例如根据:



[0042] 在蒸馏除去游离的正丁基胺过程中,丁基胺盐酸盐与存在的以及相应于存在的量比例任选添加的正丁基氨基丙基三甲氧基硅烷 (Dynasylan® 1189) 可以反应成正丁基胺和 3-(三甲氧基甲硅烷基)-N-(正丁基)丙基胺盐酸盐。因此,在蒸馏开始时,正丁基胺以及 3-(正丁基氨基)丙基三甲氧基硅烷仅部分质子化,即作为氢卤酸盐存在。通过蒸馏将正丁基胺从该体系中除去,从而使平衡移向 3-(三甲氧基甲硅烷基)-N-(正丁基)丙基胺盐酸盐:



[0045] 当正丁基胺与 CPTMO 以比例 3 : 1 进行反应时,消耗 1 摩尔的正丁基胺。可以在没有任何添加剂情况下,再通过蒸馏将 2 摩尔正丁基胺除去。这是因为在反应中形成 1 摩尔 HCl,且通过蒸馏,在反应结束时存在 1 摩尔的正丁基氨基丙基硅烷盐酸盐。

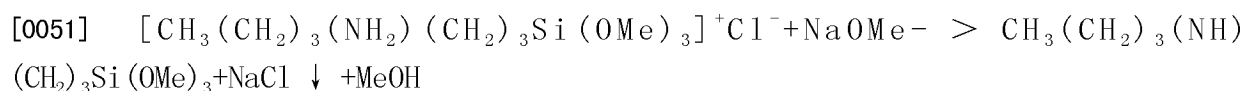
[0046] 但在正丁基胺与 CPTMO 的反应中,也生成相应的“二甲硅烷基胺”[N-丁基-N,N-双(三甲氧基甲硅烷基丙基)胺]作为副产物。

[0047] 因此在反应时消耗少量正丁基胺,因而在蒸馏时形成少量可以吸收 HCl 的正丁基氨基丙基硅烷。因此例如在蒸馏结束时加入正丁基氨基丙基三甲氧基硅烷是有利的。这样可以几乎完全获得正丁基胺。

[0048] 此外,在分离盐之后,还可以通过 MeOH 和正丁基胺的共沸物来回收甲醇 (MeOH)。

[0049] 在本发明方法中,有利地可以回收约 93 至 99% 的过量正丁基胺,例如回收纯度为 98%,并将其再用于后续反应中。

[0050] 3-(三甲氧基甲硅烷基)-N-(正丁基)丙基胺盐酸盐在 75℃ 左右是软的和糊状的。在 70℃ 左右的温度下,通过甲醇钠溶液,优选 30 重量% 甲醇钠的甲醇溶液,可以以简单和经济的方式从蒸馏后得到的产物氢卤酸盐 [3-(三甲氧基甲硅烷基)-N-(正丁基)丙基胺盐酸盐] 中释放出产物:



[0052] 此时或者组合物冷却后析出的 NaCl 例如可以通过 Supra 500 滤板过滤掉。滤饼通常是可以流动的,并仅具有小的残留湿度。在 34 至 93℃ 和 200mbar 的压力下,可以从产

物中除去甲醇。另外,在 93 至 146℃的底部温度和 < 1mbar 的压力下,通过蒸馏还可以对产物 3-(正丁基胺)丙基三甲氧基硅烷进行后提纯。例如蒸馏可以在使用蒸馏塔,塔系统,薄膜蒸发器或短程蒸发器或者上述可能性的组合情况下实现。

[0053] 特别有利地可以根据本发明方法获得 3-(正丁基氨基)丙基三甲氧基硅烷或 3-(正丁基氨基)丙基三乙氧基硅烷作为产物。

[0054] 通过以下实施例详细解释本发明,但并非对主题加以限制。

[0055] 实施例:

[0056] 实施例 1

[0057] 在带有蒸馏装置的 5 升搅拌高压釜中的反应:

[0058] 在叠加氮气的高压搅拌釜中装入 1878.8g(25.7 摩尔)正丁基胺。在底部温度为 79℃(油浴温度 90℃)和压力为 0.5bar 下,在 1.5 小时内用计量泵计量加入 1719.6g(8.6 摩尔)Dynasylan®CPTM0(3-氯丙基三甲氧基硅烷)。在此情况下温度从 79℃升高到 89℃,压力下降到 0.4bar。为了后反应,随后在 100-102℃和压力 0.5bar 下搅拌 13 小时,其中,在 2 小时后压力从 0.5bar 也下降到 0.2bar。

[0059] 反应后的气相色谱 (GC) 组成:

[0060] CH₃OH: 0.8GC-WLD-FL%

[0061] (由气相色谱/热导率探测器

[0062] 分析得到的面积百分比)

[0063] CH₃(CH₂)₃NH₂: 29.1GC-WLD-FL%

[0064] 3-(正丁基氨基)丙基三甲氧基硅烷:62.6GC-WLD-FL%

[0065] 高沸物: 5.8GC-WLD-FL%

[0066] 正丁基胺的分离:

[0067] 在 74℃和 400mbar 下开始蒸馏,压力缓慢下降到 200mbar。

[0068] 总共得到 1211.8g 丁基胺(16.2 摩尔),纯度为 97.7%。

[0069] 正丁基胺产率:95%

[0070] 用甲醇钠溶液释放氨基烷基烷氧基硅烷:

[0071] 蒸馏正丁基胺后,底部温度下降到 75℃,加入 1608.5g 30%的甲醇钠溶液。随后在 70℃左右搅拌 1 小时。

[0072] 在冷却到 25℃后将物料排放出来,并在 10 升压力吸滤器中,在压力为 0.6bar 下经 Supra500 滤板进行过滤。用 600g(3x200g) 甲醇洗涤滤饼。

[0073] 称重 NaCl:534.4g

[0074] 称重滤液:3795.7g(滤液还额外含有 600g 洗涤甲醇)

[0075] 蒸馏

[0076] 在底部温度为 34℃至 93℃和压力为 200mbar 下,在约 2 小时内接收初馏分。接收完初馏分后,将压力缓慢降低到 < 1mbar,并将底部温度升高到 108℃(沸腾)。在底部温度为 93-146℃和压力为 < 1mbar 下接收产物。

[0077] 初馏分:1643.9g,包括洗涤甲醇(91%甲醇,9%正丁基胺)

[0078] 主馏分:1643.9g[纯度:97.7%正丁基氨基丙基三甲氧基硅烷]

[0079] 残余物:230g

[0080] 实施例 2

[0081] 在叠加氮气的 1 升 Büchi 搅拌高压釜中装入 219.3g (= 3 摩尔) 正丁基胺 (BTA)。在底部温度为 129℃ (油浴温度 = 166℃) 和过压为 3.2bar 下, 在 1 小时内用计量泵计量加入 199.0g (= 1.0 摩尔) 3-氯丙基三甲氧基硅烷。在此情况下温度从 129℃ 升高到 157℃, 过压首先升高到 4.2bar。计量加入结束后, 过压下降到 3.0bar。为了后反应, 在 150 至 157℃ 和过压为 2.9bar 下搅拌 4 小时, 其中, 在 1 小时后压力从 2.9bar 下降到 2.1bar。随后, 在 15 分钟内, 经蒸馏装置将来自反应器的正丁基胺在接收烧瓶中冷凝。此时绝压下降到 1.0bar。达到 1.0bar 绝压后, 在底部温度为 143℃ 下, 压力缓慢下降到 63mbar, 将正丁基胺从接收烧瓶中除去。绝压降低到 < 1mbar, 剩下的正丁基胺在冷却的接收器中冷凝。得到总共 143g 正丁基胺。

[0082]

产物	质量 [g]	GC-WLD-FL %				
		甲醇	正丁基胺	3-氯丙基三甲 氧基硅烷	正丁基氨基丙基 三甲氧基硅烷	残留物
丁基胺级分	143	1.1	97.8	0.2	0.2	0.7

[0083] 正丁基胺 (BTA) 回收的求值:

[0084] 称重 BTA : 143g, 纯度 97.8%

[0085] 理论计算量 BTA : 149g

[0086] BTA 产率 : 94%

[0087] 用甲醇钠溶液和过滤释放硅烷:

[0088] 达到 75℃ 的底部温度后, 加入 187g 30% 的甲醇钠溶液, 并在 70℃ 左右搅拌 1 小时。

[0089] 冷却后将物料排放出来, 并在 2 升压力吸滤器中, 在压力为 0.6bar 下经 Supra500 滤板进行过滤。过滤持续几分钟。随后用 210g (3x70g) 甲醇洗涤滤饼。

[0090] 称重 NaCl = 62g

[0091] 称重滤液 = 441g (滤液还额外含有 210g 洗涤甲醇)

[0092] 滤液的 GC 组成:

[0093] 甲醇 = 47%

[0094] 正丁基胺 = 3%

[0095] 正丁基氨基丙基三甲氧基硅烷 = 44%

[0096] N, N- 双 - [三乙氧基甲硅烷基丙基] 丁基胺 = 4%

[0097] 残余物 = 2%

[0098] 蒸馏正丁基氨基丙基三甲氧基硅烷:

[0099] 在底部温度为 34℃ 至 93℃, 顶部温度为 30 至 40℃ 和压力为 200mbar 下接收初馏分。为了接收主馏分, 将压力缓慢下降到 < 1mbar 并将底部温度升高到 108℃ (沸腾)。在底部温度为 93 至 146℃, 顶部温度为 98 至 108℃ 和压力为 < 1mbar 下接收主馏分正丁基氨基丙基三甲氧基硅烷。

- [0100] 初馏分 (92% 甲醇, 8% 正丁基胺) = 324g
 [0101] 主馏分 (正丁基氨基丙基三甲氧基硅烷) = 200g
 [0102] 残余物 = 27g
 [0103] 正丁基氨基丙基三甲氧基硅烷的产率 = 85%

[0104] 实施例 3

[0105] 在叠加氮气的 1 升 Büchi 搅拌高压釜中装入 220g = 3 摩尔正丁基胺 (BTA)。在底部温度为 130℃ (油浴温度 = 165℃) 和过压为 3.2bar 下, 在 1 小时内用计量泵计量加入 199.0g (= 1.0 摩尔) 3-氯丙基三甲氧基硅烷。在此情况下温度从 130℃ 升高到 157℃, 过压首先升高到 4.5bar。计量加入结束后, 过压下降到 3.0bar。为了后反应, 在 150℃ 和过压为 3bar 下搅拌 4 小时, 其中, 在 1 小时后压力从 3bar 下降到 2.1bar。随后, 在 15 分钟内, 经蒸馏装置将来自反应器的正丁基胺在接收烧瓶中冷凝。此时绝压下降到 1.0bar。达到 1.0bar 绝压后, 在底部温度为 138℃ 下加入 20g (= 0.08 摩尔) 正丁基氨基丙基三甲氧基硅烷, 并将压力缓慢下降到绝压为 65mbar。随后将正丁基胺从接收烧瓶中除去。绝压降低到 < 1mbar, 剩下的正丁基胺在冷却的接收器中冷凝。得到总共 148g 正丁基胺。

[0106]

		GC-WLD-FL %				
产物	质量 [g]	MEOH	丁基胺	3-氯丙基三甲氧基硅烷	正丁基氨基丙基三甲氧基硅烷	残留物
丁基胺级分	148	0.6	98.7	0.1	0.3	0.3

[0107] 正丁基胺 (BTA) 回收的求值:

[0108] 称重 BTA : 148g, 纯度 98.7%

[0109] 理论计算量 BTA : 149g

[0110] BTA 产率 : 98%

[0111] 用甲醇钠溶液和过滤释放硅烷:

[0112] 达到 75℃ 的底部温度后, 加入 187g 30% 的甲醇钠溶液, 并在 70℃ 左右搅拌 1 小时。

[0113] 冷却后将物料排放出来, 并在 2 升压力吸滤器中, 在压力为 0.6bar 下经 Supra500 滤板进行过滤。过滤持续几分钟。随后用 210g (3x70g) 甲醇洗涤滤饼。

[0114] 称重 NaCl = 65g

[0115] 称重滤液 = 450g (滤液还额外含有 210g 洗涤甲醇)

[0116] 滤液的 GC 组成:

[0117] 甲醇 = 48%

[0118] 正丁基胺 = 1%

[0119] 正丁基氨基丙基三甲氧基硅烷 = 45%

[0120] N, N- 双 - [三乙氧基甲硅烷基丙基] 丁基胺 = 4%

[0121] 残余物 = 2%

[0122] 蒸馏正丁基氨基丙基三甲氧基硅烷:

[0123] 在底部温度为 35℃至 95℃,顶部温度为 30 至 40℃和压力为 200mbar 下接收初馏分。为了接收主馏分,将压力缓慢下降到< 1mbar 并将底部温度升高到 108℃(沸腾)。在底部温度为 93 至 146℃,顶部温度为 98 至 108℃和压力为< 1mbar 下接收主馏分 DS 1189。

[0124] 初馏分(92%甲醇,8%正丁基胺)= 330g

[0125] 主馏分(正丁基氨基丙基三甲氧基硅烷)= 225g

[0126] 残余物= 20g

[0127] 正丁基氨基丙基三甲氧基硅烷的产率= 87%

[0128] 实施例 4

[0129] 将 328.95g(4.5 摩尔)正丁基胺装入 1 升 Büchi 玻璃高压釜中。在温度为 130℃和压力为 3.2bar 下通过泵计量加入 298.5g(1.5 摩尔)CPTM0(5ml/min)。计量加入结束后,在 155℃下保持该反应 2h,随后冷却到 140℃。使反应器卸压后,在 145℃下将正丁基胺蒸馏除去。向晶体浆液中掺入 1295g 甲苯,并温热地转送到分液漏斗中。然后加入冷的水溶液(93g NaOH 和 270g H₂O),并剧烈混合 30s。随后的相分离持续 30s。

[0130] 称重水相: 413g

[0131] 称重有机相:1609g

[0132] 在 89 至 95mbar 和 57 至 65℃下,在旋转蒸发器中从有机相中脱除甲苯。随后在 3mbar 和 126℃下蒸馏产物。

[0133] 第一级分(甲苯):1217g

[0134] 第二级分(产物):271.9g,澄清的无色液体

[0135] 产率:72%。