



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 08.07.75 (P. 181914)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 14.02.77

Opis patentowy opublikowano: 31.05.1979

Int. Cl.² C07C 87/30
C07C 85/04

Twórcy wynalazku: Wojciech Jerzykiewicz, Gerard Bekierz, Zbigniew Krasnodębski, Ludwik Frychel

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”, Kędzierzyn (Polska)

Sposób wytwarzania czwartorzędowych soli amoniowych z amin trzeciorzędowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania czwartorzędowych soli amoniowych z amin trzeciorzędowych przez alkilowanie chlorkami alkilu, zwłaszcza przez alkilowanie chlorkiem metylu amin trzeciorzędowych posiadających przy azocie dwa podstawniki w postaci łańcuchów poliglikoloeterowych zawierających w sumie 6—60 atomów węgla, a jako trzeci podstawnik rodnik alkilowy o 8 do 20 atomach węgla.

Czwartorzędowe sole amoniowe wyższych amin znajdują zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, głównie jako aktywne składniki środków bakteriobójczych, środków antyelektrostatycznych, środków kosmetycznych.

Znane są sposoby czwartorzędowania amin chlorkami alkilowymi. Proces alkilacji prowadzi się w rozpuszczalnikach z których najczęściej stosowanymi są woda i alkohole zawierające 1—5 atomów węgla w cząsteczce. Proces prowadzi się w temperaturach 90—120°C pod ciśnieniem 2—10 atmosfer. W zależności od rzędowości aminy sposoby wytwarzania soli czwartorzędowych różnią się od siebie. Alkilacja pierwszo i drugorzędowych amin wymaga wiązania wydzielającego się kwasu, w praktyce zobojeźnia się go przez wprowadzenie wodorotlenku sodu lub potasu w ilościach równowagowych w stosunku do aminy. Nie dodanie wodorotlenków powoduje zmianę kierunku reakcji i zamiast zamierzonych czwartorzędowych soli amoniowych otrzymuje się mieszaninę I, II, III i IV

2

rzędowych soli. Proces alkilacji amin trzeciorzędowych nie wymaga wprowadzenia alkali, gdyż amina nie posiada wolnego atomu wodoru, a na przebieg reakcji ma wpływ szereg innych czynników takich jak budowa przestrzenna aminy, reaktywność chlorku użytego do alkilacji, alkaliczność aminy, polarność rozpuszczalnika. Trzeciorzędowe aminy posiadające jako podstawniki długie łańcuchy poliglikoloeterowe i alkilowe mają charakter bardzo słabych zasad, czwartorzęduje się je bardzo trudno, reakcja przebiega w kilku kierunkach i trudno jest uzyskać jednorodny produkt.

Znana metoda otrzymywania amoniowych soli czwartorzędowych z amin trzeciorzędowych, posiadających jako podstawniki długie łańcuchy poliglikoloeterowe i alkilowe, polegająca na alkilacji w temperaturach 90—100°C pod ciśnieniem 2—8 atmosfer ciekłym chlorkiem metylu dozowanym pod ciśnieniem do roztworu alkoholowego lub wodnego aminy prowadzi do uzyskania produktu o ciemnej barwie, zawierającej nieprzereagowaną aminę i produkty uboczne. Mieszanina ta jest trudna do rozdzielenia i odbarwienia.

Celem wynalazku było znalezienie takich warunków alkilacji aminy trzeciorzędowej posiadającej jako podstawniki długie łańcuchy poliglikoloeterowe i alkilowe, aby otrzymana czwartorzędowa sól amoniowa posiadała jasną barwę, nie posiadała nieprzereagowanej aminy ani produktów ubocznych.

Istota wynalazku polega na zastosowaniu w spo-

sobie wytwarzania czwartorzędowych soli amoniowych z amin trzeciorzędowych polegających na czwartorzędowaniu amin ciekłym chlorkiem alkilu w roztworze wodnym lub alkoholowym w temperaturze 60–110°C pod ciśnieniem 2–10 atmosfer dodatku alkaliów w ilości 0,5–10% wagowych w stosunku do aminy.

Stwierdzono, że ten niewielki dodatek wodorotlenków dodany do reakcji czwartorzędowania amin trzeciorzędowych działa katalizująco przyspieszając reakcję, uzyskuje się przy tym produkt o jasnej barwie bez produktów ubocznych, przy czym przebieganie aminy jest całkowite. Najkorzystniej jest stosować do alkilowania 2% dodatek wodorotlenku sodu. Ponadto stwierdzono, że sposobem według wynalazku najłatwiej czwartorzęduje się chlorkiem metylu aminy trzeciorzędowe posiadające przy azocie dwa podstawniki w postaci łańcuchów poliglikoloeterowych zawierających w sumie 6–60 atomów węgla a jako trzeci podstawnik rodnik alkilowy o długości łańcucha 8–20 atomów węgla.

Sposobem według wynalazku proces prowadzi się w autoklawie zaopatrzonej w mieszaninę i urządzenie grzewczo-chłodzące. Do ciśnieniowego autoklawu wprowadza się rozpuszczalnik na przykład wodę, etanol, butanol, propanol, izopropanol w ilości od 50 do 100% wagowych w stosunku do aminy, następnie rozpuszcza w nim aminę trzeciorzędową, po czym dodaje 2–10% wagowych w stosunku do masy aminy wodnego roztworu wodorotlenku na przykład sodu lub potasu.

Do autoklawu doprowadza się pod ciśnieniem ciekły chlorek alkilowy np. chlorek metylu i prowadzi proces w temperaturze 60–110°C pod ciśnieniem 2–10 atmosfer. Dozowanie chlorku alkilowego przerywa się z chwilą gdy chlorek przestaje reagować co przejawia się ustaleniem ciśnienia w reaktorze.

Przykład I. Do ciśnieniowego autoklawu o pojemności 10 l zaopatrzonego w mieszaninę, węzownicę i płaszcz grzewczy, załadowano 1000 g aminy trzeciorzędowej, gdzie jednym podstawnikiem przy azocie był rodnik oleilowy, a dwa pozostałe były łańcuchami poliglikoloeterowymi o sumarycznej zawartości węgla 30 atomów, 1000 g alkoholu izopropylowego i 5 g wodorotlenku sodu. Zawartość autoklawu podgrzano do 60°C i rozpoczęto dozowanie chlorku metylu z butli z taką prędkością, by ciśnienie w autoklawie wynosiło 7,5 atmosfer, a temperatura nie przekroczyła 90°C. Chlorek metylu dozowano przez 60 minut. Wdorzowano 55 g chlorku metylu. Otrzymany produkt posiadał barwę jasną, był jednorodny i nie zawierał nieprzereagowanych amin. Produkt otrzymany w tych samych warunkach bez dodatku wodorotlenku sodu posiadał ciemną barwę, 9% wagowych nieprzereagowanych amin, 5% wagowych produktów ubocznych w postaci osadu, a sam proces otrzymywania trwał 15 minut dłużej.

Przykład II. Do reaktora ciśnieniowego załadowano 1000 g aminy trzeciorzędowej gdzie jednym podstawnikiem był rodnik stearylowy a dwa pozostałe były łańcuchami poliglikoloeterowymi o sumarycznej zawartości 14 atomów węgla, 1000 g

alkoholu etylowego i 20 g wodorotlenku potasu. Całość podgrzano do 100°C i w tej temperaturze dozowano do reaktora chlorek metylu, utrzymując ciśnienie 8 atmosfer. Czas reakcji wynosił 40 minut, wdozowano 91 g chlorku metylu. Otrzymany produkt był jednorodny, o jasnej barwie i nie zawierał nieprzereagowanych amin. Produkt otrzymany w tych samych warunkach bez dodatku wodorotlenku potasu posiadał ciemną barwę, zawierał 6% wagowych nieprzereagowanych amin oraz 7% wagowych produktów ubocznych w postaci osadu, a sam proces otrzymywania trwał 20 minut dłużej.

Przykład III. W autoklawie jak w przykładzie I alkilowano chlorkiem metylu mieszaninę składającą się z 1000 g aminy trzeciorzędowej gdzie jeden z podstawników był rodnikiem oleilowym a dwa pozostałe łańcuchami poliglikoloeterowymi o zawartości sumarycznej 22 atomów węgla, 1000 g wody destylowanej i 20 g wodorotlenku sodu. Reakcję prowadzono w temperaturze 95°C i pod ciśnieniem 3 atmosfer.

Czas wynosił 80 minut, wdozowano 68 g chlorku metylu. Otrzymany produkt był jednorodny, o jasnej barwie i nie zawierał nieprzereagowanych amin. Produkt otrzymany w tych samych warunkach bez dodatku wodorotlenku sodu był barwy brunatnoczarnej, zawierał 11% wagowych produktów ubocznych w postaci osadu, 8% nieprzereagowanych amin, sam proces alkilacji trwał 30 minut dłużej.

Przykład IV. Do reaktora załadowano 1000 g trzeciorzędowej aminy w której jednym podstawnikiem był rodnik stearylowy a dwa stanowiły łańcuchy poliglikoloeterowe, zawierające w sumie 6 atomów węgla, 500 g alkoholu izopropylowego i 50 g wodorotlenku sodu. Reakcję alkilacji chlorkiem metylu prowadzono w temperaturze 70°C i pod ciśnieniem 10 atmosfer. Czas reakcji wynosił 60 minut, wdozowano 130 g chlorku metylu. Otrzymany produkt nie zawierał nieprzereagowanych amin i produktów ubocznych. Produkt otrzymany w podobny sposób ale bez dodatku wodorotlenku, mimo że proces trwał 80 minut zawierał 7% nieprzereagowanych amin nie był jednorodny i zawierał 6% osadu.

Przykład V. Do reaktora jak w przykładzie I załadowano 1000 g trzeciorzędowej aminy gdzie dwa podstawniki przy azocie były łańcuchami poliglikoloeterowymi zawierającymi w sumie 60 atomów węgla a trzeci był rodnikiem alifatycznym przy czym: 3% wagowych całości wsadu zawierała rodnik C_8 , 6% wagowych C_{16} , 56% wagowych C_{12} , 18% C_{14} , 10% C_{16} i 7% C_{20} , 1000 g alkoholu izopropylowego i 20 g wodorotlenku potasu.

Reakcję z chlorkiem metylu prowadzono w zakresie temperatur 100–110°C i pod ciśnieniem w zakresie 9–10 atmosfer. Czas reakcji wynosił 45 minut i wdozowano 33 g chlorku metylu. Produkt nie zawierał nieprzereagowanych amin. W identycznie prowadzonej reakcji bez dodatku wodorotlenku potasu w czasie jednej godziny wdozowano 28 g chlorku metylu i nie można już było wprowadzić większej ilości chlorku metylu. Produkt zawierał nieprzereagowane aminy w ilości 8%, był bardzo ciemny, zawierał produkty uboczne.

Przykład VI. Do reaktora jak w przykładzie I załadowano 1000 g trzeciorzędowej aminy gdzie jednym podstawnikiem przy azocie był rodnik arachidowy (C_{20}) a dwa pozostałe stanowiły łańcuchy poliglikoloeterowe o sumarycznej ilości 10 węgli, 1000 g wody destylowanej i 30 g wodorotlenku sodu. Reakcje z chlorkiem metylu prowadzono w temperaturze 100—110°C i pod ciśnieniem 2 atmosfer. Czas reakcji wynosił 60 minut. Wdodzono 98 g chlorku metylu. Produkt nie zawierał nieprzereagowanych amin. Identyczny proces bez dodatku NaOH trwał 100 minut a otrzymany produkt zawierał nieprzereagowaną aminę w ilości 7% i był bardzo ciemny.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania czwartorzędowych soli amoniowych z amin trzeciorzędowych przez alkilowanie chlorkami alkilu, zwłaszcza przez alkilowanie chlorkiem metylu amin trzeciorzędowych posiadających przy azocie dwa podstawniki w postaci łańcuchów poliglikoloeterowych zawierających w sumie 6—60 atomów węgla, a jako trzeci podstawnik rodnik alkilowy o 8 do 20 atomach węgla w roztworze wodnym lub alkoholowym w temperaturze 60—110°C pod ciśnieniem 2—10 atmosfer, **znamienny tym**, że do alkoholowego roztworu trzeciorzędowej aminy dodaje się 0,5—10% wagowych alkaliów w stosunku do masy aminy, najkorzystniej 2% wagowe wodorotlenku sodu.