

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

69974

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12q, 5

Zgłoszono: 23.12.1968 (P. 130 814)

Pierwszeństwo: _____

MKP C07c 85/02

Zgłoszenie ogłoszono: 30.11.1972

Opis patentowy opublikowano: 22.04.1974

Twórcy wynalazku: Marian Kajl, Ewa Wilińska

Uprawniony z patentu tymczasowego: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania dwumetyloalkilo- i metylodwualkiloamin

Wynalazek dotyczy sposobu otrzymywania trzeciorzędowych amin alifatycznych o długości łańcucha węglowego C_8-C_{20} przez metylowanie pierwszo- i drugorzędowych amin za pomocą formaldehydu i kwasu mrówkowego ewentualnie w obecności alkoholu jako rozpuszczalnika.

Dotychczas metylowanie pierwszorzędowych i drugorzędowych długołańcuchowych amin prowadzono w rozpuszczalniku (alkoholu metylowym, etylowym, izopropylowym), w temperaturze $25-100^{\circ}\text{C}$, w obecności 2–5 moli kwasu mrówkowego na 1 mol aminy, przy czym do aminy rozpuszczonej w alkoholu dodawano kwas mrówkowy a następnie aldehyd. W tych warunkach reakcja metylowania zachodzi z wydajnością 80–90%, resztę stanowią obojętne produkty polikondensacji amin z aldehydem mrówkowym.

Powstawaniu produktów ubocznych sprzyja alkaliczne środowisko reakcji oraz nadmiar aminy w układzie. W celu usunięcia produktów ubocznych stosowano destylację pod zmniejszonym ciśnieniem.

Stwierdzono, że ilość produktów ubocznych można znacznie obniżyć i uzyskać główny produkt z wydajnością 96–98%, jeżeli prowadzi się proces sposobem według wynalazku. Polega on na stopniowym wprowadzaniu mrówczanu alkilo- lub dwualkiloaminy rozpuszczonego w nadmiarze kwasu mrówkowego, ewentualnie w mieszaninie z rozpuszczalnikiem, do wodnego roztworu aldehydu mrówkowego przy intensywnym mieszaniu w temperaturze $70-100^{\circ}\text{C}$. ogrzewaniu mieszaniny reakcyjnej w temperaturze wrzenia aż do zaprzestania wydzielania się dwutlenku węgla i następnym oddzieleniu warstwy organicznej po zalkalizowaniu mieszaniny ochłodzonej do temperatury $40-60^{\circ}$. Warstwa ta po ewentualnym oddestylowaniu rozpuszczalnika stanowi gotowy produkt. Kwas mrówkowy stosuje się w nadmiarze nie mniejszym niż 3 mole kwasu na 1 mol aminy. Jako rozpuszczalnik stosuje się metanol, etanol lub izopropanol. Sposób według wynalazku pozwala na uzyskanie produktu zawierającego najwyżej 2–4% produktów ubocznych, które w tej ilości nie wywierają wpływu na dalszy przerób produktu głównego, w związku z czym odpada konieczność dodatkowej destylacji otrzymanego produktu.

Przykład I. W reaktorze zaopatrzonym w mieszałko szybkoobrotowe (600 obrotów/min), chłodnicę, wkraplacz i termometr umieszczono 1160 g 30% formaliny, podgrzano do 80°C i dodawano 1000 g dodecyloaminy rozpuszczonej w 1100 g 90% kwasu mrówkowego. Po dodaniu roztworu mrówczanu aminy w kwasie

mrówkowym mieszaninę reakcyjną ogrzewano nadal w temperaturze 90°C, aż do zaprzestania wydzielania się dwutlenku węgla, a następnie po ochłodzeniu do 50°C alkalizowano 1080 g 40% roztworu NaOH. Oddzielono warstwę organiczną, która po przemyciu wodą stanowiła gotowy produkt zawierający 97,3% dwumetylododecyloaminy, 0,3% nieprzereagowanej aminy i 2,4% produktów ubocznych.

Przeprowadzając reakcję metylowania w tym samym zakresie parametrów lecz z dotychczas stosowaną kolejnością wprowadzania reagentów, tzn. przez dodawanie aldehydu mrówkowego do mrówczanu aminy rozpuszczonego w alkoholu metylowym otrzymano dwumetylododecyloaminę z wydajnością 86%; około 14% stanowiły produkty uboczne. Jeżeli zaś w tych samych warunkach dodawano do mieszaniny aldehydu i kwasu mrówkowego roztwór aminy w alkoholu, wydajność gotowego produktu wynosiła 92%, a 8% stanowiły produkty uboczne.

Przykład II. W reaktorze zaopatrzonym w szybkoobrotowe mieszadło, chłodnicę, wkraplacz i termometr umieszczono 870 g 30% formaliny, podgrzano do 60°C i dodawano 1000 g heksadecyloaminy rozpuszczonej w 640 g 90% kwasu mrówkowego i 750 g alkoholu izopropylowego. Po dodaniu roztworu mrówczanu aminy w nadmiarze kwasu mrówkowego i izopropanolu mieszaninę reakcyjną podgrzano do wrzenia (około 80°C) i utrzymywano w niej aż do zaprzestania wydzielania się dwutlenku węgla. Po ochłodzeniu do temperatury 50°C mieszaninę zalkalizowano 420 g 40% roztworu ługu sodowego, oddzielono warstwę organiczną, która po oddestylowaniu rozpuszczalnika stanowiła gotowy produkt. Otrzymany produkt zawierał 96,8% dwumetyloheksadecyloaminy, 0,2% nieprzereagowanej aminy i 3,0% produktów ubocznych.

Przykład III. W reaktorze jak w przykładzie I umieszczono 210 g 30% roztworu formaliny, podgrzano do 60°C i dodano roztwór mrówczanu aminy otrzymany z 1000 g dwualkiloaminy, 200 g kwasu mrówkowego i 1000 g metanolu. Dwualkiloamina była pochodną uwodornionych kwasów z łożu i zawierała 30% aminy o długości łańcucha C_{16} , 68% aminy o długości łańcucha C_{18} oraz 2% nienasyconej aminy C_{18} , średni ciężar cząsteczkowy dwualkiloaminy wynosił 515. Po dodaniu roztworu mrówczanu aminy mieszaninę ogrzewano w temperaturze wrzenia około 80° do całkowitego wydzielania się dwutlenku węgla. Po zakończeniu reakcji mieszaninę alkalizowano 200 g 40% roztworu ługu sodowego, oddzielono warstwę organiczną, z której oddestylowano rozpuszczalnik otrzymując produkt zawierający 96,5% metylo-dwualkiloaminy i 3,5% produktów ubocznych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania dwumetyloalkilo- i metylo-dwualkiloamin o długości C_8-C_{20} przez metylowanie alkilo- lub dwualkiloamin za pomocą formaldehydu i kwasu mrówkowego ewentualnie w środowisku alkoholu alifatycznego, znamienny tym, że mrówczan alkilo- lub dwualkiloaminy rozpuszczony w nadmiarze kwasu mrówkowego ewentualnie w mieszaninie z rozpuszczalnikiem wprowadza się stopniowo do wodnego roztworu aldehydu mrówkowego przy intensywnym mieszaniu w temperaturze 70–100°C, a następnie utrzymuje się w temperaturze wrzenia, aż do zaprzestania wydzielania się dwutlenku węgla, po czym ochłodzoną do temperatury 40–60°C mieszaninę alkalizuje się i oddziela warstwę organiczną, która po ewentualnym oddestylowaniu z niej rozpuszczalnika stanowi gotowy produkt.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako rozpuszczalnik stosuje się metanol, etanol lub izopropanol.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że kwas mrówkowy stosuje się w co najmniej trzykrotnym nadmiarze w stosunku do ilości aminy.