

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 925528 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **925528**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification (IPC⁵)
C07C271/20
C07D295/13

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **23.06.1988**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **04.12.1992**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **04.12.1992**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - **23.06.1988** **PCT/GB1988/000494**
Internationell ansökan - International
application

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

25.06.1987 GB 8714872 25.06.1987 GB 8714873

25.06.1987 GB 8714874

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • BP Chemicals Limited, Belgrave House, 76 Buckingham Palace Road, London SW1W OSU, ISO-BRITANNIA, (GB)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • A'Court, Richard, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

2 • Fox, William Joseph, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

3 • Hamlin, John Edward, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

4 • O'Connor, Sean Patrick, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Uusia karbamaatteja

Nya karbamater

(62) Jakamalla erotettu hakemuksesta - Avdelad från ansökan - Divided from application: **890721**

Uusia karbamaatteja

Jakamalla erotettu hakemuksesta 890721 (2890/99)

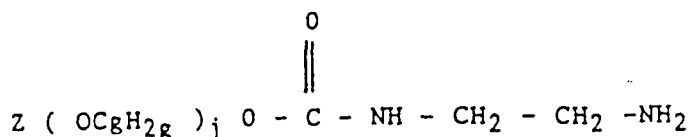
5 Tämä keksintö koskee uusia karbamaatteja, jotka ovat käyttökelpoisia polttoaineiden lisäaineina.

Karbamaatit ovat käyttökelpoisia maatalouskemikaaleissa, hartseissa, pehmittimissä ja monomeereissa. Niiden moniin terapeuttisiin käyttömahdollisuuksiin kuuluvat käytöt antipyreettisinä, diureettisina ja antiseptisina aineina. Eräs paljon käytetty menetelmä karbamaattien valmistamiseksi on alkyyli-isosyanaatin reaktio alkoholin kanssa. Yksi menetelmän haittapuoli on se, että alkyyli-isosyanaatit ovat erittäin myrkyllisiä aineita. Muita menetelmiä karbamaattien valmistamiseksi on esitetty JP-hakemusjulkaisussa (Kokai) 77, 14745, jossa NaOMe/MeOH:n, PhNH₂:n ja (MeO)₂CO:n annetaan reagoida PhNHCO₂Me:n aikaansaamiseksi, JP-hakemusjulkaisussa (Kokai) 79, 163528, jossa on esitetty samankaltainen reaktio, jossa käytetään NaOMe:tä, piperidiiniä, imidatsolia, karbonyylidi-imidatsolia, N-metyylipyrrolidonia tai morfoliinia, US-patenttijulkaisussa 4 258 683, jossa aromaattisten amiinien annetaan reagoida orgaanisten karbonaattien kanssa sinkki- ja tina(II)suolojen ollessa mukana, ja US-patenttijulkaisussa 4 268 684, jossa on esitetty samanlainen reaktio kuin US-patenttijulkaisussa 4 268 683 sillä poikkeuksella, että sinkki- ja tina(II)suolojen sijasta käytetään koboltti-(II)suoloja.

30 Karbamaatteja on käytetty myös polttoaineiden lisäaineina.

Eräs erityisongelma, johon arvellaan liittyvän karstan muodostuminen palotilassa, on oktaanilukuvaatimuksen kasvu (josta käytetään yleensä lyhennettä ORI). ORI-ongelmaan on käynyt käsiksi US-patenttijulkaisu 4 236 020, jonka mukaan ratkaisu ongelmaan on lisätä polttoaineeseen

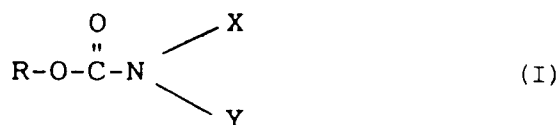
poly(oksialkyleeni)karbamaattia, joka liukenee bentsiinille ominaisella alueella kiehuvaan hiilivetytypolttoaineeseen. US-patenttijulkaisun 4 236 020 mukaiset karbamaatit sisältävät hydrokarbyloksipäätteisen poly(oksialkyleeni)-ketjun, joka koostuu vähintään 5 oksialkyleeniyksiköstä, jotka sisältävät 2 - 5 hiiliatomia kutakin oksialkyleeniyksikköä kohden, sitoutuneina oksikarbonyyliryhmän välityksellä etyleenidiamiinin typpi-atomiin. Edullisia karbamaatteja ovat sellaiset, joita kuvaa yleinen kaava,



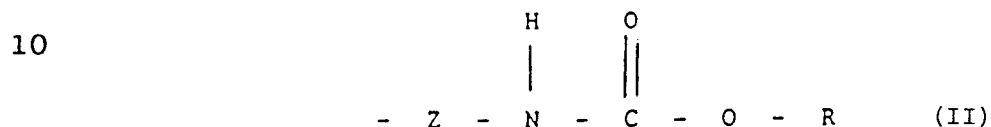
jossa g on kokonaisluku 2 - 5, j on sellainen kokonaisluku, että yhdisteen moolimassa on noin 1200 - 5000, Z on 1 - 30 hiiliatomia sisältävä hydrokarbyyliryhmä (so hiilivetyryhmä) ja riittävä määrä yhdisteiden oksialkyleeniyksiköistä on muita kuin oksietyleeniyksiköitä, jotta yhdisteet ovat bentsiinille ominaisella alueella kiehuviin hiilivetytypolttoaineisiin liukenevia. Ainoa esitetty menetelmä karbamaattien valmistamiseksi on sopivan suojatun polyeetterialkoholin reaktio fosgeenin kanssa klooriformiaatin muodostamiseksi, mitä seuraa klooriformiaatin reaktio etyleenidiamiinin kanssa aktiivisen karbamaatin muodostamiseksi. Eräs tähän karbamaattien valmistustiehen liittyvä ongelma on fosgeenin käyttö, joka fosgeeni ei ole vain hyvin myrkyllistä vaan saattaa myös johtaa kloorilla kontaminoituneisiin tuotteisiin.

Me olemme keksineet parannetun menetelmän karbamaattien valmistamiseksi, jossa menetelmässä käytetään katalysaattorina voimakkaita orgaanisia emäksiä.

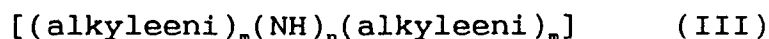
Tämä keksintö tarjoaa siis ensinnäkin menetelmän karbamaatin, jonka kaava on,



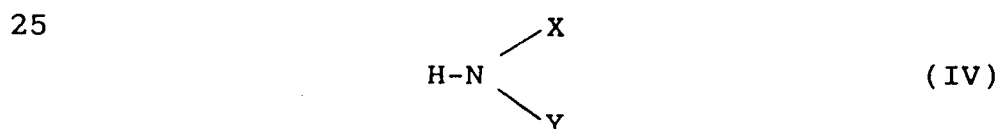
5 jossa X ja Y ovat kumpikin itsenäisesti joko vety, hydrokarbyyliryhmä, heterosubstituoitu hydrokarbyyliryhmä tai ryhmä, joka vastaa kaavaa,



10 jossa Z on joko divalenttinen hydrokarbyyli- tai substituoitu hydrokarbyyliryhmä tai ryhmä, joka vastaa kaavaa,



15 jossa n on 0 - 4 ja m on 1 - 4, ja R on hydrokarbyyli- tai substituoitu hydrokarbyyliryhmä sillä edellytyksellä, että jommankumman substituentaista X ja Y ollessa kaavaa II vastaava ryhmä toinen niistä on vety; valmistamiseksi, joka menetelmä käsittää yhdisteen, joka vastaa kaavaa,



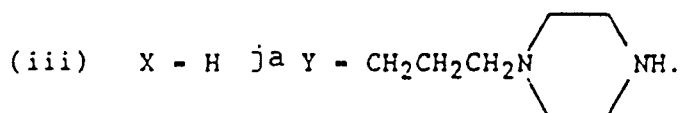
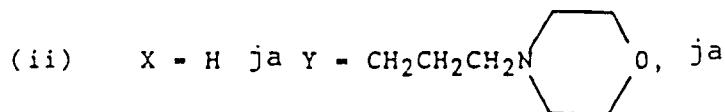
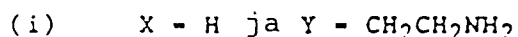
25 jossa X ja Y ovat kumpikin itsenäisesti joko vety, hydrokarbyyliryhmä tai heterosubstituoitu hydrokarbyyliryhmä, reaktion dihydrokarbylikarbonaatin, jonka kaava on,



jossa R:t ovat itsenäisesti edellä esitetyn määritelmän mukaisia, kanssa voimakkaan orgaanisen emäksen ollessa mukana katalysaattorina ja sellaisessa suhteessa, joka on tarpeen joko monokarbamaatin tai biskarbamaatin aikaan saamiseksi.

Moolia kohden dihydrokarbyylikarbonaattia, joka vastaa kaavaa V, käytetään edullisesti ainakin yksi mooli kaavan IV mukaista yhdistettä.

Kaavan IV mukainen yhdiste voi olla joko ammoniakki (X = Y = H), primaarinen amiini (jompikumpi substituen-
 teista X ja Y on H) tai sekundaarinen amiini (kumpikaan substituen-
 teista X ja Y ei ole H). Amiini voi olla joko monoamiini tai polyamiini. X ja Y voivat kumpikin olla itsenäisesti joko hydrokarbyyliryhmä tai heterosubstituoitu hydrokarbyyliryhmä. Hydrokarbyyliryhmä voi olla ali-
 faattinen hiilivetyryhmä, joista alkyyliryhmät ovat edullisia. Esimerkkejä sopivista hydrokarbyyliryhmistä ovat metyyli-, etyyli-, propyyli- ja butyyli-ryhmä. Vaihtoehtoisesti X ja Y voivat kumpikin olla itsenäisesti heterosubstituoitu hydrokarbyyliryhmä. Heterosubstituoitu hydrokarbyyliryhmä voi olla typpi- tai happisubstituoitu ali-
 faattinen hydrokarbyyliryhmä, edullisesti ryhmä, jonka kaava on -P-Q, jossa P on alkyleeni- tai polyalkyleeniryhmä, esimerkiksi C₁₋₄-alkyleeniryhmä tai poly(C₁₋₄-alkyleeni)-ryhmä, ja Q on joko NH₂, OH tai heterosyklinen ryhmä, esimerkiksi morfoliini- tai piperatsiiniryhmä, tai substituoitu heterosyklinen ryhmä, esimerkiksi pipekoliiniryhmä. Esimerkkejä sopivista yhdisteistä IV, joissa X ja Y ovat itsenäisesti heterosubstituoituja hydrokarbyyliryhmiä, ovat alkanolamiinit, esimerkiksi etanolamiini, ja yhdisteet, jotka vastaavat kaavaa IV, jossa



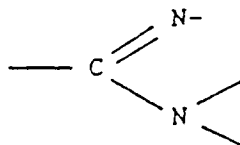
10 Yhdiste IV, jossa X ja Y ovat itsenäisesti heterosubsti-
tuoituja hydrokarbyyliryhmiä, voi vielä olla alkyleenipo-
lyamiini tai polyalkyleenipolyamiini, jossa alkyleeniryhmä
voi olla C_{1-4} -alkyleeniryhmä, esimerkiksi etyleenidiamiini,
dietyleenitriamiini, trietyylitetramiini tai vastaava.

15 Kaavan V mukaisessa dihydrokarbyylikarbonaatissa
R-ryhmät ovat itsenäisesti hydrokarbyyliryhmiä, jotka voi-
vat olla alkyyliiryhmiä, edullisesti Cl 4-alkyyliiryhmiä ja
vielä edullisemmin metyyliiryhmiä. Vaihtoehtoisesti kaavaa
V vastaava dihydrokarbyylikarbonaatti voi olla syklinen
20 karbonaatti, esimerkiksi etyleenikarbonaatti tai propy-
leenikarbonaatti.

Prosessi voidaan toteuttaa lisätyn liuottimen ol-
lessa mukana tai ilman sellaista. Sopivia liuottimia ovat
hiillivetyliuottimet, esimerkiksi aromaattinen sekaliuotin,
25 josta käytetään merkintää A260 ja jota myy BP Chemicals
Limited.

Katalysaattori on voimakas orgaaninen emäs. Edul-
linen voimakas orgaaninen emäs on amidiini. Ilmauksella
amidiini tarkoitetaan yhdistettä, joka sisältää ryhmän,

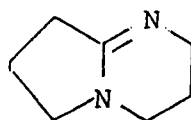
30



jossa typpi-atomeilla esiintyvät vapaat valenssit ovat
liittyneet joko hiili- tai vety-atomeihin ja hiili-atomeilla
esiintyvä vapaa valenssi on liittynyt joko toiseen hiili-
atomiin ja tyypeen. Siinä tapauksessa, että tyypen vapaa
5 valenssi on liittynyt tyypeen, amidiini on guanidiini.

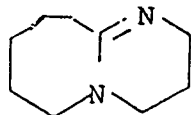
Edullinen amidiiniryhmä on sykliset amidiinit. Syk-
liset amidiinit määritellään amidiineiksi, joissa ainakin
yksi typpi-atomeista on osa alisyklistä tai heterosyklistä,
substituoitua tai substituoimatonta hydrokarbyylirengasta.
10 Siinä tapauksessa, että amidiini on guanidiini, mitkä ta-
hansa kaksi kolmesta typpi-atomista voi olla samassa ren-
kaassa tai eri renkaissa. Ne typpi-atomit, jotka eivät ole
osana mitään mainittua rengasta, muodostavat osan substi-
tuoitua tai substituoimatonta hydrokarbyyliryhmää.

15 Edullinen syklisten aminiinien ryhmä on ryhmä, jos-
sa amidiiniryhmä voi muodostaa osan kondensoitunutta ren-
gasjärjestelmää, joka sisältää 6- ja 5-jäsenisen renkaan
tai 6- ja 7-jäsenisen renkaan tai kaksi 6-jäsenistä ren-
gasta, kuten on asia esimerkiksi 1,5-diatsabisyklo[3.3.0]-
20 non-5-eenissa (DBN), jonka kaava on,



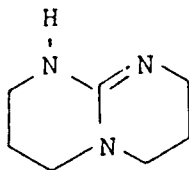
25

tai 1,8-diatsabisyklo[5.4.0]unek-7-eenissä (DBU), jonka
kaava on,



30

35 tai 1,5,7-triatsabisyklo[4.4.0]dek-5-eenissä (TBD), jonka
kaava on,



5

Amidiini voi olla jollakin sopivalla kantoaineella. Kantajalle sijoitus voidaan toteuttaa kerrostamalla amidiini kantoaineelle tai sitomalla amidiini kemiallisesti sopivaan kantoaineeseen. Sopivia kantoaineellisia amidinikatalyysaattoreita kuvataan esimerkiksi nimissämme olevassa EP-hakemusjulkaisussa O 168 167.

Vaihtoehtona amidiinille voimakas emäs voi koostua Lewis-emäksestä ja epoksidista. Termillä Lewis-emäs tarkoitetaan yleisesti yhdistettä, joka sisältää jakautumattoman elektroniparin, joka on jaettavissa hapon kanssa. Ilmaisut Lewis-emäs ja amidiini eivät siten ole toisiaan pois sulkevia. Lewis-emäs voi olla orgaaninen yhdiste, joka sisältää trivalenttista tyyppiä tai fosforia, esimerkiksi amiini tai fosfiini. Epoksidi voi olla substituoitu tai substituoimaton C₂₋₈-alkyleenioksidi, edullisesti joko etyleenioksidi, propyleenioksidi tai butyleenioksidi.

Mitä reaktio-olosuhteisiin tulee, prosessi voidaan toteuttaa 0 - 100 °C:n, edullisemmin 15 - 75 °C:n edullisimmin 20 - 25 °C:n, lämpötilassa, ja paine voi olla joko ilmakehän paine tai sitä korkeampi paine, esimerkiksi 1 - 10 bar.

Prosessi voidaan toteuttaa panoksittain tai jatkuvatoimisesti, edullisesti jatkuvatoimisesti.

Tämän keksinnön mukaisen menetelmän käyttämisestä karbamaattien valmistamiseen seuraava etu on se, että sillä vältetään fosgeenin käyttö ja siihen liittyvät haitat.

Karbamaatista, joka vastaa kaavaa I, esiintyvä ryhmä R voidaan vaihtaa ryhmäksi R¹ menetelmällä, joka käsit-

tää kaavan I mukaisen karbamaatin reaktioon yhdisteen, joka vastaa kaavaa,



(VI)

5

jossa R^1 on erilainen hydrokarbyyli- tai heterosubstituoitu hydrokarbyyliryhmä kuin R, kanssa katalysaattorin, joka on joko voimakas orgaaninen emäs tai tetrahydrokarbyylititanaatti, ollessa mukana.

10

Yhdisteessä, joka vastaa kaavaa VI, esiintyvä ryhmä R^1 voi olla mikä tahansa kaavaa I vastaavan karbamaatin yhteydessä esitetyn määritelmän mukaisista R-ryhmistä sillä edellytyksellä, että se ei ole identtinen ryhmän R kanssa. Typpi- ja/tai happisubstituoidut hydrokarbyyliryhmät, esimerkiksi hydrokarbyylipolyeetteriryhmät, ovat käyttökelpoisia.

15

Eräs edullinen tämän keksinnön mukainen suoritusmuoto tarjoaa menetelmän pesevänä lisäaineena (detergentinä) polttomoottorien polttoaineissa käytettäväksi soveltuvan karbamaatin valmistamiseksi, jolloin ryhmä R^1 yhdisteessä, joka vastaa kaavaa VI, on moolimassaltaan ja koostumukseltaan sellainen hydrokarbyyli- tai heterosubstituoitu hydrokarbyyliryhmä, joka saa aikaan liukenevuuden polttoaineeseen.

20

25

Eräs edullinen kaavaa VI vastaava yhdiste tähän tarkoitukseen on polyalkyleeniglykoli (PAG), jota muodostuu hydroksyyliyhdisteen, joka voi olla joko alkoholi tai fenoli, reagoidessa alkyleenioksidin kanssa ja jonka moolimassa voi olla noin 500 - 10 000, edullisesti 1200 - 5000. PAG-yhdisteitä kuvataana tarkemmin edellä mainitussa US-patenttijulkaisussa 4 236 020, jonka sisältöön, mitä sopiviin PAG-yhdisteisiin tulee, tässä viitataan. PAG:n tulisi sisältää riittävästi muita oksialkyleeniyksiköitä kuin oksietyleeniyksiköitä, jotta yhdiste on polttomoottorien polttoaineisiin liukeneva. Yksi erityisen sopiva kaa-

30

35

van VI mukainen yhdiste keksinnön mukaisessa menetelmässä käytettäväksi on polyoksialkyleeniglykoli, jota saadaan p-dodekyylifenolin ja butyleenioksidin välisellä reaktiolla ja jonka moolimassa on noin 2000, ja sitä myy Hythe Chemical Limited nimellä BREOX (rek.tavaramerkki) PC 1362. Toisen edullisen ryhmän yhdisteitä jotka vastaavat kaavaa VI ja soveltuvat käytettäväksi pesevien lisäaineiden valmistuksessa, muodostavat polyalkyleeniglykolit, joita valmistetaan amiinien, esimerkiksi etyleenidiamiinin ja aminopropyyylimorfoliinin, hydroksialkyloinnilla, joka voidaan tehdä reaktiolla alkyleenioksidien kanssa.

Vaihtoreaktiossa käytetään katalysaattorina joko voimakasta orgaanista emästä tai tetrahydrokarbyylititanaattia. Sopivia voimakkaita orgaanisia emäksiä ovat emäkset, joita kuvattiin edellä kaavaa I vastaavien karbamaattien valmistuksen yhteydessä. Vaihtoreaktiossa voidaan käyttää samaa tai eri voimakasta orgaanista emästä, edullisesti samaa emästä, kuin kaavan I mukaisen karbamaatin valmistuksessa. Tetrahydrokarbyylititanaatti voi olla tetra-alkyyylititanaatti. Sopivia alkyyyliryhmiä tetra-alkyyylititanaattiin ovat C_{1-4} -alkyyyliryhmät. Eräs esimerkki sopivista tetra-alkyyylititanaateista on tetraisopropyyylititanaatti.

Yhdisteen, joka vastaa kaavaa VI, kanssa jonkin sopivan liuottimen ollessa mukana. Liuotin voi olla hiilivetyliuotin, esimerkiksi aromaattinen sekahiilivetyliuotin, joka tunnetaan A260:nä ja jota myy BP Chemicals Limited.

Mitä yhdisteen, joka vastaa kaavaa I, ja yhdisteen, joka vastaa kaavaa VI, välisen reaktion olosuhteisiin tulee, lämpötila voi olla korotettu, edullisesti 100 °C:n ja 300 °C:n välillä, ja paine voi olla joko ilmakehän paine tai sitä korkeampi paine.

Menetelmän, jolle haetaan patenttia pesevien lisäaineiden valmistusta varten, eräs erityisetu on se, että

sillä saadaan kloorista vapaa tuote päinvastoin kuin tähänastisilla menetelmillä, kuten esimerkiksi US-patenttijulkaisun 4 236 020 mukaisella menetelmällä.

Toisaalta tämä keksintö koskee polttomoottorin polttoaineeseen tarkoitettua konsentraattikoostumusta, joka sisältää yhtenä komponenttina 1 - 95 paino-% karbamaattia, joka vastaa kaavaa I, jossa ryhmä R on moolimasaltaan ja koostumukseltaan sellainen hydrokarbyyli- tai substituoitu hydrokarbyyliryhmä, joka saa aikaan liukenevuuden polttoaineeseen, ja joka karbamaatti on valmistettu edellä kuvatulla menetelmällä, ja toisena komponenttia polttoaineen kanssa yhteen sopivaa liuotinta, johon karbamaatti liukenee.

Polttoaineen kanssa yhteen sopiva, kaavan I mukaisen yhdisteen liuottava aine voi olla polttomoottorin polttoaine.

Karbamaatti on edullisesti monokarbamaatti.

Keksintö koskee vielä polttomoottoriin tarkoitettua polttoainekoostumusta, joka sisältää suurimmaksi osaksi polttomoottorin polttoainetta ja pienemmän määrän edellä kuvattua konsentraattikoostumusta.

Konsentraattikoostumuksen määrä polttoainekoostumuksessa voi olla sellainen, että kaavaa I vastaavan yhdisteen pitoisuudeksi polttoainekoostumuksessa tulee 10-10 000 ppm massan mukaan laskettuna.

Polttomoottorin polttoaine on edullisesti polttoaine, joka kiehuu bentsiinille ominaisella alueella. Polttoainekoostumukseen voidaan sisällyttää lisäaineita, joita polttoainekoostumuksissa tavanomaisesti käytetään. Sellaiset lisäaineet voidaan lisätä joko polttoaineeseen tarkoitettuun konsentraattiin tai suoraan polttoainekoostumukseen.

Lisäksi tämä keksintö koskee muita kaavan I mukaisia karbamaatteja kuin US-patenttijulkaisussa 4 236 020 esitettyjä, jotka muut karbamaatit ovat uusia yhdisteitä,

ja erityisesti karbamaatteja, joissa X ja Y ovat kumpikin itsenäisesti edellä kuvattu ryhmä, jonka kaava on -P-Q, sekä niiden reaktiotuotteita yhdisteen kanssa, joka vastaa kaavaa VI, jossa R¹ on moolimassaltaan ja koostumukseltaan sellainen hydrokarbyyli- tai heterosubstituoitu hydrokarbyyliryhmä, joka saa aikaan liukenevuuden polttoaineeseen.

Keksintöä valaistaan nyt tarkemmin seuraavien esimerkkien avulla.

Monokarbamaatin, joka vastaa kaavaa I, valmistus

10 **Esimerkki 1**

Dimetyylikarbonaatti (9,0 g) ja n-butyylimiini (7,3 g) sekoitettiin TBD:n (0,05 g) kanssa, ja seoksen annettiin seisoa huoneen lämpötilassa. 6 tunnin kuluttua GC/MS osoitti nestemäisestä tuotteesta otetun näytteen olevan metyyli-N-(n-butyli)karbamaattia (saanto 95 %).

15 **Esimerkki 2**

Dimetyylikarbonaatti (9,0 g) ja n-propyylimiini (5,9 g) sekoitettiin TBD:n (0,05 g) kanssa esimerkin 1 mukaisesti. GC/MS osoitti tuotteen olevan metyyli-N-(n-propyyli)karbamaattia (saanto 93 %).

20 **Esimerkki 3**

Dimetyylikarbonaatti (9,0 g) ja etanoliimiini (4,7 g) sekoitettiin TBD:n (0,05 g) kanssa esimerkin 1 mukaisesti. GC/MS osoitti tuotteen olevan metyyli-N-(2-hydroksietyyli)karbamaattia (saanto 86 %).

25 **Esimerkki 4**

Esimerkki 1 toistettiin käyttäen dimetyylikarbonaatin tilalla dietyylikarbonaattia (9,2 g). GC/MS osoitti nestemäisen tuotteen olevan etyyli-N-(n-butyli)karbamaattia (saanto 92 %).

30 **Vertailukoe 1**

Esimerkki 1 toistettiin ilman TBD:tä. Vain lähtöainetta saatiin talteen.

Vertailukoe 2

Esimerkki 1 toistettiin käyttäen TBD:n tilalla trietyyliamiinia (0,05 g). GC/MS osoitti nestemäisen tuotteen olevan metyyli-N-(n-butyyli)karbamaattia (saanto 6 %).

5

Esimerkki 5

Esimerkki 1 toistettiin käyttäen TBD:n tilalla DBU:ta. GC/MS osoitti nestemäisen tuotteen olevan metyyli-N-(n-butyyli)-karbamaattia (saanto 65 %)

Esimerkki 6

10

Esimerkki 1 toistettiin käyttämällä TBD:n tilalla DBN. GC/MS osoitti nestemäisen tuotteen olevan metyyli-N-(n-butyyli)-karbamaattia (saanto 30 %).

Esimerkki 7

Etanolamiinin (50,6 g), dimetyylikarbonaatin (74,8 g), TBD:n (1,0 g) ja m-ksyleenin (10 ml) seosta ref-luksoitiin 3 tuntia (noin 80 °C). Seos haihdutettiin alennetussa paineessa, jolloin saatiin tuote kirkkaana nesteenä (84 g). NMR-analyysi osoitti tuotteen olevan metyyli-N-(2-hydroksietyyli)karbamaattia.

20

Esimerkki 8

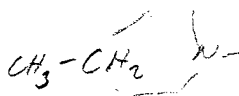
N-(2-aminoetyyli)piperatsiinin (28 g), dimetyylikarbonaatin (20 g) ja TBD:n (1,0 g) seos jätettiin seiso-maan ilmakehään avoimena 120 tunniksi. Seos haihdutettiin alennetussa paineessa, jolloin saatiin tuote (38,75 g), joka tunnistettiin NMR:n avulla metyyli-N-[2-(N -piperat-sino)etyyli]karbamaatiksi.

25

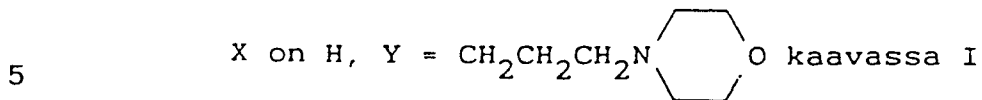
Esimerkki 9

N-(3-aminopropyyli)pipekoliinin (37,1 g), dimetyylikarbonaatin (23,0 g) ja TBD:n (1,0 g) seoksen annettiin seisoa ilmakehään avoimena 120 tuntia. Seos haihdutettiin alennetussa paineessa, jolloin tuote (46,1 g), joka tunnistettiin NMR:n avulla metyyli-N-[3(N -pipekolino)-pro-pyyli]karbamaatiksi.

30



Esimerkki 10



Vaihe A

10 N-(3-aminopropyyli)morfoliinin (57,1 g), dimetyylikarbonaatin (42 g) ja TBD:n (1,0 g) seosta refluksoitiin 6 tuntia johtaen seokseen samalla tyyppä. Tulokseksi saatu seos haihdutettiin alennetussa paineessa, jolloin saatiin tuote kirkkaana keltaisena nesteinä (74 g). NMR-analyysi osoitti tuotteen olevan metyyli-N-[3-(N1-morfolino)-pro-

15 pyyli]karbamaattia.

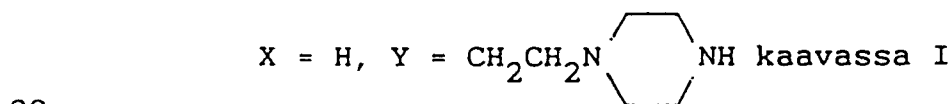
Vaihe B

Vaiheessa A saatua välituotekarbamaattia (16,5 g), BREOX PC 1362:ta (114 g) ja TBD:tä (1,0 g) sekoitettiin 150 °C:ssa 3,5 tuntia johtaen seokseen samalla tyyppä.

20 Seos jäädytettiin, käsiteltiin tolueenilla (50 ml) ja magnesiumsulfaatilla (1,0 g) ja jätettiin seisomaan. Sen jälkeen seos suodatettiin ja haihdutettiin alennetussa paineessa, jolloin saatiin tuote kirkkaana vaaleankeltaisena nesteinä.

25 Analyysi: Todettu typpisisältö = 1,46 %

Esimerkki 11



Vaihe A

N-(2-aminoetyyli)pipeatsiinin (20 g), dimetyylikarbonaatin (33,6 g) ja DBU:n (0,2 g) seosta sekoitettiin 80 - 120 °C:ssa 2 tuntia johtaen seokseen samalla tyyppä.

35

Seos jäädytettiin ja suodatettiin, jolloin saatiin tuote kirkkaana oranssinkeltaisena nesteinä. NMR-analyysi osoitti tuotteen olevan metyyli-N-[2-(N -piperatsino)etyyli]-karbamaattia.

5

Vaihe B

Vaiheessa A saatua välituotekarbamaattia (10,8 g, sisältäen vaiheen A läpi kulkeneen DBU-katalysaattorin) ja BREOX PC 1362:ta (136 g) sekoitettiin 120 - 140 °C:ssa tuntia johtaen seokseen samalla typpeä. Tuote jäädytettiin ja suodatettiin, jolloin saatiin kirkas keltainen neste.

Analyysi: Typpisisältö = 1,10 %

Esimerkki 12

Metyyli-N-[3-(N1-morofli^olino)propyyli]karbamaatin (esimerkin 10 vaiheessa A saatu välituote, 10 g), 1-oktanolin (15,0 g), m-ksyleenin (25 ml) ja TBD:n (0,2 g) seosta refluksoitettiin 1 tunti, Seos haihdutettiin alennetussa paineessa, jolloin saatiin tuote vaaleankeltaisena nesteinä (30,4 g). NMR-analyysi osoitti tuotteen olevan n-oktyyli-N-[3-(N1-morfolino)propyyli]karbamaattia.

Esimerkki 13

Metyyli-N-[3-(N1-morfolino)propyyli]karbamaatin (esimerkin 10 vaiheessa A saatu välituote, 5,2 g), polyalkyleeniglykolin (Hythe Chemicals Limited-yhtiön tuottama PAG B225, 49,5 g), TBD:n (0,4 g) ja m-ksyleenin (33,4 g) seosta sekoitettiin 140°C:ssa 2 tuntia johtaen seokseen samalla typpeä. Seos haihdutettiin alennetussa paineessa, jolloin saatiin tuote viskoosina keltaisena nesteinä (45 g).

30

Esimerkki 14

Metyyli-N-[2-[N1-piperatsino)etyyli]karbamaatin (esimerkin 8 tuote, 5,8 g), 1-oktanolin (4,3 g) ja TBD:n (0,6 g) seosta kuumennettiin 150 °C:ssa 2 tuntia. Seos haihdutettiin alennetussa paineessa, jolloin saatiin puna-

ruskea tuote (8,2 g), jonka NMR-analyysi osoitti n-oktyyli-i-N-[2-(N¹-piperatsino)etyyli]karbamaatiksi.

Esimerkki 15

5 Metyyli-N-[3-(N¹-morfolino)propyyli]karbamaatin (esimerkin 10 vaiheessa A saatu välituote, 16,0 g), BREOX PC 1470:n [Hythe Chemicals Limited-yhtiöltä, valmistetaan p-dodekyylifenolin (1 mol) ja butyleenioksidin (15 mol) välisellä reaktiolla; 10,35 g] ja TBD:n (0,9 g) seosta sekoitettiin 150 °C:ssa 4,25 tuntia johtaen seokseen sa-
10 malla tyypeä. Sen jälkeen seos jäähdytettiin ja käsiteltiin tolueenilla (50 ml) ja magnesiumsulfaattilla (1,0 g) ja sen annettiin seisoa. Seos haihdutettiin sitten alennetussa paineessa, jolloin saatiin kirkas nestemäinen tuote. Analyysi: Typpisisältö = 1,55 %

15 **Biskarbamaatin, joka vastaa kaavaa I, valmistus**

Esimerkki 16

Dimetyylikarbonaatti (18,0 g) ja bis(3-aminopropyyli)amiini (13,1 g) sekoitettiin pyöreäpohjaisessa pullossa TBD:n (0,05 g) kanssa, ja seoksen annettiin seisoa huoneen
20 lämpötilassa. 16 tunnin kuluttua pullon sisältö oli jähmettynyt, ja tämä kiintoaine kiteytettiin uudelleen tolueenista, jolloin saatiin valkoisia neulasia (16,9 g, 96 %), sp 105 - 107 °C. ¹H- ja ¹³C-BMR-spektri vastasivat kaavan I mukaista rakennetta.

25 **Esimerkki 17**

Dimetyylikarbonaatti (25 ml) ja bis(aminopropyyli)amiini (25 ml) sekoitettiin 20 °C:ssa, ja seokseen lisättiin TBD (0,1 g). Havaittiin pientä lämmön kehittymistä, ja seoksen annettiin seisoa 16 tuntia. Sen jälkeen seos
30 haihdutettiin pyöröhaihduttimessa, ja kiinteä jäännös kiteytettiin uudelleen tolueenista. NMR osoitti tuotteen olevan bis[metyyli(N-propyyli)karbamaatti]amiinia.

Esimerkki 18**Vaihe A**

5 Etyleenidiamiini (6 g) ja dimetyylikarbonaatti (18 g) sekoitettiin keskenään pyöreäpohjaisessa pullossa 20 °C:ssa. Lisättiin TBD (0,1 g), ja seoksen annettiin seisoa 24 tuntia. Tämän ajan kuluttua valkoinen kiinteä tuote kerättiin talteen ja kiteytettiin uudelleen metanolistalla, jolloin saatiin bis(metoksikarbonyyli)etyleenidiamiinia.

10 NMR- ja IR-spektri vastasivat toivottua tuotetta.

Vaihe B

Edellä vaiheessa Asaatu bis(metoksikarbonyyli)etyleenidiamiini (17,8 g) ja BREOX (rek. tavaramerkki) PC 1362 (Hythe Chemicals Limited-yhtiöltä, 412 g) liuotettiin A260:een (aromaattinen sekaliuotin, jota saa BP Chemical Limited-yhtiöltä; 0,5 l), ja liuosta kuumennettiin 15 160 °C:ssa ja ylhäältä päin sekoittaen 24 tuntia tetraisopropyylititanaatin (5 g) ollessa mukana. Reagoivien aineiden ylle johdettiin jatkuva virta kuivaa typpeä.

20 Tulokseksi saatu oljenkeltainen neste jäähdytettiin ja suodatettiin sintterin läpi. Sen typpisisällöksi määritettiin 0,25 %.

Esimerkki 19

Esimerkin 18 mukainen menettely toistettiin sillä 25 poikkeuksella, että BREOX PC 1362 korvattiin PAG B225:llä (360 g).

Tuotteen typpisisällöksi määritettiin 0,37 %.

Esimerkki 20

Esimerkin 18 mukainen menettely toistettiin sillä 30 poikkeuksella, että BREOX PC 1362 korvattiin PAG B335:llä (480 g). Tuotteen typpisisällöksi määritettiin 0,16 %.

Testaus moottorissa**Esimerkit 21 - 24**

Esimerkkien 10, 11, 18 ja 19 tuotteita arvioitiin testaamalla bentsiinin puhtaanapitokyky Opel Kadettilla eri pitoisuuksilla.

Bensiinin puhtaanapitokyvyn testaus Opel Kadettilla on tunnettu, teollisuuden hyväksi toteama arviointimenettely, jolla on CEC:n (Co-ordinating European Council) hyväksyntä, viitenumero C.E.C.F.-02-T-79.

Pitoisuudet ja testitulokset on esitetty seuraavassa taulukossa.

Vertailukoe 3

Esimerkkien 21-24 mukainen menettely toistettiin käyttäen esimerkkien 10, 11, 18 ja 19 biskarbamaattituotteiden sijasta kaupallisesti saatavissa olevaa bensiinin detergenttiä, jonka typpisisältö on 0,70 %.

Koetulokset on esitetty seuraavassa taulukossa.

Taulukko

20

Esim. nro	Lisäaine- pitoisuus [ppm (m/m)]	Määrittely *		
		Ventiili- karsta (mg)	Ventiilikarstan arvostelu	
21	(esim. 10) 233	296 (409)	7,90 (7,0)	
22	(esim. 11) 320	110 (291)	7,75 (7,42)	
23	(esim. 18) 500	235 (260)	7,32 (7,02)	
24	(esim. 19) 500	181 (365)	7,75 (6,62)	
CT 3	(-) 500	269 (440)	7,2 (6,2)	

30

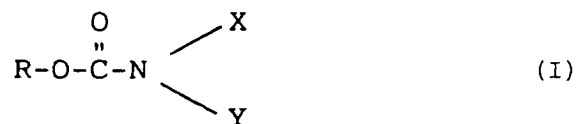
* = peruspolttoaineen luvut suluissa

Taulukossa esitetyistä tuloksista voidaan havaita, että esimerkkien 10 ja 11 tuotteet ovat edullisia detergentteinä kaupalliseen tuotteeseen verrattuna ja että esimerkkien 18 ja 19 tuotteilla on keskinen pesävä vaikutus.

35

Patenttivaatimukset:

- 5 1. Karbamaatti, tunnettu siitä, että sen kaava on



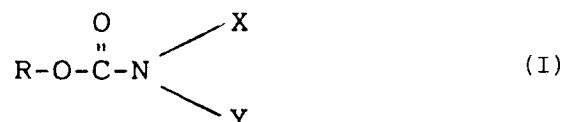
- 10 jossa X ja Y tarkoittavat toisistaan riippumatta ryhmää -P-Q, jossa P on alkyleeni- tai polyalkyleeniryhmä ja Q on alkyleeni- tai polyalkyleeniryhmä ja Q on NH₂, OH tai heterosyklinen ryhmä, ja R on alkyyli tai substituoitu alkyyli-ryhmä.

- 15 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen karbamaatti, tunnettu siitä, että Q on heterosyklinen ryhmä.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen karbamaatti, tunnettu siitä, että R on moolimassaltaan ja koostumukseltaan sellainen alkyyli tai heterosubstituoitu alkyyli-ryhmä, joka saa aikaan liukenevuuden polttoaineeseen.

Patentkrav:

5 1. Karbamat, k ä n n e t e c k n a t därav, att det har formeln



10 där X och Y betecknar beroende av varandra en grupp -P-Q, där P är en alkyl- eller polyalkylengrupp och Q är NH₂, OH eller en heterocyklisk grupp, och R är alkyl eller en substituerad alkylgrupp.

2. Karbamat enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att Q är en heterocyklisk grupp.

15 3. Karbamat enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att R är till sin molmassa och sammansättning en sådan alkyl eller heterosubstituerad alkylgrupp, som åstadkommer löslighet i bränsle.

PATENTTI-JA REKISTERIHALLITUS
PATENTTIOSASTO

TUTKIMUSRAPORTTI

PATENTTIHAK.NRO 924728	LUOKKA COTC 271/20	TUTKIJA EHP	TUTKIMUSTUL. SAATU <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; font-size: 0.8em;"> <tr> <td>EP</td><td>US</td><td>NO</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td> </tr> <tr> <td>x</td><td>x</td><td>x</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td> </tr> </table>	EP	US	NO								x	x	x																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
EP	US	NO																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
x	x	x																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
TUTKITUT LUOKAT COTC 125/00-073 COTC 269/07 COTC 271/-20 COTD 295/-13	TUTKITUT MAAT FI SE NO DK CH DE WO EP GB US		TUTK. KESK. *)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; font-size: 0.8em;"> <tr><td>x</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>x</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>x</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>x</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> </table>		x																				x																				x																				x																																																																																																																																																																																																																																																																				
x																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
x																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
x																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
x																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
PATENTTIVIRASTOJEN JULKAISUT 1) GB-P-138467 2) GB-P-1124646 3) FR-H-2355812 4) 5) 6) 7) 8) 9)	LUOKKA COTC 125/08 COTC 119/04 COTC 125/06	HUOM! 																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
*) TUTKIMUS KESKEYTETTY ESTEEN LÖYTÄMISEN TAKIA KÄÄNNÄ!																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			

[illegible]