(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. Dezember 2005 (01.12.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/113480 A1

(51) Internationale Patentklassifikation[7]: C07C 209/68, 211/63

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/004535

(22) Internationales Anmeldedatum:
28. April 2005 (28.04.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 023 417.5 12. Mai 2004 (12.05.2004) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **CLARIANT GMBH** [DE/DE]; Brüningstrasse 50, 65929 Frankfurt (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **RAAB, Klaus** [DE/DE]; Ortlehnerstrasse 9, 84508 Burgkirchen (DE).

(74) Anwalt: **MIKULECKY, Klaus**; Clariant GmbH, Patente, Marken, Lizenzen, Am Unisys-Park 1, 65843 Sulzbach (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

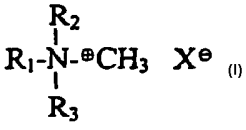
(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— *mit internationalem Recherchenbericht*

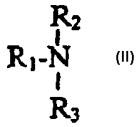
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** METHOD FOR THE PRODUCTION OF LONG-CHAINED QUATERNARY AMMONIUM OXALATES AND AMMONIUM HYDROGENOXALATES

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON LANGKETTIGEN QUATERNÄREN AMMONIUM-OXALATEN UND -HYDROGENOXALATEN



(I)



(II)

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for the production of quaternary ammonium oxalates or quaternary ammonium hydrogenoxalates of formula (I) by reacting amines of formula (II) with dimethyl carbonate and further reacting the intermediate product with oxalic acid or oxalic acid hydrate.

(57) **Zusammenfassung:** Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von quaternären Ammoniumoxalaten oder von quaternären Ammoniumhydrogenoxalaten der Formel (I) durch Umsetzung von Aminen der Formel (II) mit Dimethylcarbonat und weitere Umsetzung des Zwischenprodukts mit Oxalsäure oder Oxalsäuredihydrat.

WO 2005/113480 A1

Beschreibung

Verfahren zur Herstellung von langkettigen quaternären Ammonium-oxalaten und -hydrogenoxalaten

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von langkettigen quaternären Ammoniumoxalaten und von langkettigen quaternären Ammoniumhydrogenoxalaten durch Umsetzung von Aminen mit Dimethylcarbonat und weitere Umsetzung des Zwischenprodukts mit Oxalsäure oder Oxalsäuredihydrat.

JP-A-2002 179 614 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von quaternären Ammoniumsalzen mit Carboxylaten als Gegenionen aus quaternären Ammoniumhalogeniden und den Alkalimetallsalzen von C_1- bis C_6-Carbonsäuren in Wasser/Alkohol-Mischungen mit nachträglicher Extraktion. Dabei lässt sich ein Halogenidrestgehalt im Endprodukt nicht vermeiden.

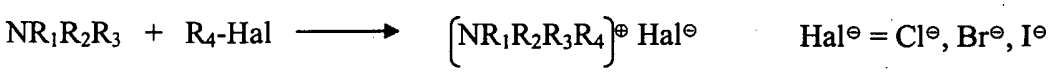
Quaternäre Ammoniumoxalate der Formel

$$\left[NR_1R_2R_3R_4\right]_2^{\oplus}\ C_2O_4^{2\ominus}$$

oder quaternäre Ammoniumhydrogenoxalate der Formel

$$\left[NR_1R_2R_3R_4\right]^{\oplus}\ HC_2O_4^{\ominus}$$

worin R_1, R_2, R_3, R_4 für Alkylgruppen stehen können aus Aminen und einem Alkylierungsmittel wie beispielsweise Alkylchlorid, Alkylbromid oder Alkyliodid und nachträglichem Austausch der Anionen Chlorid, Bromid oder Iodid gegen Oxalat oder Hydrogenoxalat beispielsweise mit Hilfe einer mit Oxalat oder Hydrogenoxalat beladenen Anionenaustauschersäule hergestellt werden. Da es sich bei diesem Anionenaustausch um einen Gleichgewichtsprozess handelt, ist ein vollständiger Austausch der Anionen Chlorid, Bromid oder Iodid gegen Oxalat oder Hydrogenoxalat nur sehr schwierig zu erreichen.



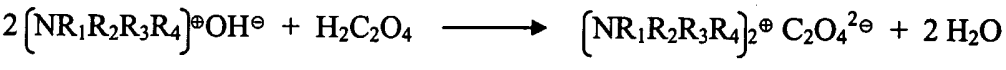


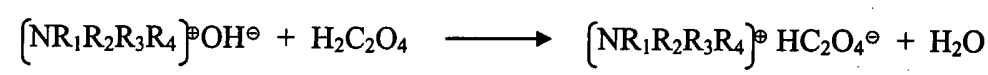
P⊕ = polymerer Anionenaustauscher

X⊖ = ½ $C_2O_4^{2\ominus}$ oder $HC_2O_4^{\ominus}$

Der Anionenaustauscher muss nach dem Ionenaustauschprozess wieder mit Oxalatlösung regeneriert werden. Da quaternäre Ammoniumverbindungen mit langen Alkylgruppen am Stickstoffatom auf diversen Oberflächen, auch auf der großen inneren Oberfläche von Ionenaustauscherharzen, gut adsorbieren, sind außerdem große Mengen an Solvens erforderlich, um die quaternären Ammoniumoxalate oder –hydrogenoxalate vollständig zu eluieren.

Eine weitere Synthesemöglichkeit für quaternäre Ammoniumoxalate und –hydrogenoxalate stellt die Neutralisation von quaternären Ammoniumhydroxiden mit der entsprechenden Menge Oxalsäure $H_2C_2O_4$ dar.





Die quaternären Ammoniumhydroxide können aus quaternären Ammoniumhalogeniden durch Anionenaustausch beispielsweise mit Hilfe einer mit Hydroxid beladenen Anionenaustauschersäule hergestellt werden.



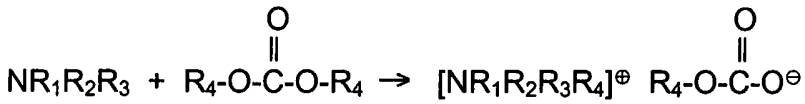
P⊕ = polymerer Anionenaustauscher

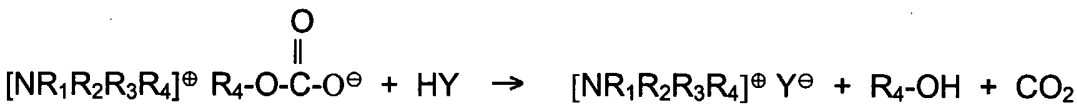
Hal⊖ = Cl⊖, Br⊖, I⊖

Die oben beschriebenen Nachteile wie unvollständiger Anionenaustausch, Adsorption der langkettigen quaternären Ammoniumsalze und großer Solvensverbrauch treten auch hier auf.

EP 0 251 577 B1 beansprucht quaternäre Ammoniumsalze mit speziellen Anionen als Elektrolyte für einen Aluminium-Elektrolytkondensator. Deren Synthese erfolgt durch Neutralisation von kurzkettigen quaternären Ammoniumhydroxiden mit den entsprechenden Säuren wie z.B. Borsäure, Phosphonsäuren, Kieselsäure.

Ein anderer in der Literatur beschriebener Syntheseweg für quaternäre Ammoniumverbindungen ist die Umsetzung von Aminen mit Dialkylcarbonaten zu quaternären Ammoniumalkylcarbonaten und deren weitere Umsetzung mit Säuren HY.





Die deutsche Patentanmeldung B 24673 IV c/12 q (1953) beschreibt die Reaktion von tertiären Aminen mit Estern der Kohlensäure wie beispielsweise Dimethylcarbonat, die Isolierung der quaternären Ammoniumsalze der Kohlensäure und deren weitere Umsetzung mit Säuren wie z.B. Weinsäure.

IT 1153530 offenbart die Herstellung von quaternären Ammoniumalkylcarbonaten aus Aminen und Dialkylcarbonaten und deren weitere Reaktion mit organischen oder anorganischen Säuren.

In der Patentanmeldung EP 0 291 074 A2 ist die Umsetzung von tertiären Aminen oder Phosphinen mit Dialkylcarbonaten zu quaternären Alkylcarbonaten beschrieben, die dann mit einer großen Zahl an verschiedenen anorganischen

oder organischen Säuren zu verschiedenen quaternären Ammonium- oder quaternären Phosphoniumsalzen umgesetzt werden.

EP 0 227 179 B1 offenbart die Verwendung von quaternären Ammoniumalkylcarbonaten oder quaternären Ammoniumbenzylcarbonaten als Korrosionsinhibitoren sowie deren Herstellung durch Umsetzung von sekundären oder tertiären Aminen mit Dialkylcarbonaten oder Dibenzylcarbonat.

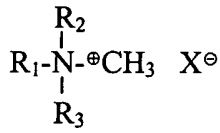
EP-A-0 345 475 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von quaternären Ammoniumsalzen vom Typ $[N(CH_3)R_1R_2R_3]^{\oplus}$ $RCOO^{\ominus}$, wobei R ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 40 C-Atomen ist, aus tertiären Aminen und Dimethyl- oder Methylethylcarbonat und weitere Umsetzung mit einer langkettigen aliphatischen Carbonsäure RCOOH.

WO 02/00599 A1 und WO 02/00600 A1 offenbaren quaternäre Ammonium- und quaternäre Phosphoniumsalze als wesentliche Bestandteile einer neuen Formulierung sowie deren Verwendung als Mittel zur Stabilisierung und Isolierung von Nukleinsäuren aus Mikroorganismen. Als Anionen dieser quaternären Ammoniumsalze werden Bromid, Chlorid, Phosphat, Sulfat, Formiat, Acetat, Propionat, Oxalat, Malonat, Succinat oder Citrat bevorzugt. Die Herstellung der quaternären Ammoniumoxalate wird nicht beschrieben.

Wegen der beschriebenen Nachteile der Anionaustauschverfahren wie beispielsweise beim Einsatz von Anionenaustauschern, bestand die vorliegender Erfindung zugrunde liegende Aufgabe darin, ein verbessertes Herstellverfahren für langkettige quaternäre Ammoniumoxalate und von langkettigen quaternären Ammoniumhydrogenoxalaten zu entwickeln.

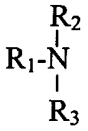
Überraschenderweise wurde gefunden, dass diese Aufgabe gelöst werden kann mit einem Verfahren, bei dem Amine mit Dimethylcarbonat umgesetzt und das Zwischenprodukt, das isoliert werden kann, aber nicht isoliert werden muss, mit Oxalsäure oder Oxalsäuredihydrat weiter zu quaternären Ammoniumoxalaten oder quaternären Ammoniumhydrogenoxalaten umgesetzt werden.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von quaternären Ammoniumoxalaten oder von quaternären Ammoniumhydrogenoxalaten der Formel (1)



(1)

durch Umsetzung von Aminen der Formel (2)



(2)

mit Dimethylcarbonat
und weitere Umsetzung des Zwischenprodukts mit Oxalsäure oder Oxalsäuredihydrat worin

$X^{\ominus}$ ½ $C_2O_4^{2\ominus}$ oder $HC_2O_4^{\ominus}$,

R_1 einen geradkettigen oder verzweigten, aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 22 C-Atomen, der gesättigt ist oder eine, zwei oder drei C=C-Doppelbindungen enthalten kann,

R_2 CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9 oder die für R_1 angegebene Bedeutung, und

R_3 H, CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9

bedeuten, wobei die Umsetzung des Amins der Formel (2) mit Dimethylcarbonat unter dem sich dabei im geschlossenen Reaktionsgefäß einstellenden Druck und die weitere Umsetzung des isolierten oder nicht isolierten Zwischenprodukts mit Oxalsäure oder Oxalsäuredihydrat in einem Solvens durchgeführt wird.

R_1 und R_2 stehen vorzugsweise für einen Alkylrest der Formel C_nH_{2n+1} mit n = 8 bis 14, wobei R_1 und R_2 gleich oder verschieden sein können und R_3 für CH_3 oder H steht. Besonders bevorzugt steht R_1 für einen Alkylrest der Formel C_nH_{2n+1} mit

n = 8 bis 22, wobei dann R_2 und R_3 beide CH_3 bedeuten. Ganz besonders bevorzugt steht R_1 für $C_{14}H_{29}$ und R_2 und R_3 beide für CH_3.

Die Umsetzung des Amins der Formel (2) mit Dimethylcarbonat kann ohne Zusatz eines weiteren Solvens oder in überschüssigem Dimethylcarbonat als Solvens oder in einem Alkohol als Solvens, bevorzugt in einem kurzkettigen Alkohol mit 1 bis 4 C-Atomen oder besonders bevorzugt in Methanol als Solvens durchgeführt werden. Das Massenverhältnis von Solvens zur Summe der Massen von Amin der Formel (2) und Dimethylcarbonat kann zweckmäßigerweise zwischen 0:1 bis 3:1 liegen und im Falle von Methanol als Solvens bevorzugt zwischen 0:1 bis 2:1, besonders bevorzugt zwischen 0,2:1 bis 1:1. Dimethylcarbonat wirkt in der Regel nur bei erhöhten Temperaturen als Solvens. Bei der Umsetzung von tertiären Aminen der Formel (2) mit $R_3 \neq H$ liegt das Molverhältnis von tertiärem Amin zu Dimethylcarbonat bevorzugt zwischen 1:1 und 1:2, besonders bevorzugt zwischen 1:1,2 bis 1:1,7. Im Falle von sekundären Aminen der Formel (2) mit $R_3=H$ liegt das Molverhältnis von sekundärem Amin zu Dimethylcarbonat bevorzugt zwischen 1:2 bis 1:4, besonders bevorzugt zwischen 1:2,5 bis 1:3,5.

Die Reaktionstemperatur der Umsetzung von Aminen der Formel (2) mit Dimethylcarbonat liegt im Allgemeinen zwischen 100 und 180°C, bevorzugt zwischen 120 und 160°C. Der Reaktorinhalt wird unter dem sich einstellenden Eigendruck gut durchmischt, beispielsweise durch Rühren. Die erforderliche Reaktionszeit kann durch analytische Bestimmung des noch unumgesetzten Amins, beispielsweise durch Titration, ermittelt werden.

Das Zwischenprodukt aus der Umsetzung von Aminen der Formel (2) mit Dimethylcarbonat kann auch ohne Isolierung, ohne weitere Reinigung oder ohne Abtrennung vom Solvens mit Oxalsäure oder Oxalsäuredihydrat umgesetzt werden. Dabei kann feste Oxalsäure, festes Oxalsäuredihydrat oder in einem Solvens gelöste Oxalsäure oder Oxalsäuredihydrat zu einer Lösung des Zwischenprodukts in Alkohol, bevorzugt in Methanol, unter Mischen dosiert werden. Bevorzugtes Solvens für Oxalsäure oder Oxalsäuredihydrat ist Wasser. Es ist auch möglich, Oxalsäure oder Oxalsäuredihydrat, beispielsweise gelöst in

Wasser, vorzulegen und das Zwischenprodukt, noch heiß in Dimethylcarbonat oder auf Raumtemperatur abgekühlt und gelöst in Alkohol, zuzugeben. Das Molverhältnis von Amin der Formel (2) zu Oxalsäure oder Oxalsäuredihydrat wird je nach Zielprodukt oder gewünschtem Verhältnis von Oxalat zu Hydrogenoxalat in der Regel zwischen 0,9:1 und 2,1:1 gewählt werden. Zur Herstellung von langkettigen quaternären Ammoniumoxalaten der Formel (1) $X^{\ominus} = ½\ C_2O_4^{2\ominus}$ wird wird das Molverhältnis von Amin der Formel (2) zu Oxalsäure oder Oxalsäuredihydrat zwischen 1,8:1 und 2,1:1 und zur Herstellung von langkettigen quaternären Ammoniumhydrogenoxalaten der Formel (1) mit $X^{\ominus} = HC_2O_4^{\ominus}$ zwischen 0,9:1 und 1,1:1 liegen.

Die Reaktionstemperatur zur Umsetzung des Zwischenprodukts wählt man vorteilhaft zwischen 10 bis 80°C, bevorzugt zwischen 20 bis 60°C. Um die Schaumbildung möglichst zu unterdrücken, sollte die Durchmischung nicht zu kräftig sein und die kontinuierliche Dosierung einer oder beider Reaktionskomponenten nicht zu rasch erfolgen. Der Reaktionsdruck ist nicht kritisch. Die Reaktion kann zweckmäßigerweise bei Normaldruck unter Ableitung von Reaktionsgasen erfolgen.

Falls es wünschenswert ist, Methanol, überschüssiges Dimethylcarbonat und die verwendeten Solventien wie die Alkohole oder einen Teil des Wassers von den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (1) abzutrennen, so kann das durch Destillation erfolgen. Die Destillation kann im Vakuum, bei Normaldruck oder unter Druck erfolgen. Abhängig von den angestrebten Konzentrationen der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (1), deren Phasenverhalten und von den angestrebten, möglicherweise sehr niedrigen Konzentrationen an Methanol, Dimethylcarbonat oder Alkoholen im Endprodukt, kann es von Vorteil sein, Wasser kontinuierlich oder diskontinuierlich dem Destillationssumpf zuzusetzen. Da die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (1) in der Regel in Wasser schäumen und abhängig von der Konzentration und vom Solvens Gelphasen bilden können, ist bei einer Destillation der Einsatz eines einstufigen oder mehrstufigen Dünnschichtverdampfers bevorzugt, wobei besonders

bevorzugt bei Normaldruck oder im Vakuum destilliert wird. Ein weiterer Vorteil des Dünnschichtverdampfers ist die nur kurzzeitige thermische Belastung der Produkte.

Die Erfindung wird nun an Beispielen noch näher erläutert.

Beispiel 1:

Eine klare Lösung aus 983 g (4,0 mol) Tetradecyldimethylamin, 540 g (6,0 mol) Dimethylcarbonat und 659 g Methanol wurde bei Raumtemperatur in einen gereinigten, wasserfreien 4,5 Liter-Edelstahl-Schüttelautoklaven eingefüllt. Nach einer Dichtigkeitsprüfung wurde unter einer N_2-Schutzgasatmosphäre und unter Schütteln langsam auf 140°C Innentemperatur aufgeheizt. Der Autoklaveninhalt wurde 4 Stunden lang bei 140°C geschüttelt. Der Innendruck stieg bis auf ca. 20 bar an. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Autoklav vorsichtig entspannt und entleert. Auswaage: 2122 g.

Ein Teil (2000 g) des blassgelben, klaren Autoklaveninhalts wurde in einem 6 Liter-Glasrundkolben, ausgestattet mit Flügelrührer, Innenthermometer, Kühler und Tropftrichter mit Druckausgleich vorgelegt. Eine Lösung von 236,6 g (1,88 mol) Oxalsäuredihydrat in 2632 g vollentsalztem Wasser wurde bei 25 – 30°C und Normaldruck unter Rühren über 3 Stunden zugetropft. Während des Zutropfens bildete sich eine geringe Menge Schaum. Die freiwerdenden Gase wurden über den Kühler abgeleitet. Nach dem Zutropfen der Oxalsäurelösung wurde noch 2 Stunden bei 25°C gerührt. Auswaage: 4688 g.

Ein Teil (1000 g) der hellgelben, klaren Lösung wurde bei Normaldruck und bei Temperaturen zwischen etwa 80 bis 90°C zur Abdestillation von Methanol, Dimethylcarbonat und einem kleinen Teil des Wassers in einen Dünnschichtverdampfer getropft. Das abgelaufene Sumpfprodukt wurde mit etwas vollentsalztem Wasser versetzt, um den Solvensverlust auszugleichen. Das Sumpfprodukt wurde bei Temperaturen von 95 bis 105°C erneut wie oben beschrieben in einen Dünnschichtverdampfer getropft, um die Restmengen an

Methanol und Dimethylcarbonat abzudestillieren. Falls erforderlich, kann die Dünnschichtverdampfer-Destillation und Wasserzugabe nochmals wiederholt werden. Das Endprodukt war eine 30 %ige Lösung von Tetradecyltrimethylammoniumoxalat in Wasser frei von Halogenidanionen.

Beispiel 2:

123 g (0,50 mol) Tetradecyldimethylamin und 150 g (1,67 mol) Dimethylcarbonat wurden in einem 1 Liter-Glasrührautoklaven nach der Dichtigkeitsprüfung unter einer N_2-Schutzgasatmosphäre 8 Stunden bei 130°C und einem Eigendruck von 3 – 4 bar (absolut) gerührt. Bei Temperaturen über 110°C blieb der Autoklaveninhalt flüssig, unter 110°C wurde er langsam fest. Der Autoklaveninhalt wurde in einen 2 Liter-Glasrundkolben, ausgestattet mit Flügelrührer, Innenthermometer, Kühler und Tropftrichter mit Druckausgleich, eingefüllt und in Methanol gelöst. Eine konzentrierte Lösung von 63 g (0,50 mol) Oxalsäuredihydrat in destilliertem Wasser wurde bei Raumtemperatur unter langsamen Rühren so zugetropft, dass die Schaummenge nicht zu stark anstieg. Die freigesetzten Gase wurden über den Kühler abgeleitet. Nach dem Zutropfen der Oxalsäurelösung wurde der Kolbeninhalt noch eine halbe Stunde bei 50°C gerührt.

Die klare, blassgelbe Lösung wurde unter Rühren mit einem wandgängigen Rührer bei 60 bis 70°C und einem Druck von anfangs 900 mbar, der langsam auf etwa 100 mbar abgesenkt wurde, andestilliert. Ein zu starkes Konzentrieren und ein Überhitzen der Kolbenwand müssen vermieden werden, da dies zu unerwünschter Gelbildung führen kann. Nach dem Andestillieren wurde in quantitativer Ausbeute eine 35 %ige Lösung von Tetradecyltrimethylammonium-hydrogenoxalat in Wasser erhalten.

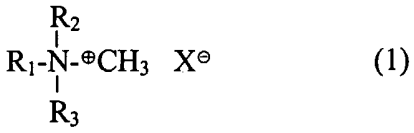
Beispiel 3:

230 g (1,0 mol) Kokosalkyldimethylamin (Kokosalkyl: C_8H_{17} bis $C_{18}H_{37}$), 126 g (1,4 mol) Dimethylcarbonat und 400 g Isopropanol wurden in einem 2 Liter-Edelstahl-Rührautoklaven nach der Dichtigskeitsprüfung unter einer N_2-

Schutzgasatmosphäre 8 Stunden bei 140°C unter Eigendruck gerührt. Nach Abkühlen und Entspannen wurde der Autoklaveninhalt in einen 4 Liter-Glasrundkolben, ausgestattet mit Flügelrührer, Innenthermometer, Kühler und Tropftrichter mit Druckausgleich, eingefüllt. Eine Lösung von 64 g (0,51 mol) Oxalsäuredihydrat in VE-Wasser wurde bei 40°C unter Rühren langsam zugetropft und die freigesetzten Gase über den Kühler abgeleitet. Die klare, hellgelbe Lösung wurde bei 60°C und ca. 200 mbar Druck in einem Dünnschichtverdampfer aufkonzentriert. Nach zwei Durchgängen wurde als Dünnschichtverdampferablauf eine 41 %ige Lösung von Kokosalkyltrimethylammoniumoxalat in Wasser und Isopropanol erhalten.

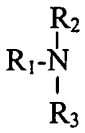
Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von quaternären Ammoniumoxalaten oder von quaternären Ammoniumhydrogenoxalaten der Formel (1)



(1)

durch Umsetzung von Aminen der Formel (2)



(2)

mit Dimethylcarbonat
und weitere Umsetzung des Zwischenprodukts mit Oxalsäure oder Oxalsäuredihydrat worin

$X^{\ominus}$ $\frac{1}{2}\ C_2O_4^{2\ominus}$ oder $HC_2O_4^{\ominus}$,

R_1 einen geradkettigen oder verzweigten, aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 22 C-Atomen, der gesättigt ist oder eine, zwei oder drei C=C-Doppelbindungen enthalten kann,

R_2 CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9 oder die für R_1 angegebene Bedeutung, und

R_3 H, CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9

bedeuten, wobei die Umsetzung des Amins der Formel (2) mit Dimethylcarbonat unter dem sich dabei im geschlossenen Reaktionsgefäß einstellenden Druck und die weitere Umsetzung des isolierten oder nicht isolierten Zwischenprodukts mit Oxalsäure oder Oxalsäuredihydrat in einem Solvens durchgeführt wird.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem die Umsetzung von Amin der Formel (2) mit Dimethylcarbonat in einem Alkohol, vorzugsweise in Methanol, als Solvens und in einem Molverhältnis von Amin der Formel (2) zu Dimethylcarbonat

von 1:1 bis 1:4 oder in überschüssigem Dimethylcarbonat ohne Zusatz eines weiteren Solvens durchgeführt wird.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 und/oder 2, bei dem die Umsetzung von Amin der Formel (2) mit Dimethylcarbonat bei 100 bis 180°C unter dem autogenen Druck der Reaktionsmischung durchgeführt wird.

4. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, bei dem die weitere Umsetzung des isolierten oder nicht isolierten Zwischenprodukts mit Oxalsäure oder Oxalsäuredihydrat in einem Solvens ausgewählt aus der Gruppe Wasser, Methanol, Alkohol oder deren Mischungen bei 10 bis 80°C durchgeführt wird.

5. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, bei dem Oxalsäure oder Oxalsäuredihydrat als wässrige Lösung zum isolierten oder zum nicht isolierten Zwischenprodukt, erhalten aus der Umsetzung von Amin der Formel (2) mit Dimethylcarbonat so langsam und kontinuierlich dosiert wird, dass kein Schaum gebildet wird.

6. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, bei dem das Molverhältnis von Amin der Formel (2) zu Oxalsäure oder Oxalsäuredihydrat zwischen 0,9:1 und 2,1:1 liegt.

7. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, bei dem das Molverhältnis von Amin der Formel (2) zu Oxalsäure oder Oxalsäuredihydrat zur Herstellung eines quaternären Ammoniumoxalats zwischen 1,8:1 und 2,1:1 und zur Herstellung eines quaternären Ammoniumhydrogenoxalats zwischen 0,9:1 und 1,1:1 liegt.

8. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, bei dem das Amin der Formel (2) ein Alkyldimethylamin ist, wobei Alkyl C_nH_{2n+1} mit n = 8 bis 22 bedeutet oder ein Dialkylmethylamin ist, wobei Alkyl C_nH_{2n+1} mit n = 8 bis 14

bedeutet, und die Alkylgruppen gleich oder verschieden sein können.

9. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, bei dem das Amin der Formel (2) ein Tetradecyldimethylamin $C_{14}H_{29}N(CH_3)_2$ ist.

10. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, bei dem nach der Umsetzung mit Oxalsäure oder Oxalsäuredihydrat ein oder mehrere Solventien, insbesondere Methanol, in einem einstufigen oder mehrstufigen Dünnschichtverdampfer abdestilliert werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/004535

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C209/68 C07C211/63

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 345 475 A (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 13 December 1989 (1989-12-13) cited in the application claims 1-5	1-10
A	US 2003/165943 A1 (OELMULLER UWE ET AL) 4 September 2003 (2003-09-04) paragraphs '0001!, '0008!, '0018!, '0146!	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
2 September 2005	15/09/2005

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Kleidernigg, O

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2005/004535

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0345475 A	13-12-1989	DE 3816328 A1	23-11-1989
		AT 88458 T	15-05-1993
		BR 8902221 A	02-01-1990
		DE 58904111 D1	27-05-1993
		EP 0345475 A1	13-12-1989
		JP 2015043 A	18-01-1990
US 2003165943 A1	04-09-2003	DE 10031236 A1	10-01-2002
		AU 6903101 A	08-01-2002
		AU 7568501 A	08-01-2002
		BR 0112002 A	13-05-2003
		CA 2410388 A1	28-11-2002
		CA 2412534 A1	17-12-2002
		CN 1438988 A	27-08-2003
		CZ 20024129 A3	18-06-2003
		WO 0200599 A1	03-01-2002
		WO 0200600 A1	03-01-2002
		EP 1294676 A1	26-03-2003
		EP 1296932 A1	02-04-2003
		HU 0301342 A2	28-08-2003
		JP 2004501621 T	22-01-2004
		JP 2004501622 T	22-01-2004
		PL 360705 A1	20-09-2004
		SK 18022002 A3	01-07-2003
		US 2004014703 A1	22-01-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/004535

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C209/68 C07C211/63

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 345 475 A (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 13. Dezember 1989 (1989-12-13) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-5	1-10
A	US 2003/165943 A1 (OELMULLER UWE ET AL) 4. September 2003 (2003-09-04) Absätze '0001!, '0008!, '0018!, '0146!	1-10

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
2. September 2005	15/09/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Kleidernigg, O

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/004535

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0345475 A	13-12-1989	DE 3816328 A1	23-11-1989
		AT 88458 T	15-05-1993
		BR 8902221 A	02-01-1990
		DE 58904111 D1	27-05-1993
		EP 0345475 A1	13-12-1989
		JP 2015043 A	18-01-1990
US 2003165943 A1	04-09-2003	DE 10031236 A1	10-01-2002
		AU 6903101 A	08-01-2002
		AU 7568501 A	08-01-2002
		BR 0112002 A	13-05-2003
		CA 2410388 A1	28-11-2002
		CA 2412534 A1	17-12-2002
		CN 1438988 A	27-08-2003
		CZ 20024129 A3	18-06-2003
		WO 0200599 A1	03-01-2002
		WO 0200600 A1	03-01-2002
		EP 1294676 A1	26-03-2003
		EP 1296932 A1	02-04-2003
		HU 0301342 A2	28-08-2003
		JP 2004501621 T	22-01-2004
		JP 2004501622 T	22-01-2004
		PL 360705 A1	20-09-2004
		SK 18022002 A3	01-07-2003
		US 2004014703 A1	22-01-2004