



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU UTLAGGNINGSSKRIFT

89041

C (45) Patentti myönnetty
Patent meddelat 10 08 1985

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

C 07C 209/06

(21) Patentihakemus - Patentansökning	871428
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	01.04.87
(24) Alkuperäisyys - Löpdag	08.08.86
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	01.04.87
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	30.04.93
(86) Kv. hakemus - Int. ansökan	PCT/EP86/00473
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
08.08.85 DE 3528548 P	

(71) Hakija - Sökande

1. The Dow Chemical Company, 2030 Dow Center, Abbott Road, Midland, Mich. 48640, USA, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Schleinker, Matthias, Im Werth 39, 4270 Dorsten, BRD, (DE)
2. Lienert, Klaus-Wilhelm, Bernadottestrasse 54, 2000 Hamburg 50, BRD, (DE)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Kolster Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä allyyliamiinin ja kvaternääristen diallyyliammoniumyhdisteiden valmistamiseksi
Förfarande för framställning av allylamin och kvaternära diallyyliammoniumföreningar

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

EP A 99302 (C 07C 86/04), US A 3471561 (C 07c 85/04),
Chemical Abstracts, vol. 95 (1981) 61462k, Hung. Teljes 18223

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Allyyliamiiniyhdiste, kuten allyylidialkyliamiini, valmistetaan antamalla ammoniakkin tai veteen liukenevan amiinin reagoida allyylihalidien kanssa alkalimetalli- tai maa-alkalimetallihydroksidin tai -karbonaatin läsnäollessa käyttäen kaksifaasisia reaktiosysteemiä, joka sisältää vettä ja veteen liukenematonta orgaanista nestettä. Allyyliamiinituote on poikkeuksellisen puhdasta ja sisältää suhteellisen pienen määrän suolaa. Kun reaktiomenetelmää käytetään allyylidialkyliamiinin valmistamiseen, allyylidialkyliamiini voidaan tehokkaasti kvaternoida puhtaan diallyylidialkyliammoniumyhdisteen valmistamiseksi hyvillä saannoilla.

En allylaminförening, såsom en allyldi-alkylamin, framställs genom omsättning av ammoniak eller en vattenlöslig amin med en allylhalogenid i närvaro av en alkalimetalli- eller jordalkalimetallhydroxid eller -karbonat under användande av ett tvåfasreaktionssystem som omfattar vatten och en med vatten oblandbar, organisk vätska. Allylaminprodukten är av exceptionellt hög renhet och innehåller relativt små mängder salt. Då omsättningsförfarandet utnyttjas för framställning av en allyldialkylamin, kan allyldialkylaminen effektivt kvarteriseras för producerande av en ren diallyldialkylammoniumförening med hög avkastning.

Menetelmä allyyliamiinin ja kvaternääristen diallyyliammoniumyhdisteiden valmistamiseksi

5 Esillä oleva keksintö kohdistuu menetelmään allyyliamiinin valmistamiseksi ja menetelmään kvaternäärisen diallyyliammoniumyhdisteen valmistamiseksi tästä.

Kvaternääriset diallyylidialkyyliammoniumyhdisteet, kuten diallyylidimetyyliammoniumkloridi, ovat mono-
meerisiä aineita, joita voidaan polymeroida, sekä homo-
10 että kopolymeroida, jolloin saadaan erilaisissa sovellutuksissa käyttökelpoisia polymeerejä. Esimerkiksi polymeeriä, joka on ainakin osittain valmistettu diallyylidimetyyliammoniumkloridista, voidaan käyttää flokkulanttina jäteveden käsittelyssä, märkälujuutta lisäävänä aineena
15 tai retention ja kuivauksen apuaineena paperinvalmistuksessa, antistaattisena lisäaineena, happovärin reseptorina tai biosidinä.

Tähän asti kvaternäärisiä diallyylidialkyyliammoniumyhdisteitä on tavanomaisesti valmistettu kaupallisessa mittakaavassa sekundäärisen amiinin kuten dimetyyliamiinin reaktiolla vesipitoisessa väliaineessa allyylihalogenidin (esim. allyylikloridin) kanssa alkalimetallihydroksidin (esim. natriumhydroksidin) läsnäollessa. Katso
20 esimerkiksi US-patentti nro 2 923 701. Yleensä käytetään ylimäärin allyylihalogenidia, jotta varmistetaan sekundäärisen amiinin reaktion täydellisyys. Ylimääräinen allyylihalogenidi poistetaan strippaamalla vakuuissa. Saatua tuote on vesipitoinen liuos, joka sisältää haluttua kvaternääristä diallyylidialkyyliammoniumyhdistettä. Valitettavasti suuri määrä suolaa (esim. natriumkloridia) muodostuu
25 reaktion aikana, ja on mukana reaktiotuotteessa. Tämä rajoittaa mahdollisuuksia polymeroida saatua yhdistettä.

Lukuisia menetelmiä on esitetty suolan määrän vähentämiseksi ja muutenkin kvaternäärisen ammoniumtuotteen
35 puhtauden lisäämiseksi. Katso esimerkiksi US-patentti

nro 3 472 740. Käyttäen kuvattua tekniikkaa kvaternäärisen ammoniumyhdisteen puhtaus paranee, kun samalla vähennetään suolan määrää liuoksessa haihduttamalla vettä vesipitoisesta reaktiotuotteesta esimerkiksi höyrytislamalla reagoimattoman allyylikloridin ja sekundäärisen amiinin poistamiseksi ja suolan saostamiseksi. Saostunut suola voidaan sitten poistaa vesipitoisesta liuoksesta suodattamalla. Sen jälkeen, kun vesi on haihdutettu ja saostunut suola poistettu, kvaternäärisen ammoniumyhdisteen vesipitoinen liuos voidaan johtaa aktiivihiiilen yli reaktiotuotteen edelleen puhdistamiseksi. Valitettavasti veden määrä, joka voidaan haihduttaa (ja täten suolamäärä, joka voidaan saostaa liuoksesta) on rajoitettu johtuen kvaternäärisen ammoniumyhdisteen hygroskooppisesta luonteesta. Tosiasiassa poistamalla kaikki mahdollinen vesi muodostuu erittäin viskoosi öljy, joka koostuu kvaternäärisen ammoniumyhdisteen ylikyllästetystä vesiliuoksesta ja joka sisältää vielä erittäin suuren määrän suolaa. Lisäksi kuvattu puhdistusmenetelmä on aikaavievä ja pääomaa vaativa.

Vielä eräs keino suolan määrän vähentämiseksi kvaternäärisen ammoniumyhdisteen valmistuksen yhteydessä on kuvattu japanilaisessa patenttijulkaisussa JP 50-77308. Täsmällisemmin sanottuna kuvatussa menetelmässä saostetaan suola orgaanisella liuottimella dialkyyliamiinin ja allyylihalogenidin reaktion jälkeen. Tämän jälkeen saostunut suola poistetaan, jolloin saadaan kvaternäärisen ammoniumyhdisteen vesiliuos. Valitettavasti kuvatulla menetelmällä ei saada saostettua kaikkea suolaa, ja tuote sisältää vielä suhteellisen suuren osuuden suolaa. Lisäksi käytettäessä yllä kuvattua menetelmää on tarpeen erottaa liäsäetty orgaaninen neste veden ja kvaternäärisen ammoniumyhdisteen seoksesta.

Kuvatulla menetelmällä ja muilla tunnetuilla menetelmillä valmistettu kvaternäärinen ammoniumyhdiste, sen

liseksi, että se sisältää suhteellisen suuren määrän suola-
laa, on liuoksena vesipitoisessa nesteessä. Niinpä kulje-
tettaessa kvaternääristä ammoniumtuotetta täytyy kuljettaa
suuria määriä vettä. Lisäksi kvaternäärisen ammoniumyhdis-
teen polymerointi on rajoitettu vesipitoisiin polymeroin-
tisysteemeihin. Lisäksi kaivataan edelleen parannuksia
5 halutun kvaternäärisen ammoniumyhdisteen saantoon.

Kiinteän diallyylidimetyyliammoniumkloridin val-
mistus on kuvattu belgialaisessa patentissa BE 664 427.
10 Kuvattu tekniikka koostuu kaksivaiheisesta reaktiosta.
Ensimmäisessä reaktiovaiheessa valmistetaan allyylidime-
tyyliamiini antamalla dimetyyliamiinin reagoida vesipitoi-
sessa nesteessä allyylikloridin kanssa emäksisen soodan
läsnäollessa. Tämän reaktion jälkeen lisätään vielä emäk-
sistä soodaa reaktioseokseen allyylidimetyyliamiinin erot-
tamiseksi jäljelle jäävästä reaktioseoksesta. Emäksistä
15 soodaa lisäämällä saadaan kaksikerroksinen systeemi. Ylem-
pi kerros sisältää haluttua allyylidimetyyliamiinia ja
alle tai yli 10 paino-% vettä, ja alempi kerros sisältää
20 natriumhydroksidia, natriumkloridia, lopun vedestä, alle
tai yli 5 prosenttia dimetyyliamiinia ja pieniä määriä
allyylidimetyyliamiinia. Tämän jälkeen ylempi kerros ero-
tetaan reaktioseoksesta ja kuivataan emäksisillä soodapel-
leteillä. Saatu aines tislataan ja jae, joka kiehuu 59 -
25 62 °C:ssa, otetaan talteen. Tämä jae lisätään sitten yhdes-
sä juuri tislattun allyylikloridin kanssa juuri tislattuun
asetoniin ja annetaan reagoida, jolloin muodostuu diallyy-
lidimetyyliammoniumkloridia kiteinä. Vaikka saatu kiinteä
diallyylidimetyyliammoniumkloridi on suhteellisen puhdasta
30 verrattuna vastaavaan tuotteeseen, joka on valmistettu
vesipitoisessa liuoksessa käyttäen aiemmin tunnettua yhden
vaiheen reaktiomenetelmää, dimetyyliallyyliamiinin saanto
ensimmäisessä reaktiovaiheessa vain 67,5 % laskettuna li-
sätyn allyylikloridin määrästä. Lisäksi vesi-kerros sisäl-
35 tää merkittäviä määriä allyylidimetyyliamiinia ensimmäisen

reaktiovaiheen jälkeen. Lisäksi johtuen siitä, että ensimmäisessä reaktiovaiheessa muodostuneessa allyyliidimetyyliamiinissa on runsaasti vettä mukana, veden poistamiseen liittyvät ongelmat säilyvät. Niinpä ensimmäisessä reaktio-

5 vaiheessa valmistettua allyyliidimetyyliamiinia täytyy kuivata emäksisillä soodapelliteillä veden poistamiseksi, mikä on aikaavievä vaihe.

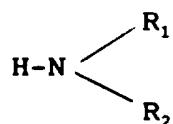
Huomioon ottaen tunnetuille menetelmille esitetyt puutteet, pysyy erittäin toivottavana löytää menetelmä,

10 jolla voidaan valmistaa korkealla saannolla ja puhtaana allyyliamiiniyhdistettä ja kvaternääristä diallyyliammoniumyhdistettä, jota menetelmää voidaan sopivasti käyttää valmistettaessa yhdistettä kiinteänä.

Keksinnön kohteena on menetelmä orgaanisen, liukois-

15 sen allyyliamiinin valmistamiseksi antamalla sekundäärisen amiinin reagoida nestemäisessä reaktioväliaineessa allyylihalogenidin kanssa alkalimetallihydroksidin läsnäollessa. Menetelmälle on tunnusomaista, että reaktioväliaineena käytetään kaksifaasisista nestejärjestelmää, joka käsittää

20 vettä ja veteen sekoittumatonta orgaanista nestettä, sekundäärisellä amiinilla on yleinen rakennekaava:



jossa R_1 ja R_2 itsenäisesti merkitsevät alkyyliiryhmää, jossa on 1 - 12 hiiliatomia, tai hydroksialkyyliiryhmää, jossa on 2 - 8 hiiliatomia, moolisuhde (sekundäärinen amiini):

30 allyylihalogenidi:alkalimetallihydroksidi on 1:(0,5 - 1): (0,98 - 2), jolloin allyylihalogenidia ja alkalimetallihydroksidia lisätään kontrolloidusti tietyn ajan kuluessa sekundääriseen amiiniin, reaktio suoritetaan 15 - 70 °C:n lämpötilassa 2 - 10 tunnin aikana ja orgaaninen faasi ja

35 vesifaasi erotetaan reaktion päätyttyä.

Valmistettaessa allyyliamiinia kaksikerroksisessa nestesysteemissä, joka sisältää vettä ja veteen liukene-
matonta orgaanista nestettä, vältetään tunnetuissa mene-
telmissä esiintyvät haitat. Erityisesti allyyliamiiniyh-
diste jää valmistuttuaan orgaaniseen nestekerrokseen. Toi-
saalta kaikki reaktion aikana muodostuneet suolat ja muut
epäpuhtaudet jäävät vesipitoiseen nestekerrokseen. Lisäk-
si orgaaninen nestekerros on oleellisesti vedetön tai si-
sältää suhteellisen pieniä määriä vettä. Täten saatua al-
lyyliamiinia ei tarvitse puhdistaa ennen sen jatkokäsitte-
lyä. Allyyliamiiniyhdiste on käyttökelpoinen valmistet-
taessa kvaternäärisiä ammoniumyhdisteitä, erityisesti
kvaternäärisiä diallyylidialkyyliammoniumyhdisteitä.

Keksinnön kohteena on myös menetelmä kvaternäärisen
diallyylidialkyyliammoniumyhdisteen valmistamiseksi anta-
malla sekundäärisen amiinin reagoida peräkkäin allyyliha-
logenidin kanssa nestemäisessä reaktioväliaineessa ja al-
kalimetallihydroksidin läsnäollessa ja antamalla sen jäl-
keen näin valmistetun allyylidialkyyliamiinin reagoida
lisämäärän kanssa allyylihalogenidia nestemäisessä reak-
tioväliaineessa kvaternäärisen diallyylidialkyyliammonium-
suolan muodostamiseksi. Menetelmälle on tunnusomaista,
että sekundäärisen amiinin ja allyylihalogenidin reaktio
suoritetaan kaksifaasijärjestelmässä, joka käsittää vesi-
pitoista nestettä ja veteen sekoittumatonta orgaanista
liuotinta, sekundäärisellä amiinilla on seuraava yleinen
kaava:



jossa R_1 ja R_2 itsenäisesti merkitsevät alkyyli-ryhmää, jos-
sa on 1 - 12 hiiliatomia, moolisuhde (sekundäärinen amii-
ni):allyylihalogenidi:alkalimetallihydroksidi on 1:(0,5 -
1):(0,98 - 2), allyylihalogenidi ja alkalimetallihydroksi-

di lisätään kontrolloidusti tietyn ajan kuluessa sekundääriseen amiiniin, sekundäärisen amiinin ja allyylihalogeni-
din reaktio suoritetaan 15 - 70°C:n lämpötilassa 2 - 10
tunnin aikana ja ainakin osa orgaanisesta nestefaasista
erotetaan tähän orgaaniseen faasiin sisältyvän allyylidi-
alkyyliamiinin jatkoreaktiota varten kvaternäärisen dial-
lyylidialkyyliammoniumyhdisteen valmistamiseksi.

Käyttäen kuvattua kaksivaiheista menetelmää, seu-
raamalla ensimmäistä reaktiovaihetta, jossa allyylidial-
kyyliamiini valmistetaan, orgaaninen kerros sisältää al-
lyylidialkyyliamiinia eikä käytännöllisesti katsoen ollen-
kaan suolaa tai vettä. Niinpä tämä kerros voidaan erottaa
vesipitoisesta kerroksesta ja allyylidialkyyliamiinin voi-
daan suoraan (eli puhdistamatta) antaa reagoida lisäannok-
sen kanssa allyylihalogenidia, jolloin muodostuu kvater-
näärinen diallyylidialkyyliammoniumyhdiste. Muodostunut
kvaternäärinen diallyylidialkyyliammonium on kiinteä aine,
joka ei sisällä merkittäviä määriä epäorgaanista suolaa ja
joka sisältää hämmästyttävän pieniä määriä muita epäpuh-
tauksia. Niinpä se voidaan helposti polymeroida, sekä ho-
mo- että kopolymeroida, jolloin muodostuu suurimolekyyli-
painoinen polymeeri, joka on käyttökelpoinen monenlaisissa
lopullisissa sovellutuksissa.

Esillä olevan keksinnön käytännön sovellutuksessa
käytettävä amiini on edullisemmin sekundäärinen amiini,
jossa R_1 ja R_2 ovat itsenäisesti metyyli, etyyli tai hyd-
roksietyyli. Edullisimmin R_1 ja R_2 ovat toisistaan riippu-
matta metyyli tai etyyli.

Allyylihalogenidit, joita käytetään esillä olevan
keksinnön toteutuksessa, ovat edullisesti allyylihalogeni-
di, metallyylihalogenidi tai etallyylihalogenidi, haloge-
nidin ollessa edullisesti kloridi tai bromidi, eudllisim-
min kloridi. Edullisimmin esillä olevan keksinnön toteu-
tuksessa käytetään allyylikloridia.

Allyyliamiinit valmistetaan antamalla ammoniakkin
tai amiinin reagoida allyylihalogenidin kanssa alkalime-

tallihydroksidin läsnäollessa. Kaliumhydroksidi tai natriumhydroksidi, erityisesti natriumhydroksidi ovat edullisimpia.

5 Amiinin, allyylihalogenidin ja hydroksidin edullisimmin käytettävä määrä valmistettaessa allyyliamiineja riippuu monista tekijöistä, joihin kuuluvat käytetyt reaktantit ja reaktio-olosuhteet, ja alan ammattimies voi ne helposti määrittää yksinkertaisesti kokeilemalla. Yleensä allyyliamiinia valmistetaan käyttäen 0,9 - 3 ekvivalenttia
10 amiinia kutakin allyylihalogenidiekvivalenttia kohti. On yleensä edullista käyttää stökiometrinen ylimäärä amiinia, jolloin käytetään edullisesti 1 - 2,5 ekvivalenttia amiinia kutakin allyylihalogenidiekvivalenttia kohti. Hydroksidia käytetään edullisesti määrä, joka on riittävä neutraloimaan täydellisesti allyylihalogenidin ja amiinin välisessä reaktiossa syntynyt kloorivetyhappo, mutta suuret
15 määrät hydroksidia eivät yleensä ole edullisia. Hydroksidia käytetään edullisesti määrä, joka vaihtelee välillä 0,9 - 5 moolia allyylihalogenidimoolia kohti.

20 Tämän keksinnön edullisessa sovellutusmuodossa, jossa allyyliamiinia valmistetaan antamalla sekundäärisen amiinin ja allyylihalogenidin reagoida alkalimetallihydroksidin läsnäollessa, moolisuhde sekundäärinen amiini:allyylihalogenidi:alkalimetallihydroksidi on edullisesti
25 1:0,5 - 1,2:0,98 - 2, moolisuhteen 1:0,8 - 1,05:1,0 - 1,1 ollessa edullinen.

Esillä olevan keksinnön toteutuksessa allyylihalogenidi, amiini ja hydroksidi sekoitetaan kaksifaasisiin reaktiosysteemiin, joka sisältää vettä ja veteen sekoittumatonta orgaanista nestettä, ja annetaan reagoida olosuhteissa, jotka riittävät halutun allyylidialkyyliamiinin muodostumiseen. Termillä "veteen sekoittumaton orgaaninen neste" tarkoitetaan orgaanista nestettä, jota ei käytettyissä reaktio-olosuhteissa voida tasaisesti sekoittaa
35 veden kanssa niin, että muodostuu yksi nestefaasi. Edulli-

sesti alle 5 paino-% vettä voi liueta käytettyyn orgaaniseen nesteeseen 20 °C:ssa ja 760 mmHg:ssa. Edullisesti orgaaninen neste sisältää 20 °C:ssa ja 760 mmHg:ssa alle 1, edullisemmin alle 0,5 ja edullisimmin alle 0,25 paino-% liuennutta vettä.

Esimerkkejä orgaanisista nesteistä, jotka sopivat käytettäväksi esillä olevan keksinnön toteutuksessa, ovat aromaattiset hiilivedyt kuten tolueeni, bentseeni, m-, o- ja p-ksyleenit, mesityleeni, etyylibentseeni ja kumeeni; klooratut hiilivedyt kuten trikloorietyleeni, hiilitetrakloridi, metyleenikloridi ja perkloorietyleeni; alifaattiset hiilivedyt, joissa on vähintään 6 hiiliatomia, kuten heksaani, heptaani, sykloheksaani; petrolieetterit; ja alemmat dialkyylietterit kuten dietyylietteri, di-isopropylietteri tai etyylipropylietteri. Kahden tai useamman orgaanisen nesteen yhteensopivia seoksia voidaan myös käyttää.

Edullisesti orgaaninen neste on aromaattinen hiilivety, erityisesti bentseeni tai tolueeni tai eri tavalla kloorattu hiilivety, erityisesti trikloorietyleeni. Edullisemmin orgaaninen neste on aromaattinen hiilivety, tolueenin ja bentseenin, erityisesti tolueenin ollessa edullisimpia.

Termillä "vesi" tarkoitetaan vesijohtovettä, deionisoitua vettä tai vesipitoisia liuoksia.

Esillä olevan keksinnön toteutuksessa käytettävät veden ja orgaanisen nesteen edullisimmat määrät riippuvat eri tekijöistä, joihin kuuluvat käytetyt orgaaninen neste ja reaktantit, erityisesti amiini ja hydroksidi, ja olosuhteet, joissa reaktio suoritetaan. Vaikkakaan se ei ole ehdottoman välttämätöntä, käytetään vettä yleensä edullisesti määrä, joka riittää liuottamaan kaiken reaktion aikana muodostuneen suolan samoin kuin käytetyn amiinin ja hydroksidin. Yleensä kuitenkin suuria ylimääriä vettä tulee välttää. Edullisesti reaktioseos sisältää 40 - 250

paino-% vettä laskettuna käytetyn amiinin ja hydroksidin kokonaispainosta. Käytetyn orgaanisen nesteen määrä ei ole kovin kriittinen esillä olevan keksinnön toteutuksessa, kunhan vain sitä on riittävästi liuottamaan kaikki muodostunut allyyliamiini. Orgaanista nestettä voidaan käyttää 5 10 - 1000 tilavuusprosenttia tai enemmänkin laskettuna käytetyn allyylihalogenidin tilavuudesta. Kuitenkin on yleensä taloudellisuussyistä edullista käyttää orgaanista nestettä sellainen määrä, että orgaaninen kerros sisältää 10 30 - 60 paino-% reaktiotuotteena olevaa allyyliamiinia.

Vaikka vesipitoisen nestekerroksen ja orgaanisen nestekerroksen suhteelliset konsentraatiot eivät ole erityisen kriittisiä esillä olevan keksinnön toteutuksessa, yleensä orgaanisen kerroksen ja vesikerroksen tilavuussuhde on edullisesti välillä 0,05:1 - 25:1. Tilavuussuhde 15 orgaaninen kerros:vesikerros on edullisesti 0,1:1 - 10:1, tilavuussuhteen 0,5:1 - 2:1 ollessa edullisin.

Esillä olevan keksinnön mukaista menetelmää kuvataan nyt viitaten erityisesti allyylidialkyyliamiinin valmistamiseen antamalla sekundäärisen amiinin reagoida allyylihalogenidin kanssa alkalimetallihydroksidin läsnäollessa. Kuitenkin se on helppo laajentaa käsittämään muiden allyyliamiinien valmistus eri amiineja, allyylihalogenideja ja hydroksideja käyttämällä.

Valmistettaessa allyylidialkyyliamiinia alkyylihalogenidi ja alkalimetallihydroksidi lisätään edullisesti, kontrolloidulla tavalla halutussa ajassa, seokseen, joka sisältää vettä, orgaanista nestettä ja sekundääristä amiinia. Allyylihalogenidin ja alkalimetallihydroksidin kontrolloidusta lisäämisestä johtuen sekundäärisen amiinin pitoisuus on korkea verrattuna alkyylihalogenidin ja alkalimetallihydroksidin pitoisuuteen, mikä ehkäisee vesiliukoisen diallyylidialkyyliammoniumsuolan muodostuksen samoin kuin vähentää siihen liittyviä sivutuotteita.

Allyylihalogenidin ja sekundäärisen amiinin välisessä reaktiossa käytetyt edullisimmat lämpötilat riippu-

vat käytetyistä reaktanteista, käytetyn orgaanisen nesteen
tyypistä ja konsentraatiosta, orgaanisen kerroksen ja ve-
sikerroksen määrien suhteesta ja halutuista saannoista ja
tuotteen ominaisuuksista. Yleensä käytettyä maksimilämpö-
5 tilaa rajoittaa lisääntyvä sivutuotteiden muodostuminen,
mikä pyrkii värjäämään reaktiotuotteen, kun taas alempia
reaktiolämpötiloja rajoittaa haluttu reaktionopeus. Yleen-
sä reaktio suoritetaan lämpötilassa välillä 15 - 70 °C,
lämpötilan välillä 20 - 60 °C ollessa edullinen. Reaktio-
10 seosta pidetään edullisesti näissä lämpötiloissa 2 - 10
tuntia, edullisemmin 5 - 9 tuntia.

Samalla, kun alkalimetallihydroksidi ja allyyli-
halogenidi lisätään reaktioseokseen, ja sen jälkeen sekun-
däärisen amiinin ja allyylihalogenidin välisen reaktion
15 aikana reaktioseosta edullisesti sekoitetaan.

Kun reaktio on lopussa, näin valmistettu allyyli-
amiiniyhdiste on orgaanisessa kerroksessa (eli liuenneena
orgaaniseen nesteeseen). Halutun reaktiotuotteen lisäksi
orgaaninen kerros voi sisältää pieniä määriä reagoimatonta
20 sekundääristä amiinia ja allyylihalogenidia. Sitävas-
toin vesikerros sisältää alkalimetallihalogenidia (esim.
natriumkloridia), reagoimatonta sekundääristä amiinia ja
epäpuhtauksia. Orgaaninen ja vesipitoinen kerros erotetaan
ja näin valmistettu allyyliamiiniyhdiste voidaan käyttää
25 edelleen puhdistamatta.

Esillä olevan keksinnön edullisessa suoritustavassa
allyyliamiiniyhdiste, joka on valmistettu, on allyyli-
dialkyyliamiini, ja tämä reaktiotuote kvaternoidaan kva-
ternäärisen ammoniumyhdisteen muodostamiseksi. Suoritet-
30 taessa kvaternointireaktiota allyylidialkyyliamiini ja
allyylihalogenidi sekoitetaan edullisesti nestemäiseen
reaktioväliaineeseen olosuhteissa, jotka riittävät kva-
ternoimaan allyylidialkyyliamiinin. Eräässä menetelmässä
kvaternäärisen diallyylidialkyyliammoniumyhdisteen val-
35 mistamiseksi allyylidialkyyliamiinista kvaternointi voi-
daan suorittaa lisäämällä allyylihalogenidi suoraan ero-

tettuun orgaaniseen kerrokseen, joka sisältää allyylidialkyyliamiinia. Vaihtoehtoisesti allyylidialkyyliamiinituote voidaan ottaa talteen poikkeuksellisen puhtaana erotetusta orgaanisesta nestefaasista, ja erotuksen jälkeen allyylidialkyyliamiini liuotetaan uudelleen samaan tai eri nesteeseen, jonka jälkeen suoritetaan kvaternointi halutuksi diallyylidialkyyliammoniumyhdisteeksi.

Edullisesti valmistettava kvaternäärinen ammoniumyhdiste on liukenematon reaktioväliaineena kvaternointireaktiossa käytettävään nesteeseen. Erityisesti, vaikka erilaisia polaarisia liuottimia kuten dimetyylisulfoksidia, dimetyyliformamidia, asetonitriiliä, vettä tai veden ja veteen liukenemattoman orgaanisen liuottimen seosta voidaan käyttää reaktioväliaineena kvaternointireaktiossa, saatava kvaternäärinen ammoniumyhdiste on yleensä liukoinen näihin nesteisiin, jonka takia tuotteen talteenotto kiinteässä muodossa on vaikeaa. Edullisesti allyylidialkyyliamiinin kvaternointi diallyylidialkyyliammoniumyhdisteeksi suoritetaan oleellisesti vedettömässä reaktioväliaineessa, koska veden läsnäolo reaktioseoksessa johtaa joidenkin öljymäisten ei-kiteisten aineksien muodostumiseen.

Orgaanisia nesteitä, joita voidaan käyttää allyylidialkyyliamiinin valmistuksessa, voidaan yleensä myös käyttää kvaternointireaktiossa. Lisäksi muita orgaanisia nesteitä, joilla ei ole tarpeellista liukenemattomuutta veteen, mitä tarvitaan valmistettaessa allyylidialkyyliamiinia esillä olevan keksinnön mukaisella menetelmällä, ovat myös sopivia käytettäväksi reaktioväliaineina kvaternointivaiheessa. Esimerkiksi niiden orgaanisten nesteiden lisäksi, joita voidaan käyttää valmistettaessa allyylidialkyyliamiinia, alempia ketoneja kuten asetonia, metyylietyyliketonia ja asetofenonia voidaan edullisesti käyttää reaktioväliaineena kvaternointireaktiossa. Edullisia orgaanisia nesteitä käytettäväksi kvaternointireaktiossa laimentimena ovat alemmat ketonit, erityisesti ase-

toni; aromaattiset hiilivedyt ja klooratut hiilivedyt. Edullisimmin kvaternointi suoritetaan alemmassa ketonissa, joista asetoni on edullisin.

5 Kvaternointireaktion nopeus samoin kuin valmistet-
tavan kvaternäärisen ammoniumyhdisteen luonne ja puhtaus
riippuvat reaktanteista ja niiden määrästä ja käytetystä
orgaanisesta reaktioväliaineesta. Yleensä, jotta saatai-
siin halutun puhdasta tuotetta, orgaanista liuotinta käy-
tetään edullisesti sellainen määrä, että reaktioseos edul-
10 lisesti sisältää ainakin kaksi tilavuusosaa orgaanista
nestettä kutakin kvaternoitavan allyylidialkyyliamiinin
tilavuusosaa kohti. Edullisesti käytetään 2 - 50 tilavuus-
osaa orgaanista liuotinta kutakin kvaternoitavan amiinin
tilavuusosaa kohti. Edullisemmin käytetään 2 - 5 tilavuus-
15 osaa orgaanista liuotinta kutakin allyylidialkyyliamiinin
tilavuusosaa kohti.

Allyylihalogenidia käytetään ainakin stökiometrinen
määrä. Huomattavan pitkien reaktioaikojen välttämiseksi
allyylihalogenidia käytetään edullisesti ainakin 1,5 moo-
20 lia kutakin kvaternoitavaa allyylidialkyyliamiinin moolia
kohti. Edullisemmin käytetään 1,5 - 6, edullisimmin 2 - 3
moolia allyylihalogenidia kutakin kvaternoitavaa allyyli-
dialkyyliamiinin moolia kohti.

Kun käytetään näitä määriä allyylihalogenidia, kva-
25 ternointireaktio suoritetaan edullisesti lämpötilassa
välillä 20 - 60 °C, edullisemmin välillä 30 - 45 °C. Näissä
lämpötiloissa kvaternointireaktio vie yleensä 6 - 15 tun-
tia.

Käyttämällä riittävästi polaaritonta liuotinta al-
30 lyylidialkyyliamiinin kvaternoinnista saatava kvaternääri-
nen diallyylidialkyyliammoniumyhdiste saostuu liuoksesta.
Kvaternäärinen ammoniumyhdiste voidaan sitten ottaa tal-
teen käyttämällä tavanomaisia suodatusmenetelmiä. Ennen
myöhempää käyttöä suodatettu tuote kuivataan kiinteäksi
35 kvaternääriseksi diallyylidialkyyliammoniumyhdisteeksi.
Saatu kiinteä kide, vaikkakin se sisältää jälkiä orgaani-

sesta liuottimesta, on suhteellisesti erittäin puhdasta eikä sisällä oleellisesti alkalimetallihalogenidia. Niinpä se voidaan helposti polymeroida suureen molekyylipainoon sekä vesipitoisissa että vettä sisältämättömissä systeemeissä. Koska saatu polymeeri ei sisällä suolaa, sitä voidaan käyttää monissa erilaisissa sovellutuksissa, joissa suurempia suolamääriä sisältäviä polymeerejä ei voida käyttää.

Seuraavat esimerkit havainnollistavat tätä keksintöä, eikä niiden ole tarkoitettu rajoittavan sen piiriä. Kaikki prosentit ja osat esimerkeissä ovat painoprosentteja ja -osia, ellei toisin ole esitetty.

Esimerkki 1

A. Allyyliidimetyyliamiinin valmistus

Sopivan kokoiseen pulloon, joka oli varustettu lämpömittarilla, sekoittajalla, palautusjäähdyttäjällä, joka toimi lämpötilassa -45°C , ja lämmitys- ja jäähdytyslaitteilla, lisättiin 1240 millilitraa (ml) 40-prosenttista dimetyyliamiinin vesiliuosta ja 1000 ml tolueenia. Tämän lisäyksen aikana astian lämpötila pidettiin 25°C :ssa. Samalla kun dimetyyliamiini/vesi/tolueeni-seosta sekoitettiin, siihen lisättiin liuos, joka sisälsi 41 grammaa (g) natriumhydroksidia ja 60 ml vettä, ja samanaikaisesti pulloon lisättiin 820 ml allyylikloridia, molemmat tipoit-
tain 5 tunnin aikana. Kun natriumhydroksidi ja allyylikloridi oli kokonaan lisätty, reaktioseos sisälsi dimetyyliamiinia, allyylikloridia ja natriumhydroksidia moolisuhteessa 1:1:1,05. Allyylikloridin ja natriumhydroksidin lisäyksen aikana reaktioseoksen lämpötila nousi. Se pidettiin 40°C :ssa lisäyksen aikana, ja sen jälkeen se hitaasti nostettiin 70°C :seen. Tässä lämpötilassa reaktioseosta pidettiin lievästi refluksoituvana. Lämpötila pidettiin 70°C :ssa 3 tuntia (kokonaisreaktioaika oli 8 tuntia) allyylikloridin ja natriumhydroksidin lisäyksen jälkeen. Sitten reaktioseos jäähdytettiin 25°C :seen ja sekoitus lopetettiin. Sekoituksen loputtua tolueenikerros, jo-

ka sisälsi allyyliidimetyyliamiinin, nousi reaktioastian pinnalle ja vesipitoinen kerros, joka sisälsi natriumkloridisuolan, laskeutui reaktioastian pohjalle. Tolueenikerros erotettiin vesikerroksesta. Analysoitaessa orgaanista kerrosta todettiin, että allyyliidimetyyliamiinin saanto oli yli 90 prosenttia laskettuna käytetystä allyylikloridista.

B. Kvaternointi tolueenissa

Näin valmistettu allyyliidimetyyliamiini kvaternoitiin ilman erotusta tai puhdistusta lisäämällä osaan saatua allyyliidimetyyliamiinin liuosta lisää tolueenia 35-prosenttisen liuoksen aikaansaamiseksi. Tästä liuoksesta 100 grammaa laitettiin sopivaan reaktioastiaan ja siihen lisättiin 200 ml allyylikloridia huoneen lämpötilassa. Saatu seos lämmitettiin 35 °C:n lämpötilaan 8 tunnin ajaksi. Tässä ajassa diallyyliidimetyyliammoniumkloridituote (oleellisesti täydellinen konversio) oli saostunut liuoksesta, ja se suodatettiin, pestiin vedettömällä tolueenilla ja kuivattiin vakuuissa. Saadut kiinteät diallyyliidimetyyliammoniumkloridikiteet olivat erittäin puhtaita, eivätkä sisältäneet käytännöllisesti katsoen ollenkaan (eli vähemmän kuin 100 osaa natriumkloridia kvaternäärisen ammoniumyhdisteen miljoonasosaa (ppm) kohti) natriumkloridia, ja niitä voidaan tehokkaasti käyttää myöhemmin polymeroinnissa.

C. Kvaternointi asetonit/tolueenissa

Toinen osa allyyliidimetyyliamiinista kvaternoitiin lisäämällä 150 g allyyliidimetyyliamiinin tolueeniliuosta 500 ml:aan asetonia, joka sisälsi 58 ml allyylikloridia. Liuosta lämmitettiin 40 °C:seen lämpötilassa 24 tuntia. Kvaternoitireaktiossa muodostunut diallyyliidimetyyliammoniumkloridi saostui liuoksesta pitkinä värittöminä neulasina. Konversio oli yli 95 prosenttia. Neulaset otettiin talteen tavanomaisilla suodatusmenetelmillä ja kuivattiin vakuuissa. Suodatettujen neulasten todettiin ole-

van puhtaita, eivätkä ne sisältäneet oleellisesti natriumkloridia, ja ne voidaan myöhemmin tehokkaasti polymeroida.

Kun sama kvaternointi toistettiin paitsi, että käytettiin reaktiolämpötilaa 25 °C, saatiin vastaava yhtä puhdas tuote, mutta kvaternointi-reaktioon tarvittiin kaksi päivää.

D. Kvaternointi asetonissa

Kolmas osa tolueeniliuoksesta, joka sisälsi allyyliidimetyyliamiinia, fraktioitiin. Jae, joka kiehui välillä 61 - 63 °C, otettiin talteen. Kuusi kymmentä grammaa tästä jakeesta lisättiin 136 grammaan asetonia, joka sisälsi 156 g allyylikloridia. Seosta pidettiin 35 °C:n lämpötilassa 8 tuntia, jona aikana konversio oli yli 95 prosenttia. Kvaternäärinen ammoniumyhdiste saostui pitkinä värittöminä neulasina liuoksesta. Neulaset otettiin talteen tavanomaisella suodatustekniikalla, ja niiden todettiin olevan äärimmäisen puhtaita. Tarkemmin sanottuna diallyyliidimetyyliammoniumkloridituote sisälsi alle 2 ppm asetonia, alle 0,7 ppm dimetyyliamiinia, alle 0,4 ppm reagoimatonta allyyliidimetyyliamiinia, 20 ppm allyyliidimetyyliamiini-HCl:a ja alle 40 ppm natriumkloridia. Vertailun vuoksi mainittakoon, että tunnetuilla menetelmillä valmistettu diallyyliidimetyyliammoniumkloridi sisältää vähintään 1 prosentin (10 000 ppm) natriumkloridia.

E. Kvaternointi trikloorietyleenissä

Toinen osa allyyliidimetyyliamiinista fraktioitiin ja jae, joka kiehui välillä 61 - 63 °C, otettiin talteen. Sata grammaa saatua jaetta lisättiin 500 grammaan trikloorietyleeniä. Tämän jälkeen seokseen lisättiin 270 g allyylikloridia. Reaktioseoksen lämpötila pidettiin 35 °C:ssa 8 tuntia. Reaktioseosta sekoitettiin jatkuvasti allyylikloridin lisäämisen aikana sekä sen jälkeen. Tämän ajan kuluessa liuoksen pinnalla ui paksu kerros diallyyliidimetyyliammoniumkloridin neulasia. Neulaset suodatettiin ja kuivatettiin käyttäen tavanomaisia menetelmiä. Ne olivat äärim-

mäisen puhtaita ja sisälsivät alle 4 ppm trikloorietyleeniä, alle 60 ppm amiineja ja alle 40 ppm natriumkloridia.

F. Kvaternointi veden läsnäollessa

Vielä erä allyylidimetyyliamiinin tolueeniliuosta
5 kvaternoitiin yhdistämällä 150 g allyylidimetyyliamiiniliuosta ja 17,1 ml allyylikloridia 200 ml:ssa vettä. Saatuu seos muodosti kaksifaasisen systeemin, eli allyylidimetyyliamiinin ja allyylikloridin sisältävän tolueenikerroksen ja vesipitoisen kerroksen. Tätä kaksifaasista systeemiä sekoitettiin ja lämpötila nostettiin 40 °C:seen.
10 Tämä lämpötila pidettiin 8 tuntia, jona aikana tapahtui käytännöllisesti katsoen täydellinen allyylidimetyyliamiinin konversio diallyylidimetyyliammoniumkloridiksi. Diallyylidimetyyliammoniumkloridi oli vesipitoisessa kerroksessa.
15 Tolueenikerros, joka sisälsi ylimääräisen allyylikloridin, erotettiin vesikerroksesta, joka sisälsi liuoksessa diallyylidimetyyliammoniumkloridin. Jäljelle jääneen tolueenin ja haihtuvien epäpuhtauksien poistamiseksi vesipitoisessa kerroksessa suoritettiin strippausoperaatio kolmen tunnin aikana 40 °C:seen lämpötilassa ja
20 150 mmHg:n paineessa. Strippausoperaation jälkeen vesipitoinen kerros sisälsi 60 paino-% diallyylidimetyyliammoniumkloridia eikä käytännöllisesti katsoen ollenkaan natriumkloridia. Saatuu diallyylidimetyyliammoniumkloridi polymeeroitiin tehokkaasti käyttäen tavanomaisia menetelmiä.
25

G. Kvaternointi erittäin polaarissa liuottimessa

Osa allyylidimetyyliamiinia tolueenissa fraktioitiin ja jae, joka kiehui välillä 61 - 63 °C, otettiin talteen. Kuusikymmentä grammaa tätä jaetta liuotettiin
30 100 g:aan dimetyylisulfoksidia, joka sisälsi 57 ml allyylikloridia. Saadun seoksen lämpötila nostettiin 60 °C:seen. Sitä pidettiin tässä lämpötilassa 8 tuntia, jona aikana allyylidimetyyliamiini muuttui oleellisesti kokonaan diallyylidimetyyliammoniumkloridiksi. Diallyylidimetyyliammoniumkloridituote liukeni dimetyylisulfoksidiin. Se voi-
35

tiin tehokkaasti polymeroida orgaanisessa liuoksessa käyttäen tavanomaisia menetelmiä.

Esimerkki 2

Sopivan kokoiseen reaktioastiaan, joka oli varustettu palautusjäähdytyslaitteistolla (pidettiin
5 -45 °C:ssa), lisäyssuppiloilla, sekoittajalla, lämmittimellä ja jäähdytyslaitteilla ja lämpömittarilla, lisättiin 1836 ml 40-paino-%:sta dimetyyliamiinin vesiliuosta ja 200 ml tolueenia. Tämän lisäyksen aikana reaktioastia pidettiin 25 °C:ssa. Tämän jälkeen lisättiin 682 ml 50 paino-%:sta natriumhydroksidin vesiliuosta tipoittain dimetyyliamiini/vesi/tolueeni-seokseen kolmen tunnin aikana. Samanaikaisesti natriumhydroksidin lisäyksen kanssa lisättiin 1077 ml allyylikloridia. Natriumhydroksidin ja allyylikloridin lisäyksen aikana reaktioseoksen lämpötila pidettiin 25 °C:ssa. Kun kaikki allyylikloridi ja natriumhydroksidi oli lisätty, reaktioastiassa olevien dimetyyliamiinin, allyylikloridin ja natriumhydroksidin moolisuhde oli 1,115:1:1. Kun natriumhydroksidi ja allyylikloridi oli
20 lisätty, reaktioseoksen lämpötila nostettiin hitaasti 55 °C:seen. Tämä lämpötila pidettiin vielä 3 tuntia. Sitten astia jäähdytettiin 20 °C:seen. Tällöin tolueenikerros, joka sisälsi reaktiotuotteena allyyлідиметyyliamiinin, muodosti ylimmän kerroksen, kun taas vesikerros, joka sisälsi natriumkloridin, muodosti alemman kerroksen. Saanto, laskettuna reaktoriin johdetun allyylikloridin määrästä, oli yli 80 prosenttia. Allyyлідиметyyliamiinituote voidaan kvaternoida käyttäen jotain yllä kuvatuista menetelmistä
25 esimerkissä 1 (B-G), jolloin muodostuu diallyyлідиметyyliammoniumkloridia, joko kiinteänä tai liuenneena vesipitoiseen tai orgaaniseen liuottimeen, puhtauden ollessa hämmästyttävän korkea.

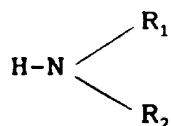
Esimerkki 3

Sopivan kokoiseen ja sopivasti varustettuun reaktioastiaan, joka sisälsi 200 g n-heksaania, lisättiin
35 200 g 50 paino-%:sta morfoliinin vesiliuosta. Saatua seos-

ta sekoitettiin voimakkaasti. Tämän jälkeen lisättiin 82 g allyylikloridia tipoittain reaktioseokseen 3 tunnin aikana. Samanaikaisesti lisättiin 82 g 50 paino-%:sta natriumhydroksidin vesiliuosta myös kolmen tunnin aikana. Tämän
5 lisäyksen aikana lämpötila pidettiin 30 °C:ssa. Reaktioastiaa lämmitettiin 60 °C:ssa vielä 5 tuntia, sitten se jäähdytettiin huoneen lämpötilaan. Orgaaninen kerros erotettiin ja fraktioitiin. Jae, joka kiehui 30 mmHg:ssa, sisälsi
10 puhdasta N-allyylimorfoliinia, joka voidaan kvaternoida käyttäen tavanomaisia menetelmiä.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä orgaanisen, liukoisen allyyliamiinin valmistamiseksi antamalla sekundäärisen amiinin reagoida nestemäisessä reaktioväliaineessa allyylihalogenidin kanssa alkalimetallihydroksidin läsnäollessa, t u n n e t t u siitä, että reaktioväliaineena käytetään kaksifaasisista nestejärjestelmää, joka käsittää vettä ja veteen sekoittumattomaa orgaanista nestettä, sekundäärisellä amiinilla on yleinen rakennekaava:



jossa R_1 ja R_2 itsenäisesti merkitsevät alkyyliiryhmää, jossa on 1 - 12 hiiliatomia, tai hydroksialkyyliiryhmää, jossa on 2 - 8 hiiliatomia, moolisuhde (sekundäärinen amiini): allyylihalogenidi:alkalimetallihydroksidi on 1:(0,5 - 1): (0,98 - 2), jolloin allyylihalogenidia ja alkalimetallihydroksidia lisätään kontrolloidusti tietyn ajan kuluessa sekundääriseen amiiniin, reaktio suoritetaan 15 - 70 °C:n lämpötilassa 2 - 10 tunnin aikana ja orgaaninen faasi ja vesifaasi erotetaan reaktion päätyttyä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että moolisuhde (sekundäärinen amiini):allyylihalogenidi:alkalimetallihydroksidi on 1:(0,8 - 1):(1 - 1,1) ja reaktio suoritetaan 20 - 60 °C:n lämpötilassa 5 - 9 tunnin ajan.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että veteen sekoittumattomana orgaanisena nesteenä käytetään aromaattista hiilivetyä, kloorattua hiilivetyä, alifaattista hiilivetyä, alempaa dialkyylietteriä tai niiden seosta.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että veteen sekoittumattomana orgaanisena nesteenä käytetään aromaattista hiilivetyä.

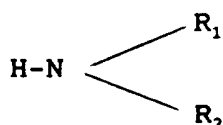
5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen meentelmä, t u n n e t t u siitä, että allyylihalogenidina käytetään allyylikloridia, allyylibromidia, metallyylikloridia, metallyylibromidia tai etallyylikloridia.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkalimetallihydroksidina käytetään natriumhydroksidia tai kaliumhydroksidia.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että R_1 ja R_2 ovat itsenäisesti metyylejä, etyylejä tai hydroksietyylejä ja allyylihalogenidi on allyylikloridi tai metallyylikloridi.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkalimetallihydroksidina käytetään natriumhydroksidia, allyylihalogenidina käytetään allyylikloridia ja sekundäärisenä amiinina käytetään dime-tyyli- tai dietyyliamiinia.

9. Menetelmä kvaternäärisen diallyylidialkyyliammoniumyhdisteen valmistamiseksi antamalla sekundäärisen amiinin reagoida peräkkäin allyylihalogenidin kanssa nestemäisessä reaktioväliaineessa ja alkalimetallihydroksidin läsnäollessa ja antamalla sen jälkeen näin valmistetun allyylidialkyyliamiinin reagoida lisämäärän kanssa allyylihalogenidia nestemäisessä reaktioväliaineessa kvaternäärisen diallyylidialkyyliammoniumsuolan muodostamiseksi, t u n n e t t u siitä, että sekundäärisen amiinin ja allyylihalogenidin reaktio suoritetaan kaksifaasijärjestelmässä, joka käsittää vesipitoista nestettä ja veteen sekoittumatonta orgaanista liuotinta, sekundäärisellä amiinilla on seuraava yleinen kaava:



jossa R_1 ja R_2 itsenäisesti merkitsevät alkyyliiryhmää, jossa on 1 - 12 hiiliatomia, moolisuhde (sekundäärinen amiini):alkyylihalogenidi:alkalimetallihydroksidi on 1:(0,5 - 1):(0,98 - 2), alkyylihalogenidi ja alkalimetallihydroksidi lisätään kontrolloidusti tietyn ajan kuluessa sekundääriseen amiiniin, sekundäärisen amiinin ja alkyylihalogenidin reaktio suoritetaan 15 - 70 °C:n lämpötilassa 2 - 10 tunnin aikana ja ainakin osa orgaanisesta nestefaasista erotetaan tähän orgaaniseen faasiin sisältyvän alkyylidialkyyliamiinin jatkoreaktiota varten kvaternäärisen dialkyylidialkyyliammoniumyhdisteen valmistamiseksi.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että alkyylihalogenidi lisätään suoraan erotettuun orgaaniseen faasiin alkyylidialkyyliamiinin kvaternoimiseksi.

11. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että alkyylidialkyyliamiini otetaan talteen erotetusta orgaanisesta faasista ja liuotetaan uudelleen samaan tai eri orgaaniseen nesteeseen tai vesipitoisten ja orgaanisten nesteiden seokseen sen kvaternoimiseksi seuraavaksi dialkyylidialkyyliammoniumyhdisteeseen.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että alkyylidialkyyliamiinin kvaternoinnissa käytetty orgaaninen neste on aromaattinen hiilivety, alifaattinen hiilivety, joka sisältää vähintään kuusi hiiliatomia, alempi ketoni tai niiden yhteensopiva seos, jolloin käytetään 2 - 50 tilavuusyksikköä orgaanista nestettä kutakin kvaternoitavan amiinin tilavuusyksikköä kohti.

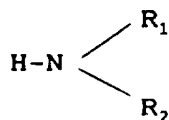
13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että kvaternointireaktioon käytetty orgaaninen nestemäinen väliaine on alempi ketoni tai aromaattinen hiilivety, alkyylihalogenidi on alkyylikloridi ja sitä käytetään vähintään stökiometrisenä määränä

laskettuna kvaternoitavan allyylidialkyyliamiinin määrästä ja kvaternointireaktio suoritetaan 20 - 60 °C:n lämpötilassa.

- 5 14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että kvaternointireaktioon käytetty orgaaninen nestemäinen väliaine on aseton.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av en organisk, löslig allylamin genom att i ett vätskeartat reaktionsmedium omsätta en sekundär amin med en allylhalogenid i närvaro av en alkalimetallhydroxid, k ä n n e t e c k n a t därav, att som reaktionsmedium används ett tvåfas-vätskesystem, som omfattar vatten och en med vatten oblandbar organisk vätska, den sekundära aminen har den allmänna strukturformeln:



15

där R₁ och R₂ självständigt betecknar en alkylgrupp med 1 - 12 kolatomer eller en hydroxialkylgrupp med 2 - 8 kolatomer, molförhållandet (sekundär amin):allylhalogenid:alkalimetallhydroxid är 1:(0,5 - 1):(0,98 - 2), varvid allylhalogeniden och alkalimetallhydroxiden sätts till den sekundära aminen på ett kontrollerat sätt under en viss tid, reaktionen utförs vid en temperatur av 15 - 70 °C under en tid av 2 - 10 timmar och den organiska fasen och vattenfasen separeras efter att reaktionen slutförts.

25

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att molförhållandet (sekundär amin):allylhalogenid:alkalimetallhydroxid är 1:(0,8 - 1):(1 - 1,1) och reaktionen utförs vid en temperatur av 20 - 60 °C under en tid av 5 - 9 timmar.

30

3. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att som organisk vätska, vilken är oblandbar med vatten, används ett aromatiskt kolväte, ett klorerat kolväte, ett alifatiskt kolväte, en lägre dialkyleter eller en blandning därav.

4. Förfarande enligt patentkravet 3, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att som organisk vätska, vilken är
oblandbar med vatten, används ett aromatiskt kolväte.

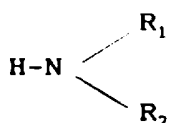
5. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att som allylhalogenid används al-
lylklorid, allylbromid, metallylklorid, metallylbromid
eller etallylklorid.

6. Förfarande enligt patentkravet 5, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att som alkalimetallhydroxid används
natriumhydroxid eller kaliumhydroxid.

7. Förfarande enligt patentkravet 6, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att R_1 och R_2 självständigt är me-
tyl-, etyl- eller hydroxietylgrupper och allylhalogeniden
är allylklorid eller metallylklorid.

8. Förfarande enligt patentkravet 7, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att som alkalimetallhydroxid används
natriumhydroxid, som allylhalogenid används allylklorid
och som sekundär amin används dimetyl- eller dietylamin.

9. Förfarande för framställning av en kvaternär
diallyldialkylammoniumförening genom att successivt omsät-
ta en sekundär amin med en allylhalogenid i ett vätskear-
tat reaktionsmedium och i närvaro av en alkalimetallhydro-
xid och genom att därefter omsätta den så framställda al-
lyldialkylaminen med en ytterligare mängd allylhalogenid i
ett vätskeartat reaktionsmedium för bildande av ett kva-
ternärt diallyldialkylammoniumsalt, k ä n n e t e c k -
n a t därav, att reaktionen av den sekundära aminen med
allylhalogeniden utförs i ett tvåfassystem, som omfattar
en vattenhaltig vätska och ett med vatten oblandbart orga-
niskt lösningsmedel, den sekundära aminen har följande
allmänna formel:



där R_1 och R_2 självständigt betecknar en alkylgrupp med 1 - 12 kolatomer, molförhållandet (sekundär amin):allylhalogenid:alkalimetallhydroxid är 1:(0,5 - 1):(0,98 - 2), allylhalogeniden och alkalimetallhydroxiden sätts till den sekundära aminen på ett kontrollerat sätt under en viss tid, reaktionen av den sekundära aminen med allylhalogeniden utförs vid en temperatur av 15 - 70 °C under en tid av 2 - 10 timmar och åtminstone en del av den organiska vätskefasen separeras för en ytterligare reaktion av allyldialkylaminen i denna organiska fas för framställning av en kvaternär diallyldialkylammoniumförening.

10. Förfarande enligt patentkravet 9, k ä n n e - t e c k n a t därav, att allylhalogeniden sätts direkt till den separerade organiska fasen för att kvaternisera allyldialkylaminen.

11. Förfarande enligt patentkravet 9, k ä n n e - t e c k n a t därav, att allyldialkylaminen tillvaratages från den separerade organiska fasen och löses på nytt i samma eller en annan organisk vätska eller i en blandning av vattenhaltiga och organiska vätskor för efterföljande kvaternisering till diallyldialkylammoniumföreningen.

12. Förfarande enligt patentkravet 11, k ä n n e - t e c k n a t därav, att den organiska vätskan, som använts vid kvaterniseringen av allyldialkylaminen, är ett aromatiskt kolväte, ett alifatiskt kolväte, som innehåller minst sex kolatomer, en lägre keton eller en kompatibel blandning av dessa, varvid används 2 - 50 volymenheter organisk vätska per varje volymenhet amin som skall kvaterniseras.

13. Förfarande enligt patentkravet 12, k ä n n e - t e c k n a t därav, att det organiska vätskeartade mediet, som använts för kvaterniseringsreaktionen, är en lägre keton eller ett aromatiskt kolväte, allylhalogeniden är allylklorid och den används i en minst stökiometrisk mängd beräknat på mängden allyldialkylamin som skall kva-

terniseras och kvaterniseringsreaktionen utförs vid en temperatur av 20 - 60 °C.

14. Förfarande enligt patentkravet 13, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att det organiska vätskeartade me-
5 diet, som används för kvaterniseringsreaktionen, är ace-
ton.