



(12) PATENT

(19) NO

(11) 333584

(13) B1

NORGE

(51) Int Cl.
C07C 209/20 (2006.01)
C07C 211/63 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20040069	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2002.07.02 PCT/US2002/21236
(22)	Inng.dag	2004.01.08	(85)	Videreføringsdag	2004.01.08
(24)	Løpedag	2002.07.02	(30)	Prioritet	2001.07.09, US, 303971
(41)	Alm.tilgj	2004.03.05			
(45)	Meddelt	2013.07.15			
(73)	Innehaver	Lonza Inc, 17-17 Route 208, US-NJ07410 FAIR LAWN, USA			
(72)	Oppfinner	Leigh E Walker, 4758 Macungie Mountain Road, Macungie, PA, USA			
(74)	Fullmektig	Zacco Norway AS, Postboks 2003 Vika, 0125 OSLO, Norge			

(54)	Benevnelse	In situ-fremgangsmåte for fremstilling av kvaternære ammoniumbikarbonater og kvaternære ammoniumkarbonater		
(56)	Anførte publikasjoner	US 2635100 A		
(57)	Sammendrag			

In situ-fremgangsmåte for fremstilling av kvaternære ammoniummetokarbonatsalter og kvaternære ammoniumalkylkarbonatsalter i høyt utbytte fra tertiære aminer, metanol, og minst ett syklisk karbonat, en alifatisk polyester (slik som et polykarbonat), eller en ester (slik som en karbonateter), og deres etterfølgende omdannelse til kvaternære ammoniumbikarbonater, kvaternære ammoniumkarbonater eller begge i en énbeholderreaksjon. Ifølge en utførelse av oppfinnelsen inkluderer fremgangsmåten omsetning av et amin og metanol med minst ett syklisk karbonat og en alifatisk polyester til oppnåelse av et kvaternært ammoniummetokarbonat. Denne fremgangsmåten gir eller nødvendiggjør ikke håndtering av korrosive kvaternære ammoniumhydroksyder. En annen utførelse er en fremgangsmåte for fremstilling av kvaternære ammoniumalkylkarbonatsalter ved omsetning av tertiære aminer, metanol, og en ester. Det kvaternære ammoniummetokarbonatet eller -alkylkarbonatet kan omdannes til det tilsvarende bikarbonatet, karbonatet, eller blanding derav ved fremgangsmåter som er kjent innen teknikken.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en in situ-fremgangsmåte for fremstilling av kvaternære ammoniummetokarbonater, kvaternære ammoniumbikarbonater, og kvaternære ammoniumkarbonater fra tilsvarende tertiære aminer.

5

Oppfinnelsens bakgrunn

Kvaternære ammoniumforbindelser, slik som didecyldimetylammoniumkarbonat og didecyldimetylammoniumklorid, er kjent for å ha antimikrobiell aktivitet. Se f.eks US
10 patenter 5.523.487, 5.833.741 og 6.080.789. Det er funnet at kvaternære ammoniumforbindelser er spesielt nyttige som trevirkepreservativer. Det er imidlertid funnet at kvaternære ammoniumklorider vaskes hurtig ut i jordsmonn (Nicholas et al., Forest Prod. J. 41:41 (1991)). Et metallkoblingsmiddel, slik som et kobbersalt, tilsettes følgelig ofte til de kvaternære ammoniumkloridene for å hindre utvasking.

15

Kvaternære ammoniumkarbonater har på den annen side bedre utvaskingsresistens og nødvendiggjør ikke bruk av et metallkoblingsmiddel. Som et resultat av dette er det en økende etterspørsel på preservativmarkedet etter kvaternære ammoniumkarbonater.

20 US patent 5.438.034 angir en fremgangsmåte for fremstilling av kvaternære ammoniumkarbonater. Fremgangsmåten inkluderer omsetning av et kvaternært ammoniumklorid med et metallhydroksyd til dannelsen av et kvaternært ammoniumhydroksyd og deretter omsetning av det kvaternære ammoniumhydroksydet med karbondioksyd til oppnåelse av det kvaternære ammoniumkarbonatet. Det kvaternære
25 ammoniumhydroksydet er imidlertid meget korrosivt. Videre, metallklorid fremstilt som et biprodukt i den første reaksjonen må filtreres ut av reaksjonsproduktet, et trinn som øker prosessens omkostninger og reduserer prosessens effektivitet. En alternativ fremgangsmåte for fremstilling av kvaternære ammoniumkarbonater er således ønskelig.

30

Werntz, US patent 2.635.100 angir en fremgangsmåte for fremstilling av kvaternære ammoniumkarbonater ved omsetning av et trialkylamin med en dialkylsyre eller et dialkylsyreester av karbonsyre, slik som dimetylkarbonat og etylenkarbonat, fortrinnsvis i nærvær av en alkohol. Werntz rapporterer at reaksjonen av tertiære aminer og dimetyl-
35 karbonat ga kvaternære ammoniummetokarbonater. Werntz rapporterer også at når etylenkarbonat ble omsatt med trietylamin og metanol ble det sykliske karbonatet av trietyl-2-hydroksyetylammoniumhydroksyd dannet. Oppløsningsmidlet, ureagert amin

og syklisk ester ble fjernet ved destillasjon. Mange dialifatiske hydrokarbonester av karbonsyre, slik som dimetylkarbonat, er kostbare og øker derfor i betydelig grad omkostningene ved fremstilling av kvaternære ammoniumkarbonater ved denne fremgangsmåten.

5

Dimetylkarbonat er kommersielt tilgjengelig, og fremgangsmåter for dets syntese er velkjent innen teknikken. Typiske sykliske karbonater, f.eks etylen- og propylenkarbonat, omdannes til dimetylkarbonat og en glykol i nærvær av metanol eller annen alkohol og katalysator. Romano et al, US patent 4.062.884, angir en fremgangsmåte for fremstilling av dialkylkarbonater ved omsetning av en alkohol med et syklisk karbonat i nærvær av en organisk base, slik som et tertiært alifatisk amin. Romano et al beskriver reaksjonen av en metanol/etylenkarbonat/trietylamin-blanding. Kontinuerlig destillasjon av metanol-dimetylkarbonat-azeotropen i løpet av 3 timer resulterte i nesten fullstendig omdannelse av etylenkarbonat til etylenglykol og dimetylkarbonat. Romano et al lærer ytterligere at den organiske basen som katalyserer reaksjonen kan fullstendig utvinnes fra reaksjonsbeholderen ved enkel destillasjon.

10

15

Det er et stadig behov for billigere og mer effektive fremgangsmåter for fremstilling av kvaternære ammoniumkarbonater. En ett-trinns in situ-fremgangsmåte for fremstilling av kvaternære ammoniumkarbonater ville fordelaktig innfri disse behovene.

20

Oppfinnelsen

Det er i foreliggende sammenheng oppdaget en in situ-fremgangsmåte for fremstilling av kvaternære ammoniummetokarbonatsalter i høyt utbytte fra tertiære aminer, metanol, og minst ett syklisk karbonat, og deres etterfølgende omdannelse til kvaternære ammoniumbikarbonater, kvaternære ammoniumkarbonater eller begge i en enbeholderreaksjon. Ifølge en utførelse av oppfinnelsen inkluderer fremgangsmåten omsetning av et amin og metanol med minst ett syklisk karbonat til oppnåelse av et kvaternært ammoniummetokarbonat. Denne fremgangsmåten verken gir eller krever håndtering av korrosive kvaternære ammoniumhydroksyder. Denne fremgangsmåten produserer videre fordelaktig glykoler som biprodukter. Glykoler tilsettes ofte til oppløsninger som inneholder kvaternære ammoniumkarbonater og kvaternære ammoniumbikarbonater for å heve deres flammepunkt og som en frostvæske.

25

30

35

Foreliggende fremgangsmåte tilveiebringer også en fremgangsmåte for fremstilling av et kvaternært ammoniumbikarbonat, kvaternært ammoniumkarbonat, eller en blanding derav ved (a) fremstilling av et kvaternært ammoniummetokarbonat ved ovennevnte fremgangsmåte, og (b) omdannelse av det kvaternære ammoniummetokarbonatet til det
 5 tilsvarende kvaternære ammoniumbikarbonatet, kvaternære ammoniumkarbonatet, eller blanding derav.

Detaljert beskrivelse av oppfinnelsen

10

Det er i foreliggende sammenheng oppdaget en in situ fremgangsmåte for fremstilling av kvaternære ammoniummetokarbonatsalter i høyt utbytte fra tertiære aminer, metanol, og minst ett syklisk karbonat, og deres etterfølgende omdannelse til kvaternære ammoniumbikarbonater, kvaternære ammoniumkarbonater, eller blandinger derav i en
 15 enbeholder-reaksjon.

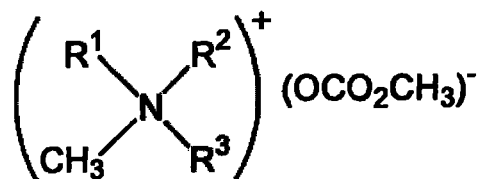
Den heri benyttede betegnelse "alkyl" inkluderer rettkjedete og forgrenede alkyl-substituent. En "alkyl"-gruppe er et mettet hydrokarbon.

20

Fremstilling av det kvaternære ammoniummetokarbonatet

Fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse kan fremstille kvaternære ammoniummetokarbonater som har formelen:

25



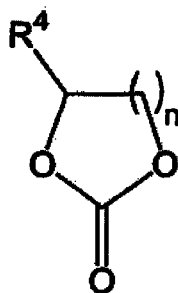
hvor R^1 og R^2 uavhengig er C_1 - C_{30} alkyl og R^3 er C_8 - C_{30} alkyl, og fremgangsmåten innbefatter omsetning av

30

(a) et amin som har formelen $\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3$;

(b) et syklisk karbonat som har formelen:

4



hvor R^4 er hydrogen eller C_1 - C_4 alkyl og n er et helt tall fra 1 til 10, og

(c) metanol

til dannelsen av metokarbonatet.

5

Ifølge en utførelse er R^1 og R^2 uavhengig C_1 - C_{20} alkyl og er mer foretrukket uavhengig C_1 - C_{16} alkyl og R^3 er C_8 - C_{20} alkyl og mer foretrukket C_8 - C_{16} alkyl. Mest foretrukket er R^1 metyl.

- 10 Ifølge en foretrukket utførelse er R^2 C_1 - C_{20} alkyl. Ifølge en annen utførelse er R^2 metyl. Ifølge nok en annen utførelse er R^2 C_8 - C_{12} alkyl og mer foretrukket en C_{10} alkyl.

Ifølge en foretrukket utførelse er R^3 en C_8 - C_{12} alkyl og mer foretrukket en C_{10} alkyl.

- 15 Ifølge en annen foretrukket utførelse er R^1 metyl og R^2 og R^3 er uavhengig C_8 - C_{20} alkyl. Mer foretrukket er R^2 og R^3 uavhengig C_8 - C_{12} alkyl. Ifølge en mer foretrukket utførelse er R^2 og R^3 C_{10} alkyl.

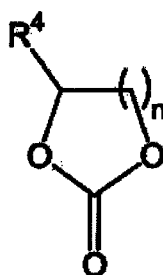
- 20 Ifølge nok en annen foretrukket utførelse er R^1 og R^2 metyl og R^3 er C_8 - C_{20} alkyl. Ifølge en utførelse er R^3 C_{10} - C_{18} alkyl og er mer foretrukket en C_{12} eller C_{18} alkyl. Ifølge en annen utførelse er R^3 C_8 - C_{12} alkyl og er mer foretrukket en C_{10} alkyl.

- Representative kvaternære ammoniummetokarbonater inkluderer didecyldimetylammoniummetokarbonat, dodecyltrimetylammoniummetokarbonat, 25 dioktyldimetylammoniummetokarbonat, oktadecyltrimetylammoniummetokarbonat, dioktadecyldimetylammoniummetokarbonat, trioktylmetylammoniummetokarbonat, og en hvilken som helst kombinasjon av hvilke som helst av de foregående.

- Det kvaternære ammoniummetokarbonatet fremstilles ved omsetning av et amin og 30 metanol med minst ett syklisk karbonat. Egnede aminer inkluderer de som har formelen $NR^1R^2R^3$, hvor R^1 , R^2 og R^3 er som definert ovenfor. Foretrukne aminer inkluderer

didecylmetylamin, dodecylmetylamin, dioktylmetylamin, oktadecyldimetylamin, dioktadecylmetylamin, trioktylamin og en hvilken som helst kombinasjon av hvilke som helst av de foregående.

- 5 Egnede sykliske karbonater inkluderer de som har formelen:



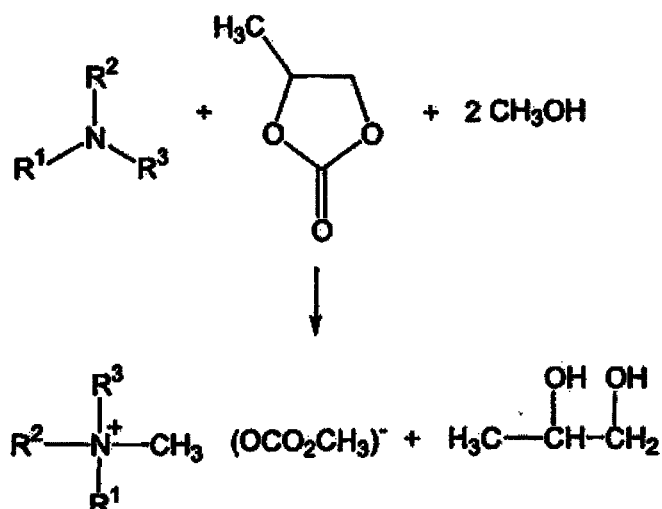
- 10 hvor R^4 er hydrogen eller C_1 - C_4 alkyl og n er et helt tall fra 1 til 10. R^4 er fortrinnsvis hydrogen eller metyl. Foretrukne sykliske karbonater inkluderer etylenkarbonat, propylenkarbonat, og blandinger derav.

- 15 Reaksjonen utføres generelt med et molart overskudd av metanol og syklisk karbonat med hensyn til amin, dvs molarforholdene for metanol og det sykliske karbonatet til amin er større enn 1. Molarforholdet for amin til syklisk karbonat varierer fortrinnsvis fra 1:1 til 1:10 og varierer mer foretrukket fra 1:1,1 til 1:1,3. Molarforholdet for amin til metanol varierer i alminnelighet fra 1:2 til 1:20 og varierer fortrinnsvis fra ca 1:3 til ca 1:10.

- 20 Reaksjonen utføres typisk fra 120 til 160°C, fortrinnsvis fra 120 til 150°C, og mer foretrukket fra 120 til 140°C. Reaksjonen kan utføres ved et trykk varierende fra ca 414 til ca 1379 kPa. Reaksjonen utføres fortrinnsvis ved et trykk varierende fra ca 827 til ca 1034 kPa.

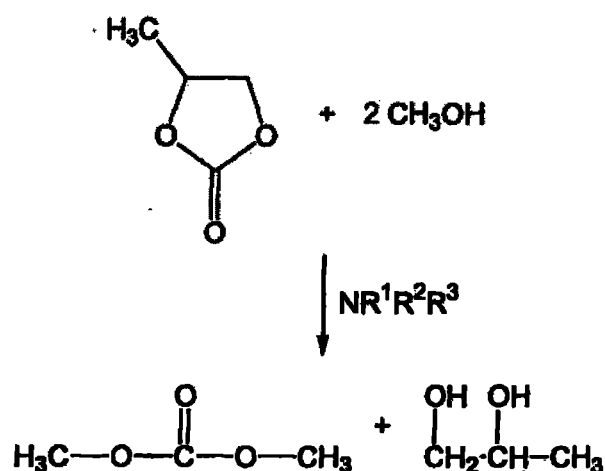
- 25 Reaksjonen utføres generelt i fra ca 3 til ca 40 timer og fortrinnsvis fra ca 5 til ca 30 timer. Reaksjonstrinnet som gir det kvaternære ammoniummetokarbonatet gir også glykoler, slik som etylenglykol og propylenglykol, som biprodukter. Når f.eks det sykliske karbonatet er propylenkarbonat er reaksjonen som følger:

6



hvor R^1 , R^2 og R^3 er som definert ovenfor.

Uten å være bundet av noen teori antar oppfinneren at propylenkarbonatet først reagerer
 5 med metanol til dannelsen av dimetylkarbonat og propylenglykol som vist nedenfor.



Aminet $\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ katalyserer denne første reaksjonen. Oppfinneren går videre ut fra at
 10 det dannede dimetylkarbonatet reagerer med aminet til dannelsen av det kvaternære ammoniummetokarbonat. Reaksjonen gir derfor kvaternært ammoniummetokarbonat og propylenglykol.

Dimetylkarbonat kan også tilsettes til reaksjonsblandingen for å forbedre reaksjonens
 15 kinetikk, dvs for å aksellerere reaksjonen. Dimetylkarbonatet fungerer også slik at den

balanserer forholdet for kvaternært ammoniumbikarbonat og –karbonat til glykol i produktet. Molarforholdet for amin til dimetylkarbonat (før reaksjonen) varierer fortrinnsvis fra 2:1 til 1:3 og varierer mer foretrukket fra ca 1,25:1 til ca 1:1,25.

- 5 Oppfinneren har funnet at molarforholdet for totale karbonatkilder til amin i reaksjonen fortrinnsvis er i området fra ca 1:1 til 5:1, mer foretrukket 1,25:1 til 2,5:1, og mest foretrukket 1:1,5 til 1:2.

- Foreliggende oppfinnelse anvender således i en foretrukket utførelse et molart
10 overskudd av metanol og dimetylkarbonat i forhold til amin for vesentlig fullstendig omdannelse av aminet til kvaternært ammoniummetokarbonat. Det sykliske karbonatet blir fortrinnsvis vesentlig fullstendig omdannet til glykol og dimetylkarbonat. Glykolen kan forbli i produktet.

- 15 Molarforholdet for syklisk karbonat til amin kan varieres for oppnåelse av det ønskede vektforholdet av glykol til kvaternært ammoniummetokarbonat i reaksjonsproduktet. Mens metanol i sluttproduktet lett kan avdestilleres er fjerning av glykoler mye mer kostbart. Ifølge en utførelse er molarforholdet for syklisk karbonat til amin noe høyere enn 1, f.eks fra ca 1:1,1 til ca 1:1,5 eller fra ca 1:1,1 til ca 1:1,3. Ved å holde molar-
20 forholdet nær 1 vil vektforholdet for propylenglykol til kvaternært ammoniummetokarbonat, slik som didecyldimetylammoniummetokarbonat, i sluttproduktet generelt variere fra ca 1:3 til ca 1:7 og er fortrinnsvis ca 1:5.

- Etter dannelsen av det kvaternære ammoniummetokarbonatet kan overskudd metanol og
25 dimetylkarbonat fjernes og utvinnes ved enkel destillasjon. Det kvaternære ammoniummetokarbonatet kan isoleres og renses ved fremgangsmåter som er kjente innen teknikken.

- 30 **Omdannelse av det kvaternære ammoniummetokarbonatet til det tilsvarende kvaternære ammoniumbikarbonatet.**

- Det kvaternære ammoniummetokarbonatet fremstilt ved foreliggende fremgangsmåte kan omdannes til et tilsvarende bikarbonat, karbonat, eller blanding derav ved
35 fremgangsmåter som er kjent innen teknikken, slik som hydrolyse og andre utvekslingsreaksjoner (f.eks dehydrolyse). Metokarbonatet kan f.eks omrøres med vann ved omgivelsesbetingelser for å forårsake reaksjonen (hydrolyse) til det tilsvarende

bikarbonatet og metanol. Vann kan deretter tilsettes for å utdestillere vannet og eventuell resterende metanol som dannes når metokarbonatet hydrolyserer til bikarbonatet. Destillasjonen kan foretas ved atmosfæretrykk eller redusert trykk ved bruk av fremgangsmåter som er kjent innen teknikken.

5

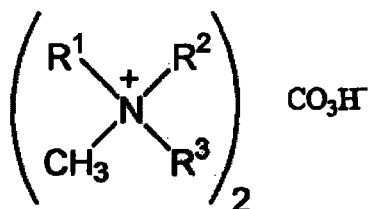
Bikarbonatet kan omdannes til karbonatet ved en hvilken som helst fremgangsmåte som er kjent innen teknikken. Bikarbonatet kan f.eks oppvarmes (f.eks i vann) til oppnåelse av det tilsvarende karbonatet, karbondioksyd, og vann.

- 10 Dersom metanol destillerer ut av bikarbonatoppløsningen kan varmen forårsake at noe eller alt av bikarbonatet omdannes til det tilsvarende karbonatet.

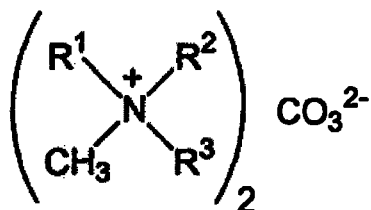
Metanolen i produktet kan utvinnes ved en hvilken som helst fremgangsmåte som er kjent innen teknikken, slik som destillasjon som omtalt ovenfor, under eller etter
15 reaksjonen. Det kvaternære ammoniumbikarbonatet kan isoleres og renses ved fremgangsmåter som er kjent innen teknikken.

Foreliggende fremgangsmåte kan fremstille kvaternære ammoniumbikarbonater som har formelen:

20



og kvaternære ammoniumkarbonater som har formelen:



- 25 hvor R^1 , R^2 og R^3 er som definert ovenfor.

Ifølge en foretrukket utførelse resulterer omdannelsen i dannelsen av en blanding som inneholder fra ca 70 til ca 90 vekt-% kvaternært ammoniumbikarbonat og fra ca 10 til

ca 30 vekt-% kvaternært ammoniumkarbonat, basert på 100 % totalvekt av kvaternært ammoniumbikarbonat og kvaternært ammoniumkarbonat.

Blandings-, tilsetnings- og reaksjonstrinnene i foreliggende oppfinnelse kan gjennom-
 5 føres ved konvensjonelle metoder som er kjent for fagfolk innen teknikken. Tilsetnings-
 rekkefølgen av reaktanter eller oppløsningsmiddel i hvilket som helst individuelt trinn
 påvirker ikke prosessen. Reaktanter og/eller oppløsningsmiddel kan tilsettes sekvensielt
 eller samtidig i en hvilken som helst egnet reaksjonsbeholder. Det er viktig at fore-
 liggende fremgangsmåte er egnet for produksjonsteknikker og -utstyr i kommersiell
 10 skala, og er likevel hensiktsmessig for arbeid i liten skala.

Følgene eksempler illustrerer oppfinnelsen uten begrensning. Alle del- og prosent-
 angivelser er gitt beregnet på vekt med mindre annet er angitt.

15

A. Måling av omdannelsen av et amin til det tilsvarende kvaternære ammoniummetokarbonatet

Mengden av amin som omdannes til det tilsvarende kvaternære ammoniummeto-
 20 karbonatet ble bestemt som følger. Gasskromatografi ble utført på en gitt prøve etter
 dannelse av det kvaternære ammoniummetokarbonatet. Gasskromatografimålinger av
 oppløsningen ble utført med en Hewlett Packard modell 5890 serie II kromatograf
 utstyrt med en Hewlett Packard 7673 GC/SFC autoinjektor som injiserer 1 µl opp-
 løsning inn i injektoren ved 300°C. Kolonnetemperaturen starter ved 100°C med en 5
 25 minutters holding fulgt av trinnvis økning ved 8°C per minutt til 300°C, fulgt av en
 ytterligere 5 minutters holding.

I gasskromatografiinjektoren dekomponerer det kvaternære ammoniummetokarbonatet.
 Eksempelvis dekomponerer didecyldimetylammoniummetokarbonat slik at det hoved-
 30 sakelig dannes decen og decyldimetylamin og små mengder av didecylmetylamin. I en
 ren oppløsning av didecyldimetylammoniummetokarbonat bidrar didecylmetylamin-
 toppen med 13 % av arealene i det totale kromatogrammet. Prosentandelen av didecyl-
 metylamin og propylenkarbonat som omdannes til didecyldimetylammoniummeto-
 karbonat ble beregnet ved å følge arealreduksjonen for didecylmetylamin toppen fra
 35 100 % innledningsvis til 13 % som representerer 100 % omdannelse. Mengden av andre
 aminer som omdannes kan bestemmes ved lignende metoder.

En tofasetritrering med et standard natriumlaurylsulfat-titreringsmiddel og bromfenol-blåindikator ble utført for å bekrefte dannelsen av kvaternære ammoniumforbindelser.

5 B. Fremstilling av kvaternært ammoniummetokarbonat

Følgende eksempler ble utført i en 1 liters Parr modell 4520 reaktor av rustfritt stål utstyrt med en magnetisk omrøringsanordning og et skovlhjul av turbintypen.

Reaktorens temperatur ble regulert til innenfor $\pm 1^\circ\text{C}$ med en Parr modell 4843 reguleringsanordning med en elektrisk ekstern oppvarmingsanordning og indre avkjøling med en vannfylt spiral. En Ashcroft-trykkmåler som kunne måle trykk varierende fra 0 til 1379 kPa ble festet til reaktoren. En tappeventil ble holdt delvis åpen inntil innholdet i reaktoren nådde 60°C for å lette fjerning av resterende luft i reaktoren.

15

Eksempel 1

Reaktoren ble fylt med 295 g (0,95 mol) didecylmetylamin (92 % (vekt/vekt) ren og 8 % (vekt/vekt) tridecylamin), 153 g (1,5 mol) propylenkarbonat, og 177 g (5,7 mol) metanol. Blandingen ble oppvarmet til 140°C under omrøring i 28 timer. Didecyl-dimetylammoniummetokarbonat ble dannet.

Oppløsningen besto innledningsvis av to faser. Topplaget var vesentlig rent didecylmetylamin. Etter 15 timer var oppløsningen en enkeltfase. Da en prøve av oppløsningen etter 15 timers oppvarming fikk avkjøles til romtemperatur ble den uklar og skilte seg i to faser.

Ifølge gasskromatografi ble ca 90 til 95 % av didecylmetylaminet omdannet til didecyl-dimetylammoniummetokarbonat etter 15 timers oppvarming og ca 99 % av didecylmetylaminet ble omdannet til didecyl-dimetylammoniummetokarbonat etter 28 timers oppvarming.

Eksempel 2

35

Reaktoren ble tilført didecylmetylamin, propylenkarbonat, og metanol ved et molarforhold på 1:1,2:6,5. Blandingen ble oppvarmet til 130°C i 16 timer. Didecyl-dimetyl-

ammoniummetokarbonat ble dannet. Oppløsningen besto innledningsvis av to faser. Etter oppvarming forble oppløsningen i to faser. Topplaget hadde et høyt innhold av tridecylamin.

- 5 Ifølge gasskromatografi ble ca 75 – 80 % av didecylmetylaminet omdannet til didecyl-dimetylammoniummetokarbonat etter de 16 timene med oppvarming.

Eksempel 3

10

Reaktoren ble tilført didecylmetylamin, propylenkarbonat og metanol ved et molarforhold på 1:1,6:10. Blandingen ble oppvarmet til 130°C i 20 timer. Didecyldimetylammoniummetokarbonat ble dannet. Oppløsningen besto innledningsvis av to faser. Etter 16 timers oppvarming besto oppløsningen av én fase.

15

Ifølge gasskromatografi ble ca 85 – 90 % av didecylmetylaminet omdannet til didecyl-dimetylammoniummetokarbonat etter de 20 timene med oppvarming.

20 Eksempel 4

Reaktoren ble tilført didecylmetylamin (100 % rent), propylenkarbonat og metanol ved et molarforhold på 1:2:10. Blandingen ble oppvarmet til 140°C i 23 timer. Didecyl-dimetylammoniummetokarbonat ble dannet. Oppløsningen besto innledningsvis av to
25 faser. Etter 16 timers oppvarming besto oppløsningen av én fase.

Ifølge gasskromatografi ble 97 – 100 % av didecylmetylaminet omdannet til didecyl-dimetylammoniummetokarbonat etter de 23 timene med oppvarming.

30

Eksempel 5

Reaktoren ble tilført 233 g (0,75 mol) didecylmetylamin (96 % (vekt/vekt) ren og 4 % (vekt/vekt) tridecylamin), 76,5 g (0,75 mol) propylenkarbonat, 67,5 g (0,75 mol)
35 dimetylkarbonat, og 233 g (7,5 mol) metanol. Blandingen ble oppvarmet til 140°C i 8,5 timer. Didecyldimetylammoniummetokarbonat ble dannet. Innledningsvis besto oppløsningen av to faser. Etter 2,5 timer besto oppløsningen av én fase.

Ifølge gasskromatografi ble ca 75, 95 og 99 % av didecylmetylaminet omdannet til didecyldimetylammoniummetokarbonat etter 2,5, 5,5 og 8,5 timers oppvarming.

5

Eksempel 6

Reaktoren ble tilført didecylmetylamin, propylenkarbonat, metanol og dimetylkarbonat ved et molarforhold på 1:1:4:0,4. Blandingen ble oppvarmet til 150°C i 20 timer.

10 Didecyldimetylammoniummetokarbonat ble dannet. Oppløsningen besto innledningsvis av to faser. Etter 20 timers oppvarming besto oppløsningen av to faser.

Ifølge gasskromatografi ble ca 75 % av didecylmetylaminet omdannet til didecyldimetylammoniummetokarbonat etter de 20 timene med oppvarming.

15

Eksempel 7

Reaktoren ble tilført didecylmetylamin, propylenkarbonat, metanol og dimetylkarbonat i et molarforhold på 1:1:10:1. Blandingen ble oppvarmet til 130°C i 21 timer. Didecyldimetylammoniummetokarbonat ble dannet. Oppløsningen besto innledningsvis av to faser. Etter de 21 timene med oppvarming besto oppløsningen av én fase.

15 Ifølge gasskromatografi ble ca 97 % av didecylmetylaminet omdannet til didecyldimetylammoniummetokarbonat etter de 21 timene med oppvarming.

Eksempel 8

30 Reaktoren ble tilført didecylmetylamin, propylenkarbonat, metanol og dimetylkarbonat ved et molarforhold på 1:1:7:0,7. Blandingen ble oppvarmet til 140°C i 15 timer. Didecyldimetylammoniummetokarbonat ble dannet. Oppløsningen besto innledningsvis av to faser. Etter 6 timers oppvarming besto oppløsningen av én fase.

35 Ifølge gasskromatografi ble ca 98 % av didecylmetylaminet omdannet til didecyldimetylammoniummetokarbonat etter de 15 timene med oppvarming.

Eksempel 9

Reaktoren ble tilført didecylmetylamin, propylenkarbonat, metanol, og dimetylkarbonat ved et molarforhold på 1:1:4:1. Blandingen ble oppvarmet til 150°C i 17 timer. Didecyl-
5 dimetylammoniummetokarbonat ble dannet. Oppløsningen besto innledningsvis av to faser. Etter de 17 timene med oppvarming besto oppløsningen av én fase.

Ifølge gasskromatografi ble 85 % av didecylmetylaminet omdannet til didecyldimetyl-
10 ammoniummetokarbonat etter 17 timers oppvarming.

Eksempel 10

15 Reaktoren ble tilført didecylmetylamin, propylenkarbonat, metanol og dimetylkarbonat ved et molarforhold på 1:1:7:0,7. Blandingen ble oppvarmet til 150°C i 16 timer. Didecyldimetylammoniummetokarbonat ble dannet. Oppløsningen besto innledningsvis av to faser. Etter 3 timers oppvarming besto oppløsningen av én fase.

20 Ifølge gasskromatografi ble ca 98 % av didecylmetylaminet omdannet til didecyldimetylammoniummetokarbonat etter de 16 timene med oppvarming.

Eksempel 11

25 Reaktoren ble tilført didecylmetylamin, propylenkarbonat, metanol og dimetylkarbonat ved et molarforhold på 1:1:10:1. Blandingen ble oppvarmet til 120°C i 28 timer. Didecyldimetylammoniummetokarbonat ble dannet. Oppløsningen besto innledningsvis av to faser. Etter 10 timers oppvarming besto oppløsningen av én fase.

30 Ifølge gasskromatografi ble ca 98 – 100 % av didecylmetylaminet omdannet til didecyldimetylammoniummetokarbonat etter de 28 timene med oppvarming.

Eksempel 12

Reaktoren ble tilført didecylmetylamin, propylenkarbonat, metanol og dimetylkarbonat ved et molarforhold på 1:1:10:1. Blandingen ble oppvarmet til 140°C i 15 timer.

5 Didecyldimetylammoniummetokarbonat ble dannet.

Ifølge gasskromatografi ble 95 – 98 % av didecylmetylaminet omdannet til didecyl-dimetylammoniummetokarbonat etter de 15 timene med oppvarming.

10

Eksempel 13

Reaktoren ble tilført dodecyldimetylamin, propylenkarbonat og metanol ved et molarforhold på 1:2:10. Blandingen ble oppvarmet til 140°C i 6 timer. Dodecyltri-

15 metylammoniummetokarbonat ble dannet.

Ifølge gasskromatografi ble henholdsvis 96 og 100 % av dodecyldimetylaminet omdannet til dodecyltrimetylammoniummetokarbonat etter 3 og 6 timers oppvarming.

20

Eksempel 14

Reaktoren ble tilført dodecyldimetylamin, propylenkarbonat, dimetylkarbonat og metanol ved et molarforhold på 1:1:1:10. Blandingen ble oppvarmet til 140°C i 3 timer.

25 Dodecyltrimetylammoniummetokarbonat ble dannet.

Ifølge gasskromatografi ble 100 % av dodecyldimetylaminet omdannet til dodecyl-trimetylammoniummetokarbonat etter de 3 timene med oppvarming.

30

Eksempel 15

Reaktoren ble tilført dioktylmetylamin, propylenkarbonat og metanol ved et molarforhold på 1:2:10. Blandingen ble oppvarmet til 140°C i 14 timer. Dioktyldimetyl-

35 ammoniummetokarbonat ble dannet. Oppløsningen besto innledningsvis av to faser. Etter 5,5 timers oppvarming besto oppløsningen av én fase.

Ifølge gasskromatografi ble henholdsvis 85 og 98 % av dioktylmetylaminet omdannet til dioktyldimetylammoniummetokarbonat etter 5,5 og 14 timers oppvarming.

5 **Eksempel 16**

Reaktoren ble tilført oktadecyldimetylamin, propylenkarbonat og metanol ved et molarforhold på 1:2:10. Blandingen ble oppvarmet til 140°C i 5 timer. Oktadecyltrimetylammoniummetokarbonat ble dannet.

10

Ifølge gasskromatografi ble henholdsvis ble 97 % av oktadecyldimetylaminet omdannet til oktadecyltrimetylammoniummetokarbonat etter de 5 timene med oppvarming.

15 **Eksempel 17**

Reaktoren ble tilført dioktadecylmetylamin, propylenkarbonat og metanol ved et molarforhold på 1:2:10. Blandingen ble oppvarmet til 140°C i 26 timer. Dioktadecyldimetylammoniummetokarbonat ble dannet.

20

Ifølge gasskromatografi ble 80 % av dioktadecylmetylaminet omdannet til dioktadecyldimetylammoniummetokarbonat.

25 **Eksempel 18**

Reaktoren ble tilført trioktylamin, propylenkarbonat og metanol ved et molarforhold på 1:2:10. Blandingen ble oppvarmet til 140°C i 38 timer. Trioktylmetylammoniummetokarbonat ble dannet. Oppløsningen besto innledningsvis av to faser. Etter 38 timers oppvarming besto oppløsningen fremdeles av to faser.

30

Ifølge gasskromatografi ble 85 % av trioktylaminet omdannet til trioktylmetylammoniummetokarbonat etter de 38 timene med oppvarming.

35

Eksempel 19

Reaktoren ble tilført didecylmetylamin, etylenkarbonat og metanol ved et molarforhold på 1:2:10. Blandingen ble oppvarmet til 140°C i 26 timer. Didecyltrimetylammonium-
 5 metokarbonat ble dannet. Oppløsningen besto innledningsvis av to faser. Etter 6 timers oppvarming besto oppløsningen av én fase. Videre, etter 26 timer var oppløsningen mørk.

Ifølge gasskromatografi ble 85 % av didecylmetylaminet omdannet til didecyltrimetyl-
 10 ammoniummetokarbonat etter de 26 timene med oppvarming.

C. Fremstilling av kvaternært ammoniumbikarbonat

15

Eksempel 20

Blandingen fra eksempel 1 ble avkjølt og overført til en rundbunnet kolbe utstyrt med en Vigreux-kolonne utstyrt med en destillasjonstoppkjøler-mottakerkolbe avkjølt i et
 20 tørris-acetonbad og med en forbindelse til et vakuumsystem. Kolben ble anbragt i et oljebad og langsomt oppvarmet idet vakuomet falt til 20,3 kPa (0,2 atm). Destillasjon fortsatte over en 3 timers periode mens badtemperaturen langsomt steg til 75°C. Totalt 165 gram væske ble oppsamlet. Ved bruk av en densitetskurve basert på kjente blandinger av dimetylkarbonat (densitet 1,07 g/cm³) og metanol (densitet 0,79 g/cm³),
 25 ble det beregnet at blandingen fra eksempel 1 inneholdt 20 vekt-% dimetylkarbonat. 400 gram vann ble tilsatt til kolben og kolben ble anbragt i oljebadet. Vakuomet ble langsomt påført for å utdestillere vann (ca 250 gram totalt) ved en temperatur på 55 - 75°C over en periode på ca 5 timer inntil en prøve av destillatet hadde en densitet på over 0,98 g/cm³. Produktet inneholdt ca 600 gram kombinert kvaternært
 30 ammoniumbikarbonat og -karbonat (60 %), propylenglykol og vann og mindre enn 1 % metanol. Ytterligere 110 gram vann ble tilsatt for å fortynne blandingen til oppnåelse av et produkt inneholdende 50 vekt-% kombinert kvaternært ammoniumbikarbonat og -karbonat, 16 vekt-% propylenglykol og 34 vekt-% vann.

35

Eksempel 21

Metokarbonatet i blandingen oppnådd i eksempel 7 ble omdannet til det tilsvarende bikarbonatet og karbonatet ved prosedyren beskrevet i eksempel 20. Den resulterende blandingen inneholdt 50 vekt-% av kombinert kvaternært ammoniumbikarbonat og -karbonat, 10 vekt-% propylenglykol, og 40 vekt-% vann.

Eksempel 22

10

En 189 liters reaktor utstyrt med en avdrivningskjøler og en 114 liters oppsamlingsbeholder ble tilført 52,8 kg (0,170 kg mol) didecylmetylamin, 17,3 kg (0,170 kg mol) propylenkarbonat, 15,3 kg (0,170 kg mol) dimetylkarbonat, og 54,3 kg (1,697 kg mol) metanol. Reaktoren ble oppvarmet til og holdt ved 140°C i 6 – 9 timer. Reaktoren ble holdt ved 1034 kPa manometertrykk. Etter 6 timer ved 140°C ble det tatt prøve fra reaktoren for å bestemme prosentandelen av kvaternær ammoniumforbindelse og fritt amin i reaktoren. Det ble tatt periodiske prøver fra reaksjonsblandingens inntil forholdet for kvaternær ammoniumforbindelse til ureagert amin var større enn 97,5:2,5. Den kvaternære ammoniumforbindelsen ble identifisert ved NMR som didecyldimetyl-ammoniummetokarbonat.

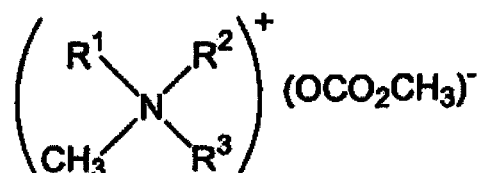
Overskudd metanol og dimetylkarbonat ble fjernet ved atmosfærisk avdrivning ved 100°C inntil det ikke ble oppsamlet mer destillat. Reaktoren ble avkjølt til 60°C. Innholdet i avdrivningskjøleren og oppsamlingsbeholderen ble tappet i en 208 liters trommel. Fullstendig glykolavkjøling ble benyttet på avdrivningskjøleren og oppsamlingsbeholderen og fullt vakuum (~4 mm Hg) ble påført reaktorsystemet for ytterligere avdrivning av eventuelt gjenværende dimetylkarbonat og metanol. Da det ikke ble oppsamlet mer destillat ble reaktoren luftet med nitrogen til atmosfæretrykk. Innholdet i oppsamlingsbeholderen ble tappet i nevnte 208 liters trommel. Totalt 59 kg dimetylkarbonat og metanol ble oppsamlet i trommelen.

Innholdet i reaktoren ved 60°C ble tilsatt 50 kg vann. Reaktoren ble oppvarmet og holdt ved 80°C i 2 – 3 timer. Didecyldimetylammmoniummetokarbonatet ble hydrolysert til didecylmetylammmoniumbikarbonat/karbonat. Ytterligere vann ble tilsatt slik at den kvaternære ammoniumforbindelsens sluttkonsentrasjon var ca 50 – 52 %, propylen-glykolen var ca 9 – 11 %, og metanol var mindre enn 3,5 %.

P a t e n t k r a v

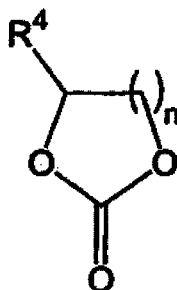
1.

Fremgangsmåte for fremstilling av et kvaternært ammoniummetokarbonat som har
 5 formelen:



hvor R^1 og R^2 uavhengig er C_1 - C_{30} alkyl og R^3 er en C_8 - C_{30} alkyl, k a r a k -
 10 t e r i s e r t v e d at fremgangsmåten innbefatter omsetning av

- (a) et amin som har formelen $NR^1R^2R^3$;
- (b) et syklisk karbonat som har formelen:



15

hvor R^4 er hydrogen eller C_1 - C_4 alkyl og n er et helt tall fra 1 til 10, og
 (c) metanol
 til dannelsen av metokarbonatet.

20 2.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at R^1
 og R^2 uavhengig er C_1 - C_{20} alkyl og R^3 er C_8 - C_{20} alkyl.

3.

25 Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at R^1
 og R^2 uavhengig er C_1 - C_{16} alkyl og R^3 er en C_8 - C_{16} alkyl.

4.

Fremgangsmåte ifølge krav 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at R^1 er metyl.

5 5.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at R^2 er C_1 - C_{20} alkyl.

6.

10 Fremgangsmåte ifølge krav 5, k a r a k t e r i s e r t v e d at R^2 er metyl.

7.

15 Fremgangsmåte ifølge krav 5, k a r a k t e r i s e r t v e d at R^2 er C_8 - C_{12} alkyl.

8.

20 Fremgangsmåte ifølge krav 7, k a r a k t e r i s e r t v e d at R^2 er C_{10} alkyl.

9.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at R^3 er C_8 - C_{20} alkyl.

25 10.

Fremgangsmåte ifølge krav 9, k a r a k t e r i s e r t v e d at R^3 er C_8 - C_{12} alkyl.

11.

30 Fremgangsmåte ifølge krav 10, k a r a k t e r i s e r t v e d at R^3 er C_{10} alkyl.

12.

35 Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at R^1 er metyl og R^2 og R^3 uafhængig er C_8 - C_{12} alkyl.

13.

Fremgangsmåte ifølge krav 12, k a r a k t e r i s e r t v e d at R^2 og R^3 er C_{10} alkyl.

5 14.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at R^1 og R^2 er metyl og R^3 er C_8 - C_{20} alkyl.

15.

10 Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at aminet er valgt fra gruppen bestående av didecylmetylamin, dodecyldimetylamin, dioktylmetylamin, oktadecyldimetylamin, dioktadecylmetylamin, trioktylamin, og en hvilken som helst kombinasjon av hvilke som helst av de foregående.

15 16.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at R^4 er hydrogen eller metyl.

17.

20 Fremgangsmåte ifølge krav 16, k a r a k t e r i s e r t v e d at det sykliske karbonatet er etylenkarbonat.

18.

25 Fremgangsmåte ifølge krav 16, k a r a k t e r i s e r t v e d at det sykliske karbonatet er propylenkarbonat.

19.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at molarforholdet for aminet til komponent (b) varierer fra 1:1 til 1:10.

30

20.

Fremgangsmåte ifølge krav 19, k a r a k t e r i s e r t v e d at molarforholdet for amin til komponent (b) varierer fra 1:1,1 til 1:1,3.

35 21.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at molarforholdet for amin til metanol varierer fra 1:2 til 1:20.

22.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t reaksjonstrinnet utføres fra 120 til 160°C.

5

23.

Fremgangsmåte ifølge krav 22, k a r a k t e r i s e r t v e d a t reaksjonstrinnet utføres fra 120 til 150°C.

10 24.

Fremgangsmåte ifølge krav 23, k a r a k t e r i s e r t v e d a t reaksjonstrinnet utføres fra 120 til 140°C.

25.

15 Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t den ytterligere innbefatter trinnet med utvinning av dimetylkarbonatet.

26.

20 Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t dimetylkarbonat er tilstede som en tilleggsreaktant.

27.

Fremgangsmåte ifølge krav 26, k a r a k t e r i s e r t v e d a t molarforholdet for amin til dimetylkarbonat varierer fra 2:1 til 1:3.

25

28.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t aminet er didecylmetylamin;
det sykliske karbonat er valgt fra gruppen bestående av etylenkarbonat, propylen-
30 karbonat, og blandinger derav; og
didecylmetylammoniummetokarbonat dannes.

29.

35 Fremgangsmåte ifølge krav 28, k a r a k t e r i s e r t v e d a t dimetylkarbonat er tilstede som en tilleggsreaktant.

30.

Fremgangsmåte ifølge krav 28, k a r a k t e r i s e r t v e d at det sykliske karbonatet er propylenkarbonat.

s 31.

Fremgangsmåten ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at fremgangsmåten innbefatter tilleggstrinnet med omdannelse av det kvaternære ammoniummetokarbonatet til en blanding av kvaternært ammoniumbikarbonat og kvaternært ammoniumkarbonat.