



УКРАЇНА

(19) UA (11) 76478 (13) C2

(51) МПК

C07C 209/20 (2006.01)

C07C 211/63 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСОБИ ОДЕРЖАННЯ АЛКІЛКАРБОНАТІВ ЧЕТВЕРТИННОГО АМОНІЮ IN SITU

1

2

(21) 2004010608

(22) 02.07.2002

(24) 15.08.2006

(86) PCT/US02/21236, 02.07.2002

(31) 60/303,971

(32) 09.07.2001

(33) US

(46) 01.08.2006, Бюл. № 8, 2006 р.

(72) Уолкер Лі Е., US

(73) ЛОНЗА ІНК., US

(56) YAGI, O.; SHIMIZU, S.: "Synthesis of pure tetramethylammonium hydroxide solution free from chloride ion by the electrolysis of its hydrogen carbonate" CHEMISTRY LETTERS, vol.12, 1993, pages 2041-2044

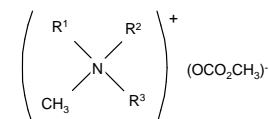
EP 0291074, A, 17.11.1988

US 4062884, A, 13.12.1977

US 2635100, A, 14.04.1953

US 5523487, A, 04.06.1996

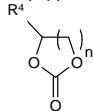
(57) 1. Спосіб одержання метокарбонату четвертинного амонію, який має формулу



де R¹ та R² незалежно є C₁-C₃₀ алкілом, і R³ є C₈-C₃₀ алкілом, спосіб включає реакцію

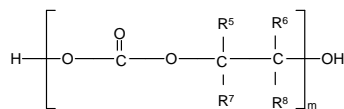
(а) аміну, який має формулу NR¹R²R³;

(б) (і) циклічного карбонату, який має формулу



де R⁴ є воднем або C₁-C₄ алкілом, і n є цілим числом від 1 до 10,

(ii) аліфатичного поліестеру, який має формулу



де R⁵, R⁶, R⁷ та R⁸ незалежно є воднем або C₁-C₁₀ алкілом, і m є цілим числом від 1 до 1200, або

(iii) їх суміші; та

(в) метанолу

для утворення метокарбонату.

2. Спосіб за п.1, який відрізняється тим, що R¹ та R² незалежно є C₁-C₂₀ алкілом, і R³ є C₈-C₂₀ алкілом.

3. Спосіб за п.1, який відрізняється тим, що R¹ та R² незалежно є C₁-C₁₆ алкілом, і R³ є C₈-C₁₆ алкілом.

4. Спосіб за п.3, який відрізняється тим, що R¹ є метилом.

5. Спосіб за п.1, який відрізняється тим, що R² є C₁-C₂₀ алкілом.

6. Спосіб за п.5, який відрізняється тим, що R² є метилом.

7. Спосіб за п.5, який відрізняється тим, що R² є C₈-C₁₂ алкілом.

8. Спосіб за п.7, який відрізняється тим, що R² є C₁₀ алкілом.

9. Спосіб за п.1, який відрізняється тим, що R³ є C₈-C₂₀ алкілом.

10. Спосіб за п.9, який відрізняється тим, що R³ є C₈-C₁₂ алкілом.

11. Спосіб за п.10, який відрізняється тим, що R³ є C₁₀ алкілом.

12. Спосіб за п.1, який відрізняється тим, що R¹ є метилом, і R² та R³ незалежно є C₈-C₁₂ алкілом.

13. Спосіб за п.12, який відрізняється тим, що R² та R³ є C₁₀ алкілом.

14. Спосіб за п.1, який відрізняється тим, що R¹ та R² є метилом, і R³ є C₈-C₂₀ алкілом.

15. Спосіб за п.1, який відрізняється тим, що амін вибирають із групи, яка складається з дидецилметиламіну, додецилдиметиламіну, діоктилметиламіну, октадецилдиметиламіну, діоктадецилметиламіну, триоктиламіну та будь-якої комбінації будь-яких із перелічених вище сполук.

16. Спосіб за п.1, який відрізняється тим, що R⁴ є воднем або метилом.

17. Спосіб за п.16, який відрізняється тим, що циклічний карбонат є етиленкарбонатом.

18. Спосіб за п.16, який відрізняється тим, що циклічний карбонат є пропіленкарбонатом.

19. Спосіб за п.1, який відрізняється тим, що R⁵, R⁶, R⁷ та R⁸ незалежно є воднем або C₁-C₄ алкілом.

20. Спосіб за п.19, який відрізняється тим, що R⁵, R⁶, R⁷ та R⁸ незалежно є воднем або метилом.

21. Спосіб за п.1, який відрізняється тим, що R⁵ є

(13) C2

(11) 76478

(19) UA

метилом, і R^6 , R^7 та R^8 є воднем.

22. Спосіб за п.1, який **відрізняється** тим, що m становить від 1 до 100.

23. Спосіб за п.1, який **відрізняється** тим, що молярне співвідношення аміну з компонентом (б) становить від приблизно 1:1 до приблизно 1:10.

24. Спосіб за п.23, який **відрізняється** тим, що молярне співвідношення аміну з компонентом (б) становить від приблизно 1:2 до приблизно 1:3.

25. Спосіб за п.1, який **відрізняється** тим, що молярне співвідношення аміну з метанолом становить від приблизно 1:2 до приблизно 1:20.

26. Спосіб за п.1, який **відрізняється** тим, що етап реакції здійснюють при температурі від приблизно 120 до приблизно 160°C.

27. Спосіб за п.26, який **відрізняється** тим, що етап реакції здійснюють при температурі від приблизно 120 до приблизно 150°C.

28. Спосіб за п.27, який **відрізняється** тим, що етап реакції здійснюють при температурі від приблизно 120 до приблизно 140°C.

29. Спосіб за п.1, який **відрізняється** тим, що також включає етап видобування диметилкарбонату.

30. Спосіб за п.1, який **відрізняється** тим, що етап реакції включає реакцію

(а) аміну;

(б) (i) циклічного карбонату,

(ii) аліфатичного поліестеру або

(iii) їх сумішей;

(в) метанолу; і

(г) диметилкарбонату.

31. Спосіб за п.30, який **відрізняється** тим, що молярне співвідношення аміну з диметилкарбонатом становить від приблизно 2:1 до приблизно 1:3.

32. Спосіб одержання дидецилдиметиламонію метокарбонату, який включає реакцію

(а) дидецилметиламіну;

(б) циклічного карбонату, вибраного з групи, яка складається з етиленкарбонату, пропіленкарбонату та їх сумішей; і

(в) метанолу

для утворення дидецилдиметиламонію метокарбонату.

33. Спосіб за п.32, який **відрізняється** тим, що етап реакції включає реакцію

(а) дидецилметиламіну;

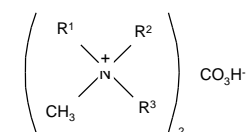
(б) циклічного карбонату, вибраного з групи, яка складається з етиленкарбонату, пропіленкарбонату та їх сумішей;

(в) метанолу; і

(г) диметилкарбонату.

34. Спосіб за п.32, який **відрізняється** тим, що циклічний карбонат є пропіленкарбонатом.

35. Спосіб одержання бікарбонату четвертинного амонію, який має формулу



де R^1 , R^2 та R^3 незалежно є C_{1-30} алкілом, спосіб включає

(а) одержання метокарбонату четвертинного амонію способом за п.1; і

(б) перетворення метокарбонату четвертинного

амонію на бікарбонат четвертинного амонію.

36. Спосіб одержання дидецилдиметиламонію бікарбонату, який включає

(а) реакцію

(i) дидецилметиламіну,

(ii) циклічного карбонату, вибраного з групи, яка складається з етиленкарбонату, пропіленкарбонату та їх сумішей; і

(iii) метанолу для утворення дидецилдиметиламонію метокарбонату;

(б) перетворення дидецилдиметиламонію метокарбонату на дидецилдиметиламонію бікарбонат.

37. Спосіб за п.36, який **відрізняється** тим, що етап (а) включає реакцію

(i) дидецилметиламіну,

(ii) циклічного карбонату, вибраного з групи, яка складається з етиленкарбонату, пропіленкарбонату та їх сумішей,

(iii) метанолу, і

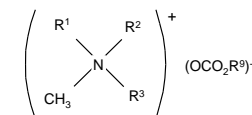
(iv) диметилкарбонату для утворення дидецилдиметиламонію метокарбонату.

38. Спосіб одержання суміші бікарбонату четвертинного амонію та карбонату четвертинного амонію, в якому катіон четвертинного амонію має формулу $N^+(CH_3)R^1R^2R^3$, і R^1 , R^2 та R^3 незалежно є C_{1-30} алкілом, спосіб включає

(а) одержання метокарбонату четвертинного амонію способом за п.1; і

(б) перетворення метокарбонату четвертинного амонію на суміш бікарбонату четвертинного амонію та карбонату четвертинного амонію.

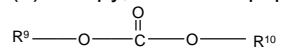
39. Спосіб одержання алкілкарбонату четвертинного амонію, який має формулу



де R^1 є метилом, R^2 та R^3 незалежно є C_{10-20} алкілом, і R^9 є C_{1-10} алкілом, спосіб включає реакцію

(а) аміну, який має формулу $NR^1R^2R^3$,

(б) естеру, який має формулу



де R^{10} є C_{1-10} алкілом; і

(в) метанолу для утворення алкілкарбонату четвертинного амонію.

40. Спосіб за п.39, який **відрізняється** тим, що R^1 є метилом, і R^2 та R^3 незалежно є C_{10} алкілом.

41. Спосіб за п.39, який **відрізняється** тим, що амін вибирають із групи, яка складається з дидецилметиламіну, додецилдиметиламіну, діоктадецилметиламіну та будь-якої комбінації будь-яких із перелічених вище сполук.

42. Спосіб за п.39, який **відрізняється** тим, що молярне співвідношення аміну з естером становить від приблизно 1:1 до приблизно 1:10.

43. Спосіб за п.42, який **відрізняється** тим, що молярне співвідношення аміну з естером становить від приблизно 1:2 до приблизно 1:3.

44. Спосіб за п.39, який **відрізняється** тим, що молярне співвідношення аміну з метанолом становить від приблизно 1:2 до приблизно 1:20.

45. Спосіб за п.39, який **відрізняється** тим, що етап реакції здійснюють при температурі від приб-

лизно 120 до приблизно 160°C.

46. Спосіб за п.45, який **відрізняється** тим, що етап реакції здійснюють при температурі від приблизно 120 до приблизно 150°C.

47. Спосіб за п.46, який **відрізняється** тим, що етап реакції здійснюють при температурі від приблизно 120 до приблизно 140°C.

48. Спосіб за п.39, який **відрізняється** тим, що також включає етап видобування алканолу, який має формулу R^9OH .

49. Спосіб за п.39, який **відрізняється** тим, що етап реакції включає реакцію

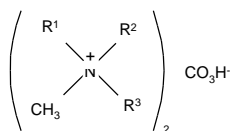
(а) аміну;

(б) естеру,

(в) метанолу; і

(г) алкілметилкарбонату, який має формулу $CH_3OC(O)OR^9$.

50. Спосіб одержання бікарбонату четвертинного амонію, який має формулу



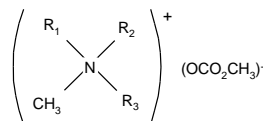
де R^1 є метилом, R^2 та R^3 незалежно є C_{10} - C_{20} алкілом, спосіб включає

(а) одержання алкілкарбонату четвертинного амонію способом за п.39; і

(б) перетворення алкілкарбонату четвертинного

амонію на бікарбонат четвертинного амонію.

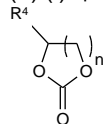
51. Спосіб одержання метокарбонату четвертинного амонію, який має формулу



де R^1 та R^2 незалежно є C_1 - C_{30} алкілом, і R^3 є C_8 - C_{30} алкілом, спосіб включає реакцію

(а) аміну, який має формулу $NR^1R^2R^3$;

(б) (і) циклічного карбонату, який має формулу



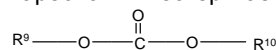
де R^4 є воднем або C_1 - C_4 алкілом, і n є цілим числом від 1 до 10,

(ii) полікарбонату,

(iii) карбонатного естеру або (iv) їх суміші; і

(в) метанолу для утворення метокарбонату.

52. Спосіб за п.51, який **відрізняється** тим, що карбонатний естер має формулу



де R^9 є $-CH_3$, і R^{10} є C_1 - C_{10} алкілом.

Даний винахід стосується *in situ* способу одержання алкілкарбонатів четвертинного амонію (таких як метокарбонати четвертинного амонію), бікарбонатів четвертинного амонію та карбонатів четвертинного амонію з відповідних третинних амінів.

Відомо, що сполуки четвертинного амонію, такі як дидецилдиметил амоній карбонат та дидецилдиметил амоній хлорид, мають антимікробну дію. [Див., наприклад, Патенти США №№5,523,487, 5,833,741 та 6,080,789]. Було виявлено, що сполуки четвертинного амонію є особливо корисними як консерванти для дерева. Однак було виявлено, що хлориди четвертинного амонію швидко вилугуються у ґрунті (Nicholas et al., Forest Prod. J., 41:41 (1991)). Таким чином, для запобігання вилугуванню до хлоридів четвертинного амонію часто додають металічний сполучник, такий як сіль міді.

З іншого боку, карбонати четвертинного амонію є стійкішими до вилугування і не вимагають застосування металічного сполучника. В результаті на ринку консервантів існує дедалі зростаюча потреба в карбонатах четвертинного амонію.

[У Патенті США №5,438,034] описано спосіб одержання карбонатів четвертинного амонію. Цей спосіб включає реакцію хлориду четвертинного амонію з гідроксидом металу для утворення гідроксиду четвертинного амонію з наступною реакцією гідроксиду четвертинного амонію з діоксидом вуглецю для одержання карбонату четвертинного

амонію. Однак гідроксид четвертинного амонію є дуже корозійним. Крім того, хлорид металу, який утворюється як побічний продукт у першій реакції, повинен відфільтровуватися від продукту реакції, а цей етап збільшує витрати і знижує ефективність процесу. Таким чином, потрібен альтернативний спосіб одержання карбонатів четвертинного амонію.

[Вернтц (Werntz) у Патенті США №2,635,100] описує спосіб одержання карбонатів четвертинного амонію шляхом реакції триаліфатичного аміну з діаліфатичним вуглеводневим естером вугільної кислоти, таким як диметилкарбонат та етилен карбонат, в оптимальному варіанті - у присутності спирту. Werntz повідомляє, що реакція третинних амінів та диметилкарбонату дає метокарбонати четвертинного амонію. Werntz також повідомляє, що при реакції етилен карбонату з триетиламіном та метанолом утворюється циклічний карбонат гідроксиду триетил-2-гідроксіетиламонію. Розчинник, непрореагований амін та циклічний естер видаляють шляхом дистиляції. Багато діаліфатичних вуглеводневих естерів вугільної кислоти, таких як диметилкарбонат, є дорогими, а отже, суттєво збільшують витрати на одержання карбонатів четвертинного амонію цим способом.

Диметилкарбонат випускається серійно, і способи його синтезу є добре відомими спеціалістам. Як правило, циклічні карбонати, наприклад, етилен- та пропіленкарбонат, перетворюють на диметилкарбонат та гліколь у присутності метанолу або

іншого спирту та каталізатора. [Романо (Romano) et al., Патент США №4,062,884], описує спосіб одержання діалкілкарбонатів шляхом реакції спирту з циклічним карбонатом у присутності органічної основи, такої як третинний аліфатичний амін. Romano et al., описують реакцію суміші метанолу / етилен карбонату / триетиламіну. Безперервна дистиляція азеотропної суміші метанолу-диметилкарбонату протягом 3 годин в результаті забезпечувала майже повне перетворення етиленкарбонату на етиленгліколь та диметилкарбонат. Romano et al. також вказують на те, що органічна основа, яка каталізує реакцію, може бути повністю видобута з реакційної посудини шляхом простої дистиляції.

Донині існує потреба у дешевших і ефективніших способах одержання карбонатів четвертинного амонію. Один етап, *in situ* спосіб одержання карбонатів четвертинного амонію, вигідно відповідає цим потребам.

Подавцем було винайдено *in situ* спосіб одержання метокарбонатних солей четвертинного амонію та алкілкарбонатних солей четвертинного амонію у великій вихідній кількості з третинних амінів, метанолу та принаймні одного з компонентів, до яких належать циклічний карбонат, аліфатичний поліестер та естер, та їх наступного перетворення на бікарбонати четвертинного амонію, карбонати четвертинного амонію, або і те, і інше, шляхом реакції в одній посудині. Згідно з одним варіантом втілення винаходу спосіб включає реакцію аміну та метанолу з принаймні одним з компонентів, до яких належать циклічний карбонат, аліфатичний поліестер (такий як полікарбонат) або естер (такий як карбонатний естер), для одержання метокарбонату четвертинного амонію. Цей спосіб не дає і не вимагає маніпуляцій з корозійними гідроксидами четвертинного амонію. Крім того, цей спосіб є вигідним тим, що дає гліколі як побічні продукти. Гліколі часто додають до розчинів, що містять карбонати четвертинного амонію та бікарбонати четвертинного амонію, для підвищення їх точки займання та як антифриз.

Інший варіант втілення стосується способу одержання алкілкарбонатних солей четвертинного амонію шляхом реакції третинних амінів, метанолу та естеру.

Даний винахід також забезпечує спосіб одержання бікарбонату четвертинного амонію, карбонату четвертинного амонію, або їх суміші шляхом (а) одержання метокарбонату четвертинного амонію або алкілкарбонату четвертинного амонію одним з вищезгаданих способів та (б) перетворення метокарбонату четвертинного амонію або алкілкарбонату четвертинного амонію на відповідний бікарбонат четвертинного амонію, карбонат четвертинного амонію або їх суміш.

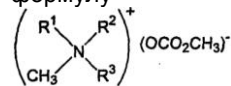
Подавцем було винайдено *in situ* спосіб одержання метокарбонатних та алкілкарбонатних солей четвертинного амонію у великій вихідній кількості з третинних амінів, метанолу та принаймні одного з компонентів, до яких належать циклічний карбонат, аліфатичний поліестер (такий як полікарбонат), та/або естер (такий як карбонатний естер), та їх наступного перетворення на бікарбонати четвертинного амонію, карбонати

четвертинного амонію або їх суміші шляхом реакції в одній посудині.

Вжитий авторами термін "алкіл" включає лінійні та розгалужені алкільні замісники. "Алкільна" група є насиченим вуглеводнем.

Одержання метокарбонату четвертинного амонію

Спосіб даного винаходу дозволяє одержувати метокарбонати четвертинного амонію, які мають формулу



де R^1 , R^2 та R^3 незалежно є C_1 - C_{30} алкілом. В оптимальному варіанті R^1 , R^2 та R^3 незалежно є C_1 - C_{20} алкілом, ще краще - незалежно є C_1 - C_{16} алкілом. У найкращому варіанті R^1 є метилом.

Також принаймні один з R^1 , R^2 та R^3 в оптимальному варіанті є C_8 - C_{30} алкілом або C_8 - C_{20} алкілом. Згідно з одним варіантом втілення, R^1 та R^2 незалежно є C_1 - C_{20} алкілом, ще краще - незалежно є C_1 - C_{16} алкілом, і R^3 є C_8 - C_{20} алкілом, ще краще - C_8 - C_{16} алкілом.

Згідно з оптимальним варіантом втілення, R^2 є C_1 - C_{20} алкілом. Згідно з іншим варіантом втілення, R^2 є метилом. Згідно з ще одним варіантом втілення, R^2 є C_8 - C_{12} алкілом, ще краще - C_{10} алкілом.

Згідно з оптимальним варіантом втілення, R^3 є C_8 - C_{12} алкілом, ще краще - C_{10} алкілом.

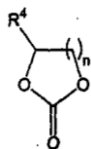
Згідно з ще одним оптимальним варіантом втілення, R^1 є метилом, і R^2 та R^3 незалежно є C_8 - C_{20} алкілом. У ще кращому варіанті R^2 та R^3 незалежно є C_8 - C_{12} алкілом. Згідно з ще кращим варіантом втілення, R^2 та R^3 є C_{10} алкілом.

Згідно з ще одним оптимальним варіантом втілення, R^1 та R^2 є метилом, і R^3 є C_8 - C_{20} алкілом. Згідно з одним варіантом втілення, R^3 є C_{10} - C_{18} алкілом, ще краще - C_{12} або C_{16} алкілом. Згідно з іншим варіантом втілення, R^3 є C_8 - C_{12} алкілом, ще краще - C_{10} алкілом.

До типових метокарбонатів четвертинного амонію належать, крім інших, дидецилдиметил амоній метокарбонат, додецилтриметил амоній метокарбонат, діоктилдиметил амоній метокарбонат, октадецилтриметил амоній метокарбонат, діоктаецилдиметил амоній метокарбонат, триоктилметил амоній метокарбонат та будь-яка комбінація будь-яких із перелічених вище сполук.

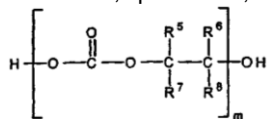
Метокарбонат четвертинного амонію одержують шляхом реакції аміну та метанолу з принаймні одним з компонентів, до яких належать циклічний карбонат, аліфатичний поліестер (такий, як полікарбонат) або естер (такий, як карбонатний естер). До придатних амінів належать, крім інших, такі, що мають формулу $NR^1R^2R^3$, де R^1 , R^2 та R^3 є такими, як визначено вище. До оптимальних амінів належать, крім інших, дидецилметиламін, додецилметил амін, діоктилметиламін, октадецилдиметиламін, діоктаецилметиламін, триоктиламін та будь-яка комбінація будь-яких із перелічених вище сполук.

До придатних циклічних карбонатів належать, крім інших, ті, що мають формулу



де R^4 є воднем або C_1 - C_4 алкілом, і n є цілим числом від 1 до 10. В оптимальному варіанті R^4 є воднем або метилом. До оптимальних циклічних карбонатів належать, крім інших, етиленкарбонат, пропіленкарбонат та їх суміші.

До придатних аліфатичних поліестерів належать, крім інших, ті, що мають формулу



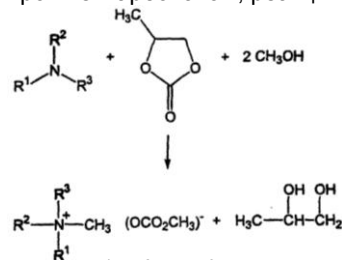
де R^5 , R^6 , R^7 та R^8 незалежно є воднем або C_1 - C_{10} алкілом, і m є цілим числом від 1 до 1200. Згідно з одним варіантом втілення, R^5 , R^6 , R^7 та R^8 незалежно є воднем або C_1 - C_4 алкілом. В оптимальному варіанті R^5 , R^6 , R^7 та R^8 незалежно є воднем або метилом. Згідно з оптимальним варіантом втілення, R^5 є метилом, і R^6 , R^7 та R^8 є воднем. В оптимальному варіанті m становить від 1 до 100.

Як правило, реакцію здійснюють з молярним надлишком метанолу та циклічного карбонату, аліфатичного поліестеру або їх сумішей відносно аміну, тобто, молярні співвідношення метанолу та циклічного карбонату, аліфатичного поліестеру або їх суміші з аміном є більшим за 1. Молярне співвідношення аміну з циклічним карбонатом, аліфатичним поліестером або їх сумішшю в оптимальному варіанті становить від приблизно 1:1 до приблизно 1:10, ще краще - від приблизно 1:1,1 до приблизно 1:1,3. Молярне співвідношення аміну з метанолом у широких межах становить від приблизно 1:2 до приблизно 1:20, в оптимальному варіанті - від приблизно 1:3 до приблизно 1:10.

Реакцію зазвичай здійснюють при температурі від приблизно 120 до приблизно 160°C, в оптимальному варіанті - від приблизно 120 до приблизно 150°C, ще краще - від приблизно 120 до приблизно 140°C. Реакцію здійснюють в умовах тиску від приблизно 60 до приблизно 200 фунтів на квадратний дюйм. В оптимальному варіанті реакцію здійснюють в умовах тиску від приблизно 120 до приблизно 150 фунтів на квадратний дюйм.

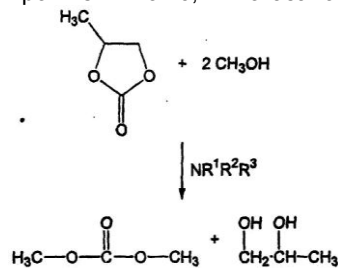
В цілому реакцію здійснюють протягом часу від приблизно 3 до приблизно 40 годин, в оптимальному варіанті - від приблизно 5 до 30 годин.

Етап реакції, на якому одержують метокарбонат четвертинного амонію, також дає гліколі, такі як етиленгліколь та пропіленгліколь, як побічні продукти. Наприклад, якщо циклічний карбонат є пропіленкарбонатом, реакція є такою:



де R^1 , R^2 та R^3 є такими, як визначено вище.

Не зв'язуючи себе жодною теорією, винахідник вважає, що пропіленкарбонат спочатку реагує з метанолом для утворення диметилкарбонату та пропіленгліколю, як показано нижче.



Амін $NR^1R^2R^3$ каталізує першу реакцію. Винахідник також припускає, що утворений диметилкарбонат реагує з аміном для утворення метокарбонату четвертинного амонію. Таким чином, реакція дає метокарбонат четвертинного амонію та пропіленгліколь.

Диметилкарбонат також додають до реакційної суміші для поліпшення кінетики реакції, тобто, для прискорення реакції. Диметилкарбонат також виконує функцію зрівноваження співвідношення бікарбонату четвертинного амонію та карбонату з гліколем у продукті. Молярне співвідношення аміну з диметилкарбонатом (до реакції) в оптимальному варіанті становить від приблизно 2:1 до приблизно 1:3, ще краще - від приблизно 1,25:1 до приблизно 1:1,25.

Винахідником було виявлено, що молярне співвідношення загальної кількості джерел карбонату (тобто, загальної кількості циклічного карбонату та аліфатичного поліестеру) з аміном у реакції в оптимальному варіанті становить від приблизно 1:1 до 5:1, ще краще - від 1,25:1 до 2,5:1, найкраще - від 1:1,5 до 1:2.

Таким чином, у даній реакції в оптимальному варіанті втілення використовують молярний надлишок метанолу та диметилкарбонату відносно аміну для практично повного перетворення аміну на метокарбонат четвертинного амонію. Циклічний карбонат в оптимальному варіанті практично повністю перетворюється на гліколь та диметилкарбонат. Гліколь може залишатися у продукті.

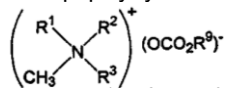
Молярне співвідношення циклічного карбонату з аміном може змінюватися для потрібного масового співвідношення гліколю з метокарбонатом четвертинного амонію у продукті реакції. Якщо метанол у кінцевому продукті може бути легко відігнаний, видалення гліколю є значно дорожчим. Згідно з одним варіантом втілення, молярне співвідношення циклічного карбонату з аміном є дещо вищим, ніж 1, наприклад, від приблизно 1:1,1 до приблизно 1:1,5 або від приблизно 1:1,1 до приблизно 1:1,3. Завдяки підтриманню молярного співвідношення близько 1, масове співвідношення пропіленгліколю з метокарбонатом четвертинного амонію, таким як дидецилдиметил амоній метокарбонат, у кінцевому продукті, як правило, становить від приблизно 1:3 до приблизно 1:7, в оптимальному варіанті - приблизно 1:5.

Після утворення метокарбонату четвертинного амонію надлишок метанолу та диметилкарбонату видаляють і видобувають шляхом простої дистиляції. Метокарбонат четвертинного амонію віді-

ляють і очищують відомими спеціалістам способами.

Одержання алкілкарбонату четвертинного амонію

Згідно з іншим варіантом втілення даного винаходу, алкілкарбонати четвертинного амонію мають формулу

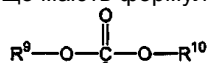


де R^1 , R^2 та R^3 є такими, як визначено вище, і R^9 є C_1 - C_{30} алкілом. Згідно з одним оптимальним варіантом втілення, R^9 є C_1 - C_4 алкілом. У ще кращому варіанті R^9 є метилом, етилом або пропілом.

До типових алкілкарбонатів четвертинного амонію належать, крім інших, дидецилдиметил амоній етилкарбонат, додецилтриметил амоній етилкарбонат, діоктилдиметил амоній етилкарбонат, октадецилтриметил амоній етилкарбонат, діоктаецилдиметил амоній етилкарбонат, триоктилметил амоній етилкарбонат та будь-яка комбінація будь-яких із перелічених вище сполук.

Алкілкарбонат четвертинного амонію одержують шляхом реакції аміну та метанолу з естером. До придатних амінів належать, крім інших, ті, які описано вище.

До придатних естерів належать, крім інших, ті, що мають формулу

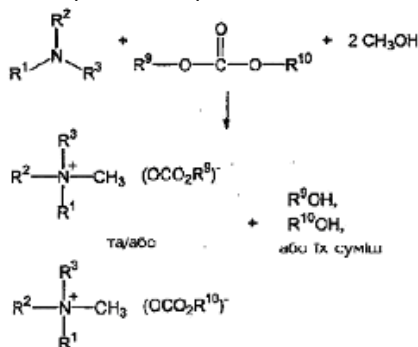


де R^9 є таким, як визначено вище, і R^{10} є C_1 - C_{10} алкілом. Згідно з одним варіантом втілення, R^{10} є C_1 - C_4 алкілом, таким, як метил, етил або пропіл. Оптимальним естером є діетилкарбонат (тобто, такий, у якому R^9 та R^{10} є етилом).

Як правило, реакцію здійснюють з молярним надлишком метанолу та естеру відносно аміну, тобто, молярні співвідношення метанолу та естеру з аміном є більшими за 1. Молярне співвідношення аміну з естером в оптимальному варіанті становить від приблизно 1:1 до приблизно 1:10, ще краще - від приблизно 1:1,1 до приблизно 1:1,3. Молярне співвідношення аміну з метанолом у широких межах становить від приблизно 1:2 до приблизно 1:20, в оптимальному варіанті — від приблизно 1:3 до приблизно 1:10.

Умови реакції в цілому є такими самими, як описані для одержання метокарбонату.

Етап реакції, на якому одержують алкілкарбонат четвертинного амонію, також дає алканоли, які мають формулу R^9OH , $R^{10}OH$, або їх суміші. Наприклад, якщо естер є циклічним карбонатом пропіленкарбонатом, реакція є такою:



де R^1 , R^2 , R^3 , R^9 та R^{10} є такими, як визначено вище.

Не зв'язуючи себе жодною теорією, винахідник вважає, що естер спочатку реагує з метанолом для утворення метилового естеру формули $CH_3OC(O)OR^9$, $CH_3OC(O)OR^{10}$, або їх суміші та R^9OH , $R^{10}OH$ або їх суміші. Амін $NR^1R^2R^3$ каталізує першу реакцію. Винахідник також припускає, що утворений метиловий естер реагує з аміном для утворення алкіл карбонату четвертинного амонію. Таким чином, реакція дає алкілкарбонат четвертинного амонію та алканол (R^9OH , $R^{10}OH$ або їх суміш). Алкілкарбонатним аніоном алкілкарбонату четвертинного амонію може бути $[OC(O)OR^9]^-$, $[OC(O)OR^{10}]^-$ або їх суміш.

Алкілметилкарбонат формули $R^9OC(O)OCH_3$ або $R^{10}OC(O)OCH_3$ також може додаватися до реакційної суміші для поліпшення кінетики реакції, тобто, для прискорення реакції. Молярне співвідношення аміну з алкілметилкарбонатом (до реакції) в оптимальному варіанті становить від приблизно 2:1 до приблизно 1:3, ще краще - від приблизно 1,25:1 до приблизно 1:1,25.

Винахідником було виявлено, що молярне співвідношення загальної кількості джерел карбонату (тобто, загальної кількості естеру) з аміном у реакції в оптимальному варіанті становить від приблизно 1:1 до 5:1, ще краще - від 1,25:1 до 2,5:1, найкраще - від 1:1,5 до 1:2.

Таким чином, у даній реакції в оптимальному варіанті втілення використовують молярний надлишок метанолу та алкілметилкарбонату відносно аміну для практично повного перетворення аміну на алкілкарбонат четвертинного амонію. Естер практично повністю перетворюється на алканол та алкілметилкарбонат. Алканол залишається у продукті.

Після утворення алкілкарбонату четвертинного амонію надлишковий метанол та алкілметилкарбонат видаляють і видобувають шляхом простої дистиляції. Алкілкарбонат четвертинного амонію виділяють і очищують відомими спеціалістам способами.

Перетворення метокарбонату четвертинного амонію або алкілкарбонату четвертинного амонію на відповідний бікарбонат четвертинного амонію

Метокарбонат або алкілкарбонат четвертинного амонію, одержані способом даного винаходу, перетворюють на відповідний бікарбонат, карбонат, або їх суміш відомими спеціалістам способами, такими як гідроліз та інші реакції обміну (наприклад, дегідроліз). Наприклад, метокарбонат або алкілкарбонат перемішують з водою за навколишніх умов для здійснення реакції (гідролізу) з відповідним бікарбонатом та алканолом (метанолом у разі метокарбонату і R^9OH , $R^{10}OH$ або їх сумішшю в разі алкілкарбонату). Після цього додають воду для відгону води та будь-якого залишкового метанолу або метанолу або іншого алканолу, утвореного при гідролізації метокарбонату або алкілкарбонату до бікарбонату. Дистиляцію здійснюють в умовах атмосферного або зниженого тиску стандартними способами.

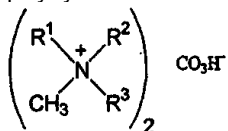
Бікарбонат перетворюють на карбонат будь-яким традиційним способом. Наприклад, бікарбонат нагрівають (наприклад, у воді) для одержання

відповідного карбонату, діоксиду вуглецю та води.

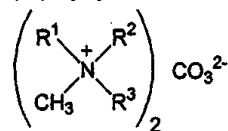
Якщо метанол відганяють із розчину бікарбонату, нагрівання може спричинити перетворення частини або всього бікарбонату на відповідний карбонат.

Метанол та алканол у продукті видобувають традиційним способом, таким як дистиляція, як обговорювалося вище, під час або після реакції. Бікарбонат четвертинного амонію виділяють і очищують відомими спеціалістам способами.

Спосіб даного винаходу може забезпечувати бікарбонат четвертинного амонію, які мають формулу



та карбонати четвертинного амонію, які мають формулу



де R^1 , R^2 та R^3 є такими, як визначено вище.

Згідно з оптимальним варіантом втілення, перетворення в результаті веде до утворення суміші, яка містить від приблизно 70 до приблизно 90% за масою бікарбонату четвертинного амонію і від приблизно 10 до приблизно 30% за масою карбонату четвертинного амонію на основі 100% загальної маси бікарбонату четвертинного амонію та карбонату четвертинного амонію.

Змішування, додавання та етапи реакції в даному винаході здійснюють традиційними способами, які відомі спеціалістам. Порядок додавання реагентів або розчинника на кожному окремому етапі не впливає на процес. Реагенти та/або розчинники можуть додаватися послідовно або одночасно у будь-яку придатну реакційну посудину. Важливим є те, що спосіб даного винаходу є прийнятним як для технологій виробництва у промислових масштабах, так і для обладнання, зручного для виготовлення в невеликих масштабах.

Представлені нижче приклади пояснюють винахід без обмежень. Усі частки та відсотки вказано за масою, якщо спеціально не зазначено іншого.

A. Вимірювання перетворення аміну на відповідний метокарбонат четвертинного амонію

Кількість аміну, перетвореного на відповідний метокарбонат четвертинного амонію визначали таким чином: на даному зразку здійснювали газову хроматографію після утворення метокарбонату четвертинного амонію. Вимірювання газової хроматографії розчину здійснювали за допомогою хроматографа Hewlett Packard Model 5890 Series II, оснащеного автоінжектором Hewlett Packard 7673 GC/SFC, який упрскує 1 μ l розчину в інжектор при 300°C. Температура колонки починається з 100°C з 5-хвилинною фіксацією з наступним зниженням на 8°C на хвилину до 300°C, з іще однією наступною 5-хвилинною фіксацією.

В інжекторі для газової хроматографії метокарбонат четвертинного амонію розкладається на складові. Наприклад, дидецилдиметил амоній ме-

токарбонат розкладається, утворюючи, головним чином, децен та децилдиметиламін і малу кількість дидецилметиляміну. У чистому розчині дидецилдиметил амоній метокарбонату пік дидецилметиляміну складає 13% від площі загальної хроматограми. Відсоток дидецилметиляміну та пропіленкарбонату, перетвореного на дидецилдиметил амоній метокарбонат, розраховували за зменшенням площі для піку дидецилметиляміну від початкових 100% до 13%, що означає 100% перетворення. Кількість інших перетворених амінів визначають подібними способами.

Двофазне титрування за допомогою стандартного титранта лаурилсульфату натрію та індикатора бромфенолового синього здійснювали для підтвердження утворення сполук четвертинного амонію.

B. Одержання метокарбонату четвертинного амонію

Представлені нижче приклади здійснювали в 1-літровому реакторі з нержавіючої сталі Parr Model 4520, оснащеному магнітною мішалкою та крильчаткою турбінного типу. Температуру реактора контролювали у межах $\pm 1^\circ\text{C}$ за допомогою контролера Parr Model 4843 з електричним зовнішнім нагрівачем та внутрішнім охолодженням водонаповненою спіраллю. До реактора було під'єднано манометр Ashcroft, здатний вимірювати тиск від 0 до 200 фунтів на квадратний дюйм. Невеликий випускний клапан тримали частково відкритим, доки вміст реактора не досягав 60°C, для забезпечення видалення залишкового повітря в реакторі.

Приклад 1

У реактор завантажували 295g (0,95моль) дидецилметиляміну (92% (маса/маса) чистого і 8% (маса/маса) тридециламіну), 153g (1,5моль) пропіленкарбонату і 177 g (5,7моль) метанолу. Суміш нагрівали до 140°C з перемішуванням протягом 28 годин. Одержували дидецилдиметил амоній метокарбонат.

Спочатку розчин складався з двох фаз. Верхній шар був практично чистим дидецилметиляміном. Через 15 годин розчин був однофазним. Коли зразкові розчину через 15 годин нагрівання давали охолонути до кімнатної температури, він ставав каламутним і розділявся на дві фази.

Згідно з газовою хроматографією, приблизно від 90 до 95% дидецилметиляміну перетворювалося на дидецилдиметил амоній метокарбонат через 15 годин нагрівання і приблизно 99% дидецилметиляміну перетворювалося на дидецилдиметил амоній метокарбонат через 28 годин нагрівання.

Приклад 2

У реактор завантажували дидецилметиламін, пропіленкарбонат та метанол у молярному співвідношенні 1:1,2:6,5. Суміш нагрівали до 130°C протягом 16 годин. Одержували дидецилдиметил амоній метокарбонат. Спочатку розчин складався з двох фаз. Після нагрівання розчин залишався двофазним. Верхній шар містив багато тридециламіну.

Згідно з газовою хроматографією, приблизно 75-80% дидецилметиляміну перетворювалося на дидецилдиметил амоній метокарбонат через 16 годин нагрівання.

мін, пропіленкарбонат, диметилкарбонат та метанол у молярному співвідношенні 1:1:1:10. Суміш нагрівали до 140°C протягом 3 годин. Одержували додецилтриметил амоній метокарбонат.

Згідно з газовою хроматографією, 100% додецилдиметиламіну перетворювалося на додецилтриметил амоній метокарбонат через 3 години нагрівання.

Приклад 15

У реактор завантажували діоктилметиламін, пропіленкарбонат та метанол у молярному співвідношенні 1:2:10. Суміш нагрівали до 140°C протягом 14 годин. Одержували діоктилдиметил амоній метокарбонат. Спочатку розчин складався з двох фаз. Через 5,5 години нагрівання розчин складався з однієї фази.

Згідно з газовою хроматографією, 85% та 98% діоктилметиламіну відповідно перетворювалося на діоктилдиметил амоній метокарбонат через 5,5 та 14 годин нагрівання.

Приклад 16

У реактор завантажували октадецилдиметиламін, пропіленкарбонат та метанол у молярному співвідношенні 1:2:10. Суміш нагрівали до 140°C протягом 5 годин. Одержували октадецилтриметил амоній метокарбонат.

Згідно з газовою хроматографією, 97% октадецилдиметиламіну перетворювалося на октадецилтриметил амоній метокарбонат через 5 годин нагрівання.

Приклад 17

У реактор завантажували діоктаецилметиламін, пропіленкарбонат та метанол у молярному співвідношенні 1:2:10. Суміш нагрівали до 140°C протягом 26 годин. Одержували діоктаецилдиметил амоній метокарбонат.

Згідно з газовою хроматографією, 80% діоктаецилметиламіну перетворювалося на діоктаецилдиметил амоній метокарбонат.

Приклад 18

У реактор завантажували триоктиламін, пропіленкарбонат та метанол у молярному співвідношенні 1:2:10. Суміш нагрівали до 140°C протягом 38 годин. Одержували триоктилметил амоній метокарбонат. Спочатку розчин складався з двох фаз. Через 38 годин нагрівання розчин все одно складався з двох фаз.

Згідно з газовою хроматографією, 85% триоктиламіну перетворювалося на триоктилметил амоній метокарбонат через 38 годин нагрівання.

Приклад 19

У реактор завантажували дидецилметиламін, етилен карбонат та метанол у молярному співвідношенні 1:2:10. Суміш нагрівали до 140°C протягом 26 годин. Одержували дидецилдиметил амоній метокарбонат. Спочатку розчин складався з двох фаз. Через 6 годин нагрівання розчин складався з однієї фази. Крім того, через 26 годин розчин ставав темним.

Згідно з газовою хроматографією, 85% дидецилметиламіну перетворювалося на дидецилдиметил амоній метокарбонат через 26 годин нагрівання.

С. Одержання бікарбонату четвертинного амонію

Приклад 20

Суміш з Прикладу 1 охолоджували і переносили до колби з круглим дном, оснащеної колонкою Vigreux, яка має дистиляційний головний конденсатор, що приймає колбу, охолоджену в ацетонній ванні з сухим льодом, та сполучення з вакуумною системою. Колбу поміщали в олійну ванну і повільно нагрівали при зниженні вакууму до 0,2атм. Дистиляція тривала протягом періоду 3 годин при повільному підвищенні температури ванни до 75°C. Загалом збирали 165 грамів рідини. Користуючись кривою густини на основі відомих сумішей з диметилкарбонату (густина 1,07г/см³) та метанолу (густина 0,79г/см³), визначали, що суміш з Прикладу 1 містила 20% за масою диметилкарбонату. У колбу додавали 400 грамів води і колбу поміщали в олійну ванну. Поступово створювали вакуум для відгону води (загалом приблизно 250 грамів) при температурі 55-75°C протягом періоду приблизно 5 годин, доки зразок дистиляту не набував густини, більшої за 0,98г/см³. Продукт містив приблизно 600 грамів комбінації бікарбонату та карбонату четвертинного амонію (60%), пропіленгліколь та воду і менше 1% метанолу. Додавали ще 110 грамів води для розведення суміші для одержання продукту, який містить 50% за масою комбінації бікарбонату та карбонату четвертинного амонію, 16% за масою пропіленгліколю та 34% за масою води.

Приклад 21

Метокарбонат у суміші, одержаній у Прикладі 7, перетворювали на відповідні бікарбонат та карбонат за допомогою процедури, описаної у Прикладі 20. Одержана в результаті суміш містила 50% за масою комбінації бікарбонату та карбонату четвертинного амонію, 10% за масою пропіленгліколю та 40% за масою води.

Приклад 22

У 50-галонний реактор, оснащений відгінним конденсатором та 30-галонним приймачем, завантажували 116,4 фунта (0,374 lb моль) дидецилметиламіну, 38,2 фунта (0,374 lb моль) пропіленкарбонату, 33,7 фунта (0,374 lb моль) диметилкарбонату та 119,7г (3,740 lb моль) метанолу. Реактор нагрівали до 140°C, яку утримували протягом 6-9 годин. Тиск у реакторі тримали на рівні 150 psig. Через 6 годин при 140°C з реактора брали зразки для визначення відсотка сполуки четвертинного амонію та вільного аміну в реакторі. Періодично брали зразки реакційної суміші, доки співвідношення сполуки четвертинного амонію з непрореагованим аміном не ставало більшим, ніж 97,5:2,5. Сполуку четвертинного амонію розпізнавали шляхом ЯМР як дидецилдиметиламоній метокарбонат.

Надлишок метанолу та диметилкарбонату видаляли шляхом атмосферного відгону при 100°C, доки не переставав збиратися дистилят. Реактор охолоджували до 60°C. Вміст відгінного конденсатора та приймача зливали у 55-галонний барабан. У відгінному конденсаторі та приймачі застосовували повне гліколеве охолодження, а у реакторній системі застосовували повний вакуум (~4мм рт.ст.) для подальшого відгону будь-яких решток диметилкарбонату та метанолу. Коли дистилят переставав збиратися, реактор продували азотом

до атмосферного тиску. Вміст приймача зливали у 55-галонний барабан. У барабані збирали загалом 129 фунтів диметилкарбонату та метанолу.

До вмісту реактора при 60°C додавали 109,6 фунта води. Реактор нагрівали до 80°C і тримали при такій температурі 2-3 години. Дидецилдиметиламоній метокарбонат гідролізували до бікарбонату/карбонату дидецилдиметиламонію. Ще додавали води, щоб кінцева концентрація сполуки четвертинного амонію становила приблизно 50-

52%, пропіленгліколю - приблизно 9-11%, і метанолу - менше 3,5%.

Усі вищезгадані патенти, заявки, статті, публікації та способи випробування включаються в цей документ шляхом посилання.

Спеціалістам стане зрозумілою можливість багатьох варіантів даного винаходу після ознайомлення з представленим вище детальним описом. Ці варіанти повністю охоплюються обсягом формули винаходу, що додається.