

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93124070

※申請日期：93 年 08 月 11 日

※IPC 分類：C01B 21/14 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 經胺之製造方法
(英)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 昭和電工股份有限公司
(英) SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA
代表人：(中) 1. 大橋光夫
(英)
地 址：(中) 日本國東京都港區芝大門一丁目一三番九號
(英)
國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 2 人)

1. 姓 名：(中) 青木隆典
(英) AOKI, TAKANORI
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

2. 姓 名：(中) 廣俊孝
(英) HIRO, TOSHITAKA
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2003/08/13 ; 2003-293143 ☒ 有主張優先權
2. 日本 ; 2004/01/28 ; 2004-020217 ☒ 有主張優先權

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93124070

※申請日期：93 年 08 月 11 日

※IPC 分類：C01B 21/14 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 脛胺之製造方法
(英)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 昭和電工股份有限公司
(英) SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA
代表人：(中) 1. 大橋光夫
(英)
地 址：(中) 日本國東京都港區芝大門一丁目一三番九號
(英)
國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 2 人)

1. 姓 名：(中) 青木隆典
(英) AOKI, TAKANORI
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

2. 姓 名：(中) 廣俊孝
(英) HIRO, TOSHITAKA
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2003/08/13 ; 2003-293143 ☒ 有主張優先權
2. 日本 ; 2004/01/28 ; 2004-020217 ☒ 有主張優先權

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明乃脛胺之鹽和鹼化合物反應而製造脛胺之方法中，將安全、高濃度且高純度之脛胺以高產率製造之方法有關。

【先前技術】

脛胺及其鹽類可提供醫農藥中間體之原料、金屬表面之處理劑、纖維處理、染色等工業上廣範地用途上使用。然而游離之脛胺，在例如金屬離子（特別是重金屬離子）之存在下，高溫或高濃度等之條件下容易分解等，具有非常不穩定之性質，所以通常製成比較安定之脛胺之鹽而使用。

但是很多用途裡，脛胺較之其鹽類適用，並且常需求高濃度之脛胺水溶液。電子工業用途上，更需要金屬不純物少之高純度之脛胺。因此，嚐試抑制其分解反應，安全且高濃度之脛胺水溶液之有效率地製造方法之研究開發。

例如德國專利第 3528463 號公報（參考專利文獻 1）中，揭示在鉍離子含量少之硫酸脛胺水溶液中，添加以鈣、鋇、鋇等之氧化物及/或氫氧化物，以 20℃ 以下溫度反應且分離去除不溶性硫酸鹽之方法。

又，日本專利特開 2002-12415 號公報（參考專利文獻 2）中，揭示含有硫酸脛胺水溶液裡，添加氧化鈣及/或氫氧鈣之漿液，反應而製造脛胺之方法中，使硫酸鈣做為

(2)

漿液種子經常存在於反應系中狀態下，可提高不溶性硫酸鹽之粒徑而提升過濾效果，據此有效率地製造脛胺之方法。

然而，含有硫酸脛胺之水溶液中添加鹼化合物之已往方法，所產生之脛胺和副產之硫酸鹽形成配位化合物，或吸著於該硫酸鹽，所以有脛胺之產率降低之難題。

另外，日本專利特表 2000-510385 號公報（參考專利文獻 3）中，記載有藉汽提法將含有脛胺及其鹽分離為脛胺水溶液及鹽餾分之法。

又，日本專利特表 2001-513479 號公報（參考專利文獻 4）中，記載有藉鹼處理脛胺鹽，再將所產生溶液分離為脛胺水溶液及鹽餾分之法。

更於日本專利特表 2002-504062 號公報（專利文獻 5）中，記載有藉蒸餾濃縮脛胺水溶液，在蒸餾塔底部從側面去除含有脛胺水蒸汽，然後濃縮該蒸汽之法。

美國專利第 6235162 號公報（參考專利文獻 6）中，記載有從蒸餾塔頂分離脛胺溶液，再將之蒸餾而得脛胺之法。

日本專利特開 2002-68718 號公報（參考專利文獻 7）中，記載有藉單蒸餾脛胺水溶液，從蒸餾塔頂分餾脛胺之法。

然而，上述方法中，從蒸餾塔頂或側面藉蒸餾而得脛胺之際，由於高溫蒸餾而有脛胺之分解或爆發之危險性存在之難題。

(3)

專利文獻 1：德國專利第 3528463 號公報，
專利文獻 2：日本專利特開 2002-12415 號公報，
專利文獻 3：日本專利特開 2000-510385 號公報，
專利文獻 4：日本專利特表 2001-513479 號公報，
專利文獻 5：日本專利特表 2002-504062 號公報，
專利文獻 6：美國專利第 6235162 號公報，
專利文獻 7：日本專利特開 2002-68718 號公報。

【發明內容】

本發明擬解決之問題如下：

本發明在羥胺之鹽和鹼化合物之間反應而製造羥胺之方法中，針對由於所產生羥胺和副產之鹽形成配位化合物或被所副產之鹽吸著而產率降低加以抑制，並提供高濃度之羥胺以高產率而製造之方法為其目的。

另外，本發明也以羥胺之鹽和鹼化合物反應而製造羥胺之際，以提供安全、高濃度且高純度之羥胺能高產率而製造之方法為其目的。

解決上述問題之手段如下：

本發明之研究者為解決上述難題努力研究檢討結果，發現含有鹼化合物之反應液中添加羥胺之鹽而反應，可高產率而製造羥胺，也發現將含有羥胺之鹽和鹼化合物之反應液保持在 pH7 以上而進行反應時，可高產率而製造羥胺之事實。

(4)

另外，本發明研究者也發現例如藉羥胺之鹽和鹼化合物反應而得羥胺之反應步驟，必要時將反應步驟所得羥胺和反應液中所析出不溶性物質藉固態液態分離法而分離之分離步驟，分離步驟所得羥胺藉離子交換而精製之精製步驟，以及精製步驟所得羥胺藉蒸餾在蒸餾塔底部濃縮之濃縮步驟加以搭配，能安全、高濃度且高純度、高產率而製造羥胺之方法。

依據本發明研究者之管見藉本發明之製造方法，所產生之羥胺不會和副產之鹽形成配位化合物，又被副產之鹽所吸著量少，所以能安全、高濃度且高純度、高產率而製得羥胺。

以上屬本發明研究者首先發現者，本發明乃據上述創見而完成，可包括下列（1）～（39）項內容。

（1）由羥胺之鹽和鹼化合物間之反應而製造羥胺之方法中，包括保持反應液於 pH7 以上狀況，使羥胺之鹽和鹼化合物反應之反應步驟為特徵之羥胺之製造方法。

（2）由羥胺之鹽和鹼化合物間之反應而製造羥胺之方法中，包括添加羥胺之鹽於含有鹼化合物之反應液中反應之反應步驟為特徵之羥胺之製造方法。

（3）如（2）項所記載之羥胺之製造方法，其中上述反應步驟係保持反應液於 pH7 以上而進行為其特徵。

（4）如（1）或（2）項所記載之羥胺之製造方法，其中上述鹼化合物係選擇自鹼金屬化合物、鹼土金屬化合物、氨及胺所構成群中至少一種化合物為其特徵。

(5)

(5) 如(1)或(2)項所記載之羥胺之製造方法，其中上述羥胺之鹽係選擇自硫酸羥胺、鹽酸羥胺、硝酸羥胺及磷酸羥胺所構成群中至少一種之鹽為其特徵。

(6) 如(1)或(2)項所記載之羥胺之製造方法，其中上述反應步驟之反應溫度係在 $0\sim 80^{\circ}\text{C}$ 範圍內進行為其特徵。

(7) 如(1)或(2)項所記載之羥胺之製造方法，其中上述反應步驟係在含有水及/或醇之溶劑之存在下進行為其特徵。

(8) 如(1)或(2)項所記載之羥胺之製造方法，其中上述反應步驟係在安定劑之存在下進行為其特徵。

(9) 如(1)或(2)項所記載之羥胺之製造方法，其中包括分離羥胺和不溶性物質之分離步驟為其特徵。

(10) 如(9)項所記載之羥胺之製造方法，其中上述分離步驟係在 $0\sim 80^{\circ}\text{C}$ 範圍內之溫度為其特徵。

(11) 如(9)項所記載之羥胺之製造方法，其中使用上述分離步驟中分離不溶性物質之反應液之至少一部分為溶解或懸濁反應原料之羥胺之鹽及/或鹼化合物用之溶劑為其特徵。

(12) 如(1)或(2)項中任意一項所記載之羥胺之製造方法，其中包括精製羥胺之精製步驟為其特徵。

(13) 如(12)項所記載之羥胺之製造方法，其中上述精製步驟係選擇自蒸餾、離子交換、電泳透析、膜分離、吸著及晶析所構成群中至少一種方法為其特徵。

(6)

(14) 如(12)項所記載之羥胺之製造方法，其中使用上述精製步驟所得羥胺溶液之至少一部分為溶解或懸濁反應原料之羥胺之鹽及/或鹼化合物用之溶劑為其特徵。

(15) 如(1)或(2)項中任意一項所記載之羥胺之製造方法，其中包括濃縮羥胺之濃縮步驟為其特徵。

(16) 如(15)項所記載之羥胺之製造方法，其中上述濃縮步驟係藉蒸餾在蒸餾塔底部濃縮羥胺為其特徵。

(17) 如(15)項所記載之羥胺之製造方法，其中上述濃縮步驟係在 $0^{\circ}\sim 70^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍內進行為其特徵。

(18) 如(15)項所記載之羥胺之製造方法，其中將上述濃縮步驟所得羥胺溶液之至少一部分，使用為溶解或懸濁反應原料之羥胺之鹽及/或鹼化合物之溶劑用途為其特徵。

(19) 如(15)項所記載之羥胺之製造方法，其中在前述濃縮步驟之後，更包括藉離子交換而精製羥胺之精製步驟為其特徵。

(20) 一種羥胺之製造方法，其特徵為包括將羥胺之鹽和鹼化合物反應而製得羥胺之反應步驟，藉離子交換精製羥胺之精製步驟，以及藉蒸餾在蒸餾塔底部濃縮羥胺之濃縮步驟為其特徵。

(21) 如(20)項所記載之羥胺之製造方法，其中上述製造羥胺之各步驟係按照反應步驟、精製步驟以及濃縮步驟之順序進行為其特徵。

(22) 如(20)或(21)項所記載之羥胺之製造方法

(7)

，其中前述步驟係在安定劑之存在下進行為其特徵。

(23) 如(20)項所記載之羥胺之製造方法，其中包括分離羥胺和不溶性物質之分離步驟為其特徵。

(24) 如(23)項所記載之羥胺之製造方法，其中上述分離步驟係在 0~80℃ 溫度範圍內進行為其特徵。

(25) 如(23)或(24)項所記載之羥胺之製造方法，其中製造羥胺之上述各步驟係依照反應步驟、分離步驟、精製步驟以及濃縮步驟之順序而進行為其特徵。

(26) 如(23)項所記載之羥胺之製造方法，其中上述各步驟係在安定劑之存在下進行為其特徵。

(27) 如(23)項所記載之羥胺之製造方法，其中將上述分離步驟中分離不溶性物質之反應液之至少一部分，使用為溶解或懸濁反應原料之羥胺之鹽及/或鹼化合物之溶劑用途為其特徵。

(28) 如(20)或(21)項所記載之羥胺之製造方法，其中上述反應步驟係保持反應液於 pH7 以上情況下進行為其特徵。

(29) 如(28)項所記載之羥胺之製造方法，其中上述反應步驟係添加羥胺之鹽於含有鹼化合物之反應液中而進行為其特徵。

(30) 如(20)或(21)項所記載之羥胺之製造方法，其中上述反應步驟係在 0~80℃ 之反應溫度範圍內進行為其特徵。

(31) 如(20)或(21)項所記載之羥胺之製造方法

(8)

，其中上述反應步驟係在含有水及/或醇之溶劑存在下進行為其特徵。

(32) 如(20)或(21)項所記載之羥胺之製造方法，其中上述精製步驟係在 0~70℃ 溫度範圍內進行為其特徵。

(33) 如(20)或(21)項所記載之羥胺之製造方法，其中前述精製步驟所得羥胺溶液之至少一部分，使用為溶解或懸濁反應原料之羥胺之鹽及/或鹼化合物之溶劑用途為其特徵。

(34) 如(20)或(21)項所記載之羥胺之製造方法，其中上述濃縮步驟係在 0~70℃ 溫度範圍內進行為其特徵。

(35) 如(20)或(21)項所記載之羥胺之製造方法，其中將上述濃縮步驟所得羥胺溶液之至少一部分，使用為溶解或懸濁反應原料之羥胺之鹽及/或鹼化合物之溶劑用途為其特徵。

(36) 如(20)或(21)項所記載之羥胺之製造方法，其中上述濃縮步驟之後，再包括藉離子交換精製羥胺之精製步驟為其特徵。

(37) 如(36)項所記載之羥胺之製造方法，其中上述濃縮步驟後之精製步驟係在 0~70℃ 溫度範圍內進行為其特徵。

(38) 如(20)或(21)項所記載之羥胺之製造方法，其中上述羥胺之鹽係選擇自硫酸羥胺、鹽酸羥胺、硝酸

(9)

羥胺及磷酸羥胺所構成群中至少一種化合物為其特徵。

(39) 如 (20) 或 (21) 項所記載之羥胺之製造方法，其中上述鹼化合物係選擇自鹼金屬化合物、鹼土金屬化合物、氨及胺所構成群中至少一種化合物為其特徵。

本發明之功能說明如下：

依據本發明所產生之羥胺可和副產之鹽形成配位化合物，以及大幅降低吸著於所副產之鹽所致產率之下降，從羥胺之鹽可安全、高濃度且高純度、高產率下製成羥胺。

【實施方式】

實施本發明之最佳途徑：

本發明有關羥胺之製造方法詳細說明如下。

反應步驟

本發明之羥胺之製造方法，包括由羥胺之鹽和鹼化合物反應而製成羥胺之反應步驟。

本發明中所使用羥胺之鹽，例舉有羥胺之硫酸鹽、鹽酸鹽、硝酸鹽、磷酸鹽、溴氫酸鹽、亞硫酸鹽、亞磷酸鹽、過氯酸鹽、碳酸鹽、碳酸氫鹽等無機酸鹽，以及甲酸鹽、乙酸鹽、丙酸鹽等之有機酸鹽。其中以羥胺之硫酸鹽 ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot 1/2\text{H}_2\text{SO}_4$)、鹽酸鹽 ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$)、硝酸鹽 ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HNO}_3$) 以及磷酸鹽 ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot 1/3\text{H}_3\text{PO}_4$) 所構成群中選擇至少一種之鹽為較佳。

羥胺之鹽可經市販或工業製造而取得並無特別限制，

(10)

但是以金屬不純物少者為較佳。這是由於金屬不純物之存在時，可能促進羥胺之鹽或所產生之羥胺之分解。然而，對於羥胺之鹽或羥胺之分解之影響少，可在精製步驟中去除，或羥胺之使用時沒有問題的不純物即包含也無妨。

羥胺之鹽可直接以固態使用，或溶解或懸濁於溶劑中使用。該溶劑可使用水及/或有機溶劑。該有機溶劑之例舉有碳化氫、醚、醇等，對於反應無影響時不限定在上述例舉範圍。其中以含有水及/或醇之溶劑為較佳。又，分離反應所產生之不溶性鹽等之濾液之至少一部分也可提供溶劑用途。

上述溶劑用量視所使用羥胺之鹽量，反應溫度等條件而適當選擇之，通常，溶劑和羥胺之鹽之質量比率（即溶劑/羥胺之鹽）宜在 0.1~1000 範圍，其中以 1~100 範圍內為較佳。

本發明所使用之鹼化合物，以選擇自含鹼金屬之化合物，含鹼土金屬之化合物、氨及胺所構成群中至少一種之化合物為較佳。

該含鹼金屬之化合物之例舉有鋰、鈉、鉀、銣或銫之氧化物、氫氧化物、碳酸鹽等，其中以鈉或鉀之氫氧化物或碳酸鹽為較佳。

該含鹼土金屬之化合物之例舉有鈹、鎂、鈣、鋇或鋇之氧化物、氫氧化物、碳酸鹽等，其中以鎂、鈣、鋇或鋇之氧化物或氫氧化物為較佳。

氨可直接以氣體狀使用，也可以溶解氨之溶液，例如

(11)

氨水溶液而使用。

該胺之例舉如伯胺、仲胺及季胺均可使用。又，單胺或分子內有兩個以上之胺基之二胺、三胺等多胺，甚至環胺也可使用。

該單胺之例舉如甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、正丙胺、二正丙胺、三正丙胺、異丙胺、二異丙胺、三異丙胺、正丁胺、二正丁胺、三正丁胺、異丁胺、二異丁胺、三異丁胺、第二丁胺、二第二丁胺、三第二丁胺、第三丁胺、二第三丁胺、三第三丁胺、丙烯胺、二丙烯胺、三丙烯胺、環己胺、二環己胺、三環己胺、正辛胺、二正辛胺、三正辛胺、苯甲胺、二苯甲胺、三苯甲胺、二胺基丙胺、2-乙基己胺、3-(2-乙基己氧基)丙胺、3-甲氧基丙胺、3-乙氧基丙胺、3-(二乙胺基)丙胺、雙(2-乙基己基)胺、3-(二丁基胺基)丙胺、 α -苯基乙胺、 β -苯基乙胺、苯胺、N-甲基苯胺、N,N-二甲基苯胺、二苯胺、三苯胺、鄰-甲苯胺、間-甲苯胺、對-甲苯胺、鄰-甲氧基苯胺、間-甲氧基苯胺、對-甲氧基苯胺、鄰-氯苯胺、間-氯苯胺、對-氯苯胺、鄰-溴苯胺、間-溴苯胺、對-溴苯胺、鄰-硝基苯胺、間-硝基苯胺、對-硝基苯胺、2,4-二硝基苯胺、2,4,6-三硝基苯胺、對-胺基苯甲酸、磺胺酸、磺胺、單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺等。

該二胺之例舉有 1,2-二胺基乙烷、N,N,N',N'-四甲基-1,2-二胺基乙烷、N,N,N',N'-四乙基-1,2-

(12)

二胺基乙烷、1, 3-二胺基丙烷、N, N, N', N'--四甲基
1, 2-二胺基丙烷、N, N, N', N'-四乙基-1, 2-二胺基丙
烷、1, 4-二胺基丁烷、N-甲基-1, 4-二胺基丁烷、1, 2-
二胺基丁烷、N, N, N', N'-四甲基-1, 2-二胺基丁烷、
3-胺基丙基二甲胺、1, 6-二胺基己烷、3, 3-二胺基-N-甲
基二丙胺、1, 2-伸苯基二胺、1, 3-伸苯基二胺、1, 4-
伸苯基二胺、聯苯胺等。

該三胺之例舉有 2, 4, 6-三胺基苯酚、1, 2, 3-三胺
基丙烷、1, 2, 3-三胺基苯、1, 2, 4-三胺基苯、1, 3,
5-三胺基苯等。

四胺之例舉有 β , β' , β'' -三胺基三乙胺等。

環胺之例舉有吡咯、吡啶、嘧啶、吡咯啶、六氫吡啶
、嘌呤、咪唑、噁唑、噻唑、吡唑、3-吡咯啉、喹啉、異
喹啉、呋唑、六氫吡嘧、嗒嘧、1, 2, 3-三嘧、1, 2, 4-
三嘧、1, 3, 5-三嘧、1, 2, 3-三唑、1, 2, 5-三唑、1
, 2, 4-三唑、1, 3, 4-三唑、咪啉等。

本發明中做為鹼化合物使用之胺類不限定於上述例舉
之化合物，例如乙基甲胺等不同取代基之非對稱化合物也
可使用。又，胺類除單獨使用一種之外，也可以兩種以上
混合使用。

本發明所使用鹼化合物，無論市販或工業製造，祇要
能取得，並無特別來源限制，但是跟羥胺同樣，以金屬不
純物含量少者為較佳。

鹼化合物可溶解或懸濁於溶劑中使用。該溶劑可使用

(13)

水及 / 或有機溶劑。有機溶劑之例舉如碳化氫、醚、醇等，但是不影響反應之下，非限定於上述溶劑範圍。其中，以使用水及 / 或醇為較佳。又，分離反應所產生不溶性之鹽等之濾液，其至少一部分也可供溶劑用途。

上述溶劑用量，隨所用鹼化合物量，反應溫度條件等而可選擇適當用量，通常，溶劑和鹼化合物之質量比率（溶劑 / 鹼化合物）宜在 0.5~1000 範圍，其中以 0.8~100 為較佳。

本發明之羥胺之製造方法中，羥胺之鹽和鹼化合物反應而得羥胺之反應步驟，可在安定劑之存在下進行。該安定劑可使用周知之種類。例如 8-羥基喹啉、N-羥乙基乙炔二胺-N，N'-三乙酸、甘胺酸、乙炔二胺四乙酸、順式-1，2-二胺基環己烷-N，N，N'，N'-四乙酸、反式-1，2-二胺基環己烷-N，N，N'，N'-四乙酸、N，N'-二（2-羥基苯甲基）乙炔二胺-N，N'-二乙酸、N-羥乙基亞胺基二乙酸、N，N'-二羥基乙基甘胺酸、二乙炔三胺五乙酸、乙炔雙（氧化乙炔氰基）四乙酸、雙六甲基三胺五乙酸、六甲基二胺四乙酸、三乙炔四胺六乙酸、三個（2-胺基乙基）胺六乙酸、亞胺基二乙酸、聚乙炔亞胺、聚丙烯亞胺、鄰-胺基喹啉、1，10-啡啉、5-甲基-1，10-啡啉、5-氯-1，10-啡啉、5-苯基-1，10-啡啉、羥基蔥醌、8-羥基喹啉-5-磺酸、8-羥甲基喹啉、硫基乙醇酸、硫基丙酸、1-胺基-2-氫硫基-丙酸、2，2-聯吡啶、4，4-二甲基-2，2-聯吡啶、硫基硫酸銨、苯駢三唑、黃酮、桑黃素、櫟精、棉子皮

(14)

亭、刺槐亭、毛地黃黃酮、漆黃素、芹黃素、高良薑精、
 白楊黃素、黃酮醇、五倍子酚、氧基蔥醌、1, 2-二氧基
 蔥醌、1, 4-二氧基蔥醌、1, 2, 4-三氧基蔥醌、1, 5-二
 氧基蔥醌、1, 8-二氧基蔥醌、2, 3-二氧基蔥醌、1, 2,
 6-三氧基蔥醌、1, 2, 7-三氧基蔥醌、1, 2, 5, 8-四氧
 基蔥醌、1, 2, 4, 5, 8-五氧基蔥醌、1, 6, 8-二氧基-3-
 甲基-6-甲氧基蔥醌、醌茜素、黃烷、內酯、2, 3-二氫己
 酮-1, 4-內酯、8-羥基喹哪啶、6-甲基-8-羥基喹哪啶、5
 , 8-二羥基喹哪啶、花色素、花葵素、花青素、花翠素、
 牡丹花苷元、碧冬茄配質、二甲花翠素、兒茶酸、硫代硫
 酸鈉、氮川三乙酸、2-羥乙基二硫化物、1, 4-二氫硫基-
 2, 3-丁二醇、硫胺素鹽酸鹽、兒茶酚、4-第三丁基兒茶
 酚、2, 3-二羥基萘、2, 3-二羥基苯甲酸、2-羥基吡啶-N-
 氧化物、1, 2-二甲基-3-羥基吡啶-4-酮、4-甲基吡啶-N-
 氧化物、6-甲基吡啶-N-氧化物、1-甲基-3-羥基吡啶-2-酮
 、2-氫硫基苯駢噻唑、2-氫硫基環己基噻唑、2-氫硫基-6-
 第三丁基環己基噻唑、2-氫硫基-4, 5-二甲基噻唑啉、2-
 氫硫基噻唑啉、2-氫硫基-5-第三丁基噻唑啉、四甲基秋
 蘭姆二硫化物、四正丁基秋蘭姆二硫化物、N, N'-二乙基
 秋蘭姆二硫化物、四苯基秋蘭姆二硫化物、秋蘭姆二硫化
 物、硫脲、N, N'-二苯基硫脲、二-鄰-甲苯基硫脲、乙烯
 硫脲、硫代乙醯胺、2-硫尿嘧啶、硫氰尿酸、硫代甲醯胺
 、硫代乙醯胺、硫代丙醯胺、硫代苯甲醯胺、硫代菸鹼醯
 胺、硫代乙醯苯胺、硫代苯甲醯替苯胺、1, 3-二甲基硫

(15)

脲、1, 3-二乙基-2-硫脲、1-苯基-2-硫脲、1, 3-二苯基-2-硫脲、硫卡巴肼、氨基硫脲、4, 4-二甲基-3-氨基硫脲、2-氫硫基咪唑啉、2-海硫因、3-硫代尿唑、2-硫代尿素咪、4-硫代尿素咪、硫代戊醇、2-硫代巴比妥酸、硫氰尿酸、2-氫硫基喹啉、巯基苯駢噁嗪、巯基克莫噁唑因、硫代糖精、2-氫硫基苯駢咪唑、三甲基磷酸酯、三乙基磷酸酯、三苯基磷酸酯、三甲基磷、三乙基磷、三苯磷等。

上述安定劑可單獨一種，或調配兩種以上而使用。藉添加安定劑可抑制羥胺之鹽或羥胺因金屬不純物等所造成之分解。

本發明所使用安定劑，祇要能取得不論其市販或工業上製品，並無特別限制，但是跟羥胺之鹽一樣以金屬不純物含量少者為較佳。

安定劑和羥胺之鹽間之質量比率（即安定劑/羥胺之鹽）宜在 $1.0 \times 10^{-9} \sim 1.0$ ，其中以 $1.0 \times 10^{-8} \sim 0.1$ 為較佳。當上述質量比率小於 1.0×10^{-9} 時，可能無法獲得抑制金屬不純物所造成羥胺之鹽或羥胺之分解反應之效果，當質量比率大於 1.0 時，有必要去除或回收過多之安定劑。

安定劑可藉固體狀態直接使用，也可溶解於溶劑中使用。該溶劑可使用水及/或有機溶劑。該有機溶劑之例舉如碳化氫、醚、酯、醇等，但是祇要不影響反應，並非限定上述種類。其中以使用水及/或醇為較佳。溶劑用量視安定劑之種類及用量、反應溫度等條件而選擇適當用量。

本發明之羥胺之製造方法，如同上述包括溶解或懸濁

(16)

有鹼化合物之溶劑之反應液中，添加羥胺之鹽而反應之反應步驟。據此藉用含有鹼化合物之反應液中添加羥胺之鹽之方法，所產生之羥胺不易和所副產之鹽形成配位化合物，又，不易被副產之不溶性之鹽所吸著或納入。

更進之，添加羥胺之鹽於含有鹼化合物之反應液中之際，反應液之 pH 宜保持在 7 以上，其中以 7.5 以上為較佳，尤以保持在 8 以上為更佳，而添加羥胺之鹽為理想。藉保持反應液之 pH 值於上述範圍，所產生之羥胺才不易和所副產之鹽形成配位化合物，另外也不易被所副產之不溶性之鹽所吸著或納入。

然而，本發明中之反應步驟，也可以在溶解或懸濁有羥胺之鹽之反應液中，添加鹼化合物而進行反應。

本發明之羥胺之製造方法中之反應步驟，也可以是同時將羥胺之鹽和鹼化合物供料而行反應之反應步驟。該時，反應液之 pH 值宜保持在 7 以上，其中以 7.5 以上為較佳，尤以 8 以上為更佳，保持在上述 pH 值範圍下，調整羥胺之鹽和鹼化合物之添加量而進行反應為理想。羥胺之鹽及 / 或鹼化合物可直接以固體狀態添加，也可溶解或懸濁於溶劑中而添加之。又，當鹼化合物為氨等時，也可以藉氣體狀態導入之。

本發明之羥胺之製造方法中之反應步驟裡，添加安定劑之方法並無特別限制，可依照周知方法進行。例如，預先導入反應器而開始反應也可以，或視必要而在反應中途中添加亦行。另外，也可將安定劑和鹼化合物及 / 或羥胺

(17)

之鹽一起溶解或懸濁於溶劑中添加之。

上述反應步驟宜在 $0\sim 80^{\circ}\text{C}$ 範圍之反應溫度進行，更以在 $5\sim 50^{\circ}\text{C}$ 範圍內進行為理想。反應溫度高於 80°C 時，可能會產生羥胺之分解等問題。另一方面，反應溫度低於 0°C 時，反應速度遲緩而發生生產性降低等問題。

本發明之羥胺之鹽和鹼化合物之反應所伴生之反應熱可藉排除水、溫水或熱媒於反應系外，而保持反應溫度於一定範圍。又，藉水、溫水或熱媒排除反應系外之熱能，以能利用為其他設備之熱源用途為理想。

本發明之羥胺之製造方法中之反應步驟，可按照周知方法，例如分批式、半分批式、連續式等而實施。

分離步驟

本發明之羥胺之製造方法可包含分離羥胺和不溶性物質之分離步驟。

該不溶性物質乃例如上述反應步驟中析出於反應液中之不溶性物質。

該不溶性物質之例舉如上述反應步驟中，由羥胺之鹽和鹼化合物間之反應所產生之鹽、羥胺之鹽、鹼化合物等。

換言之，當上述反應步驟中羥胺之鹽和鹼化合物間之反應所產生鹽、羥胺之鹽、鹼化合物等，其濃度高過溶解度而以不溶性物質析出時，可以包括分離該不溶性物質之分離步驟。

(18)

另外，反應步驟以外之步驟中所析出不溶性物質，也可同樣加以分離。

分離之方法：例如可使用過濾、壓搾、離心、沈降分離、上浮分離等周知方法。例如過濾分離時，可任意採用自然過濾、加壓過濾、減壓過濾等方法進行，沈降分離時，可採用澄清分離、沈澱濃縮等任意方法進行，又，上浮分離時，可採用加壓上浮、電離上浮等任意方法實施之。

又，本發明之分離步驟中分離之不溶性物質可藉溶劑洗淨而回收被不溶性物質吸附或收納之羥胺。

該洗淨不溶性物質用之溶劑，可使用反應步驟中所使用相同溶劑或其他溶劑。該洗淨用溶劑之例舉如水及/或有機溶劑。有機溶劑之例舉如碳化氫、醚、酯、醇等，但是不影響羥胺之回收。並非限定在上述種類範圍。其中，以使用水及/或醇為洗淨溶劑為較佳。又，洗淨溶劑之量隨不溶性物質之種類及量、分離等條件而可適當選擇之。

上述分離步驟中分離不溶性物質時之溫度宜在 0~80℃ 範圍，其中以 5~50℃ 範圍為理想。分離時之溫度高於 80℃ 時，會產生羥胺之分解等問題。另一方面，分離時之溫度低於 0℃ 時，冷卻所需能量過多之問題發生。

上述分離步驟中分離不溶性物質後之濾液及/或洗淨不溶性物質後之濾液之一部分或全部，可提供溶解或懸濁反應原料之羥胺之鹽及/或鹼化合物之溶劑用途。

上述分離步驟和反應步驟同樣地宜在羥胺之安定劑共存下進行。分離步驟可添加新的安定劑，也可直接使用前

(19)

步驟所留下之安定劑。

該安定劑可使用反應步驟所採用相同安定劑或不同種類之安定劑，隨狀況或用途而選擇使用。藉添加安定劑可抑制金屬不純物等所造成之脛胺之分解等副反應，而能提升脛胺之生產效率。

安定劑之用量，以安定劑和脛胺之質量比率（安定劑/脛胺）計，宜在 $1.0 \times 10^{-9} \sim 1.0$ 範圍，其中以 $1.0 \times 10^{-8} \sim 0.1$ 之範圍為較佳。當上述質量比率小於 1.0×10^{-9} 時，無法獲得金屬不純物所造成脛胺之分解反應之抑制效果，當質量比率大於 0.1 時，必須除去或回收過多之安定劑。

本發明之脛胺之製造方法中之分離步驟可按照分批式、半分批式、連續式等周知方法進行。

精製步驟

本發明之脛胺之製造方法可包含精製上述所得脛胺之精製步驟。

該精製方法可採用蒸餾、離子交換、電滲析、膜分離、吸附、晶析等周知方法。

該蒸餾方法中可藉單蒸餾、多段式蒸餾、水蒸汽蒸餾、急驟蒸餾等周知方法而進行。該周知方法中，藉蒸餾含有脛胺之反應液，經精製之脛胺可由蒸餾塔之塔頂、側面或塔底等而得之。

例如減壓下之單蒸餾或多段式蒸餾法中，可從蒸餾塔之塔頂獲得精製之脛胺。又，導入水蒸汽到蒸餾塔內進行

(20)

汽提，也可由蒸餾塔之塔頂獲得精製之羥胺。另外，在蒸餾塔中進行含有羥胺之反應液之濃縮，從塔底部之側面取出含有羥胺之蒸汽，再濃縮該蒸汽也能達成精製目的。

該離子交換方法，可使用陽離子交換、陰離子交換、螯合型交換等周知方法而進行。

藉陽離子交換之精製方法，例如使用強酸性陽離子交換樹脂、弱酸性陽離子交換等周知方法進行，該陽離子交換樹脂可預行酸處理而成爲 H 型使用爲佳。

藉陰離子交換之精製方法，可使用強鹼性陰離子交換樹脂、弱鹼性陰離子交換樹脂等之周知方法進行。陰離子交換樹脂宜事先用鹼處理變成 OH 型後使用。

藉螯合型交換之精製方法，可使用螯合離子交換樹脂等周知方法而進行。螯合離子交換樹脂宜事先進行酸處理以 H 型而使用。

陽離子交換、陰離子交換、螯合離子交換等可調配使用而進行精製。例如陽離子交換之後進行陰離子交換，也可陰離子交換之後進行陽離子交換。另外，也可使用混合陽離子交換樹脂和陰離子交換樹脂之單床樹脂或混合床樹脂等而進行。

離子交換之溫度宜在 0~70℃ 範圍，其中，以 5~50℃ 範圍爲理想。當離子交換之溫度高於 70℃ 時，可能產生羥胺之分解等問題。另一方面，當離子交換之溫度低於 0℃ 時，冷卻所需熱能增加等問題發生。

藉電滲析之方法，例如可使用陽離子選擇性膜、陰離

(21)

子選擇性膜，兩極性膜等周知方法而進行。

例如由陰離子選擇性膜和陽離子選擇性膜交互調配而形成之雙室為單位，以其一方為脫鹼室，鄰接之他方為濃縮室所構成之雙室型電滲析裝置中，供料羥胺水溶液於上述脫鹼室裡，導電而進行羥胺之精製。

藉膜分離之方法，可使用半透膜等周知方法而進行。例如導過羥胺水溶液經過半透膜而精製羥胺。

藉吸附之方法及晶析之方法可按照一般周知方法進行。

上述精製步驟所得羥胺溶液之一部分，可使用為溶解或懸濁反應原料之羥胺之鹽及/或鹼化合物之溶劑用途。

上述精製步驟和反應步驟同樣地在羥胺之安定劑之存在下進行為宜。可在精製步驟中重新添加安定劑，也可以直接使用前步驟所留下之安定劑。

安定劑可使用反應步驟所使用相同種類之安定劑，或不同種類之安定劑，視其狀況或用途等而選擇之。藉添加安定劑可抑制由金屬不純物等所造成羥胺之分解等副反應，而提升羥胺之生產效率。

安定劑之用量以安定劑和羥胺之質量比率(安定劑/羥胺)計，宜在 $1.0 \times 10^{-9} \sim 1.0$ 範圍，其中以 $1.0 \times 10^{-8} \sim 0.1$ 範圍內為理想。當上述質量比率小於 1.0×10^{-9} 時，可能無法獲得金屬不純物所造成羥胺之分解反應之抑制效果，當質量比率大於 1.0 時，必需除去或回收過多之羥胺。

本發明之羥胺之製造方法中藉離子交換之精製步驟，

五、中文發明摘要

發明之名稱：羥胺之製造方法

本發明之課題在提供當羥胺之鹽和鹼化合物反應而製造羥胺之際，所產生羥胺和副產之鹽形成配位化合物，以及吸著於所副產之鹽而減低產率之下降，得將安全、高濃度且高純度之羥胺以高產率製造之方法。

本發明之羥胺之製造方法，包括將反應液之 pH 保持在 7 以上之情形下，使羥胺之鹽和鹼化合物反應之反應步驟，以及藉離子交換精製羥胺之精製步驟，還有藉蒸餾羥胺而在蒸餾塔底部濃縮羥胺之濃縮步驟為其特徵。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

柒、（一）、本案指定代表圖為：無

（二）、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

(22)

99年5月11日修正並替換頁

例如可藉分批式、半分批式、連續式等周知方法而進行。

濃縮步驟

本發明之羥胺之製造方法，可包含濃縮羥胺之步驟。

濃縮之方法可使用蒸餾、電滲析、膜分離等之周知方法，本發明之製造方法中，精製步驟之方法和濃縮步驟之方法可為相同方法或不同方法。另外，也可以同時進行精製和濃縮步驟。以包含藉蒸餾在蒸餾塔底部濃縮羥胺之步驟為理想。

蒸餾之方法可使用單蒸餾、多段式蒸餾、水蒸汽蒸餾、急聚蒸餾等周知方法。

例如藉單蒸餾或多段式蒸餾，從蒸餾塔頂蒸餾去除含有羥胺之水溶液，而從蒸餾塔底部獲得羥胺濃度高之羥胺溶液。

蒸餾塔可使用一般之多層式蒸餾塔，例如泡鐘塔式蒸餾塔、篩板塔式蒸餾塔、或備有例如拉西環、珍珠環、鞍狀體等之一段填充物。

蒸餾溫度以蒸餾塔底部溫度計， $0\sim 70^{\circ}\text{C}$ 為宜，更以 $5\sim 60^{\circ}\text{C}$ 範圍內為理想。當塔底部之溫度高於 70°C 時，可能發生羥胺之分解等問題。另一方面，當塔底部溫度低於 0°C 時，會產生需要大量之冷卻能量之問題。

蒸餾壓力隨溫度之相關性而決定，塔底部壓力計，以 $0.5\sim 60\text{kPa}$ 為宜，尤以 $0.8\sim 40\text{kPa}$ 範圍內為理想。

將上述濃縮步驟所得羥胺溶液之一部分，可使用為溶

(23)

99年5月11日第一次會議

解或懸濁反應原料之羥胺之鹽及/或鹼化合物用溶劑之用途。

此外，雖由蒸餾塔的塔頂或側面可得低濃度的羥胺溶液，但其中的一部份或全部，可使用為溶解或懸濁反應原料之羥胺之鹽及/或鹼化合物用溶劑之用途。

又，隨蒸餾條件也可以從蒸餾塔頂獲得羥胺濃度高之羥胺水溶液。

濃縮步驟和反應步驟同樣地在羥胺之安定劑存在下進行為宜。可在濃縮步驟中重新添加安定劑，也可以使用前步驟所留下之安定劑。

安定劑可使用反應步驟所使用相同種類之安定劑，或不同種類之安定劑，視其狀況或用途而選擇使用。藉添加安定劑，可抑制金屬不純物所造成之羥胺之分解等之副反應，而提升羥胺之生產效率。

安定劑之用量，以安定劑和羥胺之質量比率（安定劑/羥胺）計， $1.0 \times 10^{-9} \sim 1.0$ 為宜，其中以 $1.0 \times 10^{-8} \sim 0.1$ 之範圍內使用為適佳。當上述質量比率小於 1.0×10^{-9} 時，可能無法獲得抑制由金屬不純物所造成羥胺之分解反應之效果，而當質量比率大於 1.0 時，有需要去除或回收過多之安定劑。

本發明之羥胺之製造方法中之濃縮步驟，例如可按照分批式、半分批式、連續式等周知方法而進行。

本發明之羥胺之製造方法，尚可包含將上述濃縮步驟所得羥胺藉離子交換法精製之精製步驟。

(24)

99年5月11日修改並替換頁

該離子交換方法可依據陽離子交換、陰離子交換、螯合交換等周知方法進行。

藉陽離子交換之精製可使用強酸性陽離子交換樹脂、弱酸性陽離子交換樹脂等周知方法而進行。陽離子交換樹脂事前進行酸處理變成 H 型而使用為較佳。

藉陰離子交換之精製可使用強鹼性陰離子交換樹脂、弱鹼性陰離子交換樹脂等周知方法進行。該陰離子交換樹脂事前進行鹼處理變成 OH 型而使用為較佳。

藉螯合交換之精製可使用螯合交換樹脂等周知方法進行。螯合交換樹脂事前進行酸處理而變成 H 型使用為較佳。

尚可調配陽離子交換、陰離子交換、螯合交換而進行精製。例如陽離子交換之後進行陰離子交換，或陰離子交換之後進行陽離子交換。另外，也可使用由混合陽離子交換樹脂和陰離子交換樹脂而成之單床樹脂或混合床樹脂等而進行。

離子交換之溫度以 $0\sim 70^{\circ}\text{C}$ 為宜，其中以 $5\sim 50^{\circ}\text{C}$ 範圍內為理想。當離子交換之溫度高於 70°C 時，可能會產生脛胺之分解等問題，另一方面，當離子交換之溫度低於 0°C 時，會產生冷卻所需熱量變大之問題。

上述精製步驟所得脛胺溶液之一部分，可提供溶解或懸濁反應原料之脛胺之鹽及/或鹼化合物用之溶劑用途。

上述精製步驟和反應步驟同樣地在脛胺之安定劑之存在下進行為宜。可在精製步驟中重新添加安定劑，也可以

11年5月11日第(X)次替換頁

(25)

直接使用由前步驟留下來之安定劑。

安定劑可使用反應步驟所使用相同種類或不同種類之安定劑，視其狀況或用途而選擇使用。藉添加安定劑，可抑制金屬離子等所造成羥胺之分解等之副反應，而提升羥胺之生產效率。

安定劑之用量，以安定劑和羥胺之質量比率（安定劑/羥胺）計，以 $1.0 \times 10^{-9} \sim 1.0$ 為宜，其中以 $1.0 \times 10^{-8} \sim 0.1$ 之範圍內使用為較適。當上述質量比率小於 1.0×10^{-9} 時，可能無法獲得金屬不純物所造成羥胺之分解反應之抑制效果，當質量比率大於 1.0 時，有必要去除或回收多餘之安定劑。

本發明之羥胺之製造方法包括下項步驟：

（1）以羥胺之鹽和鹼化合物反應而製得羥胺之反應步驟。

（2）以離子交換法精製羥胺之精製步驟。

（3）以蒸餾在蒸餾塔底部濃縮羥胺之濃縮步驟。

上述步驟依照反應步驟、精製步驟及濃縮步驟之順序進行為宜。又，（1）～（3）項之各步驟，可在進行（1）項之步驟後，按照任何順序進行亦無妨，另外，相同步驟也可以進行 2 次以上。

又，本發明之羥胺之製造方法，也可以包含（4）項之分離羥胺和不溶性物質之分離步驟，該步驟以上述反應步驟和精製步驟之間進行為較佳。

使用本發明方法所得羥胺之濃度在 10 質量%以上。

99年5月11日修(正)換頁

(26)

又，也可得 20 質量 % 以上濃度之羥胺，也可得 40 質量 % 以上濃度之羥胺。

藉本發明方法所得羥胺，做為不純物所含有各金屬之含量在 1 質量 ppm 以下。又，也可得各金屬之含量在 0.1 質量 ppm 以下之羥胺，也能得各金屬之含量在 0.01 質量 ppm 以下之羥胺。該金屬指例如反應步驟所使用鹼化合物來源之鹼金屬、鹼土金屬或可顯著促進羥胺之分解之鐵等金屬。

藉本發明方法所得羥胺，做為不純物所含有各陰離子之含量在 100 質量 ppm 以下。又，也可得各陰離子含量在 10 質量 ppm 以下之羥胺，也能得各陰離子含量在 1 質量 ppm 以下之羥胺。該陰離子指原料之羥胺之鹽類為來源之硫酸離子、氯化物離子、硝酸離子等。

藉本發明最終所得羥胺，可重新添加安定劑，或直接使用前步驟來源之安定劑。安定劑可使用反應步驟所使用相同種類或不同種類之安定劑，視其狀況或用途等適當加以選用。藉添加安定劑，可抑制金屬不純物所造成羥胺之分解等之副反應，提升羥胺之安定性。

實施例

本發明藉下列實施例更加具體說明之。但是本發明不限定在實施例範圍。

實施例 1

(27)

99年5月11日修訂換頁

將 61.7g (1.1 mol) 之氧化鈣，1.45g (0.01 mol) 之 8-羥基喹啉以及 332g (18.4mol) 之水供料至 1ℓ 之玻璃製反應器中，在 20℃ 下攪拌之。該時反應液之 pH 值為 12.8。該反應液在攪拌下，保持反應液之 pH 值在 7 以上而添加溶解有 164g (2.0 mol) 之硫酸羥胺之 246g (13.7 mol) 水溶液。大約以 40 分鐘進行添加，之後在 20℃ 下再反應 3 小時。反應液之最終 pH 值為 12.2。

減壓過濾反應終了後之 20℃ 之反應液，從反應液分離不溶性之固體。再用 66.1g (3.67 mol) 之 20℃ 之水洗淨所得固體 5 次。

分離不溶性之固體之反應液及洗淨分離後固體液之混合液，分別以鹽酸滴定分析結果，混合液之羥胺濃度為 7.4 質量%。因此，所得羥胺為 64.7g (1.96 mol)，以硫酸羥胺為基準之羥胺之產率為 98%。

實施例 2

反應在 40℃ 進行之外，其餘皆和實施例 1 相同方法進行。反應液之最終 pH 值為 12.2。減壓過濾反應終了之 40℃ 之反應液，由反應液分離不溶性之固體。再用 40℃ 之 66.1g (3.67 mol) 之水洗淨固體 5 次。

就分離不溶性之固體之反應液及洗淨分離後之固體之溶液之混合液，藉鹽酸滴定分析結果，混合液之羥胺濃度為 7.4 質量%。因此，所得羥胺為 63.8g (1.93 mol)，以硫酸羥胺為基準之羥胺之產率為 97%。

(28)

99年5月11日(18/5/99)

實施例 3

反應在 10°C 進行之外，其餘皆和實施例 1 相同方法進行。反應液之最後 pH 值為 12.2。減壓過濾反應終了之 10°C 之反應液，從反應液分離不溶性之固體。再用 10°C 之 66.1 g (3.67 mol) 之水洗淨 5 次。

就分離不溶性之固體之反應液及洗淨分離後之固體之溶液之混合液，以鹽酸滴定分析結果，混合液之羥胺濃度為 7.3 質量%。因此，所得羥胺為 63.0 g (1.91 mol)，以硫酸羥胺為基準之羥胺之產率為 96%。

實施例 4

將 61.7 g (1.1 mol) 之氧化鈣，1.45 g (0.01 mol) 之 8-羥基喹啉和 578 g (32.1 mol) 之水供料至 1 l 之玻璃製反應器中，在 20°C 下攪拌之。該時，反應液之 pH 值為 12.9。該反應液在攪拌下，保持反應液之 pH 值在 7 以上，以約 40 分鐘時間添加固體之 164 g (2.0 mol) 之硫酸羥胺。添加後在 20°C 下再反應 3 小時。反應液之最終 pH 值為 12.2。

減壓過濾反應終了後之 20°C 之反應液，從反應液分離不溶性之固體。再用 20°C 之 66.1 g (3.67 mol) 之水洗淨固體 5 次。

就分離不溶性之固體之反應液及洗淨分離後之固體之溶液之混合液，以鹽酸滴定分析結果，混合液之羥胺濃度

99年5月11日(五)正替換頁

(29)

為 7.5 質量 %。因此，所得羥胺為 64.7 g (1.96 mol)，以硫酸羥胺為基準之羥胺之產率為 98 %。

實施例 5

反應在 40℃ 下進行之外，其餘皆按照實施例 4 相同方法進行反應。反應液之最終 pH 值為 12.2。減壓過濾反應終了後之 40℃ 之反應液，從反應液分離不溶性之固體。該固體用 40℃ 之 66.1 g (3.67 mol) 之水洗淨 5 次。

就分離不溶性之固體之反應液及洗淨分離後之固體之溶液之混合後，以鹽酸滴定分析結果，混合液之羥胺濃度為 7.4 質量 %。因此，所得羥胺為 64.1 g (1.94 mol)，以硫酸羥胺為基準之羥胺之產率為 97 %。

實施例 6

反應在 10℃ 進行之外，其他皆和實施例 4 同樣進行反應。反應液之最終 pH 值為 12.3。減壓過濾 10℃ 之反應終了後之反應液，從反應液分離不溶性之固體。再用 10℃ 之 66.1 g (3.67 mol) 之水洗淨該固體 5 次。

就分離不溶性之固體之反應液及洗淨分離後之固體之溶液之混合液，以鹽酸滴定分析結果，混合液之羥胺濃度為 7.4 質量 %。因此，所得羥胺為 63.4 g (1.92 mol)，以硫酸羥胺為基準之羥胺之產率為 96 %。

實施例 7

99年5月11日修(八)三替換頁

(30)

將 61.7g (1.1 mol) 之氧化鈣，1.45g (0.01 mol) 之 8-羥基喹啉及 248g (13.8 mol) 之水供料至 1 ℓ之玻璃製反應器中，在 20℃ 下攪拌之。該時之反應液之 pH 值為 13.0。該反應液在攪拌中，保持反應液之 pH 值在 7 以上條件下，以約 40 分鐘時間添加固體之 164g (2.0 mol) 之硫酸羥胺。添加後，再於 20℃ 下進行反應 3 小時。反應液之最終 pH 值為 12.3。

減壓過濾反應終了後之 20℃ 之反應液，從反應液分離不溶性之固體。再將該固體用 20℃ 之 66.1g (3.67 mol) 之水洗淨 5 次。

就分離不溶性之固體之反應液及洗淨分離後之固體之溶液之混合液，以鹽酸滴定分析結果，混合液之羥胺濃度為 11.8 質量%。因此，所得羥胺為 62.8g (1.90 mol)，以硫酸羥胺為基準之羥胺之產率為 95%。

實施例 8

反應在 40℃ 進行之外，其他皆按照實施例 7 相同方法進行反應。反應液之最終 pH 值為 12.3。減壓過濾反應終了後之 40℃ 之反應液，從反應液分離不溶性之固體。該固體再以 40℃ 之 66.1g (3.67 mol) 之水洗淨 5 次。

就分離不溶性之固體之反應液及洗淨分離後之固體之溶液之混合液，以鹽酸滴定分析結果，混合液之羥胺濃度為 11.6 質量%。因此，所得羥胺為 62.1g (1.88 mol)，以硫酸羥胺為基準之羥胺之產率為 94%。

(31)

99年5月11日修(※)正替換頁

實施例 9

反應在 10℃ 下進行之外，其他皆按照實施例 7 相同方法進行反應。反應液之最終 pH 值為 12.3。減壓過濾反應終了後之 10℃ 之反應液，從反應液分離不溶性之固體。再將該固體以 10℃ 之 66.1 g (3.67 mol) 之水洗淨 5 次。

就分離不溶性之固體之反應液及洗淨分離後之固體之溶液之混合液，以鹽酸滴定分析結果，混合液之羥胺濃度為 11.6 質量%。因此，所得羥胺為 61.5 g (1.86 mol)，以硫酸羥胺為基準之羥胺之產率為 93%。

實施例 10

填充鈉型之強酸性陽離子交換樹脂 (Organo 公司製品之 Amberlite IR120B) 於聚四氟乙烯製分離管中，導入 1N 之鹽酸水溶液處理，變成 H 型，再用水充分洗淨之。按照實施例 1 方法所製得羥胺水溶液，以空間速度 (SV) = 1/h 導入上述強酸性陽離子交換樹脂。所得水溶液用 ICP-MS (精工儀器公司製品，SPQ-900 型) 分析結果，不純物之鈉、鈣、鐵之各濃度皆在 10 質量 ppb 以下。

實施例 11

替代 1N 之鹽酸水溶液，改用 1N 之硫酸水溶液之外，其他皆按照實施例 10 相同方法進行，並獲得相同結果

(32)

99年5月11日修改三替換頁

實施例 12

填充氯型之強鹼性陰離子交換樹脂（Organo 公司製品，Amberlite IRA900J）於聚四氟乙烯製分離管中，導入 1N 之氫氧化鈉水溶液處理，變成 OH 型，再用水充分洗淨之。按照實施例 10 所示方法而得去除不純物之金屬離子之羥胺之水溶液，以空間速度（SV）=1/h 導入上述強鹼性陰離子交換樹脂。

所得水溶液用鹽酸滴定分析結果，羥胺濃度為 7 質量 %。又，所得水溶液用陰離子層析儀（昭和電工公司製品，SHODEX IC SI-90 4E）分析結果，不純物之硫酸離子，氯離子之各濃度皆在 1.0 質量 ppm 以下。

實施例 13

按照實施例 12 相同方法所得羥胺之水溶液，再用減壓蒸餾濃縮之。調整減壓度使塔底溫度成為 30℃ 以下，從塔頂排除水，由塔底部回收高羥胺濃度之水溶液。

所得塔底部溶液以鹽酸滴定分析結果，羥胺濃度為 51 質量 %。

實施例 14

填充鈉型之強酸性陽離子交換樹脂（Organo 公司製品，Amberlite IR120B）於聚四氟乙烯製分離管中，導入

(33)

99年5月11日 X

1N 之鹽酸水溶液處理，變成 H 型，再用水充分洗淨之。按照實施例 13 相同方法所得羥胺之水溶液，導入上述強酸性陽離子交換樹脂，並以空間速度 (SV) = 1/h 流動。

所得水溶液用鹽酸滴定分析結果，羥胺濃度為 51 質量 %。又，所得水溶液以 ICP-MS (精工儀器公司製品，SPQ-900 型) 分析結果，不純物之鈉、鈣、鐵之各濃度皆在 10 質量 ppb 以下。

實施例 15

填充氯型之強鹼性陰離子交換樹脂 (Organo 公司製品，Amberlite IRA900J) 於聚四氟乙烯製分離管中，導入 1N 之氫氧化鈉水溶液處理，變成 OH 型，再用水充分洗淨之。按照實施例 14 相同方法所得除去不純物之金屬離子之羥胺之水溶液，以空間速度 (SV) = 1/h 導入上述之強鹼性陰離子交換樹脂。

所得水溶液以鹽酸滴定分析結果，羥胺濃度為 51 質量 %。又，所得水溶液用陰離子層析儀 (昭和電工公司製品，SHODEX IC SI-90 4E) 分析結果，不純物之硫酸離子，氯離子之各濃度皆在 1.0 質量 ppm 以下。

實施例 16

填充單床樹脂 (Organo 公司製品，超純水級 Amberlite ESG-1) 於聚四氟乙烯製分離管，用水充分洗淨之。按照實施例 13 相同方法所得羥胺之水溶液，以空

間速度 (SV) = 1/h 導入上述單床樹脂。

所得水溶液以鹽酸滴定分析結果，羥胺濃度為 51 質量%。藉 ICP-MS (精工儀器公司製品，SPQ-900 型) 分析結果，不純物之鈉、鈣、鐵之各濃度皆為 10 質量 ppb 以下。用陰離子層析儀 (昭和電工公司製品，SHODEX IC SI-90 4E 型) 分析結果，不純物之硫酸離子、氯離子之各濃度皆在 1.0 質量 ppm 以下。

實施例 17

將 61.7g (1.10mol) 之氧化鈣、0.041g (0.28mmol) 之 8-羥基喹啉以及 350g (19.4 mol) 之水供料至 2 ℓ之玻璃製反應器中，在 20℃ 下攪拌之。該時反應液之 pH 值為 12.8。該反應液在攪拌中，保持反應液之 pH 值在 7 以上，添加以溶解有 164g (2.0 mol) 之硫酸羥胺之 465g (25.8 mol) 之水溶液，該添加時間約為 40 分鐘。添加後，再於 20℃ 下反應 3 小時。反應液之最終 pH 值為 12.2。

減壓過濾反應終了後之 20℃ 之反應液，從反應液分離不溶性之固體。再將該固體用 20℃ 之 66.1g (3.67 mol) 之水洗淨 5 次。

就分離不溶性之固體之反應液及洗淨分離後之固體之溶液之混合液，以鹽酸滴定分析結果，混合液之羥胺濃度為 4.8 質量%。因此，所得羥胺為 64.7g (1.96 mol)，以硫酸羥胺為基準之羥胺之產率為 98%。

(35)

99年5月11日修改後再換頁

實施例 18

將 20 質量 % 之氫氧化鈉水溶液 220 g (氫氧化鈉 1.1 mol) , 0.73 g (0.005 mol) 之 8-羥基喹啉供料至 1 ℓ 之玻璃製反應器中 , 在 20℃ 下攪拌之。該反應液在攪拌下 , 以約 40 分鐘時間添加溶解有 82.1 g (1.0 mol) 之硫酸羥胺之 465 g (25.8 mol) 之水溶液。添加後再於 20℃ 下反應 3 小時。

以鹽酸滴定分析反應液之結果。羥胺濃度為 4.2 質量 % 。因此 , 所得羥胺為 32.4 g (0.98 mol) , 以硫酸羥胺為基準之羥胺之產率為 98 % 。

實施例 19

填充鈉型之強酸性陽離子交換樹脂 (Organo 公司製品 , Amberlite IR 120B) 於聚四氟乙烯製分離管中 , 導入 1N 之鹽酸水溶液處理 , 變成 H 型 , 然後用水充分洗淨之。按照實施例 18 相同方法所得羥胺之水溶液以空間速度 (SV) = 1/h 導入於上述強酸性陽離子交換樹脂。所得水溶液用 ICP-MS (精工儀器公司製品 , SPQ-900 型) 分析結果 , 不純物之鈉、鈣、鐵之各濃度皆在 10 質量 ppb 以下。

實施例 20

替代 1N 之鹽酸水溶液 , 改用 1N 之硫酸水溶液之外

99年5月11日 X

(36)

，其他皆按照實施例 19 相同方法進行，並得相同結果。

實施例 21

填充氯型之強鹼性陰離子交換樹脂（Organo 公司製品，Amberlite IRA900J）於聚四氟乙烯製分離管中，導入 1N 之氫氧化鈉水溶液處理，變成 OH 型，再用水充分洗淨之。按照實施例 19 相同方法所得去除不純物之金屬離子之羥胺水溶液，以空間速度（SV）=1/h 導入上述強鹼性陽離子交換樹脂。

所得水溶液以鹽酸滴定分析結果，羥胺濃度為 4.0 質量%。又，所得水溶液用陰離子層析儀（昭和電工公司製品，SHODEX IC SI-90 4E）分析結果，不純物之硫酸離子、氯離子之各濃度皆在 1.0 質量 ppm 以下。

實施例 22

按照實施例 21 同樣方法所得羥胺之水溶液再藉減壓蒸餾進行濃縮。調整減壓度使蒸餾塔底溫度成為 30℃ 以下，由塔頂排除水分，從塔底部回收高羥胺濃度之水溶液。

以鹽酸滴定分析所得塔底部之溶液之結果，羥胺濃度為 51 質量%。

實施例 23

填充鈉型之強酸性陽離子交換樹脂（Organo 公司製

99-5-11 X

(37)

品，Amberlite IR120B) 於聚四氟乙烯製分離管中，導入 1N 之鹽酸水溶液處理，變成 H 型，再用水充分洗淨之。按照實施例 22 相同方法所得羥胺之水溶液，以空間速度 (SV) = 1/h 導入上述強酸性陽離子交換樹脂。

所得水溶液以鹽酸滴定分析結果，羥胺濃度為 51 質量%。又，所得水溶液用 ICP-MS (精工儀器公司製品，SPQ-900 型) 分析結果，不純物之鈉、鈣、鐵之各濃度皆在 10 質量 ppm 以下。

實施例 24

填充氯型之強鹼性陰離子交換樹脂 (Organo 公司製品，Amberlite IRA900J) 於聚四氟乙烯製分離管中，導入 1N 之氫氧化鈉水溶液處理，變成 OH 型，再用水充分洗淨之。按照實施例 23 相同方法所得去除不純物之金屬離子之羥胺水溶液，以空間速度 (SV) = 1/h 流動上述強鹼性陰離子交換樹脂。

所得水溶液以鹽酸滴定分析結果，羥胺濃度為 51 質量%。又，所得水溶液以陰離子層析儀 (昭和電工製品，SHODEX IC SI-90 4E) 分析結果，不純物之硫酸離子、氯離子之各濃度為 1.0 質量 ppm 以下。

實施例 25

填充單床樹脂 (Organo 公司製品，超純水級 Amberlite ESG-1) 於聚四氟乙烯製分離管中，用水充分

(38)

99年5月11日修(改)正替換頁

洗淨之。將按照實施例 22 相同方法所得羥胺水溶液以空間速度 (SV) = 1/h 流動上述單床樹脂。

所得水溶液以鹽酸滴定分析結果，羥胺濃度為 51 質量%。以 ICP-MS (精工儀器公司製品，SPQ-900 型) 分析結果，不純物之鈉、鈣、鐵之各濃度皆在 10 質量 ppb 以下。使用陰離子層析儀 (昭和電工製品，SHODEX IC SI-90 4E) 分析結果，不純物之硫酸離子、氯離子之各濃度在 1.0 質量 ppm 以下。

比較例 1

將 164g (2.0 mol) 之硫酸羥胺及 246g (13.7 mol) 之水供料至 1 ℓ之玻璃製反應器中，在 20℃ 下攪拌之。該時，反應液之 pH 值為 3.3。該反應液在攪拌中，添加以 61.7g (1.1 mol) 之氧化鈣，1.45g (0.01 mol) 之 8-喹啉醇以及 332g (18.4 mol) 之水。添加所需時間約為 40 分鐘，添加終了過後之 pH 為 3.8。添加後，再於 20℃ 下反應 3 小時。反應液之最終 pH 值為 12.2。

藉吸引過濾反應終了後之 20℃ 之反應液，從反應液分離不溶性之固體。再用 66.1g (3.67 mol) 之 20℃ 之水洗淨該固定 5 次。

就分離不溶性之固體之反應液及洗淨分離後之固體之溶液之混合液，以鹽酸滴定分析結果，混合液之羥胺濃度為 3.9 質量%。因此，所得羥胺為 33.0g (1.0 mol)，以硫酸羥胺為基準之羥胺之產率僅為 50%。

公告本

99年6月4日修(更)正本

十、申請專利範圍

第 93124070 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 99 年 6 月 4 日修正

1.一種羥胺之製造方法，係由羥胺之鹽和鹼化合物間之反應而製造羥胺之方法中，其特徵為包括保持反應液於 pH8 以上狀況下，使羥胺之鹽和鹼化合物反應之反應步驟以及分離羥胺和不溶性物質之分離步驟者。

2.一種羥胺之製造方法，係由羥胺之鹽和鹼化合物間之反應而製造羥胺之方法中，其特徵為包括添加羥胺之鹽於含有鹼化合物之反應液中反應之反應步驟以及分離羥胺和不溶性物質之分離步驟者。

3.如申請專利範圍第 2 項之羥胺之製造方法，其中該反應步驟係保持反應液於 pH8 以上進行者。

4.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之羥胺之製造方法，其中該鹼化合物係選擇自鹼金屬化合物、鹼土金屬化合物、氨及胺所構成群中至少一種化合物。

5.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之羥胺之製造方法，其中該羥胺之鹽係選擇自硫酸羥胺、鹽酸羥胺、硝酸羥胺及磷酸羥胺所構成群中至少一種之鹽。

6.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之羥胺之製造方法，其中該反應步驟之反應溫度係在 0~80℃ 範圍內進行。

7.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之羥胺之製造方法

，其中該反應步驟係在含有水及/或醇之溶劑之存在下進行。

8.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之羥胺之製造方法，其中該反應步驟係在安定劑之存在下進行。

9.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之羥胺之製造方法，其中該分離步驟係在 0~80℃ 之溫度範圍內進行。

10.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之羥胺之製造方法，其中使用該分離步驟中分離不溶性物質之反應液之至少一部分，作為溶解或懸濁反應原料之羥胺之鹽及/或鹼化合物之溶劑使用。

11.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之羥胺之製造方法，其中包括精製羥胺之精製步驟。

12.如申請專利範圍第 11 項之羥胺之製造方法，其中該精製步驟係選擇自蒸餾、離子交換、電透析、膜分離、吸附及晶析所構成群中至少一種方法。

13.如申請專利範圍第 11 項之羥胺之製造方法，其中使用該精製步驟所得羥胺溶液之至少一部分，作為溶解或懸濁反應原料之羥胺之鹽及/或鹼化合物之溶劑使用。

14.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之羥胺之製造方法，其中包括濃縮羥胺之濃縮步驟。

15.如申請專利範圍第 14 項之羥胺之製造方法，其中該濃縮步驟係藉蒸餾在蒸餾塔底部濃縮羥胺。

16.如申請專利範圍第 14 項之羥胺之製造方法，其中該濃縮步驟係在 0~70℃ 之溫度範圍內進行。

17.如申請專利範圍第 14 項之羥胺之製造方法，其中將該濃縮步驟所得羥胺溶液之至少一部分，作為溶解或懸濁反應原料之羥胺之鹽及/或鹼化合物之溶劑使用。

18.如申請專利範圍第 14 項之羥胺之製造方法，其中在該濃縮步驟之後，更包括藉離子交換而精製羥胺之精製步驟。

19.一種羥胺之製造方法，其特徵為包括將羥胺之鹽和鹼化合物反應而製得羥胺之反應步驟，分離羥胺和不溶性物質之分離步驟，藉離子交換精製羥胺之精製步驟，以及藉蒸餾在蒸餾塔底部濃縮羥胺之濃縮步驟者，且該製造羥胺的各步驟係依反應步驟、分離步驟、精製步驟及濃縮步驟之順序來進行。

20.如申請專利範圍第 19 項之羥胺之製造方法，其中該各步驟係在安定劑之存在下進行。

21.如申請專利範圍第 19 項之羥胺之製造方法，其中該分離步驟係在 0~80℃ 溫度範圍內進行。

22.如申請專利範圍第 19 項之羥胺之製造方法，其中將該分離步驟中分離不溶性物質之反應液之至少一部分，作為溶解或懸濁反應原料之羥胺之鹽及/或鹼化合物之溶劑使用。

23.如申請專利範圍第 19 項之羥胺之製造方法，其中該反應步驟係保持反應液於 pH8 以上情況下進行。

24.如申請專利範圍第 23 項之羥胺之製造方法，其中該反應步驟係添加羥胺之鹽於含有鹼化合物之反應液中之

步驟。

25.如申請專利範圍第 19 項之羥胺之製造方法，其中該反應步驟係在 0~80℃ 之反應溫度範圍內進行。

26.如申請專利範圍第 19 項之羥胺之製造方法，其中該反應步驟係在含有水及/或醇之溶劑存在下進行。

27.如申請專利範圍第 19 項之羥胺之製造方法，其中該精製步驟係在 0~70℃ 溫度範圍內進行。

28.如申請專利範圍第 19 項之羥胺之製造方法，其中該精製步驟所得羥胺溶液之至少一部分，作為溶解或懸濁反應原料之羥胺之鹽及/或鹼化合物之溶劑使用。

29.如申請專利範圍第 19 項之羥胺之製造方法，其中該濃縮步驟係在 0~70℃ 溫度範圍內進行。

30.如申請專利範圍第 19 項之羥胺之製造方法，其中將該濃縮步驟所得羥胺溶液之至少一部分，作為溶解或懸濁反應原料之羥胺之鹽及/或鹼化合物之溶劑使用。

31.如申請專利範圍第 19 項之羥胺之製造方法，其中該濃縮步驟之後，再包括藉離子交換精製羥胺之精製步驟。

32.如申請專利範圍第 31 項之羥胺之製造方法，其中該濃縮步驟後之精製步驟係在 0~70℃ 溫度範圍內進行。

33.如申請專利範圍第 19 項之羥胺之製造方法，其中該羥胺之鹽係選擇自硫酸羥胺、鹽酸羥胺、硝酸羥胺及磷酸羥胺所構成群中至少一種化合物。

34.如申請專利範圍第 19 項之羥胺之製造方法，其中

該鹼化合物係選擇自鹼金屬化合物、鹼土金屬化合物、氨及胺所構成群中至少一種化合物。