

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6071502号
(P6071502)

(45) 発行日 平成29年2月1日 (2017.2.1)

(24) 登録日 平成29年1月13日 (2017.1.13)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 D 207/267 (2006.01)

C O 7 D 207/267

C O 7 B 61/00 (2006.01)

C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 13 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2012-267462 (P2012-267462)
 (22) 出願日 平成24年12月6日 (2012.12.6)
 (65) 公開番号 特開2013-119551 (P2013-119551A)
 (43) 公開日 平成25年6月17日 (2013.6.17)
 審査請求日 平成27年12月3日 (2015.12.3)
 (31) 優先権主張番号 11192425.4
 (32) 優先日 平成23年12月7日 (2011.12.7)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 508020155
 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
 BASF SE
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
 D-67056 Ludwigshafen, Germany
 (74) 代理人 100114890
 弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

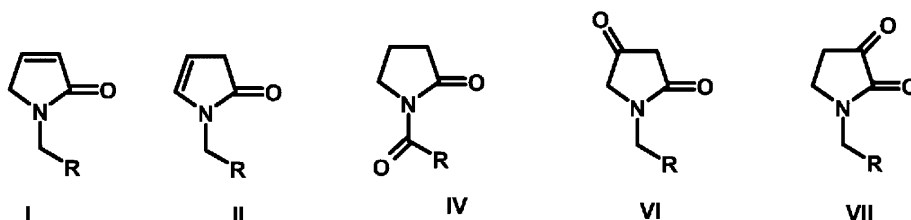
(54) 【発明の名称】 N-アルキル置換されたピロリドンの水素化による精製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 I、式 I I、式 I V、式 V I、又は、式 V I I

【化 1】



10

〔式中、Rは、水素、直鎖状のもしくは分枝鎖状のC₁～C₂₀-アルキル基の群から選択される〕で示される1もしくは複数の不純物を含有するN-アルキル置換されたピロリドンの精製方法において、以下の工程

I) 少なくとも1種のN-アルキル置換されたピロリドンと、1～20000ppmの量の少なくとも1種の式 I、式 I I、式 I V、式 V I、又は、式 V I I の化合物を含有する混合物を準備する工程と、

I I) 工程 I) からの混合物を水素化する工程と、

I I I) 工程 I I) から得られた混合物を蒸留する工程と、
 を含む前記方法。

20

【請求項 2】

請求項 1 記載の精製方法において、N-アルキル置換されたピロリドンが、式 I 若しくは式 I I で示される不純物の少なくとも一つを含むことを特徴とする、該方法。

【請求項 3】

工程 I I) における水素化を、水素と水素化触媒によるか、又は錯水素化物によって行う、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

錯水素化物が、ホウ水素化ナトリウム及び水素化リチウムアルミニウムの群から選択される、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

錯水素化物は、前記方法の工程 I) からの精製されるべき混合物の量に対して、5 ~ 5 0 0 0 0 p p mの量で添加される、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

0. 1 ~ 1 0 時間の時間にわたり、式 I ~ 式 V I I の不純物は、工程 I I) 及び／又は工程 I I I) の間に錯水素化物と、5 0 ~ 2 5 0 °Cの範囲で、場合により温度を変えて接触される、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

水素化触媒の金属は、コバルト、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、金又はルテニウムの群から選択される、請求項 1 又は 3 に記載の方法。

【請求項 8】

工程 I I) における水素化での圧力が、常圧から 3 2 0 バールまでの範囲にあり、かつ温度は、2 0 ~ 2 5 0 °Cの範囲にある、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

工程 I I) については、不均一系水素化触媒の存在下で作業する、請求項 7 又は 8 に記載の方法。

【請求項 1 0】

工程 I I I) における蒸留は、連続的に実施する、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 1】

工程 I I I) における蒸留は、少なくとも 2 つの塔中で行われる、請求項 1 から 1 0 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 2】

N-アルキル置換されたピロリドンは、N-メチルピロリドンである、請求項 1 から 1 1 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 3】

工程 I I I) における蒸留は、1 0 0 ~ 2 5 0 °Cの範囲の温度で、かつ 3 0 0 ~ 5 0 0 0 ミリバールの範囲の圧力で実施される、請求項 1 0 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、N-アルキル置換されたピロリドンであって、より高い酸化度を有する不純物を有した前記ピロリドンを、その水素化及び蒸留によって精製するための方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

N-アルキル置換されたピロリドンは、工業的にはアルキルアミンと γ -ブチロラクトンとの反応によって製造される。ここで、非特許文献 1 に記載されているように、例えばメチルアミンと γ -ブチロラクトンとの反応によって、工業的に溶剤として多岐に亘り使用される N-メチルピロリドン (NMP) が得られる。N-メチルピロリドン (NMP)

10

20

30

40

50

の純粋回収は、場合により過剰のメチルアミンと反応水を蒸留によって分離することによって行われる。達成できる純度は、非常に高く、明らかに99.5%を上回り、通常は99.8%を上回る。例えばN-エチルピロリドンなどの別のアルキルアミンは、同様に製造される。

【0003】

N-アルキルピロリドンが、例えば溶剤として使用される場合に、該ピロリドンは、その組成の点で変化し、このことは、環境技術的な理由及び経済的な理由から前記ピロリドンが非常に望ましいにもかかわらず、直接的な再利用の妨げになる。

【0004】

N-アルキル置換されたピロリドン、特にN-メチルピロリドン(NMP)は、リチウムイオンバッテリーの製造におけるアノードキャリアー及びカソードキャリアーのコーティングのための溶剤として使用される。このためには、溶剤に特定の要求が課されていて、特に指定される品質は、大きく変動すべきではなく、かつ予めそのプロセス影響に対して試験されていない新たな副成分を含有すべきではない。ここで、金属イオン含有率は、5ppbを下回り、含水率は、300ppmを下回り、全純度(1,3-及び1,4-ジメチルピロリドンを含む)は、99.8%を上回る(いわゆる、"エレクトロニクス等級純度(electronic grade quality)"). N-アルキル置換されたピロリドンの最初の使用後に、含水率の増大に加えて、例えば化学反応による汚染が引き起こされ、このことは、N-アルキル置換されたピロリドンの望ましい直接的な再利用、特にリチウムイオンバッテリーの製造における使用を妨げる。

【0005】

特許文献1においては、N-メチルピロリドン(NMP)の蒸留が記載されている。N-メチルピロリドン(NMP)がNMP自体よりも高い酸化度を有する不純物を含有する、この出願の比較例1が示すように、特許文献1に記載される蒸留は、当初使用されたN-メチルピロリドンの必要な純度等級に再び至るために使用することはできない。従って、新たに使用されたN-アルキルピロリドンと同じ純度等級には、純粋蒸留によって到達できないため、リチウムイオンバッテリーの製造で使用されるN-アルキル置換されたピロリドンのリサイクルのためには適していない。

【0006】

N-メチルピロリドン(NMP)の精製のために、AMCEC社は、インターネットサイト<http://www.amcec.com/nmp%20recovery.html>("AMCEC NMP Recovery System")で、不純物は活性炭もしくはゼオライトを介した濾過によって除去できると提案している。しかしながら、前記出願で実施された比較例2によれば、NMPよりも高い酸化度を有する不純物を含有する、N-メチルピロリドン(NMP)などのN-アルキルピロリドンは、このようには精製することができない。従って、前記の濾過による精製も、エレクトロニクス等級品質を有するバッテリー製造における溶剤としてのN-アルキル置換されたピロリドンの使用のためには不適である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】WO2011/030728A1

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献1】K. Weissermel, H. -J. ArpeによってIndustrielle Organische Chemie, 第5版, Wiley-VCH, 第115頁

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

従って、本発明の課題は、効果的かつ廉価に、しかし高い収率で、N-アルキル置換さ

10

20

30

40

50

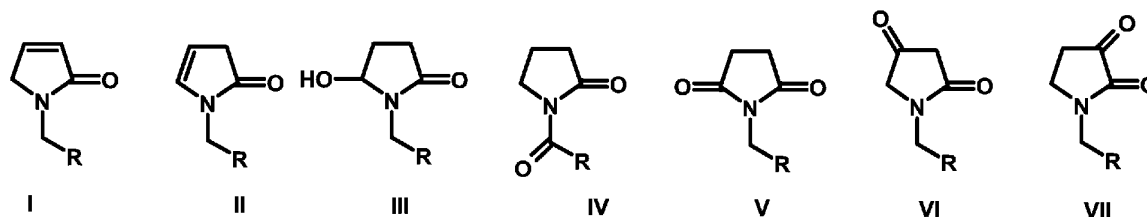
れたピロリドン、を、エレクトロニクス等級品質に相当する高い純度等級で簡単に回復することを可能にする方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

前記課題は、N-アルキル置換されたピロリドンであって、式I～VII

【化1】



10

[式中、Rは、水素、直鎖状のもしくは分枝鎖状の $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル基の群から選択される]で示される1もしくは複数の不純物を含有する前記ピロリドンの精製方法において、以下の工程

I) 少なくとも1種のN-アルキル置換されたピロリドンと、1～20000ppmの量の少なくとも1種の式I～VIIの化合物を含有する混合物を準備する工程と、

II) 工程I)からの混合物を水素化する工程と、

III) 工程II)から得られた混合物を蒸留する工程と、

を含む前記方法によって解決される。

20

【0011】

式I～VIIの不純物において、基Rは、水素、直鎖状のもしくは分枝鎖状の $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル基を表す。好ましくは、Rは、水素又は直鎖状のもしくは分枝鎖状の $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル基である。特に好ましくは、Rは、水素、メチル、エチル、n-プロピル及びn-ブチルの群から選択される。殊に好ましくは、Rは、水素及びメチルの群から選択される。より殊に好ましくは、Rは、水素である。

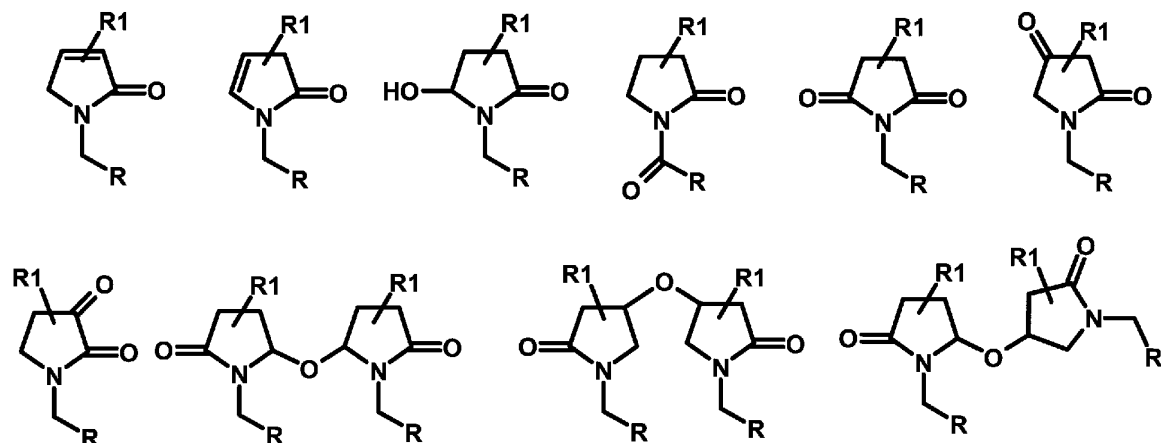
【0012】

N-アルキル置換されたピロリドン中の式I～VIIの前記不純物の量は、一般に、単独で、又は個々のものもしくは全てのものの混合物として、精製されるべき混合物の量に対して、1～20000ppmの範囲、好ましくは2～15000ppmの範囲、特に好ましくは5～10000ppmの範囲にある。精製されるべきN-アルキル置換されたピロリドンにおいて、式I～VIIの不純物について、そのアルキル置換された誘導体又はオキソ橋かけされた不純物も、単独で、又は個々のものもしくは全てのものの混合物として存在してよい。前記不純物において、基R1は、直鎖状のもしくは分枝鎖状の $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル基を表す。好ましくは、R1は、直鎖状のもしくは分枝鎖状の $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル基である。殊に好ましくは、R1は、メチル又はエチルの群から選択される。

30

【0013】

【化 2】



10

【0014】

精製されるべきN-アルキル置換されたピロリドンの含水率は、一般に、0.05%~90%、好ましくは0.1%~50%、特に好ましくは0.2%~10%である。

【0015】

本発明による方法の工程I I)による水素化は、水素と水素化活性触媒を用いるか、又は錯水素化物の使用によって行うことができる。

20

【0016】

錯水素化物による水素化又は還元の際は、Advanced Organic Chemistry, J. March, 第3版 J. Wiley & Sons, 1985, 第809頁~第814頁に示されているものを選択するのが好ましい。特に、ホウ水素化ナトリウム及び水素化リチウムアルミニウムが好ましい。

【0017】

錯水素化物は、例えば、精製されるべき混合物の量に対して、5~50000ppmの、好ましくは50~25000ppmの、特に好ましくは100~10000ppmの量で添加される。錯水素化物の量は、不純物の量に依存し、該錯水素化物は、不純物の量に対して、少なくとも化学量論的であるが、好ましくは化学量論量を上回る。

30

【0018】

錯水素化物は、そのまま又は溶液において又は懸濁液として導入することができる。溶剤としては、当該水素化物と反応しない限りは水が、製造されるべきN-アルキル置換されたピロリドン、エーテル、例えばテトラヒドロフラン及びジエチルエーテルなどのエーテルが好ましい。製造されるべきN-アルキル置換されたピロリドンが特に好ましい。NaBH₄が使用される場合に、特に好ましくは水が溶剤として使用される。

【0019】

汚染されたN-アルキル置換されたピロリドンに、特に汚染されたN-メチルピロリドン(NMP)に添加される錯水素化物の添加は、10~350℃の温度で行うことができる。錯水素化物の温度及び滞留時間が互いに調整されている本発明による方法が好ましい。一般に当てはまるのは、温度が高くなるほど、所望の精製効果を得るために必要な所要滞留時間は短くなる。ここで、滞留時間が、例えば50~250℃の温度で0.1~10時間であり、その際、本発明による方法の間には、その温度は一定に保持する必要はない。該プロセスに必要な滞留時間は、汚染されたN-アルキル置換されたピロリドンが錯水素化物と一緒に反応される滞留時間と、蒸留の間に調整される滞留時間とから構成される。蒸留の間の滞留時間が既に十分であれば、別個の滞留時間ステップは省くことができる。

40

【0020】

蒸留は、断続的に又は連続的に行うことができる。その際、当業者には、あらゆる公知の蒸留塔が使用できる。

50

【0021】

例えば、断続的なプロセスが使用される場合には、以下のように行うことができる：

第一の工程において、汚染されたN-アルキル置換されたピロリドン、特にN-メチルピロリドン（NMP）を、錯水素化物と一緒に、攪拌槽中で、好ましくは不活性ガス雰囲気において初充填し、該物質を、例えば攪拌もしくはポンプ循環によって混合し、そして、場合により圧力下で、所望の温度に加熱し、そして該混合物を反応させる。引き続き、第二の工程において、内容物を、1もしくは複数の塔にポンプ圧送し、そして（断続的にもしくは連続的に）例えば水などの低沸点物と、場合により過剰に添加される錯水素化物及び形成された高沸点物を含有する高沸点物とを、前記N-アルキル置換されたピロリドンから分離除去する。

10

【0022】

上記の第一の工程を、蒸留する前に、1つの塔において行うこともできる。

【0023】

上記の第一の工程は、同様に連続的に実施することもできる。その際、改めて、蒸留に前接続された別個の容器又は蒸留塔を使用することができる。

【0024】

本方法の好ましい一実施形態は、汚染されたN-アルキル置換されたピロリドン、特に汚染されたN-メチルピロリドン（NMP）と錯水素化物とを、 γ -ブチロラクトンとメチルアミンとのNMPへの反応によって生成された反応排出物に添加することである。

【0025】

20

この混合物は、一般に、N-アルキル置換されたピロリドン、水及び相応のアミンを含有する。この変法は、好ましくは連続的に行われる。その際、第一の塔において、N-メチルピロリドン（NMP）の精製のためのアミン、特にメチルアミンと水との混合物を塔頂を介して分離除去し（塔圧力300～5000ミリバール、塔底温度100～250℃、汚染されたNMPの精製のため）、その塔底生成物は第二の塔（塔圧力20～500ミリバール、塔底温度120～230℃、汚染されたNMPの精製のため）に至り、そこで水及びNMPの精製のためのアミン、特にメチルアミンの残分を、塔頂を介して分離除去し、そして塔底生成物は、第三の塔（塔圧力20～300ミリバール、塔底温度120～230℃、汚染されたNMPの精製のため）に至り、そこで純粋なN-アルキル置換されたピロリドン、特にNMPを、塔頂もしくは側方拔出部を介して分離除去し、一方で塔底を介して高沸点物を排出する。

30

【0026】

この蒸留シーケンスには、例えば第二の塔において塔頂を介して水及びNMPの精製のためのアミン、特にメチルアミンを排出し、側方拔出部を介してN-アルキル置換されたピロリドン、特にNMPを排出し、そして塔底を介して高沸点物を排出するなどの変法も存在する。N-アルキル置換されたピロリドン、特にNMPは、純度の要求に応じて次に第三の塔において、記載されるように更に精製することができる。第二の塔が分離壁塔（Trennwandkolonne）として構成されている場合に、N-アルキル置換されたピロリドン、特にNMPは、側方拔出物として既に非常に純粋に取得され、第三の塔を省くことができる。

40

【0027】

使用される装置は、通常のステンレス鋼から製造されていて、全ての配管系及び塔内部取付物、例えば充填物なども同様である。N-アルキル置換されたピロリドン、特にNMPを、"エレクトロニクス等級"の品質で得るためには、使用されるタンクもステンレス鋼で構成し、そして保護ガス、例えば窒素などで成層させることが推奨される。場合により、N-アルキル置換されたピロリドン、特にNMPは、金属イオン及び／又は遊離の微量アミンの除去のために、付加的になおもイオン交換体に通される。

【0028】

更なる一変法は、水素を用いた水素化である。水素を用いた水素化は、水素化活性触媒の存在下で行われる。これらの触媒は、周期律表の元素であって、コバルト、ロジウム、

50

ルテニウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、金又はルテニウムの群から選択される元素を含有する。特に好ましくは、該元素は、ニッケル、ルテニウム、パラジウム、白金及び銅の群から選択される。前記触媒は、元素をその金属の形で及び／又は不溶性の化合物、例えば酸化物の形で含有するか、又は均一な可溶性の金属錯体である。

【0029】

水素化触媒は、均一系の可溶性の触媒として、又は不均一系触媒として使用することができる。均一系の可溶性の触媒が使用される場合に、該触媒は、好ましくはルテニウムを含有する。不均一系触媒の使用が特に好ましい。

【0030】

不均一系触媒で使用する可能な元素は、単独及び／又は混合物として使用することができる。前記触媒は、完全触媒 (Vollkatalysator)、含浸触媒又は沈殿触媒 (Faellkatalysator) として使用でき、ドーパントを有しても有さなくてもよい。触媒の担体又は骨格材料 (Geruestmaterial) のための例は、カーボン、例えば活性炭又はグラファイト、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化セリウム又は酸化ジルコニウムである。触媒中の水素化元素の割合は、0.001～90質量%であってよい。含浸触媒の場合には、その含有率は、好ましくは0.001～20質量%、特に好ましくは0.01～10質量%、殊に好ましくは0.1～5質量%である。殊に好ましい不均一系触媒は、活性炭上の、Pd、Pt、Ru、Cuである。

【0031】

好ましくは、接触水素化は、N-アルキル置換されたピロリドン、特にN-メチルピロリドン (NMP) がそれ自身、例えばピロリジンへと水素化されないように (これは損失を意味する)、圧力及び温度に関して、できる限り穏やかな条件下で行われるべきである。従って、圧力は320バールまで可能であるものの、100バールまでが好ましく、50バールまでが特に好ましい。下限値は、好ましくは常圧である。温度は、一般に20～250℃、好ましくは20～200℃、特に好ましくは20～150℃である。

【0032】

不均一系触媒による水素化は、固定床又は懸濁液中で実施することができる。好ましくは、固定床は、ダウンフロー方式 (Rieselfahrweise) 又はアップフロー方式 (Sumpffahrweise) であり、液体循環を有するか、又は好ましくは有さない。供給物は、水素と一緒に触媒床中に導かれる。反応排出物は、後続の蒸留で調整される圧力水準にまで少なくとも放圧される。

【0033】

本発明による蒸留工程 (I I I) のための条件は、錯水素化物の使用による水素化の場合と同じである。

【実施例】

【0034】

本発明を明確にするために、以下の実施例が役立つべきである。実施例に示される不純物の含有率は、ガスクロマトグラフィー (GC装置HP6890、FIDデテクタ、窒素キャリアーガス1.0mL/分 (一定流) ; スプリット比1:50 ; カラムRTX-1、30m、0.32mm、1.0µmフィルム ; 温度プログラム 80℃で開始、次に5℃/分で140℃まで、次に5℃/分で200℃まで、そして10分間等温、次に10℃/分で340℃まで、そして8分間等温) によって測定される。全ての試験は、窒素雰囲気下で実施した。水の値は、カール・フィッシャー滴定によって測定された。例に示されるN-メチルピロリドン (NMP) 並びに相応の不純物を使用した。

【0035】

比較例1

WO-A1 2011/030728に記載される蒸留

汚染されたNMPであって、3%の水と、500ppmの、デヒドロNMP (式Iの不純物)、オキソNMP (式VIの不純物) の群から選択される不純物を有するNMPを、

還流分配器を有する110cm長の充填体塔（Sulzer-Pack）において、130～140℃の塔底温度と、開始時の1000ミリバール（水分離）と90ミリバール塔頂圧との間の圧力で、還流対留出比50対1で分別蒸留した。2kgの装入物から出発して、全体で16の留出物フラクションが得られた。塔頂温度55～118℃で得られた第一の2つのフラクションにおいて、主に水が（>98%）見られた。100ミリバール及び塔頂温度122～126℃において、0.7%の水と99%を上回るNMPを有するフラクションが得られた。後続のフラクション4～13（一緒にして約1.5kg）は、1000ppmを下回る水、99.8%を上回る純度を有するが、まだ装入物中に既に存在していた不純物を有するNMPを含有する。フラクション14以降（一緒にして約300g）では、NMPは、不所望な不純物を含んでいなかった。この試験は、蒸留だけによっては、所望の純度を有するNMPとして、経済的に相応しくないほど少ない割合（約15%）のNMPしか回収できないことを示している。

10

【0036】

比較例2

比較例1と同じ出発物質を、500mLの活性炭を介して濾過し、引き続き比較例1と同様に蒸留した。濾過後に既に、GC分析により、濃度低減効果（Abreicherungseffekt）が現れないか又は有機不純物が生じ、蒸留の成果も比較例1と同様であることが示された。

【0037】

比較例3

比較例2を繰り返したが、活性炭の代わりにゼオライトを使用した。実施例2と同じ結果が得られた。

20

【0038】

本発明による例

実施例1

比較例1からの開始混合物に、1000ppmの NaBH_4 を加え、0.5時間にわたり105℃に加熱した。ガスクロマトグラフィー分析によって、もはや不所望な不純物は検出できなかった。引き続いての比較例1と同様の蒸留により、約95%のNMPが所望の純度で得られた。その際、主たる残分は、高すぎる含水率（>1000ppm）によって汚染されているに過ぎなかった。

30

【0039】

実施例2

実施例1を繰り返したが、不純物は、1000ppmでのN-メチルスクシンイミド（不純物V、 $\text{R}=\text{H}$ ）であった。同様の結果が得られた。

【0040】

実施例3

実施例1からの開始混合物300mLに、オートクレーブ中で1質量%の活性炭上パラジウム（5質量%）を加え、10バールの水素で加圧し、100℃に5時間にわたって加熱し、冷却、放圧及び触媒の濾別の後に、実施例1と同様に後処理した。式I及び式VIの不純物を含まない約95%の純粋なNMPが得られた。

40

【0041】

実施例4

実施例3を繰り返したが、相違点は、触媒として酸化アルミニウム上ニッケル（10質量%）を使用したことと、水素化を130℃で実施したことであった。再び、式I及び式VIの不純物を含まない約95%の純粋なNMPが得られた。

【0042】

実施例5

実施例2と同様に、500ppmのN-エチルスクシンイミド（不純物V、 $\text{R}=\text{Me}$ ）で汚染されたN-エチルピロリドンを使用した。 NaBH_4 の添加量は、1000ppmであった。N-エチルスクシンイミドをもはや含有しない95%を上回る純粋なN-エチ

50

ルピロリドンが得られた。

フロントページの続き

- (72)発明者 ロルフ ピンコス
 ドイツ連邦共和国 パート・デュルクハイム ビアケンタール 3アー
- (72)発明者 トーマス フォーグラー
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン ライファイゼンシュトラッセ 8
- (72)発明者 カール オット
 ドイツ連邦共和国 プランクシュタット ヴィルヘルムシュトラッセ 14

審査官 前田 憲彦

- (56)参考文献 特開平06-234738 (JP, A)
 特開2007-099690 (JP, A)
 特開平11-071346 (JP, A)
 特開2011-056484 (JP, A)
 米国特許出願公開第2004/0176589 (US, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 C07D 207/00
 CAplus/REGISTRY (STN)