申請日期	90. 7. 12
案號	90104865
類別	C07C255/46, C07C253/30, C07C253/16.

A4
C4

593236

（以上各欄由本局填註）

TP14734

發明 新型 專利說明書

一、發明新型名稱	中文	水中二甲胺基乙腈之彩色安定溶液及其製法
	英文	Colour-stable solution of dimethylaminoacetonitrile in water and process for preparing it
二、發明創作人	姓名	1.雷諾菲爾(Rainer FELL) 2.高茲威伯特(Götz WILBERT) 3.吐馬斯史塔飛爾德(Thomas STÄHRFELDT)
	國籍	1.德國 2.- 3.皆屬德國
	住、居所	1.德國隆維德 86462 菲格史塔思 11 2.德國哲斯歐菲 86368 維德史塔思 21 3.德國維安鎮 79576 維伯史塔思 130
三、申請人	姓名（名稱）	克拉瑞有限公司 (Clariant GmbH)
	國籍	德國
	住、居所（事務所）	德國富蘭克佛德安門 D-65929 布林史塔思 50
	代表人姓名	顧凱年(Dr.Güthlein) 歐德(Dr.Otto)

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

裝 訂 線

（由本局填寫）

承辦人代碼：	
大　　類：	
ＩＰＣ分類：	

A6
B6

本案已向：

德國（地區）　申請專利，申請日期：　　案號：　　，☑有　□無主張優先權

2000 年 3 月 3 日 10010593.9

有關微生物已寄存於：　　，寄存日期：　　，寄存號碼：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝　訂　線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

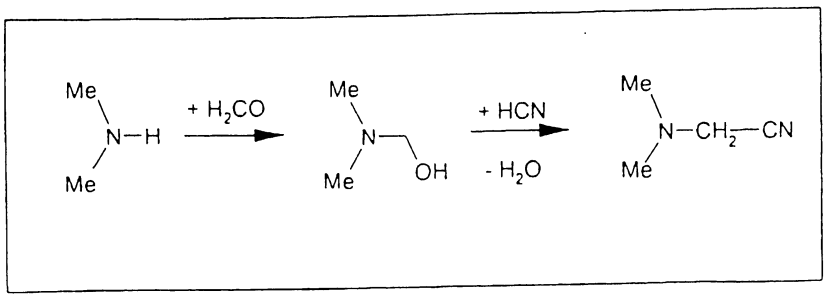
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 1 ）

本發明係於水中二甲胺基乙腈之彩色安定溶液及其製造過程。

氨基乙腈已被知悉數十年(W. Eschweiler, Annalen 1894, 279, 34-44)，這類化合物之工業產品代表，已被記述於例如：DE-A-2503582。這該化合物爲各種精製化學物之其價值起始原料，例如，各種甘氨酸的衍生物可由此產物生產。因此 N,N-二甲基甘氨酸鉀鹽能由 N,N-二甲胺基乙腈與氫氧化鉀皂化而得(DE-A-2503582)。以 N,N-二甲胺基乙腈與氯反應可得殺黴菌劑 2-甲基亞氨基-3-(4'-氯酚)-4,5-雙(三氟甲基亞氨基)噻唑啉之起始化合物，四氯乙烯雙異氰二氯(DE-A-2748964)。N,N-二甲胺基乙腈亦爲 α-Sinensal 之合成組成阻礙物，其爲做爲香料之倍半萜烯醛(GB-A-1467751)。

二甲胺基乙腈(此後以 DMAA 表示)是以胺和液體氫氰酸，與甲醛源(福馬林、對-甲醛)來調製，通常的程序爲緩慢結合甲醛水溶液與液體氫氰酸和二甲基胺水溶液[Strecker 氨基酸合成的第一步驟(H. Beyer, Lehrbuch der Organischen Chemie, 23rd edition, Hirzel Verlag, Stuttgart, 1998, p. 302)]。此反應能在攪拌的容器或各自在繼續運轉的混合器中完成。



（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 2 ）

對-甲醛與液體氫氰酸及二甲基胺水溶液的反應亦可達成最終所欲的產物。此須注意在工業上用固體(對-甲醛)常導致不想要和昂貴額外之複雜，然可存於甘氨酸的合成中(Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, Volume 7,4th edition, 1974, VCH, Weinheim, p. 432)。

DMAA的水溶液可在此反應後獲得。可呈現在最終的產物之更多的化學品通常爲低濃度而爲所使用之胺，殘餘福馬林，HCN，二甲胺基甲醇中間體)，雙(二甲胺基)甲烷及各種穩定劑。穩定劑是爲，例如，使甲醛水溶液穩定之物質。在很多情況下DMAA溶液之純度爲重要關鍵，因此濃度應儘可能低，特別是起動原料及對健康有傷害之副產物。

亦發現DMAA溶液的品質會因貯存而變壞，此處之彩色溶液特爲儲存時損壞之特徵。因此，通常工業應用是在儲存前更立即處理或蒸餾DMAA溶液，前者邏輯上通常不可能進行而後者累贅及使DMAA溶液顯著昂貴。

因此需要以廉價的方法直接獲得在安定貯存狀態之非常純的DMAA溶液。

驚奇的發現當甲醛水溶液以2,4-二胺基-6-苯基-1,3,5-三吡(苯并鳥糞酸)穩定時可獲得DMAA彩色安定水溶液。

甲醛水溶液習慣上由醇類穩定一通常是甲醇。然而

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210×297公釐)

五、發明說明（ 3 ）

如果甲醛溶液是以苯并鳥糞酸而穩定，此溶液與二甲胺(較宜爲水溶液)和液體氫氰酸溫和反應可得非常純且安定貯存而無進一步反應之 DMAA 溶液。本發明所調製的 DMAA 溶液與蒸餾的 DMMA 具有相等之儲存穩定性且較習知調製溶液更佳，較特別爲彩色的安定性上。

穩定劑，若并鳥糞酸尤其以甲醛爲準而爲 0.05～0.7 重量%之濃度爲有利使用。

一個合適的 DMAA 溶液可由二甲胺與液體氫氰酸和甲醛源(福馬林或對- 甲醛)在 2,4-二胺基-6-苯基-1,3,5-三哄及水的存在下，溫度爲 0～50℃，由 5 分鐘～5 小時反應而獲得,如果甲醛溶液一開始爲負電，同時加入一點氨水溶液，調製成中間產物之二甲胺基乙醇，氫氰酸可隨後迅速加入。然而在上述任一個步驟中溫度不可超過 50℃，較佳爲一個步驟皆在 25℃～35℃完成，此反應亦適合於連續操作過程，相同地，溫度也維持於 50℃以下。

起始物質可以化學計算總數或輕微的過量下使用，較佳爲每 1 莫耳的氫氰酸使用 0.98～1.02 莫耳的甲醛及 0.95～1.10 莫耳的二甲胺。

本發明即提供由甲醛源來調製 DMAA 水溶液的過程，特別是甲醛水溶液，二甲胺和氫氰酸，其中反應混合物包括 2,4-二胺基-6-苯基-1,3,5-三哄(苯并鳥糞酸)，基於甲醛爲濃度 0.001 至 5 重量%較高於前反應

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4 規格(210×297 公釐)

五、發明說明（ 4 ）

，起始物質以每莫耳氫氯酸爲前面的甲醛及 0.95～1.10 莫耳的二甲胺之化學計量或比率使用。

甲醛源可用氣態或液態之對- 甲醛或甲醛或甲醛水溶液。後者以水中之 20～50 重量%濃度甲醛爲有利，尤其爲水溶液中具 30 至 40 重量%甲醛有用。二甲胺可以液態或氣態使用，或更有利地以水溶液使用，在後者情況中，二甲胺以 20 至 80 重量%之水溶液存在，尤其以 35 至 65 重量%有利。

使用本發明之穩定劑的驚奇反應爲限制以 DMAA 水溶液，因爲其他少量胺形成是水溶性氨基乙腈。

可假定習知不滿意的 DMAA 溶液的貯存穩定性是歸因於爲福馬林穩定劑之甲醇的存在。避免甲醇的存在能以選用對一甲醇來克服，此改變關係到固體過程的問題及相對高成本，那是不爲企求者。雖然用對-甲醛可調製十分清澈的 DMAA 溶液，在合成後立即具有很好的顏色(完全可與該蒸餾溶液比較)，但貯存時照樣傾向絕對變成更黑。

因此說明含 2,4-二胺基-6-苯基-1,3,5-三吡之 DMAA 溶液比用對甲醛所調製的未含 2,4-二胺基-6-苯基-1,3,5-三吡的 DMAA 溶液明顯地較色相安定。只有在 DMAA 溶液進行昂貴的蒸餾(其爲 47%的 DMAA 與 53%的水爲共沸混合物，R.A. Turner, J. Am. Chem. Soc. 1946, 68, 1607-1608)可除去 2,4-二胺基-6-苯基-1,3,5-三吡。因此爲在 2,4-二胺基-6-苯基-1,3,5-

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準 (CNS)A4 規格 (210×297 公釐)

五、發明說明（ 5 ）

三咔存在下的合成給予相似於蒸餾可達成的色相安定，但省卻了額外與高成本的步驟過程。

本發明因此也提供含有 2,4-二胺基-6-苯基-1,3,5-三咔之 DMAA 溶液。在 DMAA 溶液中 2,4-二胺基-6-苯基-1,3,5-三咔其於 DMAA 濃度爲 0.001 至 2.0 重量%，較佳爲 0.1 至 0.25 重量%。

下列舉例說明本發明。百分比爲重量百分比。

實例：

比較例 1

從甲醇一安定的甲醛調製 DMAA 水溶液

83g 的福馬林(36%強度水中溶液，以甲醛穩定；100 莫耳的甲醇)置於反應器及 77g 的二甲胺溶液(60%強度水中溶液，1.02 莫耳二甲胺)以 20 分鐘滴入(溫度低於 35℃)。該溶液冷卻至約 20℃，在此時加入 27g(1.00 莫耳)的氫氰酸(溫度低於 35℃)，並在約 20℃下再攪拌此混合液 1 小時。此產物溶液包括 45%DMAA 在水中及無須加工即可進一步做爲合成過程之生原料。

下列中，ICN 爲依照 DIN 6162 碘顏色號碼；L*ab 爲依照 DIN 6174 之顏色指標。

此值爲合成後及在黑暗密閉玻璃容器中的各儲存時間之直接測量。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4 規格(210×297 公釐)

五、發明說明（6）

測量的時間	ICN	L*	a	b
合成後即刻	0.2	100.1	-0.7	1.7
貯存在黑暗 4 天	0.3	100.3	-1.1	2.6
貯存在黑暗 10 天	0.5	100.0	-1.7	4.4
貯存在黑暗 30 天	1.4	98.7	-3.2	8.7

比較例 2：

由對-甲醛調製之 DMAA 水溶液：

77g 的二甲胺溶液(60%強度水中溶液，1.02 莫耳的二甲胺)置於反應器，同時少許加入 31g 的對-甲醛(溫度低於 35℃)。此溶液冷卻至約 20℃，同時少許加入 27g(1.00 莫耳)的氫氰酸(溫度低於 35℃)。此溶液加熱至約 40℃持續 5 分鐘以資充分溶解對-甲醛，然後在約 20℃攪拌 1 小時。

此產物溶液包含 63%DMAA 水溶液，且無須加工可進一步做爲合成過程之生原料。

測量的時間	ICN	L*	a	b
合成後即刻	0.1	100.1	-0.3	0.9
貯存在黑暗 4 天	0.1	100.2	-0.5	1.4
貯存在黑暗 10 天	0.4	99.9	-1.1	3.1
貯存在黑暗 30 天	1.1	99.7	-3.2	8.1

比較例 3：

以蒸餾純化 DMAA 水溶液的調製

比較例 1 之產物溶液在大氣壓力下分段蒸餾。49%

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210×297公釐)

五、發明說明（ 7 ）

強度 DMAA 由共沸蒸餾獲得。

測量的時間	ICN	L*	a	b
合成後即刻	0.0	100.1	-0.3	0.9
貯存在黑暗 4 天	0.0	100.5	-0.2	0.5
貯存在黑暗 10 天	0.0	100.3	-0.3	0.7
貯存在黑暗 30 天	0.3	100.1	-1.0	2.4

比較例 4：

由 2,4-二胺基-6-苯基-1,3,5-三吡(苯井鳥糞酸)安定之甲醛調製 DMAA 溶液：

81g 的福馬林[37%強度水中溶液，以 840ppm 的 2,4-二胺基-6-苯基-1,3,5-三吡安定，100 莫耳的甲醇]置於反應器，滴加 20 分鐘之 77g 的二甲胺溶液(60%強度水中溶液，1.02 莫耳二甲胺)(溫度低於 35℃)。此溶液冷卻至約 20℃，同時少許加入 27g(1.00 莫耳)的氫氰酸(溫度低於 35℃)，此混合物在約 20℃攪拌另 1 小時。產物溶液包含 45%DMAA 水溶液，且無須加工可進一步做爲合成過程之生原料。

測量的時間	ICN	L*	a	b
合成後即刻	0.0	100.3	-0.1	0.2
貯存在黑暗 4 天	0.0	100.4	-0.2	0.5
貯存在黑暗 10 天	0.3	99.4	-0.5	1.2
貯存在黑暗 30 天	0.6	99.8	-1.7	4.4

表：隨時間改變的顏色

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4 規格(210×297 公釐)

五、發明說明（8）

5ml的DMAA水溶液貯存於黑暗的密閉玻璃容器。

來自各實例的溶液	合成後即刻之ICN	4天後之ICN	10天後之ICN	30天後之ICN
No.1	0.2	0.3	0.5	1.4
No.2	0.1	0.1	0.4	1.1
No.3	0.0	0.0	0.0	0.3
No.4	0.0	0.0	0.3	0.6

各測量值清楚顯示本發明所調製DMAA溶液之優異的色彩穩定性，幾乎與額外以蒸餾純化之溶液同樣地良好。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

A5
B5

四、中文發明摘要（發明之名稱：　水中二甲胺基乙腈之彩色安定溶液及其製法　）

本發明係關於一種由甲醛源、二甲醛及氫氰酸調製之色彩安定的二甲胺基乙腈水溶液之過程，其中反應混合物包含在反應前基於甲醛之 0.001-5 重量%濃度之 2,4-二胺基-6-苯基-1,3,5-三吡(苯并鳥糞酸；benzoguanamine)，及以化學計量或比率爲 0.98-1.02 莫耳之甲醛與 0.95-1.10 莫耳之氫氰酸的起始物質。所形成之產物無須進一步純化步驟，即使於長期儲存下亦可維持色彩安定。

英文發明摘要（發明之名稱：　）

Colour-stable solution of dimethylaminoacetonitrile in water and process for preparing it

Colour-stable solution of dimethylaminoacetonitrile in water and process for preparing it

The present invention relates to a process for preparing a colour-stable, aqueous dimethylaminoacetonitrile solution from a formaldehyde source, dimethylamine and hydrocyanic acid, wherein the reaction mixture contains 2,4-diamino-6-phenyl-1,3,5-triazine (benzoguanamine) in a concentration of from 0.001 to 5% by weight, based on formaldehyde, prior to the reaction and the starting substances are used stoichiometrically or in a ratio of 0.98 – 1.02 mol of formaldehyde and 0.95 – 1.10 mol of dimethylamine per mol of hydrocyanic acid. The resulting product remains colour-stable without a further purification step even after prolonged storage.

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝　訂　線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

93.1.14

公告本

六、申請專利範圍

第 90104865 號「水中二甲胺基乙腈之彩色安定溶液及其製法」專利案

(93 年 1 月14日修正本)

六、申請專利範圍：

1.一種由甲醛源與二甲醛及氫氰酸調製色彩安定二甲胺基乙腈水溶液之方法，其中反應混合物包含在反應前基於甲醛之 0.001-5 重量%濃度之 2,4-二胺基-6-苯基-1,3,5-三吡(苯并鳥糞酸；(benzoguonamine)，及以化學計量或比率爲 0.98-1.02 莫耳之甲醛與 0.95-1.10 莫耳之氫氰酸的起始物質。

2.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中 2,4-二胺基-6-苯基-1,3,5-三吡之濃度爲 0.05-0.7 重量%。

3.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中起始物質反應由 5 分鐘至 5 小時。

4.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中起始物質於連續操作製造過程中結合。

5.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中反應溫度爲 0-50 ℃。

6.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中反應溫度爲 25-35 ℃。

7.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中甲醛源爲甲醛水溶液(福馬林)。

8.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中甲醛源爲對甲醛。

9.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中於起始二甲胺水溶

六、申請專利範圍

液中之二甲胺濃度爲 20-80 重量%。

10.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中於起始二甲胺水溶液中之二甲胺濃度爲 35-65 重量%。

11.一種二甲胺基乙腈水溶液，其包含基於二甲胺基乙腈之 0.001-2.0 重量%濃度之 2,4-二胺基-6-苯基-1,3,5-三吡。

12.如申請專利範圍第 11 項之二甲胺基乙腈水溶液，其包含基於二甲胺基乙腈之 0.01-0.25 重量%濃度之 2,4-二胺基-6-苯基-1,3,5-三吡。