



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102131768 B

(45) 授权公告日 2014.08.20

(21) 申请号 200980132293.6

(22) 申请日 2009.08.17

(30) 优先权数据

12/194,267 2008.08.19 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011.02.21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2009/053973 2009.08.17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/021956 EN 2010.02.25

(73) 专利权人 纳尔科公司

地址 美国伊利诺伊州

(72) 发明人 约翰·D·莫里斯

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 刘蕾 沙捷

(51) Int. Cl.

C07C 231/02 (2006.01)

C07C 233/04 (2006.01)

(56) 对比文件

US 2311548, 1943.02.16, 第1页实施例A、
第3页右栏第20-29行、表1.

J. Drobnik, et al.. Enzymatic Cleavage of Side Chains of Synthetic Water-Soluble Polymers. 《Makromol. Chem.》. 1976, 第177卷第2833-2848页.

Yoshio Iwakura, et al.. Synthesis of N-[1-(1-Substituted 2-oxopropyl)] acrylamides and -methacrylamides. Isolation and Some Reactions of Intermediates of the Dakin-West Reaction. 《The Journal of Organic Chemistry》. 1967, 第32卷(第2期), 第440-443页.

审查员 楼兴隆

权利要求书1页 说明书4页

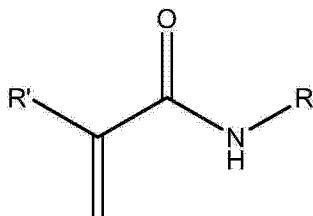
(54) 发明名称

制备 N-烷基(烷基)丙烯酰胺的方法

(57) 摘要

本发明提供了制备 N-烷基(烷基)丙烯酰胺的方法。在一般实施方式中,本发明提供了一种制备 N-烷基(烷基)丙烯酰胺的方法,包括提供包含 N-烷基胺的水溶液并向该水溶液中加入碱和(烷基)丙烯酸酐以形成沉淀的 N-烷基(烷基)丙烯酰胺。

1. 一种制备 N- 异丙基甲基丙烯酰胺的方法,所述方法包括:
提供包含异丙胺的水溶液;
向该水溶液中加入碱和一定量的甲基丙烯酸酐以形成沉淀的 N- 异丙基甲基丙烯酰胺,
其中所述沉淀的 N- 异丙基甲基丙烯酰胺具有以下结构:



- 其中 R' 是甲基且 R 是异丙基,
其中于 20 到 30°C 的温度将所述甲基丙烯酸酐和碱加入所述水溶液中,
其中向水溶液中加入等摩尔量的所述甲基丙烯酸酐和碱,和
任选地过滤所述水溶液以从该水溶液中去除沉淀的 N- 异丙基甲基丙烯酰胺。
2. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述碱选自氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵及其组合。
3. 如权利要求 1 所述的方法,还包括在真空下干燥经沉淀和经过滤的 N- 异丙基甲基丙烯酰胺。
4. 一种制备 N- 异丙基甲基丙烯酰胺的方法,所述方法包括:
提供包含异丙胺的水溶液;
向所述水溶液中加入碱和一定量的甲基丙烯酸酐以形成沉淀的 N- 异丙基甲基丙烯酰胺;
任选地过滤所述水溶液以从该水溶液中去除所述沉淀的 N- 异丙基甲基丙烯酰胺;
任选地对过滤出的沉淀的 N- 异丙基甲基丙烯酰胺进行清洗以从 N- 异丙基甲基丙烯酰胺中去除任何污染物。
5. 如权利要求 4 所述的方法,其中所述碱是氢氧化钠水溶液。
6. 如权利要求 5 所述的方法,其中将所述甲基丙烯酸酐和所述氢氧化钠水溶液同时加入异丙胺的水溶液中。

制备 N- 烷基（烷基）丙烯酸酰胺的方法

发明领域

[0001] 本发明一般地涉及 N- 烷基（烷基）丙烯酸酰胺。更具体地说，本发明涉及制备 N- 烷基（烷基）丙烯酸酰胺的方法及使用该 N- 烷基（烷基）丙烯酸酰胺的方法。

背景技术

[0002] 当存在诸如胺、氢氧化物、醇盐等的亲核试剂时酸酐具有相对高的反应性。丙烯酸酐及（甲基）丙烯酸酐与诸如胺的亲核试剂的反应产生相应的丙烯酸或（甲基）丙烯酸，以及作为另一种单体的随后的亲和加成产物。所得 N- 烷基（烷基）丙烯酸酰胺能用作聚合性气体水合物抑制剂的构造件。然而，这些反应存在与最终产品纯化和副反应控制相关的问题。

发明内容

[0003] 本发明涉及制备 N- 烷基（烷基）丙烯酸酰胺的方法。在一般实施方式中，本发明提供了一种制备 N- 烷基（烷基）丙烯酸酰胺的方法。所述方法包括提供包含 N- 烷基胺的水溶液和向该溶液中加入碱和（烷基）丙烯酸酐以形成沉淀的 N- 烷基（烷基）丙烯酸酰胺。

[0004] 在一个实施方式中，所述方法还包括过滤所述水溶液以从该水溶液中去除沉淀的 N- 烷基（烷基）丙烯酸酰胺。过滤出的 N- 烷基（烷基）丙烯酸酰胺沉淀可进一步进行清洗以从所述沉淀的 N- 烷基（烷基）丙烯酸酰胺中去除任何污染物。

[0005] 在一个实施方式中，被去除的污染物基本上是（烷基）丙烯酸盐副产物。

[0006] 在一个实施方式中，于低于约 30℃ 的温度向所述水溶液中加入所述（烷基）丙烯酸酐和碱。

[0007] 在一个实施方式中，所述 N- 烷基胺包括具有化学式 $H_2N(R)$ 的化合物，其中 R 是诸如具有 1 ~ 8 个碳单元的直链烃基和具有 1 ~ 8 个碳单元的支链烃基的烷基基团。

[0008] 在一个实施方式中，所述包括 R 的烷基基团包含杂原子，所述杂原子为氧、硫或其组合。

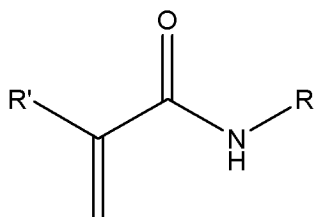
[0009] 在一个实施方式中，所述 N- 烷基胺是甲胺、乙胺、1- 丙胺、2- 丙胺、1- 丁胺、2- 丁胺、1- 甲基 -1- 丙胺、2- 甲基 -1- 丙胺或其组合。

[0010] 在一个实施方式中，所述（烷基）丙烯酸酐是二（烷基）丙烯酸酐。

[0011] 在一个实施方式中，所述碱是氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵或其组合。

[0012] 在一个实施方式中，所述沉淀的 N- 烷基（烷基）丙烯酸酰胺具有以下结构：

[0013]



[0014] 其中 R 选自具有 1 ~ 8 个碳单元的直链烃基和具有 1 ~ 8 个碳单元的支链烃基，

且 R' 选自氢和甲基。

[0015] 在一个实施方式中, R' 是甲基且 R 是异丙基。

[0016] 在另一个实施方式中, 本发明提供了一种制备 N- 烷基 (甲基) 丙烯酰胺的方法。所述方法包括提供包含 N- 烷基胺的水溶液和向所述水溶液中加入碱和一定量的 (甲基) 丙烯酸酐以形成沉淀的 N- 烷基 (甲基) 丙烯酰胺。

[0017] 在一个实施方式中, 所述方法还包括过滤所述水溶液以从该水溶液中去掉所述沉淀的 N- 烷基 (甲基) 丙烯酰胺。

[0018] 在一个实施方式中, 所述方法还包括对过滤出的沉淀的 N- 烷基 (甲基) 丙烯酰胺进行清洗以从 N- 烷基 (甲基) 丙烯酰胺中去除任何污染物。

[0019] 本发明的优点在于提供了一种制备 N- 烷基 (烷基) 丙烯酰胺的改进方法。

[0020] 本发明的另一个优点是提供了一种制备 N- 烷基 (甲基) 丙烯酰胺的改进方法。

[0021] 其它特征和优点如本文所述, 并且将从以下详细描述中明显可见。

具体实施方式

[0022] 本发明涉及制备 N- 烷基 (烷基) 丙烯酰胺的方法及使用该 N- 烷基 (烷基) 丙烯酰胺的方法。在一般实施方式中, 使用水性方法以从 N- 烷基胺与 (烷基) 丙烯酸酐 (例如丙烯酸酐、(甲基) 丙烯酸酐) 的反应来制备 N- 烷基 (烷基) 丙烯酰胺。所制得的 N- 烷基 (烷基) 丙烯酰胺具有合适的质量以用于后续的自由基聚合反应及其它类似化学过程。

[0023] 本发明实施方式中的 N- 烷基 (烷基) 丙烯酰胺的制备方法相对于文献中所述的以前的方法的一些优点在于该方法的易提纯性和对副反应的控制。另外, 溶剂 (如水) 的非挥发性在反应过程中提供了另一项优点。该反应可于相对低的温度进行, 因此相对于在较高温度时可能会在胺和丙烯酸之间发生的其它可能的副反应 (如 Michael- 型反应) 而言有利于所需的加成产物。

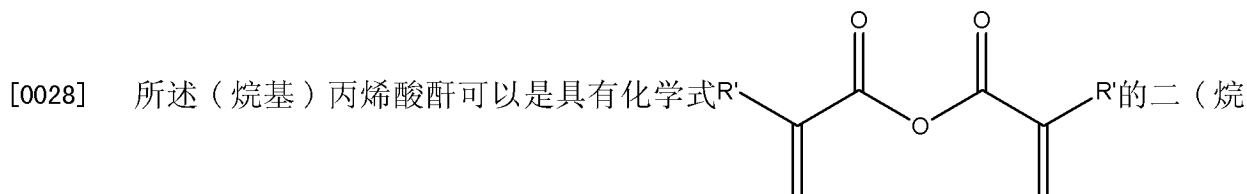
[0024] 如这里所用的, “烷基” 表示通过去除单个氢原子而得自直链或支链饱和烃的单价基团。代表性的烷基基团包括甲基, 乙基, 正丙基和异丙基, 正丁基、仲丁基、异丁基和叔丁基, 等等。

[0025] 在一般实施方式中, 本发明提供了一种制备 N- 烷基 (烷基) 丙烯酰胺的方法。所述方法包括提供包含 N- 烷基胺的水溶液和向该水溶液中加入碱和 (烷基) 丙烯酸酐。可边搅拌该水溶液, 边向该水溶液中加入所述碱和 (烷基) 丙烯酸酐。可依次或同时加入所述碱和 (烷基) 丙烯酸酐的水溶液。或者可选地, 可制备碱和 (烷基) 丙烯酸酐的水溶液, 然后加入 N- 烷基胺。通过胺与酸酐之间的反应形成的所制得的 N- 烷基 (烷基) 丙烯酰胺单体可作为相对纯的产物从反应混合物中沉淀出来。

[0026] 在一个实施方式中, 可向所述水溶液中加入约等摩尔量的 (烷基) 丙烯酸酐和碱。所述碱可以是任何合适的碱, 诸如, 例如, 氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵等。可于低于约 30°C 的温度将所述 (烷基) 丙烯酸酐和碱加入所述水溶液中或将所述 (烷基) 丙烯酸酐和碱在所述水溶液中混合。在另一个实施方式中, 可于约 20°C 到约 30°C 的温度将所述 (烷基) 丙烯酸酐和碱加入所述水溶液中或将所述 (烷基) 丙烯酸酐和碱在所述水溶液中混合。

[0027] 在一个实施方式中, 所述方法还包括过滤所述水溶液以从该水溶液中去掉沉淀的 N- 烷基 (烷基) 丙烯酰胺。该方法还可包括对过滤出的沉淀的 N- 烷基 (烷基) 丙烯酰胺

进行清洗以从所述 N-烷基（烷基）丙烯酸酰胺中去除任何污染物。

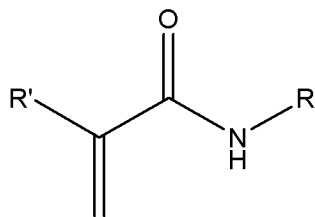


在一个优选实施方式中，所述（烷基）丙烯酸酐是（甲基）丙烯酸酐（ R' 是 H 或甲基）且最终沉淀的产物是 N-烷基（甲基）丙烯酸酰胺。用于 N-烷基（烷基）丙烯酸酰胺单体的甲基丙烯酸酐原料是可商购的，或者可使用多种已知技术中的任何一种来制备。

[0029] 在一个实施方式中，所述 N-烷基胺包括具有化学式 $\text{H}_2\text{N(R)}$ 的化合物，其中 R 是诸如具有 1～8 个碳单元的直链烃基或具有 1～8 个碳单元的支链烃基的烷基基团。应理解，环烷基是支链烷基的一个子类。只要碳原子数保持在 1～8 的范围内，所述包含 R 的烷基基团可包括杂原子，所述杂原子可为氧和 / 或硫，在一个实施方式中，所述 N-烷基胺可为甲胺、乙胺、1-丙胺、2-丙胺、1-丁胺、2-丁胺、1-甲基-1-丙胺、2-甲基-1-丙胺或其组合。

[0030] 在一个实施方式中，所述 N-烷基（烷基）丙烯酸酰胺具有以下结构：

[0031]



[0032] 其中 R 选自具有 1～8 个碳单元的直链烃基和具有 1～8 个碳单元的支链烃基，且 R' 选自氢和甲基。在一个实施方式中， R' 是甲基且 R 是异丙基。

[0033] 在另一个实施方式中，本发明提供了一种制备 N-烷基（甲基）丙烯酸酰胺的方法。所述方法包括提供包含 N-烷基胺的水溶液和向该水溶液中加入碱和一定量的（甲基）丙烯酸酐以形成沉淀的 N-烷基（甲基）丙烯酸酰胺。所述方法还可包括过滤所述水溶液以从所述水溶液中去除所述沉淀的 N-烷基（甲基）丙烯酸酰胺和对过滤出的沉淀的 N-烷基（甲基）丙烯酸酰胺进行清洗以从所述 N-烷基（甲基）丙烯酸酰胺中去除任何污染物。

实施例

[0034] 通过举例的方式且不受限制，以下实施例说明了本发明的多个实施方式并进一步举例说明了使用根据本发明实施方式的 N-烷基（烷基）丙烯酸酰胺进行的实验测试。

[0035] 实施例 1

[0036] 以下实验利用水性反应条件来制备 N-异丙基甲基丙烯酸酰胺（IPMA）：

[0037] 向配有机机械搅拌器、冷凝器和热电偶的 250ml 三颈树脂烧瓶中加入 32 克水。用冰浴将该水冷却到 5～9℃。边搅拌边向该经冷却的水中慢慢加入 6 克异丙胺。

[0038] 经由两个独立的注射泵同时向所述经冷却的、搅拌中的异丙胺溶液中加入以下组分：1) 甲基丙烯酸酐（16.53 克，94% 纯度），和 2) 氢氧化钠（8.12 克）的 50wt. % 水溶液。所述甲基丙烯酸酐和氢氧化钠溶液各自经 1 小时的时间加入，同时保持反应温度低于

30℃。在此期间,在反应混合物中形成了沉淀。在所有试剂均已加入之后,使反应混合物再搅拌 1 小时,然后过滤反应器内容物。在将所回收的固体真空干燥之后,得到 10.7 克产物(IPMA)。核磁共振(NMR)分析显示得到了包含 93% IPMA、4%水和 3%杂质的产物。

[0039] 应理解对本领域技术人员来说可显而易见地对本文所述的优选实施方式做出各种变化和修改。可做出这样的变化和修改而不背离本发明主题的精神和范围且不削弱其所意图的优点。因此意味着这些变化和修改被所附权利要求所涵盖。