

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002年10月3日 (03.10.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/076944 A1

- (51) 国際特許分類: C07D 207/27 予541-0043 大阪府 大阪市 中央区高麗橋四丁目1番1号 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/02901
- (22) 国際出願日: 2002年3月26日 (26.03.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2001-89872 2001年3月27日 (27.03.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社日本触媒 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) [JP/JP];
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 宇賀村 修吉 (UGAMURA, Shukichi) [JP/JP]; 予564-0035 大阪府 吹田市 中の島町4-5 2 Osaka (JP). 杉浦 秀人 (SUGIURA, Hideto) [JP/JP]; 予210-0805 神奈川県 川崎市 川崎区伊勢町9-1 8 Kanagawa (JP). 矢野 斉 (YANO, Hitoshi) [JP/JP]; 予562-0032 大阪府 箕面市 小野原西1丁目8-1 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 小田島 平吉, 外(ODAJIMA, Heikichi et al.); 予107-0052 東京都 港区 赤坂1丁目9番15号 日本自転車会館 小田島特許事務所 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: METHOD OF PURIFYING N-(2-HYDROXYETHYL)-2-PYRROLIDONE

(54) 発明の名称: N-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンの精製方法

(57) Abstract: A method by which N-(2-hydroxyethyl)-2-pyrrolidone having a high purity sufficient to enable the compound to be used as an intermediate for N-vinyl-2-pyrrolidone is obtained from a liquid reaction mixture obtained by reacting γ -butyrolactone with 2-aminoethanol, i.e., a liquid comprising N-(2-hydroxyethyl)-2-pyrrolidone, one or more compounds having a lower boiling point than N-(2-hydroxyethyl)-2-pyrrolidone, and one or more compounds having a higher boiling point than N-(2-hydroxyethyl)-2-pyrrolidone. The method is characterized by distilling the liquid reaction mixture with a distillation column to thereby obtain through the column top a distillate comprising N-(2-hydroxyethyl)-2-pyrrolidone and compounds having a lower boiling point than it and obtain a bottom liquid comprising compounds having a higher boiling point than N-(2-hydroxyethyl)-2-pyrrolidone.

(57) 要約:

γ -ブチロラクトンと2-アミノエタノールを反応させて得られる反応液、すなわち、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドン、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンより沸点の低い化合物及びN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンより沸点の高い化合物を含有する液、からN-ビニル-2-ピロリドンの中間原料として用いるに十分な高い純度のN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンを得る方法が提供される。該方法は、該反応液を、蒸留塔を用いて蒸留し、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンより沸点の低い化合物及びN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンを含む液を塔頂からの留出液として得る一方、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンより沸点の高い化合物を含む液をボトム液として得る、ことを特徴とする。

WO 02/076944 A1



(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特

許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

N-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンの精製方法

技術分野

本発明は、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンの精製方法に関するものである。N-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンから分子内脱水反応により誘導されるN-ビニル-2-ピロリドンは、ポリ-N-ビニル-2-ピロリドンの原料モノマーとして有用であり、ポリ-N-ビニル-2-ピロリドンは、医薬品、食品添加剤、パーソナルケア用品等の原材料として広範な用途を有している。

10 背景技術

N-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンを製造する方法としては、 γ -ブチロラクトンと2-アミノエタノールを液相で開環付加させて4-ヒドロキシ-N-(2-ヒドロキシエチル)-ブタナミド中間体を得、次いで水を触媒として用い、この中間体を加熱により分子内脱水反応させる方法 [特公昭47-21420号、同49-20585号、及び特公昭54-22973号公報 (=米国特許第3,867,405号)] が知られている。

この反応生成物は、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドン、脱水反応で生成する水、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンより沸点の低い化合物 (以下、低沸点成分と略す)、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンより沸点の高い化合物 (以下、高沸点成分と略す) 等からなる複雑な組成を有している。従って、この反応生成物から低沸点成分及び高沸点成分を除いて高純度 (99.9重量%以上) のN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンを得るために蒸留等の精製工程が必要となる。しかし、上記公報には、この反応生成物から高純度のN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンを回収する方法については全く開示されていなかった。

一方、ピロリドン類ではあるが全く物性の異なるN-メチル-2-ピロリドンについては、その精製及び回収方法が多くの公報で開示されている。

日本特許第2,785,629号及び日本特許第3,024,414号公報には、第一蒸留塔の塔頂から低沸点成分を留出させることを特徴とするピロリドン類の

製造方法が開示されている。

特開2001-2638号公報には、第一蒸留塔のボトム液温度を90～200℃、ボトム液の平均滞留時間を10分～8時間とし、未反応アミン及び水を含む低沸点成分を塔頂より留出させる一方、塔底より供給物中に含まれていたピロリドン類の2～15重量%相当量を抜き出し、残部のピロリドン類を側流として回収する高純度ピロリドン類の製造方法が開示されている。また特開2001-2640号公報には、第一蒸留塔のボトム液温度を90～200℃、ボトム液の平均滞留時間を10分～8時間とし、供給物中に含まれていたピロリドン類の2～15重量%相当量を第一蒸留塔の塔底より除去する一方、塔頂から低沸点成分及び残部のピロリドン類を留出させ、次いで該塔頂留出物を第二蒸留塔に供給して、塔頂から低沸点成分を留出させ、塔底からピロリドン類を回収する高純度ピロリドン類の製造方法が開示されている。

発明の開示

このように、N-ビニル-2-ピロリドンの合成に使用する中間原料としての、純度が高く及び低沸点成分の少ないN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンを得る方法を開示する従来技術は全くなかった。

N-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンの原料の1つであるγ-ブチロラク톤はN-ビニル-2-ピロリドン合成時に不活性な挙動を示す。γ-ブチロラク톤がN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドン中に残存していると、N-ビニル-2-ピロリドン合成時にほとんどが残存する。

γ-ブチロラク톤の沸点温度は、合成されたN-ビニル-2-ピロリドンの沸点温度と近く、精製工程での分離が容易でないため、得られるN-ビニル-2-ピロリドンの純度低下及び精製コスト上昇の要因となる。

一方、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンの原料の1つである2-アミノエタノールがN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドン中に残存していると、N-ビニル-2-ピロリドン合成時に種々の複素環式アミン類が副生して、得られるN-ビニル-2-ピロリドンの着色や不快な臭いの原因になる。

本願発明者等は、前記の公報に記載の方法を参考にN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンの蒸留精製を試みたが、いずれの方法でもN-ビニル-2

ーピロリドンの中間原料として用いるのに十分に満足できる高純度のN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンを得ることができなかった。

特に、特開2001-2638号及び特開2001-2640号公報記載の操作及びボトム液温度の条件では、N-ビニル-2-ピロリドンの原料として利用可能なN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンは全く得られなかった。
5 恐らく、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンは前記公報の発明の目的化合物である2-ピロリドンやN-アルキルピロリドンとは大きく物性が異なるため、前記公報記載の操作条件はN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンの製造には適用できないのであろう。例えば、前記公報の記載に従ってボトム液温度を90~200℃にするためには、塔内圧力を6.67hPa(5.0mmHg)以下にする必要があるが、そのときには塔頂温度が10℃程度となるため、コンデンサー冷却コストが大幅に増加し、経済的な不利がもたらされる。

種々検討したところ、本発明者等は、(1) N-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンは前記公報に記載の目的化合物であるN-アルキルピロリドンよりも沸点が高い為に蒸留塔内が総じて高い温度での操作にならざるを得ないこと、
15 (2) 反応液中の高沸点化合物が前記公報の方法の場合とは構造を異にし且つ反応性が高い為に、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドン製造時の反応液組成物中に含まれる高沸点成分の一部が蒸留精製中に熱分解してγ-ブチロラクトンや2-アミノエタノールが生成すること、(3) 前記公報記載の方法では、熱分解で生成したγ-ブチロラクトンや2-アミノエタノールがN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンに同伴することを避けられないこと、及び(4) これらの諸現象がN-ビニル-2-ピロリドンの中間原料として用いるのに十分に満足できる高純度のN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンを得ることができない原因であること、を見い出した。

これらの知見からすれば、上記の特公昭54-22973号公報(=米国特許第3,867,405号)に記載の方法で得られる生成物からN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンを常法に従う蒸留操作により回収する場合には、
25 反応液中に含まれる高沸点成分の熱分解によって、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンの純度低下を招くおそれがあることが明らかである。

従って、本発明の目的は、 γ -ブチロラクトンと2-アミノエタノールを反応させて得られたN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドン、低沸点成分及び高沸点成分を含有する反応液からN-ビニル-2-ピロリドンの中間原料として用いるのに十分に満足できる高純度のN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンを得るための方法を提供することにある。

本願発明者らは、前記の目的を達成するべく鋭意検討した結果、 γ -ブチロラクトンと2-アミノエタノールを反応させて得られたN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドン、低沸点成分及び高沸点成分を含有する液を蒸留してN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンを回収するにあたり、高沸点成分を最初に除去し、次いで低沸点成分及び残りの高沸点成分を除去することで、高沸点成分の熱分解による不純物の混入を抑制することができ、高純度N-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンを効率的かつ安定的に回収することができることを見出した。

斯くして、本発明によれば、 γ -ブチロラクトンと2-アミノエタノールを反応させて得られるN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドン、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンより沸点の低い化合物及びN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンより沸点の高い化合物を含有する液を、蒸留塔を用いて蒸留してN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンを精製する方法であって、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンより沸点の低い化合物及びN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンを含む液を塔頂からの留出液として得る一方、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンより沸点の高い化合物を含む液をボトム液として得ることを特徴とするN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンの精製方法が提供される。

本発明の方法においては、好ましくは、上記の蒸留塔（以下、第一の蒸留塔と称す）は200～260℃のボトム液温度及び6.67～66.7hPa（5.0～50mmHg）の塔頂圧力で、操作される。

本発明の方法によれば、第一の蒸留塔から留出された前記留出液を、第二の蒸留塔を用いて蒸留し、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンより沸点の低い化合物を含む液を塔頂からの留出液として得ると共に、精製されたN-

(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドン蒸留塔の塔底より上の位置から側流として得ることができる。

本発明の方法によれば、また、第一の蒸留塔から留出された前記留出液を、第二の蒸留塔を用いて蒸留し、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンより沸点の低い化合物を含む液を塔頂からの留出液として得ると共に、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンを含む液をボトム液として得たのち、該ボトム液を、第三の蒸留塔を用いて蒸留することにより、精製されたN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドン蒸留液として得ることができる。

要するに、本発明においては、熱分解してγ-ブチロラクトンや2-アミノエタノールを生成する高沸点成分を第一の蒸留塔による蒸留工程でN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンから分離し（この工程では分解物を生じてもかまわない）、次いで該分離されたN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドン蒸留液を第二の蒸留塔で或いは第二及び第三の蒸留塔で蒸留することにより純度の高いN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドン蒸留液を得ることができる。

15 図面の簡単な説明

添付の図面において、

図1は本発明によるN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンの精製方法を実施するための、蒸留塔2本を有する装置の平面図であり、及び

図2は本発明によるN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンの精製方法を実施するための、蒸留塔3本を有する装置の平面図である。

20 発明の実施の形態

以下、本発明について、図1を参照しながら、さらに詳細に説明する。図1において、1は第一蒸留塔、2は第二蒸留塔、3は反応液の供給ライン、4は凝縮器、5は還流ライン、6は供給ライン、7は高沸点成分の抜き出しライン、8は凝縮器、9は還流ライン、10は低沸点成分の抜き出しライン、11は製品のN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンの側流抜き出しライン、12は高沸点成分の抜き出しラインである。

本発明に係るN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンの精製方法において、蒸留操作の対象となる液は、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリ

ドン、低沸点成分及び高沸点成分を含有する混合液である。

上記の液は、例えば、特公昭54-22973号公報（＝米国特許第3,867,405号）等の開示された製法によって得られる。具体例としては、 γ -ブチロラクトンと2-アミノエタノール及び水を密封型耐圧反応器中で攪拌して開環付加反応させた後、さらに加熱して分子内脱水反応させることによって得られるN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドン反応液が挙げられるが、該反応液を得る方法については特にこれに限定されるものではない。

本明細書において、高沸点成分とは、その沸点がN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンより高い物質をいい、低沸点成分とは、その沸点がN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンより低い物質をいう。

低沸点成分は、例えば、 γ -ブチロラクトン、2-アミノエタノール及び水が挙げられるが、特にこれに限定されるものではない。

前記反応液はまず、反応液供給ライン3を経て第一の蒸留塔1に供給される。第一蒸留塔の塔頂からは、低沸点成分（例えば2-ピロリドン等の副生成物、 γ -ブチロラクトン、2-アミノエタノール、水等）及びN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンを含む液を留出させる。

この蒸留塔内では、高沸点成分の一部が熱分解して γ -ブチロラクトンや2-アミノエタノール等を生成するが、これらもN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンと共に塔頂部より留出する。

第一の蒸留塔では、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンの一部を高沸点成分と共に、塔底の高沸点成分抜き出しライン7より排出する。排出するN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンの量は、第一蒸留塔への供給物中に含まれているN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンの0.5～5.0重量%、好ましくは1.0～4.0重量%であればよい。

低沸点成分及びN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンを含む上記第一蒸留塔の塔頂からの留出物は、凝縮器4で凝縮し、その一部が還流ライン5を經由して蒸留塔1へ戻される以外は、供給ライン6を経て第二蒸留塔2に供給される。

第二の蒸留塔では、低沸点成分、例えば γ -ブチロラクトン、2-アミノエタ

ノール、水等、を含む液を塔頂から留出させる一方、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンの一部を塔底から高沸点成分と一緒に抜き出す。抜き出すN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンの量は、第二蒸留塔への供給物中に含まれているN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンの0.5~5.0重量%、好ましくは1.0~4.0重量%であればよい。目的とするN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンは側流として得られる。詳しくいうと、塔頂から留出した低沸点成分は凝縮器8で凝縮し、その一部が還流ライン9を經由して蒸留塔2へ戻される以外は、ライン10を経て排出される。一方、高沸点成分は抜き出しライン12より排出され、目的とする極めて高純度なN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンは塔底より上に位置するライン11より側流として得られる。

本発明によれば、上記図1に示す方法のほか、図2に示す精製装置を用いる方法によっても、目的とする高純度なN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンを回収することができる。図2において、13は供給ライン、14は第三蒸留塔、15は凝縮器、16は還流ライン、17は製品のN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンの抜き出しライン、18はボトム液抜き出しラインである。1~10は図1と同じである。

図2の方法の場合、第二蒸留塔2の底からN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンを含む液がライン13を経て第三蒸留塔14へ供給されて蒸留される。第三蒸留塔14では、塔底から第三蒸留塔への供給液中に含まれていたN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンの一部をボトム液抜き出しライン18より抜き出す。抜き出すN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンの量は、第三蒸留塔への供給物中に含まれているN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンの0.5~5.0重量%、好ましくは1.0~4.0重量%であればよい。一方、塔頂からは、凝縮器15で凝縮した極めて高純度のN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンが製品抜き出しライン17から得られる。

N-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンは、発火温度が270℃前後の化合物であり、分解して発火しやすいので、安全上、260℃以下のボトム温度（蒸留操作中に最も温度が高くなのはボトム液である）で蒸留することが好ま

しい。特に好ましくは、250℃以下のボトム液温度で蒸留すると、蒸留塔2及び14内でのN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンの分解が極めて抑制される結果、更に容易に高純度のN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンを得ることができる。

5 また、蒸留中のボトム液温度の下限は、コンデンサー冷却コスト及び減圧器の能力を勘案して定められるが、好ましくは200℃、更に好ましくは210℃である。

10 第一蒸留塔の塔頂圧力は、好ましくは6.67~66.7hPa(5.0~50.0mmHg)の範囲で、さらに好ましくは13.3~53.3hPa(10.0~40.0mmHg)の範囲で、制御される。塔頂圧力が6.67hPa未満であると、コンデンサー冷却コストが増加し、一方、66.7hPaを越えると、ボトム液の組成にもよるが、ボトム液温度が260℃以上に上昇するおそれがある。

15 本発明に用いる蒸留塔は、段数に特に制限は無いが、各工程での還流比に応じて3ないし30の理論段数のものでよく、及び構造にも特に制限は無いが、同じ蒸留圧力でボトム液温度をより低く抑える目的で、圧力損失の小さい充填塔形式の蒸留塔が好適である。

実施例

20 以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を逸脱しない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

実施例において、ガスクロマトグラフィー分析は下記の条件により実施した。

型式：GC-14B 株式会社島津製作所製

カラム：SPB-1キャピラリー SUPELCO社製

GC感度：10¹

25 検出器：FID

実施例1

反応容器内にγ-ブチロラクトン、2-アミノエタノール及び水を仕込み、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンの製造を行った。2-アミノエタノール/γ-ブチロラクトンのモル比は1.0、γ-ブチロラクトン/水のモル

比は1. 1、反応温度は250℃及び反応時間は2時間、であった。

得られた反応生成物は、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドン73.0重量%、低沸点成分21.1重量%(2-アミノエタノール0.1重量%、 γ -ブチロラクトン1.0重量%及び水20.0重量%)及び高沸点成分5.9重量%を含有するものであった。この反応生成物から、図1に示す装置を用いて、
5 下記するようにして、精製N-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンを回収した。

5段(実段数)を有する第一蒸留塔の第4段の上部に設けられた原料供給口に、上記反応生成物をライン3より供給した。第一蒸留塔における蒸留は、圧力53.2 hPa(40 mmHg)、ボトム液温度約250℃、塔頂温度約40℃及び還流比0.3なる条件で操作した。
10

第一蒸留塔の塔底から、第一蒸留塔に供給したN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンの2.0重量%を高沸点成分と共にライン7より抽出し、第一蒸留塔の塔頂から、低沸点成分及びN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリ
15 ドンを含む液を留出液として取得した。

次いで、上記第一蒸留塔の塔頂からの留出物をライン6より5段(実段数)を有する第二蒸留塔に供給し、圧力133 hPa(100 mmHg)、ボトム液温度約230℃、塔頂温度約50℃及び還流比2.0なる条件で操作した。

第二蒸留塔の塔頂から、低沸点成分を含む留出液を取得した。第二蒸留塔の塔
20 底から、第二蒸留塔に供給したN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンの1.0重量%を抜き出し、ライン11から、目的物であるN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンを回収した。

上記の回収されたN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンは、99.9重量%(ガスクロ分析値)という非常に高い純度を有するものであった。この
25 ものの不純物測定によれば、 γ -ブチロラクトン(低沸点成分)の含量は120 ppmであり、2-アミノエタノール(低沸点成分)及び高沸点成分は検出されなかった。

実施例2

実施例1で得られたものと同じ組成を持つ反応混合物から、図2に示す装置を

用いて、下記するようにして、精製N-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドン₅を回収した。第一蒸留塔の蒸留は実施例1と同様に操作した。

第一蒸留塔の塔頂からの留出物をライン6より5段(実段数)を有する第二蒸留塔に供給し、圧力133hPa(100mmHg)、ボトム液温度約230℃、
5 塔頂温度約50℃及び還流比2.0なる条件で操作した。塔頂から低沸点成分を留出させる一方、塔底から、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンを含む液を回収し、ライン13より5段(実段数)を有する第三蒸留塔へ供給した。

第三蒸留塔では、13.3hPa(10mmHg)の減圧下、ボトム液温度約170℃及び塔頂温度約165℃なる条件で蒸留操作し、塔底から、第三蒸留塔
10 への供給液中に含まれていたN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンの1.0重量%を含む液をライン18より抜き出す一方、塔頂から、製品であるN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンを回収した。

この回収されたN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンは、99.9重量%(ガスクロ分析値)という非常に高い純度を有するものであった。このもの
15 の不純物測定によれば、 γ -ブチロラクトン(低沸点成分)の含量は100ppmであり、2-アミノエタノール(低沸点成分)及び高沸点成分は検出されなかった。

実施例3

第一蒸留塔の操作圧力を133hPa(100mmHg)と変更した以外は、
20 実施例2と同様にして実施した。塔頂温度は約60℃及びボトム液温度は約270℃であった。

回収したN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンは、99.8重量%(ガスクロ分析値)という非常に高い純度を有するものであった。このものの不
25 純物測定によれば、 γ -ブチロラクトン(低沸点成分)の含量は0.2重量%及び2-アミノエタノール(低沸点成分)の含量は220ppmであった。高沸点成分は検出されなかった。

比較例1

実施例1で得られたものと同じ組成を持つ反応混合物を、下記の方法で処理した。まず、5段(実段数)を有する第一蒸留塔の第3段の上部に設けられた原料

供給口に反応生成物を供給し、133 hPa (100 mmHg) の減圧下、ボトム液温度約110℃、塔頂温度約50℃及び還流比0.2で操作した。

第一蒸留塔の供給液中に含まれていた低沸点成分の95%を塔頂から留出させ、一方、塔底から、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンを含むボトム液を回収し、これを10段(実段数)を有する第二蒸留塔に供給した。

第二蒸留塔における蒸留は、圧力133 hPa (100 mmHg)、ボトム液温度約250℃、塔頂温度約50℃及び還流比5.0なる条件で操作した。塔頂から、低沸点成分を含む留出液を取り出し、塔底から、第二蒸留塔への供給液中に含まれていたN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンの5.0重量%を抜き出し、第8段の上部から、製品であるN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンを側流として回収した。

この回収されたN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンの純度は、実施例1におけるものに較べて低く、97.4重量%(ガスクロ分析値)であった。このものの不純物測定によれば、 γ -ブチロラクトン(低沸点成分)の含量は0.4重量%、2-アミノエタノール(低沸点成分)の含量は5 ppm及び高沸点成分の含量は2.2重量%であった。

産業上の利用可能性

以上に詳述したとおり、本発明の方法によれば、蒸留中に容易に熱分解して γ -ブチロラクトンや2-アミノエタノールを生成する高沸点成分が効果的に除去され、結果として、N-ビニルピロリドンの中間原料として用いるのに十分に満足できる高純度のN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンを得ることができる。

請求の範囲

1. γ -ブチロラクトンと2-アミノエタノールを反応させて得られるN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドン、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンより沸点の低い化合物及びN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンより沸点の高い化合物を含有する液を、蒸留塔を用いて蒸留してN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンを精製する方法であって、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンより沸点の低い化合物及びN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンを含む液を塔頂からの留出液として得る一方、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンより沸点の高い化合物を含む液をボトム液として得ることを特徴とするN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンの精製方法。
2. 前記蒸留塔が200~260℃のボトム液温度で操作される請求項1記載の方法。
3. 前記蒸留塔が6.67~66.7 hPa (5.0~50 mmHg) の塔頂圧力で操作される請求項1又は2に記載の方法。
4. 前記蒸留塔から留出された前記留出液を、第二の蒸留塔を用いて蒸留し、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンより沸点の低い化合物を含む液を塔頂からの留出液として得る一方、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンを蒸留塔の塔底より上の位置から側流として得る請求項1~3のいずれか一つに記載の方法。
5. 前記蒸留塔から留出された前記留出液を、第二の蒸留塔を用いて蒸留し、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンより沸点の低い化合物を含む液を塔頂からの留出液として得る一方、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンを含む液をボトム液として得る請求項1~3のいずれか一つに記載の方法。
6. 前記の第二の蒸留塔からのボトム液を、第三の蒸留塔を用いて蒸留し、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンを塔頂からの留出液として得る請求項5記載の方法。

Fig. 1

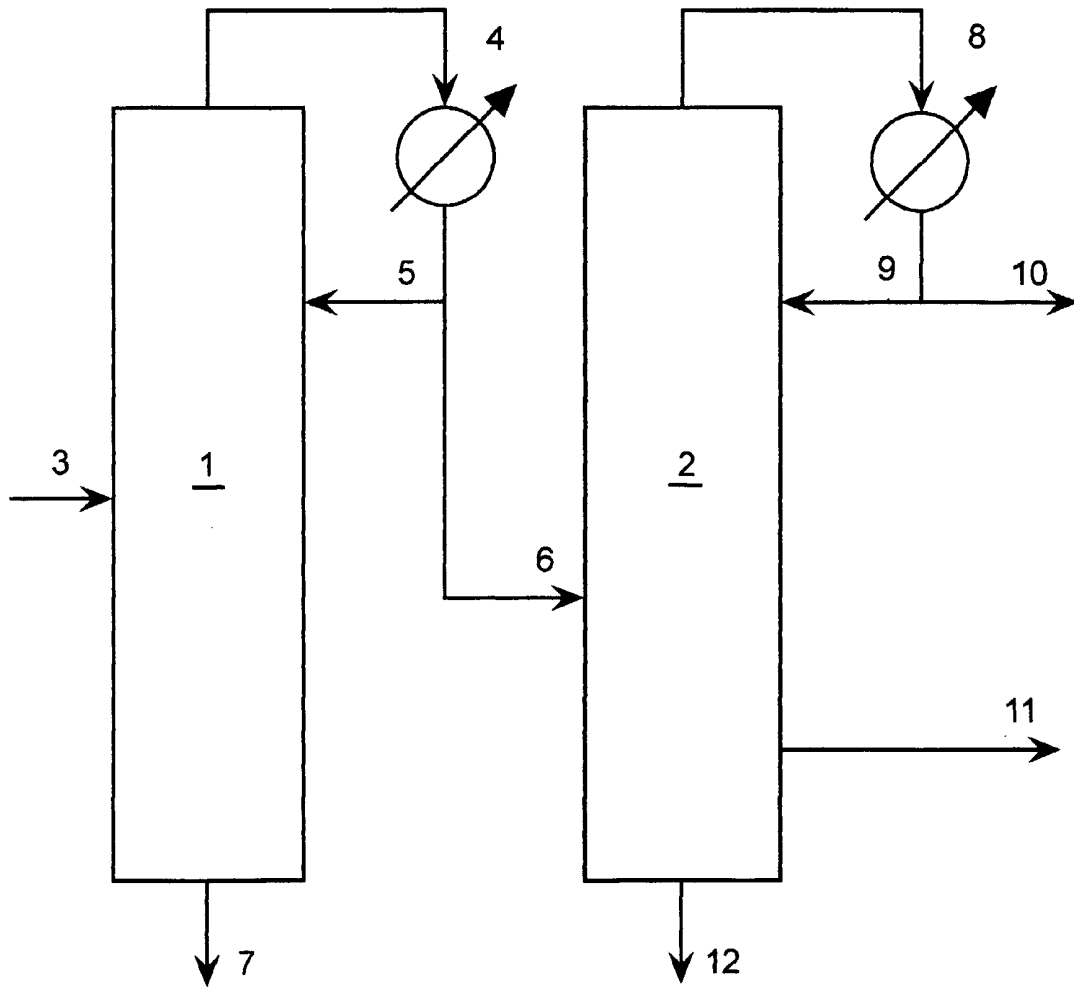
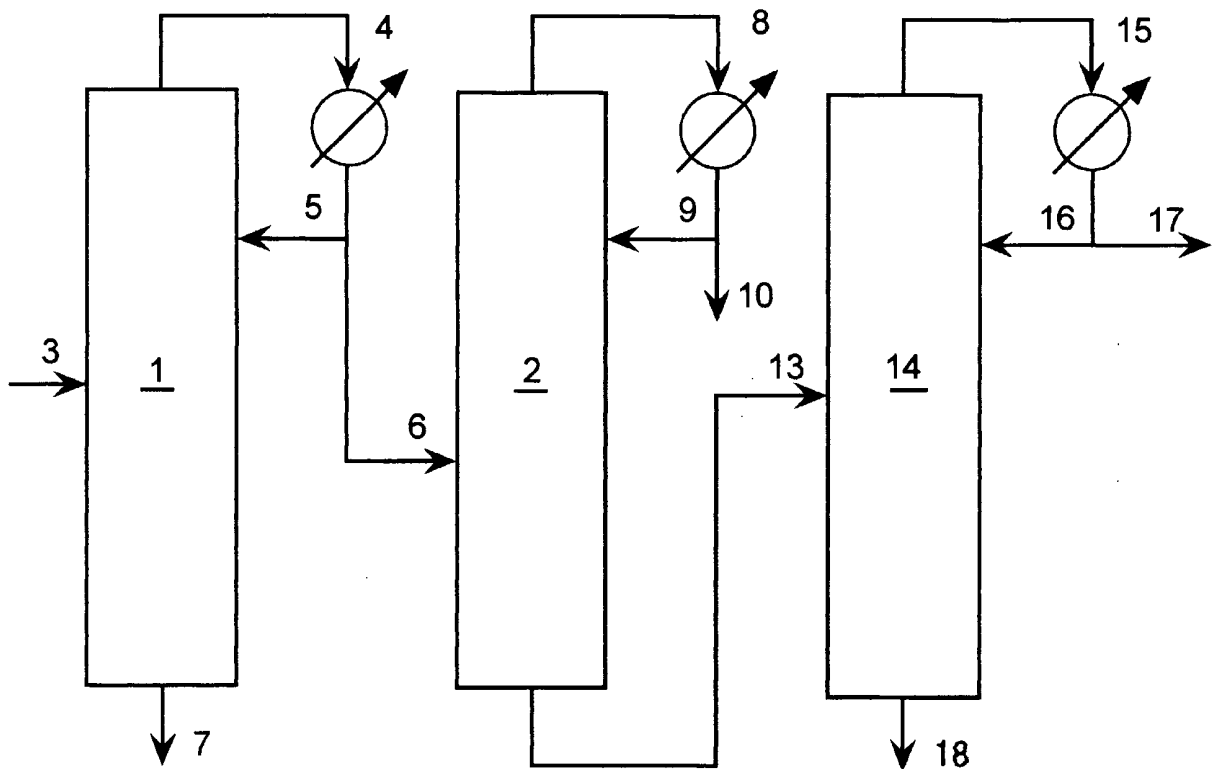


Fig. 2




INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/02901

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl⁷ C07D207/27</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>								
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl⁷ C07D207/27</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CA (STN), REGISTRY (STN), WPIDS (STN)</p>								
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>US 3875184 A (GAF Corp.), 01 April, 1975 (01.04.75), Full text (Family: none)</td> <td>1-6</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	US 3875184 A (GAF Corp.), 01 April, 1975 (01.04.75), Full text (Family: none)	1-6
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.						
A	US 3875184 A (GAF Corp.), 01 April, 1975 (01.04.75), Full text (Family: none)	1-6						
<p><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>								
<p>* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>		<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family</p>						
<p>Date of the actual completion of the international search 17 May, 2002 (17.05.02)</p>		<p>Date of mailing of the international search report 04 June, 2002 (04.06.02)</p>						
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office</p>		<p>Authorized officer</p>						
<p>Facsimile No.</p>		<p>Telephone No.</p>						

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C07D207/27		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C07D207/27		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CA (STN), REGISTRY (STN), WPIDS (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 3875184 A (GAF Corporation) 1975.04.01, 文献全体 (ファミリーなし)	1-6
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		
の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 17.05.02	国際調査報告の発送日 04.06.02	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 内藤 伸一	4P 8615 
電話番号 03-3581-1101 内線 3492		