



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201738202 A

(43)公開日：中華民國 106 (2017) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：106101426

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 01 月 16 日

(51)Int. Cl. : C07C231/12 (2006.01)

C07C231/24 (2006.01)

C07C233/05 (2006.01)

(30)優先權：2016/02/22 日本

2016-031378

(71)申請人：昭和電工股份有限公司 (日本) SHOWA DENKO K. K. (JP)

日本

(72)發明人：田中直行 TANAKA, NAOYUKI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：1 共 25 頁

(54)名稱

N－乙烯基羧酸醯胺之製造方法

METHOD OF PRODUCING N-VINYLCARBOXYLIC ACID AMIDE

(57)摘要

本發明係提供著眼於反應所生成之不純物的不飽和醛類之 N-乙烯基羧酸醯胺之製造方法。該 N-乙烯基羧酸醯胺之製造方法為，特徵係 N-乙烯基羧酸醯胺之製造方法中，具有將 N-乙烯基羧酸醯胺中不飽和醛類之含量控制於 20 質量 ppm 以下之步驟。

The invention is related to a method of producing N-vinylcarboxylic acid amide. The method is characterized by focusing on an unsaturated aldehyde contained as an impurity produced by the reaction. The method includes a step of controlling a content of unsaturated aldehydes in N-vinylcarboxylic acid amide to 20 ppm by mass or less.

發明摘要

※申請案號：106101426

※申請日：106 年 01 月 16 日

※IPC 分類：*C07C 231/12* (2006.01)
C07C 231/24 (2006.01)
C07C 233/05 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

N-乙烯基羧酸醯胺之製造方法

Method of producing N-vinylcarboxylic acid amide

【中文】

本發明係提供著眼於反應所生成之不純物的不飽和醛類之 N-乙烯基羧酸醯胺之製造方法。該 N-乙烯基羧酸醯胺之製造方法為，特徵係 N-乙烯基羧酸醯胺之製造方法中，具有將 N-乙烯基羧酸醯胺中不飽和醛類之含量控制於 20 質量 ppm 以下之步驟。

【英文】

The invention is related to a method of producing N-vinylcarboxylic acid amide. The method is characterized by focusing on an unsaturated aldehyde contained as an impurity produced by the reaction. The method includes a step of controlling a content of unsaturated aldehydes in N-vinylcarboxylic acid amide to 20 ppm by mass or less.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

N-乙烯基羧酸醯胺之製造方法

Method of producing N-vinylcarboxylic acid amide

【技術領域】

[0001] 本發明係有關製造凝聚劑、液體吸收劑、增黏劑所使用之 N-乙烯基羧酸醯胺系聚合物時所用之產業上實用的單體即 N-乙烯基羧酸醯胺之製造方法。

本申請書係基於 2016 年 2 月 22 日於日本申請之特願 2016-031378 號主張優先權，且援用其內容。

【先前技術】

[0002] 目前為止已有各種 N-乙烯基羧酸醯胺之製造方法的提案。例如已知的由羧酸醯胺、乙醛及乙醇製造中間物之 N-(1-烷氧基乙基)羧酸醯胺後，藉由將其熱分解或接觸分解而合成之方法。又如已知的由羧酸醯胺與乙醛合成亞乙基雙羧酸醯胺後，將其分解為 N-乙烯基羧酸醯胺與羧酸醯胺之方法。

[0003] 一般單體之聚合性深受其所含有之不純物的阻礙聚合物質之含量的影響。該阻礙聚合物質一般可藉由以各種方法精製處理單體，而將含量降至容許濃度以下。

[0004] 就該觀點，以蒸餾、萃取、再結晶等之精製

方法處理上述藉由熱分解或接觸分解而合成之 N-乙烯基羧酸鹽胺時，可提升 N-乙烯基羧酸鹽胺之純度，而提高其聚合性。曾揭示之該精製方法如，專利文獻 1 之使用水與芳香族烴進行萃取之方法；專利文獻 2 之由混合有機溶劑進行冷卻晶析之方法；專利文獻 3 之使用無機鹽水溶液與芳香族烴進行萃取之方法；專利文獻 4 之使用多價醇進行萃取蒸餾之方法等。但上述任何方法均難製造可安定得到凝聚劑、液體吸收劑、增黏劑等能利用之高分子量聚合物用之單體的，具有良好聚合性之 N-乙烯基羧酸鹽胺。

[0005] 專利文獻 5 中曾報告，合成高分子量之 N-乙烯基羧酸鹽胺系聚合物時，減少所使用之 N-乙烯基羧酸鹽胺中之 N-1,3-丁二烯基羧酸鹽胺含量係重點。又曾明示 N-1,3-丁二烯基羧酸鹽胺之含量為 30 質量 ppm 以下之 N-乙烯基羧酸鹽胺具有高聚合性。又曾記載減少該物用之精製處理方法。

〔先前技術文獻〕

〔專利文獻〕

[0006]

[專利文獻 1] 日本特開昭 61-289069 號公報

[專利文獻 2] 日本特開昭 63-132868 號公報

[專利文獻 3] 日本特開平 2-188560 號公報

[專利文獻 4] 美國專利第 4401516 號

[專利文獻 5] 日本特開平 8-81428 號公報

【發明內容】

〔發明所欲解決之課題〕

[0007] 但即使減少 N-1,3-丁二烯基羧酸鹽胺含量之 N-乙烯基羧酸鹽胺，其聚合性仍不足，推想有任何阻礙聚合物質存在。

〔解決課題之方法〕

[0008] 經本發明者們專心檢討後發現，有關 N-乙烯基羧酸鹽胺之聚合性，除了 N-1,3-丁二烯基羧酸鹽胺外，不飽和醛也會阻害 N-乙烯基羧酸鹽胺之聚合性。另外經由 N-（1-烷氧基乙基）羧酸鹽胺之 N-乙烯基羧酸鹽胺之製造法中，蒸餾 N-（1-烷氧基乙基）羧酸鹽胺前，調節粗 N-（1-烷氧基乙基）羧酸鹽胺之 pH，可減少混入最終所得之 N-乙烯基羧酸鹽胺中之不飽和醛量，藉此可完成聚合性良好之 N-乙烯基羧酸鹽胺之製造法。

[0009] 即，本發明係由下述各項形成。

[1] 一種 N-乙烯基羧酸鹽胺之製造方法，其特徵為，具有將 N-乙烯基羧酸鹽胺中之不飽和醛類之含量控制於 20 質量 ppm 以下之步驟。

[2] 如[1]所記載之 N-乙烯基羧酸鹽胺之製造方法，其中具有利用由 N-（1-烷氧基乙基）羧酸鹽胺脫醇之反應而得 N-乙烯基羧酸鹽胺之步驟，又，控制前述不飽和醛類含量之前述步驟為，含有

藉由將第一種粗 N-（1-烷氧基乙基）羧酸鹽胺之 pH

調整為 8.0~8.5，得第二種粗 N-（1-烷氧基乙基）羧酸醯胺之步驟，與

藉由蒸餾前述第二種粗 N-（1-烷氧基乙基）羧酸醯胺，而精製 N-（1-烷氧基乙基）羧酸醯胺之步驟。

[3] 如[2]所記載之 N-乙烯基羧酸醯胺之製造方法，其中另含有，以羧酸醯胺、乙醛與乙醇，或羧酸醯胺與乙醛二烷基縮醛為原料，製造 N-（1-烷氧基乙基）羧酸醯胺之步驟，

[4] 如[1]~[3]中任一項所記載之 N-乙烯基羧酸醯胺之製造方法，其中前述 N-乙烯基羧酸醯胺為 N-乙烯基乙醯胺。

[5] 如[2]~[4]中任一項所記載之 N-乙烯基羧酸醯胺之製造方法，其中前述蒸餾精製步驟之處理前調整前述第一種粗 N-（1-烷氧基乙基）羧酸醯胺之 pH 時，係藉由 30~48 質量%之氫氧化鈉水溶液或氫氧化鉀水溶液進行。

[6] 如[1]~[5]中任一項所記載之 N-乙烯基羧酸醯胺之製造方法，其中前述不飽和醛類為含有由巴豆醛、2-乙基-2-丁烯醛、2-甲基-2-戊烯醛、2-己烯醛、2,4-己二烯醛、2,4-辛二烯醛、2,4,6-辛三烯醛及反式-2-辛烯醛所成群中所選擇之至少一種化合物，前述不飽和醛類之含量為巴豆醛、2-乙基-2-丁烯醛、2-甲基-2-戊烯醛、2-己烯醛、2,4-己二烯醛、2,4-辛二烯醛、2,4,6-辛三烯醛及反式-2-辛烯醛之合計量。

發明之效果

[0010] 藉由本發明可製造具有較高聚合性之 N-乙烯基羧酸醯胺。

【圖式簡單說明】

[0011]

圖 1 為，N-乙烯基羧酸醯胺之製造步驟流程。

【實施方式】

[0012]

(N-乙烯基羧酸醯胺之製造方法)

本發明之 N-乙烯基羧酸醯胺之製造方法的特徵為，具有將 N-乙烯基羧酸醯胺中之不飽和醛類之含量控制為 20 質量 ppm 以下之步驟。本發明之 N-乙烯基羧酸醯胺之製造方法可具有，利用由 N-(1-烷氧基乙基)羧酸醯胺脫醇之反應而得 N-乙烯基羧酸醯胺之步驟，又可具有藉由將第一種粗 N-(1-烷氧基乙基)羧酸醯胺之 pH 調整為 8.0~8.5，而得第二種粗 N-(1-烷氧基乙基)羧酸醯胺之步驟，與藉由蒸餾前述第二種粗 N-(1-烷氧基乙基)羧酸醯胺，而精製 N-(1-烷氧基乙基)羧酸醯胺之步驟。

本發明一實施形態所揭示之製造 N-乙烯基羧酸醯胺之全部步驟如圖 1 所示。

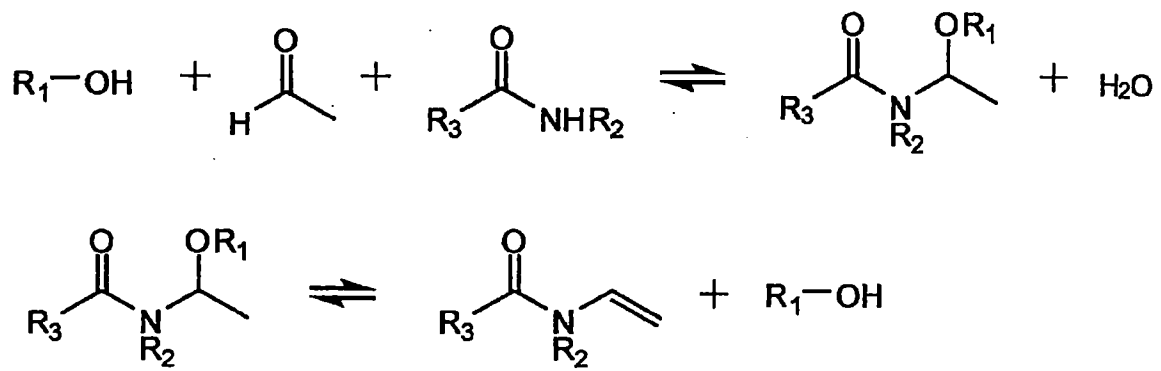
下面將更詳細說明本實施形態之例示。

藉由反應製造之含有 N-(1-烷氧基乙基)羧酸醯胺的

粗 N-（1-烷氧基乙基）羧酸鹽胺，例如可藉由添加鹼而將 pH 調整為 8.0~8.5。該狀態下藉由蒸餾可精製，其次藉由 N-（1-烷氧基乙基）羧酸鹽胺之熱分解反應而脫醇，而得粗乙烯基羧酸鹽胺。又，主要係藉由晶析以精製粗乙烯基羧酸鹽胺，而得目的之 N-乙烯基羧酸鹽胺。

[0013] 反應式如下所示。

【化1】

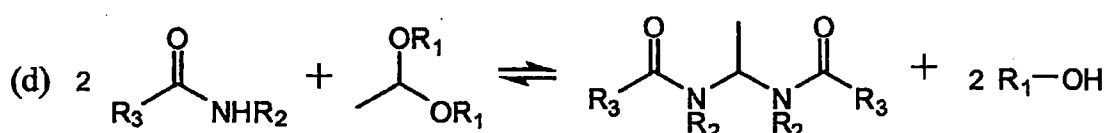
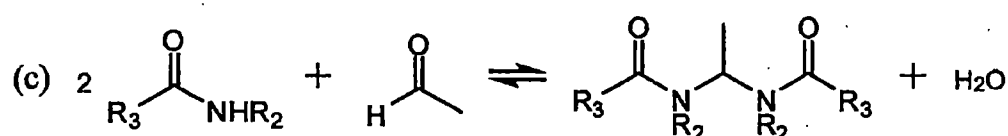
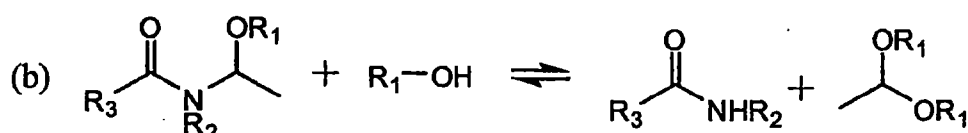
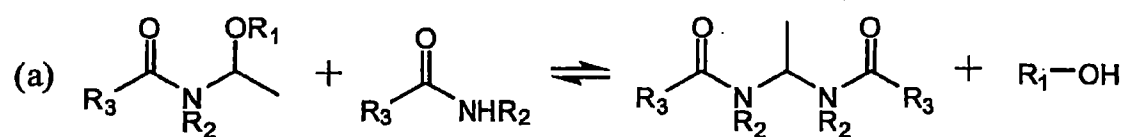


（式中 R₁ 表示碳數 1~5 之烷基，R₂ 表示獨立之氫原子或碳數 1~5 之烷基，R₃ 表示碳數 1~5 之烷基）。

[0014] 因粗 N-（1-烷氧基乙基）羧酸鹽胺會發生（a）~（d）所示之平衡反應，結果會生成各種不純物。首先未調節 pH 下進行 N-（1-烷氧基乙基）羧酸鹽胺之蒸餾精製時，含有 N-（1-烷氧基乙基）羧酸鹽胺之粗 N-（1-烷氧基乙基）羧酸鹽胺係以酸性條件進行加熱蒸餾。因此會使大部分之 N-（1-烷氧基乙基）羧酸鹽胺分解，無法得到良好產率。

[0015] 故使用鹼將 pH 調整為 8.0~8.5。又，該 pH 值為 25℃ 下之值。

【化2】

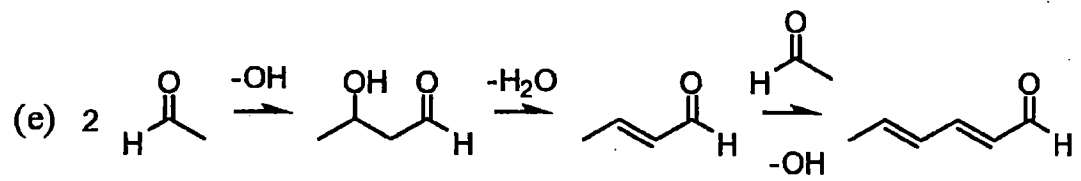


[0016] 此時 pH 未達 8.0 時，因粗 N-(1-烷氧基乙基)羧酸鹽胺係以 pH 未達 8.0 之狀態進行加熱，故上述 (a) 反應會朝右進行而減少羧酸鹽胺，如此藉由平衡反應 (b) 會由 N-(1-烷氧基乙基)羧酸鹽胺與乙醇形成之羧酸鹽胺，藉由 (c) 羧酸鹽胺與醛，或 (d) 羧酸鹽胺與乙醛二烷基縮醛之反應會生成亞乙基雙羧酸鹽胺。結果難回收 N-(1-烷氧基乙基)羧酸鹽胺。上述 (a) 及 (c)、(d) 雖均為平衡反應，但因相對於其他反應基質之亞乙基雙羧酸鹽胺的溶解度較低，故會析出亞乙基雙羧酸鹽胺而使平衡反應朝右進行。因此推斷會促進 N-(1-烷氧基乙基)羧酸鹽胺分解。

[0017] 又，pH 超過 8.5 時藉由加熱進行蒸餾，會由

原料之乙醛發生 (e) 醛醇縮合反應，而增加不飽和醛類之先驅物的醛醇及不飽和醛類之含量。下面係表示醛醇縮合反應 (e)。

【化3】



[0018] 此時增加之不飽和醛如，巴豆醛、2-乙基-2-丁烯醛、2-甲基-2-戊烯醛、2-己烯醛、2,4-己二烯醛、2,4-辛二烯醛、2,4,6-辛三烯醛、反式-2-辛烯醛等。該等不飽和醛即使少量也會降低 N-乙烯基羧酸醯胺之聚合性。又，即使將 pH 調整於 8.0~8.5 下僅進行醛醇縮合反應，也會生成少量之醛醇及不飽和醛類。但以 pH 調整為 8.0~8.5 之狀態蒸餾精製粗 N-(1-烷氧基乙基)羧酸醯胺時，蒸餾精製前後其含量無變化，可將混入精製 N-(1-烷氧基乙基)羧酸醯胺餾分之醛醇及不飽和醛類抑制於少量。pH 超過 8.5 之領域中藉由加熱進行蒸餾時會加速醛醇縮合反應，而增加醛醇及不飽和醛類之絕對量。另外該等成分於蒸餾精製時，因其沸點高於粗 N-(1-烷氧基乙基)羧酸醯胺所含有之乙醇及乙醛，結果會增加混入精製 N-(1-烷氧基乙基)羧酸醯胺餾分之醛醇及不飽和醛類含量。又，藉由其後步驟（熱分解步驟、選擇氫化步驟）減少該混入精製 N-(1-烷氧基乙基)羧酸醯胺餾分之醛醇及不飽和醛類，且於最終之晶析步驟可去除其大部分，但因

分配至結晶之量極少（晶析原料中之 10~50%分配至結晶中），故難完全分離。因此會使低濃度之不飽和醛混入 N-乙烯基羧酸醯胺。故於 N-（1-烷氧基乙基）羧酸醯胺蒸餾前調節粗 N-（1-烷氧基乙基）羧酸醯胺之 pH 係為有效之理由。

[0019] 因此蒸餾步驟前係將粗 N-（1-烷氧基乙基）羧酸醯胺之 pH 調整為 8.0~8.5 再供給蒸餾步驟。

[0020]

<不飽和醛類與其含量>

不飽和醛類如，巴豆醛、2-乙基-2-丁烯醛、2-甲基-2-戊烯醛、2-己烯醛、2,4-己二烯醛、2,4-辛二烯醛、2,4,6-辛三烯醛、反式-2-辛烯醛等。

[0021] 分析不飽和醛類可以 GC 法、HPLC 法中任一方法進行。不飽和醛類之含量為各不飽和醛類含量之合計量。例如為巴豆醛、2-乙基-2-丁烯醛、2-甲基-2-戊烯醛、2-己烯醛、2,4-己二烯醛、2,4-辛二烯醛、2,4,6-辛三烯醛及反式-2-辛醛等之合計量。但需具有使各種不飽和醛之檢驗下限值為 5 質量 ppm 以下之濃度的定量性。

[0022] 測定方法係使用氣相色譜法（GC 法），或高速液體柱色譜法（HPLC 法）。

GC 法係以下述測定條件進行測定。

裝置：SHIMADZU GC-2014（FID）

管柱：HP-WAX ϕ 0.25mm $\times$ 30m

流量：He 1ccm

醇溶比：40

管柱溫度：40℃（7min）→升溫（25℃/min）→130℃（15min）→升溫（30℃/min）→220℃（2min）

注射溫度：200℃

檢驗器：氫焰離子化檢驗器（FID）230℃

HPLC 法係以下述測定條件進行測定。

管柱：Shodex SIL-5B

流量：1.0mL/min

管柱溫度：40℃

Eluent：異丙基醇（IPA）/n-己烷 = 1/9（質量比）

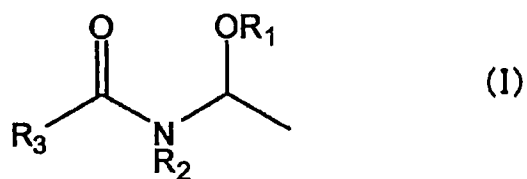
檢驗器：UV

[0023]

<N-（1-烷氧基乙基）羧酸醯胺>

本發明所使用之 N-（1-烷氧基乙基）羧酸醯胺較佳為，可以下述一般式（I）

【化4】



（式中 R_1 表示碳數 1~5 之烷基， R_2 表示獨立之氫原子或碳數 1~5 之烷基， R_3 表示碳數 1~5 之烷基）表示。

例如 N-（1-甲氧基乙基）乙醯胺、N-（1-甲氧基乙基）-N-甲基乙醯胺、N-（1-乙氧基乙基）乙醯胺、N-（1-乙氧基乙基）-N-甲基乙醯胺、N-（1-丙氧基乙基）乙

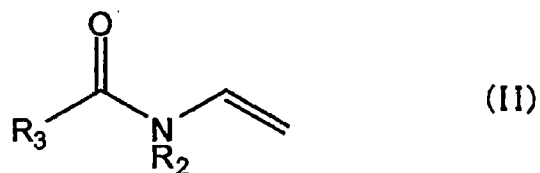
醯胺、N-(1-異丙氧基乙基)乙醯胺、N-(1-丁氧基乙基)乙醯胺、N-(1-異丁氧基乙基)乙醯胺、N-(1-甲氧基乙基)丙醯胺、N-(1-乙氧基乙基)丙醯胺、N-(1-丙氧基乙基)丙醯胺、N-(1-異丙氧基乙基)丙醯胺、N-(1-丁氧基乙基)丙醯胺、N-(1-異丁氧基乙基)丙醯胺、N-(1-甲氧基乙基)異丁醯胺、N-(1-乙氧基乙基)異丁醯胺、N-(1-丙氧基乙基)異丁醯胺、N-(1-異丙氧基乙基)異丁醯胺、N-(1-丁氧基乙基)異丁醯胺、N-(1-異丁氧基乙基)異丁醯胺等，較佳為 N-(1-甲氧基乙基)乙醯胺、N-(1-異丙氧基乙基)乙醯胺、N-(1-甲氧基乙基)異丁醯胺，更佳為 N-(1-甲氧基乙基)乙醯胺。

[0024]

<N-乙烯基羧酸醯胺>

本發明之製造方法所得的 N-乙烯基羧酸醯胺係為對應前述 N-(1-烷氧基乙基)羧酸醯胺之物，較佳以下述一般式 (II)

【化5】



(式中 R_2 及 R_3 表示與前述相同) 所表示。例如 N-乙烯基乙醯胺、N-甲基-N-乙烯基乙醯胺、N-乙烯基丙醯胺、N-甲基-N-乙烯基丙醯胺、N-乙烯基異丁醯胺、N-甲基-N-乙烯基異丁醯胺等，較佳為 N-乙烯基乙醯胺。

[0025]

<合成第一種粗 N-（1-烷氧基乙基）羧酸鹽胺等>

本發明所使用之 N-（1-烷氧基乙基）羧酸鹽胺或含有其之溶液的合成方法無特別限制，例如下述方法。酸觸媒存在下，由羧酸鹽胺、乙醛與乙醇，或由羧酸鹽胺與乙醛二烷基縮醛合成之方法等。

[0026]

<調整第一種粗 N-（1-烷氧基乙基）羧酸鹽胺之 pH>

將鹼加入所得之第一種粗 N-（1-烷氧基乙基）羧酸鹽胺使 pH 調整為 8.0~8.5，得第二種粗 N-（1-烷氧基乙基）羧酸鹽胺。

此時測定 pH 用之測定機器為帕索那 pH 計器 YOKOGAWA PH71，以 20~25℃ 進行測定。

調整第一種粗 N-（1-烷氧基乙基）羧酸鹽胺之 pH 用之鹼較佳為氫氧化鈉或氫氧化鉀等之強鹼，就易取得性與經濟性之觀點更佳為氫氧化鈉。又，鹼可使用水溶液狀之市售 1~48 質量 % 之水溶液，或可使用固體之物（100%）。藉由添加鹼水溶液時可同時添加水分，但水分太多時會錯開 N-（1-烷氧基乙基）羧酸鹽胺與乙醛、乙醇及羧酸鹽胺之平衡反應、而降低 N-（1-烷氧基乙基）羧酸鹽胺之產率。另外使用固體時會因固體之溶解遲緩而難調整 pH。因此所添加之鹼水溶液濃度較佳為 30~48 質量 %，最佳為 48 質量 %。

[0027]

<精製第二種粗 N-（1-烷氧基乙基）羧酸鹽胺>

第二種粗 N-（1-烷氧基乙基）羧酸醯胺之分離精製法由經濟性、效率性判斷，最佳為蒸餾法，例如單蒸餾法、使用備有精餾塔之蒸餾裝置的精密蒸餾法等。以單蒸餾法進行時所使用之裝置無特別限制，但就抑制伴隨飛沫的餾出物中的金屬成份含量的上升之觀點，例如在氣體管線設置微粒子分離器也具有效果。設定蒸餾條件時需充分考量改質問題。因 N-（1-烷氧基乙基）羧酸醯胺相對於熱係易改質，故較佳於盡可能低溫下進行蒸餾。因此較佳於 10kPaA 以下之減壓下進行操作。

[0028]

<合成 N-乙烯基羧酸醯胺（熱分解、脫醇反應）>

精製後將 N-（1-烷氧基乙基）羧酸醯胺轉換為 N-乙烯基羧酸醯胺用之熱分解或接觸分解可使用已知之方法。例如氣相或液相下，其條件為反應溫度 60~600℃，反應時間 0.3 秒至 2 小時、操作壓 0.1kPaA~大氣壓。氣相時較佳為反應溫度 300~600℃、反應時間 0.3 秒至 1 分鐘、操作壓 10~30kPaA 之條件下，於無觸媒下進行熱分解反應。

[0029]

<精製 N-乙烯基羧酸醯胺>

將 N-（1-烷氧基乙基）羧酸醯胺熱分解或接觸分解而轉換為 N-乙烯基羧酸醯胺時會副產 N-1,3-丁二烯基羧酸醯胺。

[0030] 由 N-乙烯基羧酸醯胺減輕去除 N-1,3-丁二烯

基羧酸醯胺之方法可為，易分離 1,3-丁二烯基羧酸醯胺與 N-乙烯基羧酸醯胺之物理性方法或化學性轉換之方法無特別限制。精製處理法之實施態樣如，N-乙烯基羧酸醯胺或其溶液之精密蒸餾法、再結晶法、壓力晶析法、以活性碳等吸附劑處理之物理性精製處理方法；以與 p-苯醌等之狄爾斯·亞爾塔反應而處理之方法、以 1,3-丁二烯基進行選擇氫化反應而處理之方法等使 N-1,3-丁二烯基羧酸醯胺進行化學性轉換之精製處理方法。該等方法可單獨或組合進行。

[0031] N-乙烯基羧酸醯胺適合藉由晶析而精製。使用晶析裝置之晶析法可為分批式或連續式、裝置之結構樣式無需嚴謹條件。晶析裝置如，分批式晶析裝置、D.T.B.型晶析裝置、Krystal-Oslo 型晶析裝置、M.W.B.型晶析裝置、B.M.C 型晶析裝置、壓力晶析裝置等。使用再結晶溶劑時之溶劑如，甲苯、二甲苯等之芳香族烴；己烷、環己烷、戊烷、庚烷等之脂肪族烴；甲醇、乙醇、n-丙基醇、異丙基醇、n-丁醇、異丁醇等之醇類；二氯甲烷、氯仿等之鹵化烴；丙酮、甲基乙基酮等之酮類；乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯等之酯類；二乙基醚等之醚類等。特佳為甲醇、異丙基醇、乙醇、環己烷。又，該等可組合使用。

[0032]

<N-乙烯基羧酸醯胺之聚合性>

藉由本發明可得聚合性較高之 N-乙烯基羧酸醯胺。因來自本發明之 N-乙烯基羧酸醯胺具有較高聚合性，故

可於短時間內得到高聚合度之聚合物。本發明係藉由測定由添加聚合引發劑至到達標準溫度峰之時間，以評估其聚合性。詳細之方法如實施例所記載。本發明之 N-乙烯基羧酸醯胺可於短時間內到達標準溫度。

〔實施例〕

[0033] 下面將舉實施例詳細說明本發明、但本發明之技術範圍無任何限制。

[0034]

[實施例 1]

（製造 N-乙烯基乙醯胺）

<合成第一種粗 N-（1-甲氧基乙基）乙醯胺>

硫酸觸媒下使乙醛 298g、甲醇 651g、乙醯胺 100g 反應，得 pH1.6 之第一種粗 N-（1-甲氧基乙基）乙醯胺。

<調整第一種粗 N-（1-甲氧基乙基）乙醯胺之 pH>

將 48 質量%氫氧化鈉水溶液加入所得之第一種粗 N-（1-甲氧基乙基）乙醯胺中將 pH 調整為 8.0，得第二種粗 N-（1-甲氧基乙基）乙醯胺。

調整 pH 後之第二種粗 N-（1-甲氧基乙基）乙醯胺中之醛醇濃度為 1200 質量 ppm，不飽和醛之濃度為 170 質量 ppm，如表 1 所示。

[0035]

<蒸餾精製第二種粗 N-（1-甲氧基乙基）乙醯胺>

使用單蒸餾裝置以真空度 $33\sim 0.27\text{kPaA}$ 、底層溫度 $\sim 100^\circ\text{C}$ 之條件下蒸餾第二種粗 $\text{N-}(1\text{-甲氧基乙基})\text{乙醯胺}$ ，結果得純度 92 質量%之 $\text{N-}(1\text{-甲氧基乙基})\text{乙醯胺}$ 。蒸餾操作時未發現醛醇及不飽和醛類增加。

[0036]

<合成 N-乙烯基乙醯胺 （熱合解、脫醇反應）>

以 1.5g/分 之比例將精製後之 $\text{N-}(1\text{-甲氧基乙基})\text{乙醯胺}$ 供給至保持為 400°C 、壓力 20kPaA 之反應器（內徑 20mm 、長 240mm 之管型反應器）。以設置於反應器出口之冷卻管凝縮由熱分解反應所生成之 N-乙烯基乙醯胺 與甲醇之混合物，再回收粗 N-乙烯基乙醯胺 。 $\text{N-}(1\text{-甲氧基乙基})\text{乙醯胺}$ 之轉化率為 90%。

[0037]

<精製 N-乙烯基乙醯胺 >

其次將 $0.3\%\text{Pd-Al}_2\text{O}_3$ 觸媒填入管柱（填充量為，使相對於粗 N-乙烯基乙醯胺 20g 之觸媒量為 1ml ），再以反應溫度 40°C 、氫氣壓力 0.03MPaG 及觸媒填充管柱之 SV 值為 $100/\text{hr}$ 之方式使粗 N-乙烯基乙醯胺 循環流通，而將熱分析反應副產之 N-1,3-丁二烯基乙醯胺 氫化而減少。反應時間係實施至 N-1,3-丁二烯基乙醯胺 量為 30 質量 ppm 以下。使用單蒸餾裝置以真空度 $\sim 0.27\text{kPaA}$ 、底層溫度 $\sim 60^\circ\text{C}$ 之條件蒸餾 N-1,3-丁二烯基羧酸醯胺 減少後之粗 N-乙烯基乙醯胺 而去除甲醇。使用晶析裝置以 40°C 至 10°C 條件冷卻晶析該粗 N-乙烯基乙醯胺 而析出 N-乙烯基乙醯胺

結晶，其後以離心分離器分離。以甲基環己烷：乙酸乙酯=9：1之液體洗淨結晶後，乾燥所得之結晶，得 N-乙烯基乙醯胺 36g（相對於最初之乙醯胺的產率為 25%）。該 N-乙烯基乙醯胺中之不飽和醛類含量為 5 質量 ppm 以下，結果如表 2 所示。

[0038] 又，本實施例中調整 pH 後之第二種粗 N-（1-甲氧基乙基）乙醯胺中之醛醇濃度（pH 調整後濃度）、不飽和醛之濃度；蒸餾後之粗 N-（1-甲氧基乙基）乙醯胺中之醛醇濃度（pH 調整後濃度）、不飽和醛之濃度係藉由 GC/HPLC 法以前述測定條件進行評估。使用該等結果，以下述式計算蒸餾 N-（1-甲氧基乙基）羧酸醯胺後之增加率，結果如表 1 所示。

$$\left[\left(\text{蒸餾後之醛醇或不飽和醛類之絕對量} \right) / \left(\text{蒸餾前之醛醇或不飽和醛類之絕對量} \right) \right] \times 100 = \text{增加率} (\%)$$

N-乙烯基乙醯胺中所含有之不飽和醛類為，藉由 GC/HPLC 法以前述測定條件進行評估，其合計量如表 2 所示。

[0039]

（聚合性試驗）

本實施例之聚合性試驗係以下述方法進行，藉由聚合性試驗之標準溫度峰到達時間為 102 分鐘，如表 2 所示。

此時之標準溫度峰到達時間係指，由注入聚合引發劑至到達溫度峰之時間。

[1] 準備備有觸媒注入器、氮吹入管、氮排氣管、溫

度計之 100ml 玻璃容器。

[2] 以[1]之玻璃容器秤取 N-乙烯基乙醯胺 20g、離子交換水 58g。

[3] 以氮氣 50ccm 起泡的同時以水浴加溫至 30℃。使氮氣通氣至結束聚合。

[4] 將離子交換水 48.4g 加入作為聚合引發劑用之 V-044（和光純藥性，偶氮咪唑啉型）1.6g 後溶解。

[5] 將離子交換水 46.0g 加入作為聚合引發劑用之 V-50（和光純藥性，偶氮脒型）4.0g 後溶解。

[6] 經過氮氣通氣 1 小時後，藉由注射器將[4]之聚合引發劑 1g 持續加入[5]之聚合引發劑 1g 中。

[7] 由水浴取出玻璃容器後，以紙巾去除玻璃表面之水分後移入隔熱容器內繼續聚合。

[8] 監視聚合溫度，再以[6]添加聚合引發劑至標準溫度峰到達時間作為聚合性之指標。

聚合良品之標準溫度峰到達時間未達 120 分鐘。

[0040]

[實施例 2]

除了 N-（1-甲氧基乙基）乙醯胺之 pH 調整步驟中，將 pH 調整為 8.5 以外，與實施例 1 相同操作，結果如表 1 與表 2 所示。

[0041]

[比較例 1]

除了 N-（1-甲氧基乙基）乙醯胺之 pH 調整步驟中，

將 pH 調整為 7.0 以外，與實施例 1 相同操作，但 N-（1-甲氧基乙基）乙醯胺之精製蒸餾步驟未餾出 N-（1-甲氧基乙基）乙醯胺，結果如表 1 與表 2 所示。

[0042]

[比較例 2]

除了 N-（1-甲氧基乙基）乙醯胺之 pH 調整步驟中，將 pH 調整為 9.0 以外，與實施例 1 相同操作，結果如表 1 與表 2 所示。

[0043]

[比較例 3]

除了 N-（1-甲氧基乙基）乙醯胺之 pH 調整步驟中，將 pH 調整為 10.8 以外，與實施例 1 相同操作，結果如表 1 與表 2 所示。

[0044]

[比較例 4]

除了將 pH 調整為 12.8 以外，與實施例 1 相同操作。

表 1 係表示各實施例、比較例於調整 N-（1-甲氧基乙基）乙醯胺之 pH 後的醛醇、不飽和醛類之濃度、蒸餾操作後之增加率。表 2 係表示各實施例、比較例之 N-乙炔基乙醯胺中的不飽和醛類之濃度及聚合性試驗之結果。結果如表 1 與表 2 所示。

[0045]

【表 1】

No.	pH	pH調整後濃度		N-(1-甲氧基乙基) 乙醯胺蒸餾後之增加率	
		醛醇	不飽和醛類	醛醇	不飽和醛類
		質量 ppm	質量 ppm	%	%
實施例 1	8.0	1200	170	71.6	93.8
實施例 2	8.5	1900	300	90.3	126.9
比較例 1	7.0	600	N. D.	無數據	無數據
比較例 2	9.0	1900	200	105.2	201.3
比較例 3	10.8	1800	160	117.8	550.2
比較例 4	12.8	2200	190	122.9	790.3

[0046]

【表 2】

No.	pH	N-乙烯基乙醯胺中 之不飽和醛類之濃度 (質量ppm)	聚合性試驗標準 溫度到達時間 (min)
實施例 1	8.0	5 以下	102
實施例 2	8.5	16	111
比較例 1	7.0	未驗出 (N. D.)	無數據
比較例 2	9.0	25	127
比較例 3	10.8	33	145
比較例 4	12.8	57	189

〔 產業上利用可能性 〕

[0047] 藉由本發明可安定製造不飽和醛類之含量 20 質量 ppm 以下的高聚合性之 N-乙烯基羧酸醯胺。

申請專利範圍

1. 一種 N-乙烯基羧酸鹽胺之製造方法，其特徵為，具有將 N-乙烯基羧酸鹽胺中之不飽和醛類之含量控制於 20 質量 ppm 以下之步驟。

2. 如請求項 1 之 N-乙烯基羧酸鹽胺之製造方法，其中具有利用由 N-(1-烷氧基乙基)羧酸鹽胺脫醇之反應而得 N-乙烯基羧酸鹽胺之步驟，又，控制前述不飽和醛類之含量之前述步驟為，含有

藉由將第一種粗 N-(1-烷氧基乙基)羧酸鹽胺之 pH 調整為 8.0~8.5，而得第二種粗 N-(1-烷氧基乙基)羧酸鹽胺之步驟，與

藉由蒸餾前述第二種粗 N-(1-烷氧基乙基)羧酸鹽胺，而精製 N-(1-烷氧基乙基)羧酸鹽胺之步驟。

3. 如請求項 2 之 N-乙烯基羧酸鹽胺之製造方法，其中另含有以羧酸鹽胺、乙醛與乙醇，或羧酸鹽胺與乙醛二烷基縮醛為原料，製造 N-(1-烷氧基乙基)羧酸鹽胺之步驟。

4. 如請求項 1~3 中任一項之 N-乙烯基羧酸鹽胺之製造方法，其中前述 N-乙烯基羧酸鹽胺為 N-乙烯基乙鹽胺。

5. 如請求項 2~4 中任一項之 N-乙烯基羧酸鹽胺之製造方法，其中前述蒸餾精製步驟之處理前，調整前述第一種粗 N-(1-烷氧基乙基)羧酸鹽胺之 pH 係藉由 30~48 質量 % 之氫氧化鈉水溶液或氫氧化鉀水溶液進行。

6. 如請求項 1~5 中任一項之 N-乙烯基羧酸鹽胺之製造方法，其中

前述不飽和醛類含有由巴豆醛、2-乙基-丁烯醛、2-甲基-2-戊烯醛、2-己烯醛、2,4-己二烯醛、2,4-辛二烯醛、2,4,6-辛三烯醛及反式-2-辛烯醛所成群中所選出之至少一種化合物，

前述不飽和醛類之含量為巴豆醛、2-乙基-2-丁烯基、2-甲基-2-戊烯醛、2-己烯醛、2,4-己二烯醛、2,4-辛二烯醛、2,4,6-辛三烯醛及反式-2-辛烯醛之合計量。

圖式

圖 1

