

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480007861.7

[51] Int. Cl.

A61K 31/401 (2006.01)

C07D 207/04 (2006.01)

[43] 公开日 2006年4月26日

[11] 公开号 CN 1764449A

[22] 申请日 2004.3.23

[21] 申请号 200480007861.7

[30] 优先权

[32] 2003.3.24 [33] US [31] 10/396,212

[86] 国际申请 PCT/US2004/008995 2004.3.23

[87] 国际公布 WO2004/084887 英 2004.10.7

[85] 进入国家阶段日期 2005.9.23

[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 L·E·曼泽尔

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 庞立志 段晓玲

权利要求书6页 说明书23页

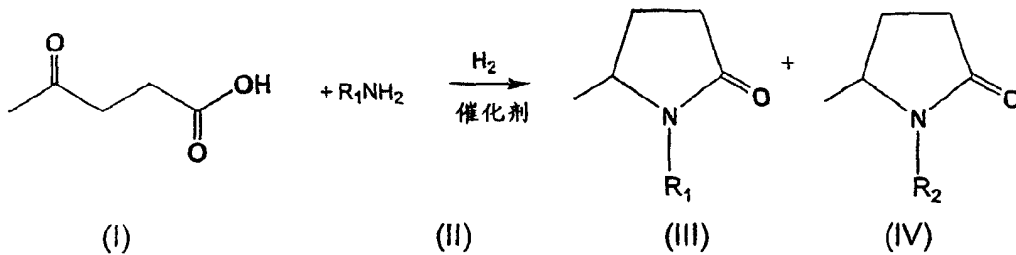
[54] 发明名称

通过用芳基胺还原胺化乙酰丙酸制备5-甲基-N-芳基-2-吡咯烷酮和5-甲基-N-环烷基-2-吡咯烷酮的方法

[57] 摘要

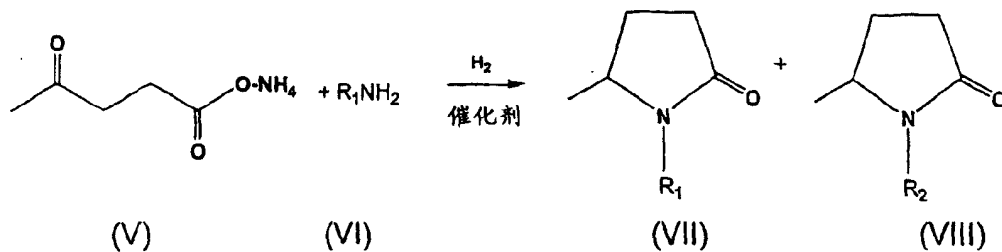
本发明涉及利用金属催化剂,通过用芳基胺、氨或氢氧化铵还原胺化乙酰丙酸或其衍生物制备5-甲基-N-芳基-2-吡咯烷酮和5-甲基-N-环烷基-2-吡咯烷酮的方法,所述金属催化剂任选是载体上的。

1. 制备包含 5-甲基-N-芳基-2-吡咯烷酮 (III)、5-甲基-N-环烷基-2-吡咯烷酮 (IV) 或其混合物的反应产物的方法, 其包括在氢气和催化剂存在下, 将化合物乙酰丙酸 (I) 与芳基胺 (II) 接触的步骤, 5 催化剂任选是担载在催化剂载体上的, 并且任选地, 所述接触是在溶剂存在下进行的;



- 10 其中, R<sub>1</sub>是具有 6 至 30 个碳原子的芳基, R<sub>2</sub>是 R<sub>1</sub>的全部或部分还原的衍生基因。

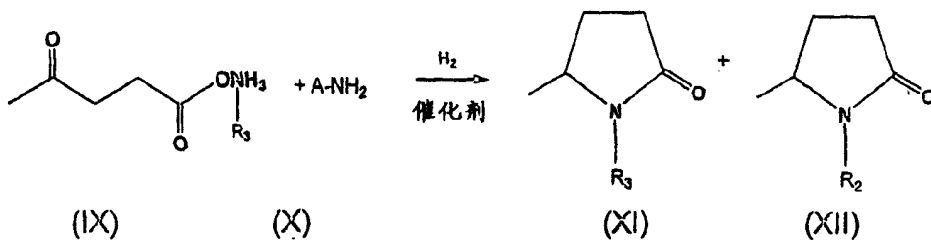
2. 制备包含 5-甲基-N-芳基-2-吡咯烷酮 (VII)、5-甲基-N-环烷基-2-吡咯烷酮 (VIII) 或其混合物的反应产物的方法, 其包括在氢气和催化剂存在下, 将乙酰丙酸的铵盐 (V) 与芳基胺 (VI) 接触的步骤, 15 催化剂任选是担载在催化剂载体上的, 并且任选地, 所述接触是在溶剂存在下进行的;



- 20 其中, R<sub>1</sub>是具有 6 至 30 个碳原子的芳基, R<sub>2</sub>是 R<sub>1</sub>的全部或部分还原的衍生基因。

3. 制备包含 5-甲基-N-芳基-2-吡咯烷酮 (XI)、5-甲基-N-环烷基-2-吡咯烷酮 (XII) 或其混合物的反应产物的方法, 其包括在氢气和催化剂存在下, 将乙酰丙酸的 R<sub>3</sub>-铵盐 (IX) 与氨或氢氧化铵 (X)

接触的步骤，催化剂任选是担载在催化剂载体上的，并且任选地，所述接触是在溶剂存在下进行的；



5 其中，R<sub>3</sub>是具有6至30个碳原子的芳基，R<sub>2</sub>是R<sub>3</sub>的全部或部分还原的衍生基因，A是氢或水合氢离子(H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>)。

4. 权利要求1、2或3的方法，其中催化剂选自镍、铜、钴、铁、镉、钨、铈、铉、铈、铂、钨、至少一种Raney金属；它们的化合物；和它们的组合。

10 5. 权利要求4的方法，其中催化剂是钨、铂、镉、它们的化合物及其组合。

6. 权利要求3的方法，其中催化剂被担载以形成载体上的金属催化剂，并且金属在载体上金属催化剂中的含量为0.1wt%至20wt%。

15 7. 权利要求1、2或3的方法，其中催化剂载体选自碳、氧化铝、氧化硅、氧化硅-氧化铝、氧化硅-二氧化钛、二氧化钛、二氧化钛-氧化铝、硫酸钡、碳酸钙、碳酸铈、它们的化合物和它们的组合。

8. 权利要求7的方法，其中碳具有灰分含量，该灰分含量低于催化剂载体的约5wt%，并且任选地，其中碳的表面积大于约200m<sup>2</sup>/g。

20 9. 权利要求1、2或3的方法，其中该方法是任选地在促进剂存在下进行。

10. 权利要求1、2或3的方法，其中R<sub>1</sub>和R<sub>3</sub>是具有6至12个碳原子的芳基，并且其中R<sub>2</sub>是具有6至12个碳原子的环烷基。

25 11. 权利要求1、2或3的方法，其中式(II)、(VI)或(X)表示的化合物和式(I)、(V)或(IX)表示的化合物在反应开始时的摩尔比为约0.01/1至约100/1。

12. 权利要求11的方法，其中反应是在约50℃至约300℃的温度下进行的。



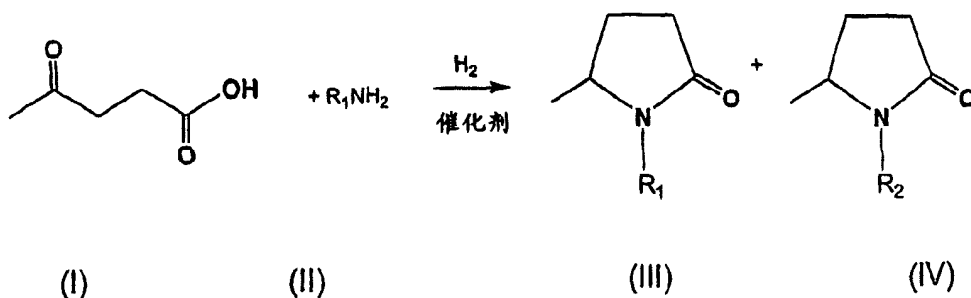
其中:

$R_1$ 是具有6至30个碳原子的芳基,  $R_2$ 是 $R_1$ 的全部或部分还原的衍生基团; 和

- 5 ii) 将5-甲基-N-环烷基-2-吡咯烷酮(IV)与至少一种药物治疗剂接触。

19. 制备农用化学品组合物的方法, 该方法包括下述步骤:

- 10 i) 利用下述方法制备5-甲基-N-环烷基-2-吡咯烷酮(IV), 该方法包括在氢气和金属催化剂存在下, 金属催化剂任选是载体上的催化剂, 并且任选地, 在溶剂存在下, 将乙酰丙酸(I)与芳基胺(II)接触的步骤;



15 其中:

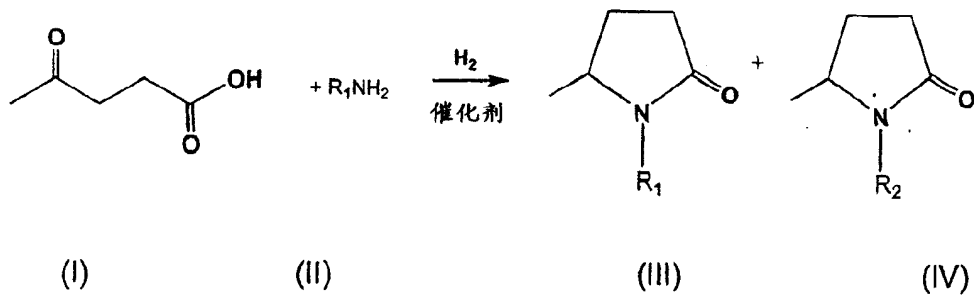
$R_1$ 是具有6至30个碳原子的芳基,  $R_2$ 是 $R_1$ 的全部或部分还原的衍生基团; 并且

- ii) 将5-甲基-N-环烷基-2-吡咯烷酮(IV)与至少一种农用有效剂接触。

20. 制备清洁组合物的方法, 该方法包括下述步骤:

- 20 i) 利用下述方法制备5-甲基-N-环烷基-2-吡咯烷酮(IV), 该方法包括在氢气和金属催化剂存在下, 金属催化剂任选是载体上的催化剂, 并且任选地, 在溶剂存在下, 将乙酰丙酸(I)与芳基胺(II)接触的步骤;

25



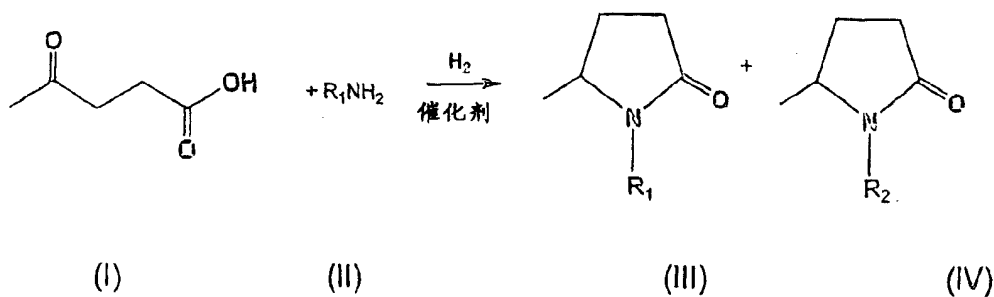
其中:

$R_1$ 是具有6至30个碳原子的芳基,  $R_2$ 是 $R_1$ 的全部或部分还原的衍生基团; 并且

ii) 将5-甲基-N-环烷基-2-吡咯烷酮(IV)与选自下面的化合物接触: 阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性表面活性剂、二醇、二醇醚、脂肪醇、链烷醇胺、吡咯烷酮、水和它们的混合物。

21. 制备喷墨油墨组组物的方法, 该方法包括下述步骤:

i) 利用下述方法制备5-甲基-N-环烷基-2-吡咯烷酮(IV), 该方法包括在氢气和金属催化剂存在下, 金属催化剂任选是载体上的催化剂, 并且任选地, 在溶剂存在下, 将乙酰丙酸(I)与芳基胺(II)接触的步骤;



其中:

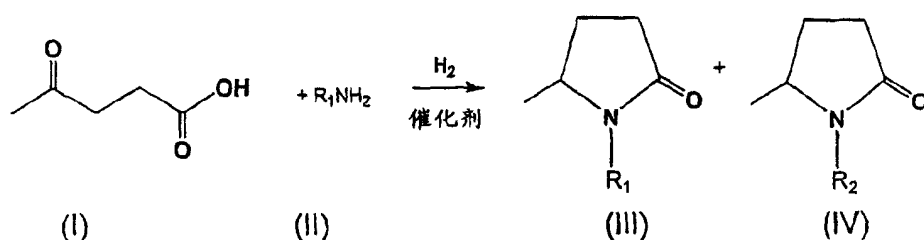
$R_1$ 是具有6至30个碳原子的芳基,  $R_2$ 是 $R_1$ 的全部或部分还原的衍生基团; 并且

ii) 将5-甲基-N-环烷基-2-吡咯烷酮(IV)与至少一种着色剂接

触。

22. 制备制冷剂或空调润滑油的方法，该方法包括下述步骤：

- i) 利用下述方法制备 5-甲基-N-环烷基-2-吡咯烷酮 (VI)，该方法包括在氢气和金属催化剂存在下，金属催化剂任选是载体上的催化剂，并且任选地，在溶剂存在下，将乙酰丙酸 (I) 与芳基胺 (II)
- 5 接触的步骤；



其中：

- 10 R<sub>1</sub>是具有 6 至 30 个碳原子的芳基，R<sub>2</sub>是 R<sub>1</sub>的全部或部分还原的衍生基团；并且

ii) 将 5-甲基-N-环烷基-2-吡咯烷酮 (IV) 与至少一种制冷剂接触。

通过用芳基胺还原胺化乙酰丙酸制备 5-甲基-N-芳基-2-吡咯烷酮和 5-甲基-N-环烷基-2-吡咯烷酮的方法

5

发明领域

本发明涉及利用金属催化剂，通过用芳基胺、氨或氢氧化铵还原胺化乙酰丙酸或其衍生物制备 5-甲基-N-芳基-2-吡咯烷酮和 5-甲基-N-环烷基-2-吡咯烷酮的方法，所述金属催化剂任选是载体上的金属催化剂。

10

发明背景

众所周知，乙酰丙酸是己糖酸水解产物，能够廉价地由纤维素原料得到。因此，它是制备许多有用的 5 碳化合物及其衍生物的有吸引力的原料。例如，N-环己基-2-吡咯烷酮在许多工业应用中作为溶剂或中间体，所述工业应用包括电子业（光刻胶脱膜溶液）、工业清洗剂、油/气井维护和纤维染色。

15

美国专利 3,337,585 公开了，在 50℃ 至 350℃ 的温度，一氧化碳气氛下压力为 1.0 至 101MPa 下，利用乙酰丙酸和烷基伯胺制备 5-甲基-1-烷基-2-吡咯烷酮的方法。其它潜在的伯胺包括亚烷基二胺、芳基胺和环烷基胺。美国专利 3,235,562 中，利用汽相方法通过还原胺化羧酸化合物制备内酰胺。可以使用烷基或芳基挥发性伯胺。Candeloro 和 Bowie (Aust. J. Chem., 1978, 31: 2031-2037) 描述了，通过在氮气气氛下乙酰丙酸与苯胺之间的反应制备 5-甲基-2,3-二氢-1-H-苯并氮杂革-2-酮和 5-(2-甲基-5-氧代-1-苯基吡咯烷-2-基)-4-氧代-N-苯基戊酰胺的方法。

20

一种高效且廉价的制备芳基、烷基和环烷基吡咯烷酮的方法将是有利的。

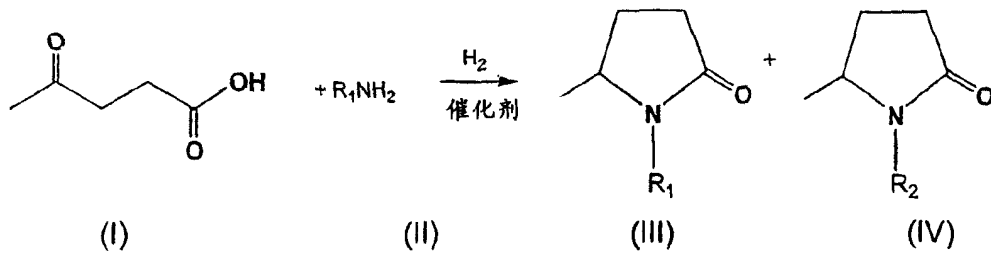
25

发明简述

本发明是在催化剂存在下，将乙酰丙酸或其铵盐和芳基胺、氨或氢氧化铵转化为芳基和环烷基吡咯烷酮的一种新型的一步法，该方法将在下面详细描述。具体地说，本发明涉及制备 5-甲基-N-芳基-2-吡咯烷酮 (III)、5-甲基-N-环烷基-2-吡咯烷酮 (IV) 或其混合物的方法，其包括在催化剂和氢气存在下，将化合物乙酰丙酸 (I) 与芳基胺

30

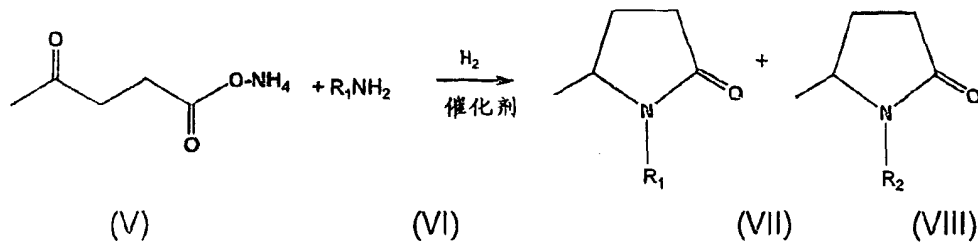
## (II) 接触的步骤;



其中,  $R_1$ 是具有6至30个碳原子的芳基,  $R_2$ 是 $R_1$ 的全部或部分还原的衍生基团, 并且其中5-甲基-N-芳基-2-吡咯烷酮(III)、5-甲基-N-环烷基-2-吡咯烷酮(IV)或其混合物可以构成所形成的总产物的100wt%, 或者其中可以产生其它产物。

有用于本发明方法的催化剂是选自钨、钨、铈、铈、铈、铂、镍、钴、铜、铁、钨的金属、它们的化合物、和它们的组合。

本发明还涉及制备5-甲基-N-芳基-2-吡咯烷酮(VII)、5-甲基-N-环烷基-2-吡咯烷酮(VIII)或其混合物的方法, 其包括在催化剂和氢气存在下, 将乙酰丙酸的铵盐(V)与芳基胺(VI)接触的步骤;

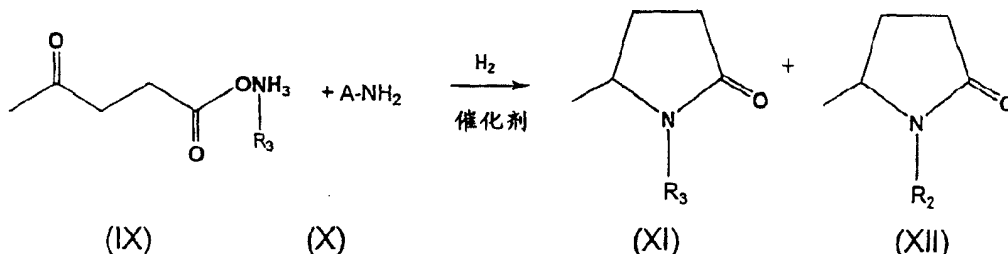


其中,  $R_1$ 是具有6至30个碳原子的芳基,  $R_2$ 是 $R_1$ 的全部或部分还原的衍生基团, 并且其中5-甲基-N-芳基-2-吡咯烷酮(VII)、5-甲基-N-环烷基-2-吡咯烷酮(VIII)或其混合物可以构成所形成的总产物的100wt%, 或者其中可以产生其它产物。

有用于本发明方法的催化剂是选自钨、钨、铈、铈、铈、铂、镍、钴、铜、铁、钨的金属、它们的化合物、和它们的组合。

本发明还涉及制备5-甲基-N-芳基-2-吡咯烷酮(XI)、5-甲基-N-环烷基-2-吡咯烷酮(XII)或其混合物的方法, 其包括在催化剂和

氢气存在下，将乙酰丙酸的  $R_3$ -铵盐 (IX) 与氨或氢氧化铵 (X) 接触的步骤；

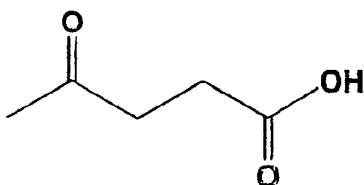


- 5 其中， $R_3$ 是具有 6 至 30 个碳原子的芳基， $R_2$ 是  $R_3$ 的全部或部分还原的衍生基团，A 是氨或水合氢离子 ( $H_3O^+$ )，其中 5-甲基-N-芳基-2-吡咯烷酮 (XI)、5-甲基-N-环烷基-2-吡咯烷酮 (XII) 或其混合物可以构成所形成的总产物的 100wt%，或者其中可以产生其它产物。

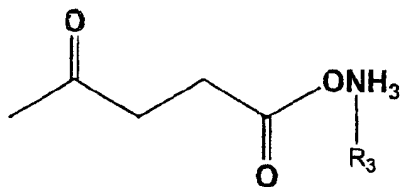
10 有用于本发明方法的催化剂是选自钨、钌、铑、铈、铟、铂、镍、钴、铜、铁、铈的金属、它们的化合物、和它们的组合。

#### 发明详述

“乙酰丙酸”表示具有下式的化合物：



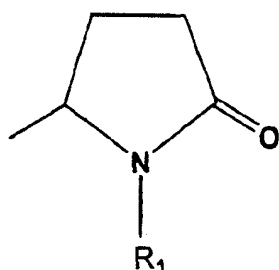
- 15 “乙酰丙酸的  $R_3$ -铵盐”表示具有下式的化合物，其中  $R_3$ 是具有 6 至 30 个碳原子的芳基：



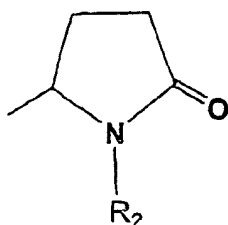
- 20 “芳基胺”表示具有式  $R-NH_2$  的化合物，其中 R 是芳基。“芳基”是苯或化学性能上类似苯的化合物。

“5-甲基-N-芳基-2-吡咯烷酮”表示具有下面通式的化合物，其

中  $R_1$  是具有 6 至 30 个碳原子的芳基:



“5-甲基-N-环烷基-2-吡咯烷酮”表示具有下面通式的化合物，  
5 其中  $R_2$  是具有 6 至 30 个碳原子的环烷基:



“催化剂”表示影响反应速率但不影响反应平衡并且在化学反应前后化学未变化的物质。

10 “金属催化剂”表示由至少一种金属、至少一种拉尼(Raney)金属、其化合物或其组合组成的催化剂。

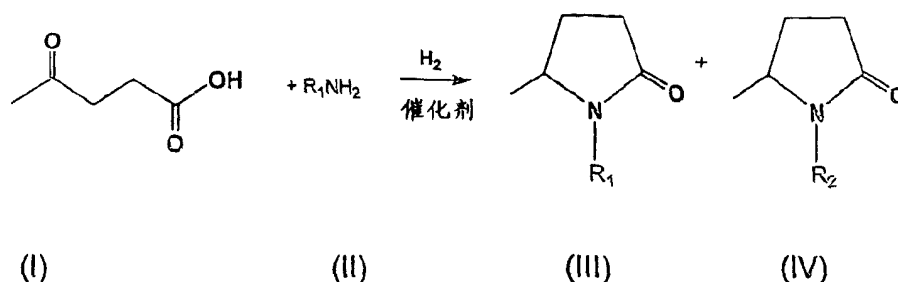
“促进剂”表示加入来提高催化剂的物理或化学功能的元素周期表的元素。促进剂还可以加入来抑制不利的副反应和/或影响反应速率。

15 “金属促进剂”表示加入来提高催化剂的物理或化学功能的金属化合物。金属促进剂还可以加入来抑制不利的副反应和/或影响反应速率。

芳基化合物的“全部或部分还原的衍生基团”表示通过饱和或还原芳环上的一个或多个不饱和键，由母体化合物衍生的化合物。不饱  
20 和化合物是含有一个或多个碳碳双键或三键的化合物。例如，苯基的全部还原的衍生基团是环己基。

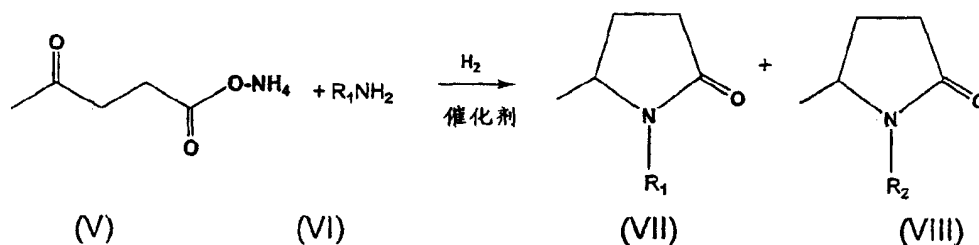
本发明涉及在催化剂和氢气存在下，由乙酰丙酸(I)与芳基胺(II)之间的反应合成 5-甲基-N-芳基-2-吡咯烷酮(III)、5-甲基

-N-环烷基-2-吡咯烷酮 (IV) 或其混合物;



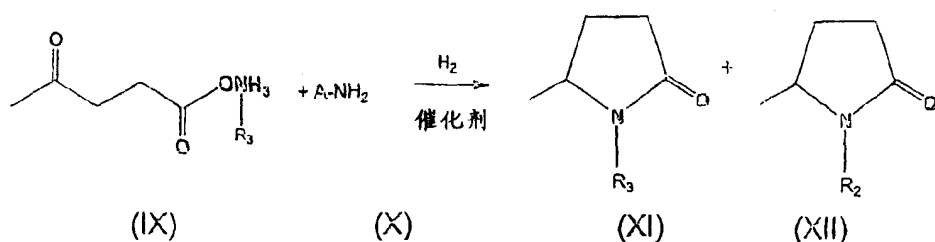
其中,  $R_1$ 是具有6至30个碳原子的芳基,  $R_2$ 是 $R_1$ 的全部或部分还原的衍生基团, 并且其中 5-甲基-N-芳基-2-吡咯烷酮 (III)、5-甲基-N-环烷基-2-吡咯烷酮 (IV) 或其混合物可以构成所形成的总产物的100wt%, 或者其中可以产生其它产物。

本发明还涉及在催化剂和氢气存在下, 由乙酰丙酸的铵盐 (V) 和芳基胺 (VI) 之间的反应合成 5-甲基-N-芳基-2-吡咯烷酮 (VII)、5-甲基-N-环烷基-2-吡咯烷酮 (VIII) 或其混合物;



其中,  $R_1$ 是具有6至30个碳原子的芳基,  $R_2$ 是 $R_1$ 的全部或部分还原的衍生基团, 并且其中 5-甲基-N-芳基-2-吡咯烷酮 (VII)、5-甲基-N-环烷基-2-吡咯烷酮 (VIII) 或其混合物可以构成所形成的总产物的100wt%, 或者其中可以产生其它产物。

本发明还涉及在催化剂和氢气存在下, 由乙酰丙酸的  $R_3$ -铵盐 (IX) 和氨或氢氧化铵 (X) 之间的反应合成 5-甲基-N-芳基-2-吡咯烷酮 (XI)、5-甲基-N-环烷基-2-吡咯烷酮 (XII) 或其混合物;



其中，R<sub>3</sub>是具有6至30个碳原子的芳基，R<sub>2</sub>是R<sub>3</sub>的全部或部分还原的衍生基团，A是氢或水合氢离子(H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>)，并且其中5-甲基-N-芳基-2-吡咯烷酮(XI)、5-甲基-N-环烷基-2-吡咯烷酮(XII)或其混合物可以构成所形成的总产物的100wt%，或者其中可以产生其它产物。

本发明方法中可以含有载体上的或不是载体上的催化剂以影响胺化反应。可以任选地使用促进剂来辅助反应。促进剂可以是金属。

本发明方法可以以分批、序批(即一系列分批式反应器)或连续方式，在连续过程常用的任意设备(例如，参见H.S. Fogler, Elementary Chemical Reaction Engineering, Prentice-Hall, Inc., NJ, USA)中进行。通过这种分离中通常采用的分离方法例如蒸馏，除去作为反应产物形成的缩合水。

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>和R<sub>3</sub>表示的烷基和环烷基优选具有6至30个碳原子。更优选地，芳基和环烷基具有6至12个碳原子。式(II)或式(VI)的优选实施方案的实例包括苯胺和甲苯胺。

本发明方法中，反应开始时，芳基胺与乙酰丙酸、乙酰丙酸的铵盐或乙酰丙酸的R<sub>3</sub>-铵盐的摩尔比优选为约0.01/1至约100/1。更优选地摩尔比为约0.4/1至约5/1。同样，反应开始时，氨或氢氧化铵与乙酰丙酸的R<sub>3</sub>-铵盐的摩尔比优选为约0.01/1至约100/1。氨或氢氧化铵与乙酰丙酸的R<sub>3</sub>-铵盐的摩尔比更优选为约0.4/1至约5/1。

本发明方法的温度优选为约50℃至约350℃的范围内。更优选地，为约75℃至约200℃的温度范围内。

本发明方法采用的压力为约0.3MPa至约20MPa范围内。优选约1.3MPa至约7.6MPa压力范围内。

本发明反应可以在非反应溶剂介质如水、醇、醚、和吡咯烷酮中进行。另外，过量的芳基胺也可以用作溶剂介质。



期表第 IIIA 族至 VIIIA、IB 和 IIB 族的过渡金属。促进剂金属的实例是铬、钼、铂、铑、钨、钽和钇，通常为总金属重量的约 2%。

本文中有用的催化剂载体可以是任意固体、惰性物质，包括但不限于氧化物如氧化硅、氧化铝和二氧化钛；硫酸钡；碳酸钙；和碳。

5 催化剂载体可以是粉末、颗粒、丸或类似形状。

本发明优选的载体材料选自碳、氧化铝、氧化硅、氧化硅-氧化铝、氧化硅-二氧化钛、二氧化钛、二氧化钛-氧化铝、硫酸钡、碳酸钙、碳酸铈、它们的化合物和它们的组合。载体上的金属催化剂还可以具有由一种或多种化合物制成的载体材料。更优选的载体是氧化铝、碳和二氧化钛。进一步优选的载体是表面积大于  $100\text{m}^2/\text{g}$  的碳。进一步优选的载体是表面积大于  $200\text{m}^2/\text{g}$  的碳。优选地，碳的灰分含量低于催化剂载体重量的 5%；灰分含量是碳煅烧后剩下的无机残余物（用原始碳重量的百分数表示）。

市场上可以得到的、可以用于本发明的碳包括以下列商标出售的  
15 那些：Bameby & Sutcliffe™, Darco™, Nuchar™, Columbia JXN™, Columbia LCK™, Calgon PCB™, Calgon BPL™, Westvaco™, Norit™ 和 Barnaby Cheny NB™。该碳还可以是市场上可以得到的碳如 Calsicat C, Sibunit C, 或 Calgon C（可以从市场上以注册的商标 Centaur® 得到）。

20 本发明方法中，基于金属催化剂重量和载体重量的总重量计，载体上的催化剂中金属催化剂的优选含量为载体上的催化剂的约 0.1% 至约 20%。更优选的金属催化剂含量为载体上催化剂的约 1% 至约 10%。进一步优选的金属催化剂含量为载体上催化剂的约 3% 至约 7%。

25 催化剂和载体系统的组合可以包括本文所示的任意一种金属和本文所示的任意一种载体。优选的催化剂和载体的组合包括碳上的钯、碳酸钙上的钯、硫酸钡上的钯、氧化铝上的钯、二氧化钛上的钯、氧化硅上的钯、碳上的铂、氧化铝上的铂、氧化硅上的铂、氧化硅上的铱、碳上的铱、氧化铝上的铱、碳上的铑、氧化硅上的铑、氧化铝上的铑、碳上的钨、氧化铝上的钨、碳上的钨、氧化硅上的钨、氧化铝上的钨、碳上的钽、氧化铝上的钽、氧化硅上的钽和它们的组合。

30 催化剂和载体的更优选组合包括碳上的钯、氧化铝上的钯、二氧化钛上的钯、碳上的铂、氧化铝上的铂、碳上的铑、氧化铝上的铑和

它们的组合。

本发明方法有用的乙酰丙酸可以利用常规化学方法得到，或者基于生物可再生的纤维素原料得到。与常规方法相比，利用源自生物的乙酰丙酸有可能降低本发明化合物的制造成本。

5 本发明方法中制备的化合物表现出适用于多种应用中的性能。带有高达约 8 个碳原子的烷基链的 N-烷基吡咯烷酮用作非质子化学溶剂，比其它溶剂毒性更小。N-低级烷基吡咯烷酮的碳链不足以长到可以在水中形成胶粒；因此这些化合物不具有明显的表面活性剂的性能。带有约 C<sub>8</sub> 至 C<sub>14</sub> 烷基的 N-烷基吡咯烷酮具有表面活性剂的性能，  
10 带有更长 N-烷基链的吡咯烷酮用作络合剂。美国专利 No. 5, 294, 644 描述了烷基吡咯烷酮的表面活性性能如溶解度、湿润性、粘度增效作用、乳化和络合性。N-烷基吡咯烷酮还能够用于浓缩胶体颗粒。由于它们的溶剂、表面活性剂和络合性能，因此吡咯烷酮非常适用于制造药物、个人护理用品、和工业、农业和家用化学品产品。

15 本发明方法制备的吡咯烷酮适用于制备用于人体、动物、爬行动物和鱼的药物。本文中公开的吡咯烷酮特别适用于局部制剂，如软膏、乳油、洗剂、糊剂、凝胶体、喷剂、气溶胶、洗剂、香波、泡沫、乳油、凝胶体、软膏、药膏、奶液、贴片、喷剂、香脂、乳液、粉末、  
20 固体或液体肥皂、或油。吡咯烷酮，如 5-甲基-2-吡咯烷酮可以用来促进活性组分经皮肤渗透到人体或动物组织和系统。吡咯烷酮还可以用作增溶剂，提高治疗制剂在载体体系中的溶解度。

本发明方法制备的吡咯烷酮还可以结入基质体系，如贴片，用于例如抗菌剂、荷尔蒙或抗炎药的经皮给药。制药业通常采用的药物组合物的制备方法对于本发明方法来说是有用的。对于该方法的论述，  
25 参见，例如 Remington's Pharmaceutical Sciences (AR Gennaro, ed., 20<sup>th</sup> Edition, 2000, Williams & Wilkins, PA)，该文献被引入本文以供参考。

本发明方法制备的吡咯烷酮可以在液体、凝胶体或气溶胶清洗组合物中作为溶剂或表面活性剂，所述清洗组合物用于清洗多种表面，  
30 包括纺织品如衣服、织物和地毯，和硬表面如玻璃、金属、陶、瓷、合成塑料和搪瓷珐琅。吡咯烷酮还可以用于制剂，所述制剂用于消毒硬表面如居家或者公共机构或医院环境，或者用于皮肤表面，或织物

表面，或食品生产、餐馆或宾馆。另外，清洁组合物在工业污垢如污物、油脂、油、墨等的去除中是有用的。吡咯烷酮还可以在用于从制品或制造设备上清洁、溶剂化、和/或除去树脂或聚合物的组合物中用作溶剂。

- 5 除了吡咯烷酮外，清洁组合物中可以包括其它组分。这些其它组分包括非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性表面活性剂和溶剂。说明性的非离子表面活性剂是烷基聚苷，如 Glucopon (Henkel Corporation)，烷基酚的环氧乙烷和混合的环氧乙烷/环氧丙烷加成物，长链醇或脂肪酸的环氧乙烷和混合的环氧乙烷/环氧丙烷加成物，混合的环氧乙烷/环氧丙烷嵌段共聚物，脂肪酸和
- 10 / 亲水性醇的酯如脱水山梨糖醇单油酸酯、链烷醇酰胺等。

说明性的阴离子表面活性剂是皂，在直链或支链的高级烷基中含有 9 至 16 个碳原子的高级烷基苯磺酸盐， $C_8$  至  $C_{15}$  烷基甲苯磺酸盐， $C_8$  至  $C_{15}$  烷基酚磺酸盐，烯烃磺酸盐，石蜡磺酸盐，醇和醇醚的硫酸盐，

15 磷酸酯等。

说明性的阳离子表面活性剂包括胺，氧化胺，烷基胺乙氧基化合物，乙二胺烷氧基化合物如来自 BASF Corporation 的 Tetronic® 系列，季胺盐等。

说明性的两性表面活性剂是其结构中既具有酸性又具有碱性基团的那些，如氨基和羧基，或氨基和磺酸基，或氧化胺等。合适的两性表面活性剂包括甜菜碱、磺基甜菜碱、咪唑啉等。

20

说明性的溶剂包括二醇、二醇醚、脂肪醇、链烷醇胺、吡咯烷酮和水。

该表面活性剂和溶剂描述于，例如 McCutcheon's (2002), Volume 1 (Emulsifiers and Detergents) and Volume 2 (Functional Materials), The Manufacturing Confectioner Publishing Co., Glen Rock, NJ.

25

清洁组合物还可以包括其它成分，如螯合剂、防腐剂、抗菌化合物、缓冲剂和 pH 调节剂、香料、染料、酶和漂白剂。

30 N-烷基-2-吡咯烷酮在清洁和脱膜制剂中是有用的，用于从基质上除去（或剥离）光刻胶膜（或其它类似的有机聚合物膜）或层，或者从基质上除去或清洁各种类型的等离子蚀刻残余物。N-烷基-2-吡咯烷

酮还在从印刷涂布器和电路组配件上除去焊剂的清洁制剂中作为表面活性剂是有用的。

5 N-烷基-2-吡咯烷酮,如 5-甲基-N-辛基-2-吡咯烷酮和 5-甲基-N-十二烷基-2-吡咯烷酮,可以作为喷墨油墨的组分,以提高当印刷成图像时对抗强光拖尾性,产生均匀印刷(最小化夹条度),并赋予改进的耐水色牢度和/或更好的干或湿摩擦性。2-吡咯烷酮如 5-甲基-N-环己基-2-吡咯烷酮或 5-甲基-N-甲基-2-吡咯烷酮,还可以在用于彩色印刷的热熔或相变油墨制备中作为溶剂。

10 本发明方法制备的吡咯烷酮还可以用于制造农用化学品,包括但不限于除草剂、杀虫剂、杀真菌剂、杀菌剂、杀线虫剂、杀藻剂、molluscicides、杀病毒剂、使植物产生抗性的化合物、鸟、动物和昆虫的驱避药、和植物生长调节剂或它们的混合物。制备方法包括将本领域技术人员已知的农用化学有效的试剂与本发明任意方法制备的至少一种吡咯烷酮接触。农用化学品组合物可以任选地包括农用化学品  
15 工业中常用的其它辅助成分。

吡咯烷酮,如 5-甲基-N-甲基吡咯烷酮和 5-甲基-N-环己基-吡咯烷酮,可以用作不溶于水的极性助溶剂,以溶解不溶于水的农药和其它农用化学品,并增加活性成分的有效量。N-烷基吡咯烷酮,优选 N-C<sub>3-15</sub> 烷基吡咯烷酮,尤其是 5-甲基-N-辛基吡咯烷酮和 5-甲基-N-十二  
20 烷基吡咯烷酮,可以用作非离子表面活性剂,辅助作为乳化剂。使用植物生长调节剂以提高农作物的经济产量。5-甲基-N-辛基吡咯烷酮和 5-甲基-N-十二烷基吡咯烷酮可以在含有植物生长调节剂的乳液中作溶剂使用。

25 另外,吡咯烷酮可以用于液体或气溶胶制剂中,用于人的皮肤上涂覆的昆虫驱避药,例子包括蚊子和壁虱驱避药。该昆虫驱避药的制备包括将有效量的至少一种昆虫驱避剂与利用至少一种本发明方法制备的至少一种产物接触。

吡咯烷酮,例如 5-甲基-N-甲基-2-吡咯烷酮,还可以用于动物青贮饲料储存所用的抗微生物制剂中。

30 作为更有环境意识方法的一部分,5-甲基-N-烷基-2-吡咯烷酮还可以用于干洗衣服,其包括表面活性剂和增浓的二氧化碳来替代传统溶剂。

另外，5-甲基-2-吡咯烷酮还可以用作用于喷漆表面如汽车的保护性组合物中的组分。吡咯烷酮用于湿润表面并提高保护剂的铺展性。

不同的塑性材料往往是不可溶混的，使产品表现出不足的机械性能。含有单体和聚合的5-甲基-吡咯烷酮的化合物可以用作塑料组合物的增容剂；增容剂使之本身连接到所含聚合物之间的界面上，或者渗入聚合物中，由此提高了聚合物之间的粘合力并提高了机械性能。

5-甲基-N-吡咯烷酮还可以在制冷和空调业中作增容剂。由于与传统润滑剂如矿物油、聚 $\alpha$ -烯烃和烷基苯的不可溶混性，因此在由氯氟烃至氢氟烷制冷剂的过渡就有必要使用一类新的润滑剂。然而，这类新的润滑剂昂贵并且还非常容易吸湿。吸收水导致生成酸和腐蚀制冷系统以及形成污泥。氢氟烷在传统润滑剂中溶解度的不足导致在非压缩机区形成非常粘稠的润滑剂，并造成润滑剂不能充分返回压缩机。这最终可能产生若干问题，包括压缩机过热和卡住(seizing)以及制冷系统中热交换不充分。在非压缩机区，增容剂溶解了极性卤代烃制冷剂 and 传统的非极性润滑剂，使得润滑剂高效返回压缩机区。增容剂可以包括5-甲基-N-烷基-和5-甲基-N-环烷基-2-吡咯烷酮。

吡咯烷酮还可以用作燃料和润滑剂添加剂。例如，N-烷基-2-吡咯烷酮可以在燃料添加剂组合物中用作清洁剂和分散剂，以保持阀门、化油器和注射系统清洁，由此提高了燃烧特性并减少了沉淀物，这样就减少了空气污染物的排放。另外，5-甲基-N-甲基-2-吡咯烷酮可以用于从原润滑油馏分或脱沥青后残余的润滑油原料中除去不饱和烃，以制备溶剂精制的原油作为润滑剂。

对于本领域技术人员来说，清洁、脱膜、农用化学品和塑料制剂的制备方法是非常熟悉的。同样，昆虫驱避剂、喷墨油墨、油漆的保护性制剂、燃料添加剂和润滑剂、制冷和空调润滑剂的制备方法以及干洗方法在本领域也是非常熟悉的。吡咯烷酮可以在这些制剂中用作溶剂、表面活性剂、分散剂、清洁剂、乳化剂、粘度增效剂和络合剂。基于对产品性能的标准筛选方法选择合适的吡咯烷酮。其它成分如药物或农用化学活性剂或着色剂，可以作为主要的功能组分加入到具体的制剂中；功能组分的性能将由具体用途决定。还可以加入提高或者对于制剂功效关键的辅助组分。辅助组分可以包括溶剂或助溶剂、增稠剂、抗氧化剂、铺展剂、防腐剂、粘合剂、乳化剂、消泡剂、湿润

剂、分散剂、表面活性剂、合适的载体、基质体系、输送载体、香料、盐、酯、酰胺、醇、醚、酮、酸、碱、烷烃、硅氧烷、蒸发调节剂、石蜡、脂肪烃或芳烃、螯合剂、用于气溶胶、推进剂或用于干洗的气体、油和水。对本文所述用途的合适助剂组分是本领域技术人员已知的。

下面的实施例用于说明本发明。实施例 1 至 49 是现行（实际）的实施例，而实施例 50 至 55 是预示的。

### 实施例

10 所用缩写如下：

ESCAT - XXX: Engelhard Corp. (Iselin, NJ) 提供的催化剂系列  
 Calsicat 碳: 由 Engelhard Corp. (lot S-96-140) 提供的催化剂载体  
 Sibunit 碳: 由 Inst. of Technical Carbon, Omsk, Russia 提供的催化剂载体  
 Calgon 碳: 由 Calgon Carbon Corp. 以商标 Centaur® (Pittsburgh, PA) 提供的催化剂载体  
 JM - AXXXX, Johnson Matthey, Inc. (W. Deptford, NJ) 提供的  
 JM-XXX, 催化剂系列  
 JM-XXXX-SA:  
 ST-XXXX-SA: 由 Strem Chemicals (Newburyport, MA) 提供的催  
 化剂系列  
 SCCM: 标准立方厘米每分钟  
 GC: 汽相色谱  
 GC - MS: 汽相色谱 - 质谱

15 制备催化剂时，将市售载体如碳、氧化铝、氧化硅、氧化硅 - 氧化铝或二氧化钛用金属盐始润浸渍。所用催化剂前体是  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Alfa Chemical Co., Ward Hill, MA),  $\text{Re}_2\text{O}_7$  (Alfa Chemical Co.),  $\text{PdCl}_2$  (Alfa Chemical Co.),  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI),  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (Johnson Matthey, Inc.),  $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (Alfa Chemical Co.)。将样品干燥并在 300 至 450°C 和氢气下还原 2 小时。

所用的碳市售可得自 Calsicat 碳、Sibunit 碳或 Calgon 碳（市场上以注册商标 Centaur® 得到）。Calsicat 碳是得自 Engelhard Corp. 的 lot S-96-140。Sibunit 碳是得自 Institute of Technical Carbon, 5<sup>th</sup> Kordnaya, Omsk 64418, Russia 的 Sibunit-2。Calgon 碳是得  
5 自 Calgon Corp. 的 PCB 碳（市场上以注册商标 Centaur® 得到）。苯胺、甲苯胺、二噁烷和乙酰丙酸得自 Fisher Scientific (Chicago, IL)。Raney 催化剂来自 W.R. Grace & Co. (Columbia, MD)。

10 催化剂制备：酸洗 Calsicat 碳上的 5% Pt

在 150ml 烧杯中，溶液由 4.5ml 0.3M  $H_2PtCl_6$  和 4.0ml 去离子水组成。向烧杯中加入 4.75g Calsicat 酸洗碳（12×20 目，120℃ 下干燥过夜）。偶尔搅拌条件下，将淤浆室温下放置 1 小时，然后在频繁搅拌条件下，120℃ 下干燥过夜（直到自由流动）。

15 将催化剂放在氧化铝舟皿中，置于石英衬里的管式炉中，用 500 SCCM  $N_2$  室温下吹扫 15 分钟，然后用 100 SCCM He 室温下吹扫 15 分钟。将该催化剂加热至 150℃，并保持在 150℃ He 下 1 小时。此时，加入 100 SCCM  $H_2$ ，并将样品保持在 150℃ 的 He 和  $H_2$  下 1 小时。将温度升高到 300℃，使催化剂在 300℃ 下的 He- $H_2$  下还原 8 小时。停止加入  $H_2$ ，  
20 并将样品保持在 300℃ 下的 He 下 30 分钟，然后在 He 流中冷却到室温。最后，将催化剂在室温下 500 SCCM 的含 1.5%  $O_2$  的  $N_2$  中钝化 1 小时，卸料后称重为 4.93g。

本发明所用的其它催化剂是按照类似方法制备的。

25 乙酰丙酸分批还原为 5-甲基-N-芳基-2-吡咯烷酮和 5-甲基-N-环烷基-2-吡咯烷酮

向 5ml 高压容器加入 50gm 催化剂和 1gm 含有 35wt% 乙酰丙酸、31% 芳基胺和 34% 二噁烷的溶液。将容器密封，充入 5.52MPa 氘气，并加热至 150℃ 保持 4 小时。反应过程中，将压力保持在 5.52MPa 下。  
30 反应结束时，将容器在冰中快速冷却，排气并加入 GC 内标的甲氧基乙醚。用移液管从催化剂中分离溶液，并利用安装了 FFAP 7717 (30 米) 柱的 HP 6890 (Agilent; Palo Alto, CA) 通过 GC-MS 分析。下表中给

出的结果是基于面积%。

下面所述实施例是根据类似方法在为每个实施例给出的条件下进行。

5 实施例 1-24

通过利用苯胺 (AN) 作为芳基胺分批还原乙酰丙酸 (LA)，制备 5-甲基-N-环己基-2-吡咯烷酮 (MCHP) 和 5-甲基-N-苯基-2-吡咯烷酮 (PhMP)

除了实施例 24 的反应时间为 8 小时之外，所有反应时间为 6 小时。

10 结果列在下表中。

实施 例编号	催化剂/载体	温度 ℃	H <sub>2</sub> 压力 (MPa)	原料	原料比 (wt%)	MCHP 产率 (%)	PhMP 产率 (%)
1	5% Pd/C (JM-A503023-5)	150	6.90	LA/AN/H <sub>2</sub> O	30/24/46	44.7	10.0
2	5% Pd/C (ESCAT-142)	150	6.90	LA/AN/H <sub>2</sub> O	30/24/46	40.0	12.4
3	5% Pd/C (JM-A11108-5)	150	6.90	LA/AN/二噁烷	30/24/46	22.7	38.6
4	5% Pd/C (ESCAT-142)	150	6.90	LA/AN/二噁烷	30/24/46	28.9	32.2
5	5% Rh/C (JM-11761)	150	6.90	LA/AN/二噁烷	30/24/46	25.3	7.6
6	5% Rh/Sibunit C	150	6.90	LA/AN/二噁烷	30/24/46	41.2	7.7
7	5% Rh/Calsicat C	150	6.90	LA/AN/二噁烷	30/24/46	52.3	2.3
8	5% Rh/Calgon C	150	6.90	LA/AN/二噁烷	30/24/46	45.6	6.4
9	5% Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	150	6.90	LA/AN/二噁烷	30/24/46	44.5	1.3
10	5% Rh/SiO <sub>2</sub>	150	6.90	LA/AN/二噁烷	30/24/46	17.5	12.9
11	5% Ru/C (JM-141060-SA)	150	6.90	LA/AN/二噁烷	30/24/46	7.2	11.7
12	5% Ru/Sibunit C	150	6.90	LA/AN/二噁烷	30/24/46	18.1	0.0
13	5% Ru/Calsicat C	150	6.90	LA/AN/二噁烷	30/24/46	25.6	0.0
14	5% Ru/Calgon C	150	6.90	LA/AN/二噁烷	30/24/46	22.1	0.0
15	5% Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	150	6.90	LA/AN/二噁烷	30/24/46	15.7	0.0
16	5% Ru/SiO <sub>2</sub>	150	6.90	LA/AN/二噁烷	30/24/46	12.8	0.0
17	5% Pd/C (ESCAT-142)	150	6.90	LA/AN	55/45	18.7	23.1
18	5% Ru/C (JM-141060-SA)	100	5.52	LA/AN/二噁烷	30/24/46	2.9	3.0
19	5% Ru/Sibunit C	100	5.52	LA/AN/二噁烷	30/24/46	17.8	3.6
20	5% Ru/Calsicat C	100	5.52	LA/AN/二噁烷	30/24/46	21.1	5.0
21	5% Ru/Calgon C	100	5.52	LA/AN/二噁烷	30/24/46	20.9	4.3
22	5% Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	5.52	LA/AN/二噁烷	30/24/46	11.4	2.7
23	5% Ru/SiO <sub>2</sub>	100	5.52	LA/AN/二噁烷	30/24/46	21.4	1.6
24	5% Pt/C (ESCAT-248)	150	6.90	LA/AN	55.5/44.5	3.7	37.3

\* 市售可得之催化剂/载体的来源在括号中。

### 实施例 25-49

- 5 利用甲苯胺 (p-TLD) 作为芳基胺分批还原乙酰丙酸 (LA), 制备 5-甲基-N-(4-甲基环己基)-2-吡咯烷酮 (4-MCHMP) 和 5-甲基-N-p-甲苯甲酰基-2-吡咯烷酮 (p-TMP)

反应时间为6小时；温度和压力分别保持在150℃和5.52MPa。所用原料是比例(wt%)为30/28/42的乙酰丙酸/对甲苯胺/二噁烷溶液。结果列在下表中。

实施 例编号	催化剂/载体*	4-MCHMP 产率(%)	p-TMP 产率 (%)
25	5% Rh/C (JM-11761)	39.7	24.5
26	5% Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Aldrich)	32.1	15.6
27	5% Ru/C (JM-141060-SA)	3.1	23.8
28	5% Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Aldrich)	8.9	9.8
29	5% Pt/C (ESCAT-248)	6.1	79.8
30	5% Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Fisher)	27.2	29.5
31	5% Pd/C (JM-A11108-5)	19.9	54.6
32	5% Pd/C (JM-A11208-5)	28.9	41.9
33	5% Pd/C (ESCAT-142)	27.3	42.2
34	5% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (JM-A22117-5)	23.1	53.6
35	5% Pd/C (JM-A302099-5)	22.9	49.1
36	5% Pd/BaSO <sub>4</sub> (JM-A22222-5)	19.7	53.9
37	5% Pd/CaCO <sub>3</sub> (JM-A21139-5)	16.4	52.9
38	5% Rh/C (JM-11761) + 5% Pd/C (JM-A11108-5)	31.9	34.2
39	5% Rh/C (JM-11761) + 5% Pd/C (ESCAT-142)	39.8	33.6
40	5% Rh/C (JM-11761) + 5% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (JM-A22117-5)	38.1	35.5
41	5% Rh/C (JM-11761) + 5% Pt/C (ESCAT-248)	23.1	54.2
42	5% Rh/C (JM-11761) + 5% Ru/C (ST-141060-SA)	8.4	31.2
43	5% Rh/C (JM-11761) + 5% Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Aldrich)	28.6	7.3
44	5% Pd/C (JM-A11108-5)	13.9	55.1
45	5% Pd/C (ESCAT-142)	18.2	47.1
46	5% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (JM-A22117-5)	18.7	55.2
47	5% Rh/C (JM-11761)	14.2	39.6
48	5% Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Fisher)	30.2	21.0
49	5% Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Aldrich)	9.5	34.8

<sup>a</sup> 市售可得 的 催化 剂 / 载体 的 来源 在 括号 中。

### 实施 例 50: 药 物 制 剂

#### A) 局 部 制 剂:

增溶剂 (二乙二醇单乙醚)	2% 至 50%
皮肤渗透促进剂 (N-羟乙基-2-吡咯烷酮)	2% 至 50%
乳化剂	2% 至 20%
润肤剂 (丙二醇)	2% 至 20%
防腐剂	0.01 至 0.2%
活化剂	0 至 25%
载体	余量

5

#### B) 乳 油

##### 第 1 相:

聚乙二醇和硬脂酸棕榈酸乙二醇酯	5%
辛酸/癸酸甘油三酯	5%
油酰聚乙二醇甘油酯 (Labrafil M 1944CS)	4%
鲸蜡醇	5.5%
PPG-2 肉豆蔻酰丙酸酯 (Crodamol PMP)	6%
5-甲基-N-羟乙基-2-吡咯烷酮	2%

##### 第 2 相

黄原胶	0.3%
纯净水	55%

##### 第 3 相

丙二醇	1%
对羟基苯甲酸甲酯	0.18%
对羟基苯甲酸丙酯	0.02%

##### 第 4 相

盐酸萘替芬 (杀真菌剂)	1%
二乙二醇单乙醚 (Transcutol)	15%

### 方法

在水中分散黄原胶并静置。分别将第 1 相组分和第 2 相组分加热到 75℃；高速搅拌下将第 1 相混入第 2 相。将温度保持在 75℃下并搅拌 10 分钟。然后低速搅拌的同时将混合物缓慢冷却。40℃时加入第 3 相。然后将萘替芬充分混入 Transcutol 中，并将混合物加入乳油，充分混合，将乳油冷却到室温。

#### C) 皮肤渗透贴片制剂

酮洛芬	0.3%
聚山梨酸酯 80	0.5%
5-甲基-N-甲基-2-吡咯烷酮	1%
5-甲基-N-乙基-2-吡咯烷酮	2%
聚乙二醇 (PEG 400)	10%
羧甲基纤维素钠 (CMC-Na)	4%
聚丙烯酸钠	5.5%
Sanwet 1M-1000PS	0.5%
聚乙烯醇	1%
PVP/VA 共聚物	3%

#### 10 实施例 51: 清洁组合物

##### A) 除润滑油制剂

水	89%
碳酸钾	1%
碳酸氢钾	5%
5-甲基-N-辛基-2-吡咯烷酮	2.5%
Deriphatec 151-C (Henkel Corp.)	2.5%

##### B) 气溶胶形式的水包油乳液

Crillet 45 (Croda)	3.30%
Monamulse DL 1273 (Mona Industries, Inc.)	3.30%
5-甲基-N-十二烷基-2-吡咯烷酮	5.50%

变性无水乙醇 100 AG/F3 (CSR Ltd)	15.40%
Norpar 15 (Exxon)	5.50%
去离子水	44.10%
丁烷	16.95%
丙烷	5.95%

## C) 通用液体清洁组合物

Neodol 91-8 (Shell)	3.5%
直链烷基 (C <sub>9-13</sub> ) 苯磺酸盐, 镁盐	10.5%
丙二醇单叔丁基醚	4.0%
椰油脂肪酸	1.4%
5-甲基-N-癸基-2-吡咯烷酮	1.0%
七水合硫酸镁	5.0%
水	74.6%

## D) 淋浴组合物

Glucopon 225 (Henkel Corp.)	2.0%
异丙醇	2.2%
Sequestrene 40(45%, Ciba)	1.0%
香料	0.02%
Barquat 4250Z (50%, Lonza)	0.2%
5-甲基-N-辛基-2-吡咯烷酮	1.0%
水	93.58%

5

## E) 洗碗组合物

乙醇 (95%)	8.6%
Alfonic 1412-A [环氧乙烷硫酸盐 (59.3%)]	22.5%
Alfonic 1412-10	1.1%
氯化钠	0.9%
5-甲基-N-癸基-2-吡咯烷酮	7.5%
水	59.4%

## F) 水性抗菌清洁组合物

己二酸	0.40%
Dacpon 27-23 AL (Condea; C <sub>12-14</sub> 烷基 硫酸钠, 活性 28%)	0.15%
异丙醇	1.8%
Dowanol PnB (Dow; 丙二醇单-N-丁基 醚)	0.30%
5-甲基-N-辛基-2-吡咯烷酮	0.4%
氢氧化钠	0.05%
水	96.9%

将基质用上述组合物浸渍可以制备抗菌抹布; 基质可以是包括比  
例为 70:30 的粘胶/聚酯且比重为 50g/m<sup>2</sup> 的射流喷网织物。组合物与  
5 基质的比例约 2.6:1。

## G) 消毒剂

苯扎氯铵	5%
碳酸钠	2%
柠檬酸钠	1.5%
壬苯醇醚 10	2.5%
5-甲基-N-辛基-2-吡咯烷酮	5%
水	84%

## H) 抗寄生虫药 (用于动物皮肤涂覆)

抗寄生虫药	1 至 20%
5-甲基-N-异丙基-2-吡咯烷酮	30%
苯甲醇 (防腐剂)	3%
增稠剂	0.025-10%
着色剂	0.025-10%
乳化剂	0.025-10%
水	余量

**实施例 52: 脱膜/清洁制剂**

5-甲基-N-甲基-2-吡咯烷酮	30%
单乙醇胺	55%
乳酸	5%
水	10%

**实施例 53: 喷墨油墨**

CAB-0-JET 300 (活性的)	4%
二乙二醇	17.5%
5-甲基-N-辛基-2-吡咯烷酮	2.5%
去离子水	76%

5 **实施例 54: 农用化学品组合物**

## A) 用于控制昆虫的组合物

扑灭司林	2%
5-甲基-N-癸基-2-吡咯烷酮	3%
二甲基二丙基萘	7%
月桂醇	5%
Hymal 1071 (Matsumoto Yushi Seiyaky, Inc.)	10%
Hytenol N-08 (Daiichi Kogyo Seiyaku, Inc.)	2%
聚氧乙二醇	71%

## B) 农药制剂

5-甲基-N-烷基吡咯烷酮	48%
十二烷基硫酸钠	12%
Agrimer AL25	10%
Rodeo (农药; Monsanto)	1%
水	29%

10

## C) 可乳化的杀菌剂制剂

Kresoxin-methyl	0.5%
碳酸亚丙酯	1.5%
芳族石油馏分 150 (Exxon)	2.9%
5-甲基-N-辛基-2-吡咯烷酮	3.8%
CaH/DDBSA [Exxon 150 中含 50% (十二烷基苯磺酸钙 + 十二烷基苯磺酸 (5:1) )]	1.4%
水	余量

实施例 55: 用于喷漆的汽车表面的保护性组合物的制剂

丙二醇苯醚	2.0%
5-甲基-N-辛基-2-吡咯烷酮	0.1%
乳化硅氧烷:	3.0%
a) 二甲基硅氧烷 (2.67%)	
b) 氨基官能化硅氧烷 (0.21%)	
c) 硅氧烷树脂 (0.12%)	
水	94.9%