



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 105497

(13) C2

(51) МПК

C07C 231/02 (2006.01)

C07C 233/04 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**

<b>(21)</b> Номер заявки:	<b>а 2011 01925</b>	<b>(72)</b> Винахідник(и):	<b>Морріс Джон Д. (US)</b>
<b>(22)</b> Дата подання заявки:	<b>17.08.2009</b>	<b>(73)</b> Власник(и):	<b>НАЛКО КОМПАНІ,</b>
<b>(24)</b> Дата, з якої є чинними права на винахід:	<b>26.05.2014</b>		1601 W. Diehl Road, Naperville, IL 60563-1198, United States of America (US)
<b>(31)</b> Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	<b>12/194,267</b>	<b>(74)</b> Представник:	<b>Авраменко Наталія Василівна, реєстр. №34</b>
<b>(32)</b> Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	<b>19.08.2008</b>	<b>(56)</b> Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	US 2311548 A, 16.02.1943 Drobnik J. et al. Enzymatic Cleavage of Side Chains of Synthetic Water-Soluble Polymers // Makromolekulare Chemie. - 1976. - Vol. 177. - P. 2833-2848 Yoshio Iwakura et al. Synthesis of N-[1-(1-substituted 2-oxopropyl)]acrylamides and - methylacrylamides. Isolation and some reactions of intermediates of the Dakin-West reaction // The Journal of Organic Chemistry. - 1967. - Vol. 32, No. 2. - P. 440-443
<b>(33)</b> Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	<b>US</b>		
<b>(41)</b> Публікація відомостей про заявку:	<b>26.04.2011, Бюл.№ 8</b>		
<b>(46)</b> Публікація відомостей про видачу патенту:	<b>26.05.2014, Бюл.№ 10</b>		
<b>(86)</b> Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	<b>PCT/US2009/053973, 17.08.2009</b>		

**(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ N-АЛКІЛ (МЕТ)АКРИЛАМІДІВ****(57) Реферат:**

Розкрито способи одержання N-алкіл (мет)акриламідів. В основному варіанті втілення даного винаходу пропонують спосіб одержання N-алкіл (мет)акриламиду, який передбачає одержання водного розчину, який містить N-алкіламін, та додавання до водного розчину основи та ангідриду (мет)акрилової кислоти для утворення осажденного N-алкіл (мет)акриламиду.

UA 105497 C2



Рівень техніки

Даний винахід, в основному, стосується N-алкіл (алкіл)акриламідів. Точніше, даний винахід стосується способів одержання N-алкіл (алкіл)акриламідів та застосування N-алкіл (алкіл)акриламідів.

В присутності нуклеофілів, таких, як аміни, гідроксиди, алкоксиди тощо, ангідриди проявляють відносні реакційні властивості (є відносно реакційно-здатними). В результаті реакції ангідридів акрилової кислоти та ангідридів (мет)акрилової кислоти з нуклеофілом, таким, як амін, одержують відповідну акрилову або (мет)акрилову кислоту, а в якості іншого мономеру - продукт послідовного нуклеофільного приєднання. Одержані N-алкіл (алкіл)акриламід можна застосовувати в якості елементів структури для полімерного інгібітору утворення газових гідратів. Однак, під час протікання цих реакцій можуть виникати супутні проблеми, пов'язані з очищенням одержаного продукту та контролем за побічними реакціями.

Суть винаходу

Даний винахід стосується способів одержання N-алкіл (алкіл)акриламідів. В основному варіанті втілення даного винаходу пропонують спосіб одержання N-алкіл (алкіл)акриламідів. Спосіб передбачає одержання водного розчину, який містить N-алкіламін, та додавання до водного розчину основи та N-алкіл (алкіл)акриламідів для утворення осадженого N-алкіл (алкіл)акриламідів.

У одному варіанті втілення спосіб додатково передбачає фільтрування водного розчину для видалення осадженого N-алкіл (алкіл)акриламідів з водного розчину. Профільтрований осаджений N-алкіл (алкіл)акриламід можна додатково промити для видалення домішок з N-алкіл (алкіл)акриламідів.

Відповідно до варіанту втілення видалені домішки, в основному, є побічними продуктами солі (алкіл)акрилової кислоти.

Відповідно до варіанту втілення ангідрид (алкіл)акрилової кислоти та основу додають до водного розчину при температурі нижче приблизно 30°C.

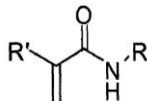
Відповідно до варіанту втілення N-алкіламін містить сполуку, формула якої  $H_2N(R)$ , де R - алкільна група, така, як нерозгалужений вуглеводень, який має від 1 до 8 одиниць водню, або розгалужений вуглеводень, який має від 1 до 8 одиниць водню.

Відповідно до варіанту втілення N-алкіламіном є метиламін, етиламін, 1-пропиламін, 2-пропиламін (ізопропиламін), 1-бутиламін, 2-бутиламін, 1-метил-1-пропиламін, 2-метил-1-пропиламін або їх комбінація.

Відповідно до варіанту втілення ангідридом (алкіл)акрилової кислоти є ангідрид ди(алкіл)акрилової кислоти.

Відповідно до варіанту втілення основою є гідроксид натрію, гідроксид калію, гідроксид амонію або їх суміш.

Відповідно до варіанту втілення осаджений M-алкіл(алкіл)акриламід має наступну структуру



, де R обирають з групи нерозгалуженого вуглеводню, який має від 1 до 8 одиниць водню, та розгалуженого вуглеводню, який має від 1 до 8 одиниць водню, та R' обирають з групи, до якої входять водень та метил.

Відповідно до варіанту втілення R' є метилом, R - ізопропілом.

У іншому варіанті втілення даний винахід пропонує спосіб одержання M-алкіл(метил)акриламідів. Спосіб передбачає одержання водного розчину, який містить N-алкіламін, та додавання до водного розчину основи та певної кількості ангідриду (метил)акрилової кислоти для утворення осадженого N-алкіл (метил) акриламідів.

Відповідно до варіанту втілення спосіб додатково передбачає фільтрування водного розчину для видалення осадженого N-алкіл (метил)акриламідів з водного розчину.

Відповідно до варіанту втілення спосіб додатково передбачає промивання профільтрованого осадженого N-алкіл (метил)акриламідів для видалення домішок з N-алкіл (метил)акриламідів.

Перевагою даного винаходу є забезпечення удосконаленого способу здержання M-алкіл(алкіл)акриламідів.

Іншою перевагою даного винаходу є забезпечення удосконаленого способу здержання M-алкіл(метил)акриламідів.

Додаткові особливості та переваги висвітлені у даному винаході та будуть наглядно продемонстровані у наступному розділі "Детальний опис винаходу".

Детальний опис винаходу

Даний винахід стосується способів одержання М-алкіл(алкіл)акриламідів та застосування N-алкіл(алкіл)акриламідів. В основному варіанті втілення застосовують водний процес для одержання М-алкіл(алкіл)акриламідів від реакції Ч-алкіламіну з ангідридом (алкіл)акрилової кислоти (наприклад, ангідридом акрилової кислоти, ангідридом (мет)акрилової кислоти. М-алкіл(алкіл)акриламід здержують в необхідній кількості для застосування у наступних реакціях полімеризації вільних радикалів та інших подібних хімічних процесах.

Деякі переваги способів одержання М-алкіл(алкіл)акриламідів у варіантах зтілення даного винаходу над попередніми методиками, описаними у літературі, стосуються спрощення процесу очищення згідно способу та контролю за побічними реакціями. Більш того, нелеткість розчинника (наприклад, води) обумовлює іншу перевагу під час реакцій. Реакції можна здійснювати при відносно низьких температурах, внаслідок чого переважає бажаний продукт приєднання, а не інші можливі побічні реакції, такі, як реакції Міхаеля, які можуть виникати між амінами та акриловими при підвищених температурах.

У даному описі термін "алкіл" означає одновалентну групу, одержану від прямого та розгалуженого ланцюга насиченого вуглеводню шляхом видалення єдного атому водню. Відповідні алкільні групи включають метил, етил, n- та iso-пропіл, n-, втор-, iso- та трет-бутил та ін.

В основному варіанті втілення даний винахід пропонує спосіб одержання алкіл(алкіл)акриламиду. Спосіб передбачає одержання водного розчину, який містить N-алкіламін, та додавання до водного розчину основи та ангідриду [алкіл]акрилової кислоти. Основу та ангідрид (алкіл)акрилової кислоти можна додати до водного розчину під час перемішування водного розчину. Водний розчин основи та ангідриду (алкіл)акрилової кислоти можна додати послідовно або одночасно. Альтернативно, можна приготувати водний розчин основи та ангідриду

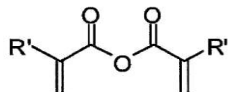
(алкіл)акрилової кислоти, а потім додати N-алкіламін. Одержаний мономер N-алкіл(алкіл)акриламиду, утворений в результаті реакції аміну з ангідридом, можна осадити з реагуючої суміші у вигляді відносно чистого продукту.

У варіанті втілення приблизно еквімолекулярну кількість обох речовин -ангідриду (алкіл)акрилової кислоти та основи - можна додавати до водного розчину. Основою може бути будь-яка прийнятна основа, така, як, наприклад, гідроксид натрію, гідроксид калію, гідроксид амонію та ін.

Ангідрид (алкіл)акрилової кислоти та основу можна додати до та/або перемішати у водному розчині при температурі нижче приблизно 30°C. В іншому варіанті втілення ангідрид (алкіл)акрилової кислоти та основу можна додати до та/або перемішати у водному розчині при температурі, яка становить приблизно від 20°C до 30°C.

У варіанті втілення спосіб додатково передбачає фільтрування водного розчину для видалення осадженого Ч-алкіл(алкіл)акриламиду з водного розчину. Спосіб додатково передбачає промивання профільтрованого осадженого N-алкіл(алкіл)акриламиду для видалення будь-яких домішок з N-алкіл(алкіл)акриламиду. Наприклад, твердий/осаджений продукт можна профільтрувати та промити за допомогою води для видалення будь-якого побічного продукту солі (алкіл)акрилової кислоти, який забруднює продукт.

Ангідридом (алкіл)акрилової кислоти може бути ангідрид ди(алкіл)акрилової кислоти, який має наступну формулу



, де R' є H або нерозгалуженим вуглеводнем, який має від 1 до 8 атомів водню, або розгалуженим вуглеводнем, який має від 1 до 8 атомів водню. У переважному варіанті втілення ангідрид (алкіл)акрилової кислоти є ангідридом (мет)акрилової кислоти (R' є H або метилом) та одержаним осадженим продуктом є N-алкіл (мет)акриламід. Вихідний матеріал ангідриду метакрилової кислоти для мономеру

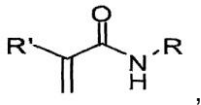
N-алкіл (алкіл)акриламиду наявний на ринку або його можна одержати шляхом застосування будь-якого з численних відомих способів.

У варіанті втілення N-алкіламін містить сполуку, формула якої HbN(R), де R - алкільна група, така, як нерозгалужений вуглеводень, який має від 1 до 8 одиниць водню, або розгалужений вуглеводень, який має від 1 до 8 одиниць

водню. Переважно, циклічні алкільні групи є підкласом групи розгалужених вуглеводнів. Алкільна група, яка містить R, може включати ряд атомів водню в межах від 1 до 8. Відповідно до варіанту втілення, N-алкіламіном може бути метиламін, етиламін, 1-пропиламін, 2-

пропиламін, 1-бутиламін, 2-бутиламін, 1-метил-1-пропиламін, 2-метил-1-пропиламін або їх комбінація.

Відповідно до варіанту втілення N-алкіл (алкіл)акриламід має наступну структуру:



де R обирають з групи, яка включає

нерозгалужений вуглеводень, який має від 1 до 8 одиниць водню, та розгалужений вуглеводень, який має від 1 до 8 одиниць водню, R' обирають з групи, до якої входять водень та метил. У варіанті втілення R' є метилом, R - ізопропілом.

У іншому варіанті втілення даний винахід пропонує спосіб одержання M-алкіл(мет)акриламиду. Спосіб передбачає одержання водного розчину, який містить N-алкіламін, та додавання до водного розчину основи та певної кількості ангідриду (мет)акрилової кислоти для утворення осажденного N-алкіл (мет)акриламиду. Спосіб може додатково передбачати фільтрування водного розчину для видалення осажденного

N-алкіл (мет)акриламиду з водного розчину та промивання профільтованого осажденного N-алкіл (мет)акриламиду для видалення домішок з N-алкіл (мет)акриламиду.

#### ПРИКЛАДИ

Наступні приклади є не обмежувальними та ілюстративними, і демонструють різноманітні варіанти втілення даного винаходу та додатково ілюструють експериментальні випробування, проведені з N-алкіл (алкіл)акриламидами відповідно до варіантів втілення даного винаходу.

Приклад 1

У наступному прикладі застосовують реакційні умови води для одержання N-ізопропілметакриламиду (PMA):

32 г води додали у тригрову пластмасову ємність об'ємом 250 мл, оснащену механічним змішувачем, конденсатором (охолоджуючим приладом) та термopарою. Воду охолодили до 5-9 °C за допомогою льодяної ванни. До охолодженої води шляхом перемішування поступово додали 6 г ізопропиламіну.

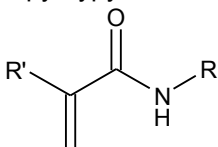
До охолодженого перемішаного розчину ізопропиламіну окремо, але одночасно за допомогою двох окремих шприцевих насосів, додали наступні компоненти: 1) ангідрид метакрилової кислоти (16,53 г 94 % чистоти) та 2) 50 мас. % водний розчин гідроксиду натрію (8,12г). Ангідрид метакрилової кислоти та розчин гідроксиду натрію додали з різницею в одну годину, підтримуючи температуру реакції менше 30 °C. За цей час у реакційній суміші утворився осад. Після того, як додали усі реагенти, реакційну суміш піддали перемішуванню протягом ще однієї години, потім вміст реактору профільтрували. Після висушування одержаної твердої речовини у вакуумі одержали 10,7г продукту (PMA). За допомогою аналізу ядерного магнітного резонансу встановили, що продукт містить 93 % PMA, 4 % води та 3 % домішок.

Слід розуміти, що різноманітні зміни та модифікації переважних на сьогодні варіантів втілення, висвітлених у даному описі, будуть зрозумілими для фахівців з рівня техніки. Такі зміни та модифікації можна виконувати, не виходячи за межі суті та об'єму даного винаходу та без применшення його визначених переваг. Відтак, такі зміни та модифікації входять в об'єм доданої формули винаходу.

#### ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб одержання N-алкіл (мет)акриламиду, який передбачає:

- одержання водного розчину, який містить N-алкіламін;
- додавання до водного розчину основи та певної кількості ангідриду (мет)акрилової кислоти для утворення осажденного N-алкіл (мет)акриламиду, та
- фільтрування водного розчину для видалення осажденного N-алкіл (мет)акриламиду з водного розчину, який **відрізняється** тим, що осажденний N-алкіл (мет)акриламід має наступну структуру:



де R вибирають з групи, до якої входять нерозгалужений вуглеводень, який має від 1 до 8 одиниць водню, та розгалужений вуглеводень, який має від 1 до 8 одиниць водню,

R' вибирають з групи, до якої входять водень та метил.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що еквімолярну кількість ангідриду (мет)акрилової кислоти та основи додають у водний розчин.

3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що ангідрид (мет)акрилової кислоти та основу додають до водного розчину при температурі нижче приблизно 30 °C.

4. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що ангідрид (мет)акрилової кислоти та основу додають до водного розчину при температурі приблизно 20-30 °C.

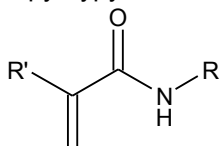
5. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що N-алкіламін містить сполуку, формула якої  $H_2N(R)$ , де R - алкільна група, вибрана з групи, яка містить нерозгалужений вуглеводень, який має від 1 до 8 одиниць водню, та розгалужений вуглеводень, який має від 1 до 8 одиниць водню.

6. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що N-алкіламін вибирають з групи, до якої входять метиламін, етиламін, 1-пропіламін, 2-пропіламін, 1-бутиламін, 2-бутиламін, 1-метил-1-пропіламін, 2-метил-1-пропіламін та їх комбінації.

7. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що ангідридом (мет)акрилової кислоти є ангідрид ди(мет)акрилової кислоти.

8. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що основу вибирають з групи, до якої входять гідроксид натрію, гідроксид калію, гідроксид амонію та їх комбінації.

9. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що осаджений N-алкіл (мет)акриламід має наступну структуру:



, де R' є метилом, R є ізопропілом.

10. Спосіб одержання N-алкіл (мет)акриламиду за п. 1, який передбачає:

- одержання водного розчину, який містить N-алкіламін;
- додавання до водного розчину основи та певної кількості ангідриду (мет)акрилової кислоти для утворення осажденного N-алкіл (мет)акриламиду;

- фільтрування водного розчину для видалення осажденного N-алкіл (мет)акриламиду з водного розчину; та

- необов'язкове промивання осажденного N-алкіл (мет)акриламиду, профільтрованого для видалення будь-яких домішок з N-алкіл (мет)акриламиду.

11. Спосіб за п. 10, який **відрізняється** тим, що ангідрид (мет)акрилової кислоти є ангідридом метакрилової кислоти, N-алкіламіном є ізопропіламін.

12. Спосіб за п. 11, який **відрізняється** тим, що основою є розчин гідроксиду натрію.

13. Спосіб за п. 12, який **відрізняється** тим, що ангідрид метакрилової кислоти та водний гідроксид натрію додають одночасно до водного розчину ізопропіламіну.