

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4170403号
(P4170403)

(45) 発行日 平成20年10月22日(2008.10.22)

(24) 登録日 平成20年8月15日(2008.8.15)

(51) Int.Cl.		F I	
C O 7 C 211/36	(2006.01)	C O 7 C 211/36	
B O 1 J 23/46	(2006.01)	B O 1 J 23/46	3 O 1 X
B O 1 J 23/75	(2006.01)	B O 1 J 23/74	3 1 1 X
B O 1 J 23/755	(2006.01)	B O 1 J 23/74	3 2 1 X
C O 7 C 209/48	(2006.01)	C O 7 C 209/48	

請求項の数 5 (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-45152
 (22) 出願日 平成8年3月1日(1996.3.1)
 (65) 公開番号 特開平8-253444
 (43) 公開日 平成8年10月1日(1996.10.1)
 審査請求日 平成14年12月10日(2002.12.10)
 (31) 優先権主張番号 19507398.3
 (32) 優先日 平成7年3月3日(1995.3.3)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 508020155
 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
 BASF SE
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
 D-67056 Ludwigshafen, Germany
 (74) 代理人 100061815
 弁理士 矢野 敏雄
 (74) 代理人 100094798
 弁理士 山崎 利臣
 (74) 代理人 230100044
 弁護士 ラインハルト・アインゼル

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 3-アミノメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルアミンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

3-シアノ-3, 5, 5-トリメチル-シクロヘキサノンから3-アミノメチル-3, 5, 5-トリメチル-シクロヘキシルアミンを製造する方法において、3室の空間に互に分たれた反応室で

a) 第1の反応室では3-シアノ-3, 5, 5-トリメチル-シクロヘキサノンを過剰のアンモニアと酸性金属酸化物触媒と接触させて温度20~150 および圧力50~300バールで反応させ、

b) 3-シアノ-3, 5, 5-トリメチル-シクロヘキサノンイミンを含有している生じた反応生成物を第2の反応室で水素で過剰のアンモニアの存在下で、塩基性成分を有するかもしくは有しないまたは中性もしくは塩基性担体上の水素添加触媒に接触させて温度50~100 および圧力50~300バールで水素添加し、かつ

c) 生じた反応生成物を第3の反応室で水素の存在下で、塩基性成分を有するかもしくは有しないまたは中性もしくは塩基性担体上の水素添加触媒と接触させて温度110~160 および圧力150~300バールで水素添加することを特徴とする、3-アミノメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルアミンの製造方法。

【請求項2】

水素添加触媒としてコバルト、ニッケル、ルテニウムおよび/またはほかの貴金属含有触媒を使用する請求項1記載の方法。

【請求項3】

水素添加触媒が塩基性成分としてアルカリ金属またはアルカリ土類金属の酸化物または水酸化物を含有する請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】

水素添加触媒および / または水素添加触媒担体が塩基性成分を含有する、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 5】

塩基性成分を水素添加過程の間に導入する、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

【発明の属する技術分野】

本発明は 3 - シアノ - 3 , 5 , 5 - トリメチルシクロヘキサノン (イソホロンニトリル、IPN) とアンモニア及び水素とを 3 室の空間に互に分たれた反応室において反応させることによる 3 - アミノメチル - 3 , 5 , 5 - トリメチルシクロヘキシルアミン (イソホロンジアミン、IPDA) の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ヨーロッパ特許公開第 4 4 9 0 8 9 号明細書から IPDA の IPN からの製造方法は公知である。第一段階で IPN をアンモニアで酸性の金属酸化物を使用しイソホロンニトリル - イミンに変化させ次いで第二段階で水素を加えた後公知の水素添加金属、有利にはコバルトおよび / またはルテニウムを使用し塩基性担体または塩基性成分、例えばアルカリ金属水酸化物またはアルカリ土類金属水酸化物の存在下で、IPDA に水素添加する。

20

【0003】

IPDA は 2 つの立体異性体の形で生じる、その際アミノ官能基は 1 つの位置およびアミノメチル官能基は 3 の位置で相対的に互にシスまたはトランスで存在することができる (cis - IPDA およびトランス - IPDA) 。

【0004】

IPDA は、例えばエポキシ樹脂硬化剤としてまたはイソホロンジイソシアネートを経てポリウレタン成分としての用途がある。シス / トランス異性体比が重要であり、その際屡屡例えば > 6 7 % のシス割合が所望される特殊な使用分野がある。

30

【0005】

ヨーロッパ特許公開第 4 4 9 0 8 9 号明細書に記載されている方法は、IPN から IPDA をそれ以前記載された方法と比較して高い空時収率および高い化学的収率で製造することを可能にする。こうしてイミン化で酸化アルミニウムまたは二酸化チタンおよび水素添加のために高活性のコバルト触媒を使用すれば、例えばドイツ特許出願公開第 4 3 2 5 8 4 7 号明細書に記載されているように、IPDA の収率が 9 8 % までに到達し得るが、その際シス割合は 6 0 % であるにすぎない。シス割合の例えば 6 8 % への上昇は可能であるが、ただし収率損失を伴って可能であるにすぎない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

40

従って、本発明の課題は、高い空時収率および高い化学収率ならびにまたシス - IPDA の高い割合も可能である改良された方法を提供することであった。

【0007】

【課題を解決するための手段】

前記課題は本発明により、3 - シアノ - 3 , 5 , 5 - トリメチル - シクロヘキサノンから 3 - アミノメチル - 3 , 5 , 5 - トリメチル - シクロヘキシルアミンを製造する新規のかつ改良された方法により解決され、該方法は 3 室の空間に互に分たれた反応室で

a) 第 1 の反応室では 3 - シアノ - 3 , 5 , 5 - トリメチル - シクロヘキサノンを過剰のアンモニアと酸性金属酸化物触媒と接触させて温度 2 0 ~ 1 5 0 および圧力 5 0 ~ 3 0 0 バールで反応させ、

50

b) 生じた反応生成物を第2の反応室で水素で過剰のアンモニアの存在下で、塩基性成分を有するかもしくは有しないまたは中性もしくは塩基性担体上の水素添加触媒に接触させて温度50～100 および圧力50～300バールで水素添加し、かつ

c) 生じた反応生成物を第3の反応室で水素の存在下で、塩基性成分を有するかもしくは有しないまたは中性もしくは塩基性担体上の水素添加触媒と接触させて温度110～160 および圧力150～300バールで水素添加することを特徴とする。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明による方法は以下のように行うことができる：

a) 第1の工程で3-シアノ-3,5,5-トリメチル-シクロヘキサノンを過剰のアンモニアと温度20～150、有利には30～130、特に有利には50～100 および圧力50～300バール、有利には100～250バールで反応させて3-シアノ-3,5,5-トリメチル-シクロヘキサノイミンとする。

【0009】

酸性金属酸化物触媒としては酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、二酸化チタン、二酸化ジルコニウムが適する。有利には酸化アルミニウム、二酸化チタン、二酸化ジルコニウム、特に酸化アルミニウムおよび二酸化チタンを使用する。

【0010】

イミン化の際は触媒kgおよび時間当り3-シアノ-3,5,5-トリメチルシクロヘキサノン0.01～10、有利には0.05～7、特に有利には0.1～5kgの触媒負荷を守る。しかしイミン化の際は3-シアノ-3,5,5-トリメチルシクロヘキサノンモル当り好ましくはしかし強制的でなくNH₃5～500モル、有利には10～400モル、特に有利には20～300モルを使用する。3-シアノ-3,5,5-トリメチル-シクロヘキサノンのイミン化はまた溶剤、例えばアルカノールまたはテトラヒドロフランの存在下でも行ってよい、しかし溶剤の添加なしで作業するのが有利である。

【0011】

有利にはイミン化を連続的に、例えば加圧容器または加圧容器カスケード中で行う。特に有利な実施態様によれば3-シアノ-3,5,5-トリメチルシクロヘキサノンおよびNH₃を、イミン化触媒を固定床の形で配置してある反応管を通過させる。

【0012】

b) こうして得た生成物を第2の工程3～10,000モル等量の水素、有利には4.5～100モル当量で、さらにアンモニアの導入の後接触水素添加する。

【0013】

水素添加の際は温度60～100 および圧力50～300バール、有利には100～250バールを保持する。

【0014】

触媒負荷は好ましくは0.01～5kg/[kg×h]の範囲内、有利には0.02～2.5、特に有利には0.05～2kg/[kg×h]にある。

【0015】

水素添加は有利には液状アンモニア中で行う。3-シアノ-3,5,5-トリメチル-シクロヘキサノイミンモル当りNH₃5～500モル、有利には10～400モル、特に有利には20～300モルを使用する。好ましくは、先に3-シアノ-3,5,5-トリメチルシクロヘキサノイミンを相応する3-シアノ-3,5,5-トリメチルシクロヘキサノンから製造する際調整した少なくともNH₃供給量を選ぶ。しかしNH₃割合はまた水素添加の前でも追加のNH₃の添加により所望の値に上昇させることができる。

【0016】

3-シアノ-3,5,5-トリメチル-シクロヘキサノイミンのアミン化水素添加は有利には連続的に、例えば耐圧攪拌容器かまたは攪拌容器カスケード中で行う。特に有利な実施態様では、イミン化からの生成混合物を固定触媒を介して上向きまたは下向きに通過させる管型反応器を使用する。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 7 】

反応器生成物はなお完全には反応しなかった成分、例えば I P D A から蒸留ではほとんど分離できないアミノニトリルを含有する。

【 0 0 1 8 】

c) b) から得られた反応生成物を第 3 工程で水素およびアンモニアの存在下で 1 1 0 ~ 1 6 0 および 5 0 ~ 3 0 0 パール、有利には 1 0 0 ~ 2 5 0 パールで反応させる。好ましくはアンモニアおよび水素供給を、工程 b) の反応出口で調整されると同様に選ぶ。

【 0 0 1 9 】

工程 c) の反応器は工程 b) の反応器より明確に小さくてもよい。

【 0 0 2 0 】

水素添加の後は過剰のアンモニアを場合により加圧下に分離する。こうして得られた 3 - アミノメチル - 3 , 5 , 5 - トリメチルシクロヘキシルアミンは分別蒸留により単離することができる。

【 0 0 2 1 】

水素添加の際は原理的には、ニッケル、コバルト、鉄、銅、ルテニウムまたは別の周期律系の第 V I I I 副族の貴金属を含有するすべての慣用の水素添加触媒を使用することができる。有利にはルテニウム、コバルトまたはニッケル触媒を使用する。特に有利であるのはルテニウムおよびコバルト触媒である。触媒活性金属は触媒自体としてまたは担体に施して使用することができる。このような担体としては例えば酸化アルミニウム、二酸化チタン、二酸化ジルコニウム、酸化亜鉛または酸化マグネシウム / 酸化アルミニウムが該当する。有利であるのは塩基性成分を有する担体、例えばアルカリ金属およびアルカリ土金属の酸化物および水酸化物である。特に有利であるのは、ドイツ国特許出願公開第 4 3 2 5 8 4 7 号明細書から公知であるような、塩基性成分例えばアルカリ金属およびアルカリ土金属の酸化物または水酸化物を含有する担体なしの触媒である。塩基性成分は場合により水素添加過程の間、例えばアルカリ金属またはアルカリ土金属水酸化物の水溶液として導入してもよい。

【 0 0 2 2 】

【実施例】

例 1

装置は 3 つの続いて接続した反応器から構成した。第 1 の反応器には - 酸化アルミニウムペレット (4 m m) 2 4 0 l を充填し、第 2 の反応器には 4 m m ペレットの形の還元したコバルト触媒 (マンガン 5 % およびナトリウム 1 . 9 % を有するコバルト 9 0 %) 6 0 0 l をかつ第 3 の反応器には 4 m m ペレットの形の還元したコバルト触媒 (マンガン 5 % およびナトリウム 1 . 9 % を有するコバルト 9 0 %) 2 0 0 l を充填した。

【 0 0 2 3 】

2 5 0 パールの圧力で第 1 の反応器に 1 時間に I P N 1 6 0 l およびアンモニア 7 6 0 l をポンプ送入し、第 2 の反応器の前にアンモニア 2 5 0 l および 2 % の苛性ソーダ水溶液 2 5 0 m l ならびに水素 2 2 0 N m ³ をさらに導入した。第 2 の反応器の後で大部分の水素を高圧分離器で分離し、還流しかつ液相を水素 5 0 N m ³ を加えた後第 3 の反応器を通してポンプで送った。温度はイミン化反応器で 9 0 ° C 、第 1 の水素添加反応器で 7 5 ° C (入口温度) ~ 1 0 0 ° C (出口温度) および第 2 の水素添加反応器で 1 4 0 ° C であった。

【 0 0 2 4 】

第 2 の水素添加反応器の後方で、反応混合物はアンモニアの分離の後ガスクロマトグラフィー分析 (水なし) によれば I P D A 9 6 % およびアザビシクロオクタン 1 . 3 % を含有していた。アミノニトリル割合は 2 0 0 p p m 未満であり、シス - I P D A の割合は 7 0 % であった。第 1 の反応器の後方でアミノニトリル 3 . 5 % のほかなおさらに不飽和成分を 3 ~ 6 % の割合で含有していた。

【 0 0 2 5 】

比較例 A : (ヨーロッパ特許公開第 4 4 9 0 8 9 号明細書により、例 4 に相当)

装置は 2 反応器から構成した ; 第 1 反応器には - 酸化アルミニウムペレット (4 m m)

10

20

30

40

50

1701を充填し、第2の反応器には4mmペレットの形の還元したコバルト触媒(マンガ5%およびナトリウム1.9%を有するコバルト90%)3301を充填した。

【0026】

250バールの圧力で時間当り2つの連続して接続した反応器にIPN721およびアンモニア6301をポンプで送入了。それに追加して水素添加反応器に2%の苛性ソーダ水溶液250ml/hならびに水素150Nm³/hを加えた。イミン化反応器の温度は90、水素添加反応器の入口温度は115、出口温度は140であった。水素添加生成物はアンモニアおよび水の他にガスクロマトグラフィー分析によればIPDA97%、1,3,3-トリメチル-6-アザピシクロ[3.2.1]オクタン1%ならびにアミノニトリル200ppm未満を含有していた。IPDA中のシス割合は60%であった。

10

【0027】

2%の苛性ソーダ溶液を150ml/h配量しただけで、IPDA含有率は92.4%に低下し、1,3,3-トリメチル-6-アザピシクロオクタンの割合は4.5%に、IPDA中のシス割合は68%に上昇した。

【0028】

水素添加温度を低下させると、両方の場合にはアミノニトリルは>1000ppmの値に上昇した。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00 3 0 0

- (72)発明者 ギド フォイト
 ドイツ連邦共和国 シュリースハイム ツェントグラーフエンシュトラッセ 4 1
- (72)発明者 トム ヴィツツェル
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン クリームヒルトシュトラッセ 3 4
- (72)発明者 ボリス ブライトシャイデル
 ドイツ連邦共和国 フルダ エドゥアルト-ゲーベル-シュトラッセ 1 1
- (72)発明者 ヴォルフガング ハルダー
 ドイツ連邦共和国 ヴァインハイム ベルクヴァルトシュトラッセ 1 6
- (72)発明者 ヘルマン ルイケン
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン ブリュッセラー リング 3 4
- (72)発明者 アクセル パウル
 ドイツ連邦共和国 ラムベルトハイム ビーデンザントシュトラッセ 5 2アー
- (72)発明者 カール-ハインツ ロース
 ドイツ連邦共和国 グリュンシュタット アム ビルトシュトック 2
- (72)発明者 ペーター ヴァール
 ドイツ連邦共和国 ラーデンブルク ヴァーレンティーニアンシュトラッセ 8

審査官 山田 泰之

- (56)参考文献 特開平07-206787(JP,A)
 特開平04-221350(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 211/36
 B01J 23/46
 B01J 23/75
 B01J 23/755
 C07C 209/48
 C07B 61/00