

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第2区分

【発行日】平成17年10月27日(2005.10.27)

【公開番号】特開2003-300949(P2003-300949A)

【公開日】平成15年10月21日(2003.10.21)

【出願番号】特願2002-96244(P2002-96244)

【国際特許分類第7版】

C 07 C 291/04

B 01 J 31/02

C 07 D 211/94

C 07 D 217/10

C 07 D 295/22

// C 07 B 61/00

【F I】

C 07 C 291/04

B 01 J 31/02 101Z

C 07 D 211/94

C 07 D 217/10

C 07 D 295/22 Z

C 07 B 61/00 300

【手続補正書】

【提出日】平成17年7月5日(2005.7.5)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

有機溶剤中でtert-ブトキシド、エトキシド、イソプロポキシドおよびメトキシドからなる群から選ばれるアニオンと交換させた層状複水酸化物を含んで成るリサイクル可能な不均一系触媒の存在下に、ベンゾニトリル、プロピオニトリル、イソブチロニトリル、ベンズアミドおよびイソブチルアミドからなる群から選ばれる添加剤の存在下、第3級または第2級アミンをオキシダントとしての過酸化水素と反応させ、生成物を分離し、そして前記添加剤を回収することを含むアミンオキシドの製造方法。

【請求項2】

前記反応を連続攪拌の下で10~65の範囲内の温度で0.5~5時間行なう請求項1記載の方法。

【請求項3】

前記生成物を濾過とその後の溶剤の蒸発により分離する請求項1記載の方法。

【請求項4】

前記アニオンと交換させた層状複水酸化物が、 M^{n-} がtert-ブトキシド、イソプロポキシド、エトキシドおよびメトキシドのアニオンであるとし、 A^{n-} が硝酸イオン、塩化物イオンおよび炭酸イオンから選ばれる格子間アニオンであるとし、 M^{1+} が Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , V^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pd^{2+} および Ca^{2+} からなる群から選ばれる2価カチオンであるとし、 M^{1+} が Al^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} , Rh^{3+} , Ru^{3+} , Ga^{3+} および La^{3+} からなる群から選ばれる3価イオンであるとして、式II: $[M^{1+}]_{(1-x)} M^{1+} x (OH)_2] [A^{n-}]_{x/2} \cdot z H_2O$ により表される

層状複水酸化物から誘導された式 I : $[M^{+1}_{(1-x)}M^{+1+x}(OH)_2][M^{n-}]_{x/2} \cdot zH_2O$ により表されるものである請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】

前記第 3 級アミンが一般式 : $R^1R^2NR^3$ (式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、互いに同じであるかまたは異なり、炭素原子数 1 ~ 24 のアルキル、アルケニルおよびアラルキルから選ばれる直鎖または枝分かれ基である) により表されるものである請求項 1 記載の方法。

【請求項 6】

前記第 3 級アミンが、イミダゾリン類、ピリジン類、N - 置換ピペラジン類およびN - 置換モルホリン類からなる群から選ばれる請求項 1 記載の方法。

【請求項 7】

前記第 3 級アミンが、N, N - ジメチルデシルアミン、N, N - ジメチルドデシルアミンおよびN, N - ジメチルベンジルアミンからなる群から選ばれる請求項 1 記載の方法。

【請求項 8】

前記N - 置換モルホリンがN - メチルモルホリンである請求項 6 記載の方法。

【請求項 9】

前記第 2 級アミンが一般式 : R^1R^2NH (式中、 R^1 および R^2 は、互いに同じであるかまたは異なり、炭素原子数 1 ~ 24 のアルキル、アルケニルおよびアラルキルから選ばれる直鎖または枝分かれ基である) により表されるもの及び環状アミンから選ばれる請求項 1 記載の方法。

【請求項 10】

前記第 2 級アミンが、ジブチルアミン、ジベンジルアミン、N - ベンジルフェネチルアミン、N - フェニルベンジルアミン、ピペリジンおよび1, 2, 3, 4 - テトラヒドロイソキノリンからなる群から選ばれる請求項 1 記載の方法。

【請求項 11】

規定した前記期間の間に制御された方式で 30 質量 % 過酸化水素水を徐々に添加する請求項 1 記載の方法。

【請求項 12】

系に導入される前記触媒が、6 ~ 14 質量 % のtert - プトキシド、エトキシド、イソブロポキシドおよびメトキシドから選ばれるアルコキシドである請求項 1 記載の方法。

【請求項 13】

前記反応を 10 ~ 65 の範囲内の温度で 1 ~ 6 時間行なう請求項 1 記載の方法。

【請求項 14】

前記有機溶剤が、メタノール、エタノール、1 - プロパノール、2 - プロパノール、1 - ブタノール、2 - ブタノールおよびイソブチルアルコールからなる群から選ばれる請求項 1 記載の方法。

【請求項 15】

使用される過酸化水素の量が、第 2 級または第 3 級アミン 1 モル当たり 2 ~ 6 モルである請求項 1 記載の方法。

【請求項 16】

使用される添加剤であるベンゾニトリル、プロピオニトリル、アセトニトリル、イソブチロニトリル、ベンズアミド、イソブチルアミドの量がアミン 1 モル当たり 1 モルである請求項 1 記載の方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の主な目的は、穏やかな温度で低い百分率の過酸化水素だけを使用して、安価な

非腐食性のリサイクル可能な触媒であるアルコキシドアニオンと交換させた層状複水酸化物（LDH）を触媒として使用して高収率で生成物を得る第2級および第3級アミンの環境に優しく単純なN-酸化方法を提供することである。

本発明の別の目的は、洗剤、シャンプー、布帛柔軟剤および生体工学分野で広く使用されている第3級アミンオキシドおよび第2級アミンオキシド（ニトロン）の改良された製造方法を提供することである。

本発明の目的は、非腐食性の安価な不均一系触媒、すなわちtert-ブトキシド、イソプロポキシド、エトキシドおよびメトキシドのアニオンと交換させた層状複水酸化物の使用方法を提供することである。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0015】

本発明の別の態様において、第3級アミンは一般式： $R^1 R^2 N R^3$ （式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、互いに同じであるかまたは異なり、炭素原子数1～24のアルキル、アルケニルおよびアラルキルから選ばれる直鎖または枝分かれ基である）により表されるもの、好ましくは、ジメチルデシルアミン、ジメチルドデシルアミンおよびジメチルベンジルアミン；並びにイミダゾリン類、ピリジン類；N-置換ピペラジン類；およびN-メチルモルホリン等のN-置換モルホリン類から選ばれるものである。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0018】

【発明の実施の形態】

本発明は、連続攪拌の下で10～65の範囲内の温度で有機溶剤中で触媒としてのtert-ブトキシド、エトキシド、イソプロポキシドおよびメトキシドからなる群から選ばれるアニオンと交換させた層状複水酸化物であるリサイクル可能な不均一系触媒の存在下に、ベンゾニトリル、プロピオニトリル、イソブチロニトリル、ベンズアミドおよびイソブチルアミドからなる群から選ばれる添加剤の存在下、第3級または第2級アミンをオキシダントとしての過酸化水素と1～2時間反応させ、生成物を簡単な濾過により分離し、そしてその後に既知の方法により溶剤を蒸発させ、再利用のために添加剤を回収することを含む、非常に高い品質を有するアミンオキシドの改良された製造方法を提供する。使用される不均一系触媒は、tert-ブトキシド、イソプロポキシド、エトキシドおよびメトキシドからなる群から選ばれるアニオンと交換させた層状複水酸化物であって、式I： $[M^{11}(1-x)M^{111}x(OH)_2][M^{n-}]_{x/2} \cdot zH_2O$ により表されるものである。この層状複水酸化物は式II： $[M^{11}(1-x)M^{111}x(OH)_2][A^{n-}]_{x/2} \cdot zH_2O$ により表されるLDHから誘導される。ただし、 M^{n-} はtert-ブトキシド、イソプロポキシド、エトキシドおよびメトキシドのアニオンであり、 A^{n-} は硝酸イオン、塩化物イオンおよび炭酸イオンから選ばれる格子間アニオンであり、 M^{11} は Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 V^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pd^{2+} または Ca^{2+} からなる群から選ばれる2価カチオンであり、 M^{111} は Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 V^{3+} 、 Mn^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{3+} 、 Ni^{3+} 、 Rh^{3+} 、 Ru^{3+} 、 Ga^{3+} または La^{3+} からなる群から選ばれる3価イオンである。使用される第3級アミンは一般式： $R^1 R^2 N R^3$ （式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、互いに同じであっても異なっていてもよく、炭素原子数1～24のアルキル、アルケニルおよびアラルキルから選ばれる直鎖または枝分かれ基である）により表されるもので、N,N-ジメチルデシルアミン、N,N-ジメチルドデシルアミンおよびN,N-ジメチルベンジルアミン、トリエチルアミン

、トリプチルアミン、並びにイミダゾリン類、ピリジン類、N - 置換ピペラジン類、N - 置換ピペリジン類またはN - 置換モルホリン類、例えばN - メチルモルホリンから選ばれる環状アミンから選ばれる。使用される第2級アミンは一般式： $R^1 R^2 N H$ （式中、 R^1 および R^2 は、互いに同じであっても異なっていてもよく、炭素原子数1～24のアルキル、アルケニルおよびアラルキルから選ばれる直鎖または枝分かれ基である）により表されるもの、例えばジブチルアミン、ジベンジルアミン、N - ベンジルフェネチルアミン、及びN - フェニルベンジルアミン、並びにピペリジン、1, 2, 3, 4 - テトラヒドロイソキノリンから選ばれる環状アミンから選ばれる。本発明の過酸化水素水は、制御された方式で0～15分間の時間で徐々に添加される。系に導入される触媒は、6～14質量%のtert - ブトキシド、イソプロポキシド、エトキシドおよびメトキシドから選ばれるアルコキシドのアニオンである。有機溶剤は、好ましくはメタノール、エタノール、イソプロパノール、1 - プロパノール、1 - ブタノール、2 - ブタノールおよびtert - ブチルアルコール、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、ジクロロエタンである。