

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年1月9日(09.01.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/008828 A1

(51) 国際特許分類:

C07D 263/57 (2006.01)

DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2019/023398

(22) 国際出願日:

2019年6月13日(13.06.2019)

(25) 国際出願の言語:

日本語

添付公開書類:

(26) 国際公開の言語:

日本語

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(30) 優先権データ:

特願 2018-128222 2018年7月5日(05.07.2018) JP

特願 2018-128223 2018年7月5日(05.07.2018) JP

(71) 出願人: 東洋紡株式会社 (TOYOBO CO., LTD.)

[JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 戸田 俊之 (TODA, Toshiyuki); 〒6760082

兵庫県高砂市曾根町2900番地 東洋紡株式会社内 Hyogo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保

護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保

護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,

(54) **Title:** DIAMINE COMPOUND AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: ジアミン化合物およびその製造方法

(57) **Abstract:** The present invention addresses the problem of providing: a diamine compound that does not discolor, not only immediately after production but even when stored for an extended period of time; and a method for producing the diamine compound. A diamine compound having a benzoxazole structure in which the sulfur content is 1-100 ppm, the total amount of intermediates and solvolyzed products is 0.01-1% by mass, and the purity is 99% by mass or higher.

(57) 要約: 製造直後のみならず、長期間保存していても着色することがないジアミン化合物およびその製造方法を提供すること。硫黄含有量が1~100ppm、中間体と加溶媒分解物の合計量が0.01~1質量%、および純度が99質量%以上であるベンゾオキサゾール構造を有するジアミン化合物。



WO 2020/008828 A1

明 細 書

発明の名称：ジアミン化合物およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は高純度なジアミン化合物およびその製造方法に関する。さらに詳しくは高純度なベンゾオキサゾール構造を有するジアミン化合物およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] ベンゾオキサゾール構造を有するジアミン化合物は、ポリイミドフィルムモノマーやエポキシ化合物の硬化剤に使用される有用な化合物である。ベンゾオキサゾール構造を有するジアミン化合物の製造方法としては、対応するジニトロ化合物を還元する方法が知られている（特許文献1）。一方、当該方法では、還元時に着色物質が生成し、反応後得られたジアミン化合物が黄色～茶色に着色する問題があった。この着色を抑える方法として、還元剤とともに活性炭等の吸着剤を使用する方法が提案されている（特許文献2）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：米国特許5 7 3 9 3 4 4号公報
特許文献2：特開2 0 1 0－3 7 3 0 9号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、特許文献2の方法では、吸着剤を使用しても着色物質を完全に除去できるわけではない。そのため一時的に着色を抑えることができて、ジアミン化合物が経時的に着色してしまう問題があった。さらに還元剤に発火のおそれのある金属触媒や水素ガスを使用しなければならない問題もあった。

[0005] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、製造直後のみならず、長

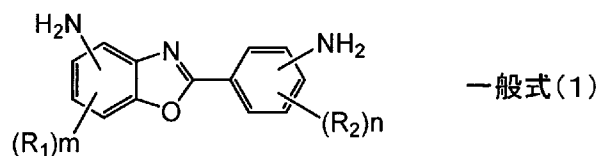
期間保存していても着色することのないジアミン化合物およびその製造方法を提供することにある。さらに、還元剤に硫黄含有化合物を用いることで工業的にも安全に製造することができる。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、以下の方法により本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は以下の構成からなる。

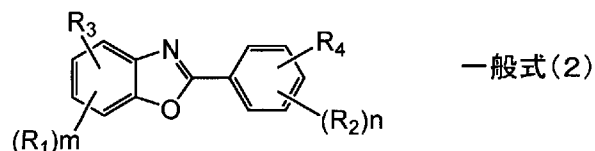
[0007] 硫黄含有量が1～100ppm、下記一般式(2)で示される化合物と下記一般式(4)で示される化合物の合計量が0.01～1質量%、および純度が99質量%以上である一般式(1)で示されるジアミン化合物。

[化1]



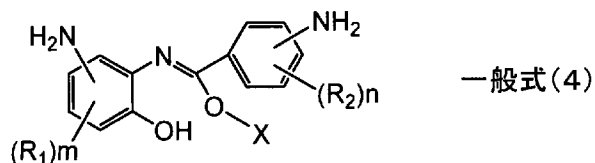
(一般式(1)中、複数の R_1 および R_2 は、それぞれ独立に、水素または炭素数1～3のアルキル基を示す。 m は1～3の整数であり、 n は1～4の整数である。)

[化2]



(一般式(2)中、 R_1 、 R_2 、 m および n は前記と同義である。 R_3 および R_4 は、それぞれ独立に、 NO_2 、 NO または $NHOH$ を示す。ただし、 R_3 および R_4 のいずれもが NO_2 の場合を除く。)

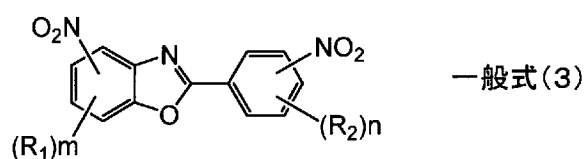
[化4]



(一般式(4)中、 R_1 、 R_2 、 m および n は前記と同義である。 X は水素または炭素数1～3のアルキル基を示す。)

[0008] 一般式(3)で示されるジニトロ化合物を硫黄含有化合物で還元反応させる一般式(1)で示されるジアミン化合物の製造方法。

[化3]



(一般式(3)中、 R_1 、 R_2 、 m および n は前記と同義である。)

[0009] 硫黄含有化合物は、硫黄、硫化水素、硫化アルカリ金属塩および硫化水素アルカリ金属塩からなる群より選ばれた1種以上の化合物であることが好ましい。

発明の効果

[0010] 本発明のジアミン化合物は、製造直後のみならず、長期間保存していても着色することがない。そのため、ジアミン化合物を長期間保存することができ、ポリイミドフィルムのモノマーやエポキシ化合物の硬化剤に使用した場合であってもポリイミドフィルム、エポキシ硬化物ともに着色することがない。さらに、還元剤に硫黄含有化合物を用いることで工業的にも安全に製造することができる。

発明を実施するための形態

[0011] 一般式(1)で示されるジアミン化合物(以下、単に一般式(1)の化合

物ともいう。)は、ベンゾオキサゾール構造を有するものである。一般式(1)において、複数の R_1 および R_2 は、それぞれ独立に、水素または炭素数1~3のアルキル基を示す。具体的には、水素、メチル基、エチル基、 n -プロピル基またはイソプロピル基であり、好ましくは水素またはメチル基であり、より好ましくは水素である。 m は1~3の整数であり、好ましくは1または2であり、より好ましくは1である。 n は1~4の整数であり、好ましくは1または2であり、さらに好ましくは1である。

[0012] 一般式(1)の化合物において、ベンゾオキサゾール環の NH_2 (アミノ基)の置換位置は、4位、5位、6位または7位のいずれでも構わないが、5位または6位であることが好ましく、より好ましくは5位である。また、フェニル基の NH_2 (アミノ基)の置換位置は、2位、3位または4位のいずれでも構わないが、3位または4位であることが好ましく、より好ましくは4位である。

[0013] 一般式(1)の化合物の具体例としては、特に限定されないが、4-アミノ-2-(2-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール、5-アミノ-2-(2-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール、6-アミノ-2-(2-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール、7-アミノ-2-(2-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール、4-又は6-又は7-メチル-5-アミノ-2-(2-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール、4-又は5-又は7-メチル-6-アミノ-2-(2-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール、5-アミノ-2-(2-アミノ-3-メチルフェニル)ベンゾオキサゾール、5-アミノ-2-(2-アミノ-4-メチルフェニル)ベンゾオキサゾール、5-アミノ-2-(2-アミノ-5-メチルフェニル)ベンゾオキサゾール、5-アミノ-2-(2-アミノ-6-メチルフェニル)ベンゾオキサゾール、4-アミノ-2-(3-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール、5-アミノ-2-(3-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール、6-アミノ-2-(3-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール、7-アミノ-2-(3-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール、4-又は6-又は7-メチル-5-アミノ-2-

(3-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール、4-又は5-又は7-メチル-6-アミノ-2-(3-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール、5-アミノ-2-(3-アミノ-2-メチルフェニル)ベンゾオキサゾール、5-アミノ-2-(3-アミノ-4-メチルフェニル)ベンゾオキサゾール、5-アミノ-2-(3-アミノ-5-メチルフェニル)ベンゾオキサゾール、5-アミノ-2-(3-アミノ-6-メチルフェニル)ベンゾオキサゾール、4-アミノ-2-(4-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール、5-アミノ-2-(4-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール、6-アミノ-2-(4-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール、7-アミノ-2-(4-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール、4-又は6-又は7-メチル-5-アミノ-2-(4-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール、4-又は5-又は7-メチル-6-アミノ-2-(4-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール、5-アミノ-2-(4-アミノ-2-メチルフェニル)ベンゾオキサゾール、5-アミノ-2-(4-アミノ-3-メチルフェニル)ベンゾオキサゾール、4-又は6-又は7-エチル-5-アミノ-2-(4-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール、4-又は5-又は7-エチル-6-アミノ-2-(4-アミノフェニル)ベンゾオキサゾールなどが挙げられる。なかでも5-アミノ-2-(4-アミノフェニル)ベンゾオキサゾールであることが好ましい。5-アミノ-2-(4-アミノフェニル)ベンゾオキサゾールを用いて作製したポリイミドフィルムは、耐熱性およびフレキシビリティ性に優れるため、情報通信機器（放送機器、移動体無線、携帯通信機器等）、レーダー、高速情報処理装置等のフレキシブル電子デバイスに好適に使用することができる。

[0014] 一般式(1)の化合物は、一般式(3)で示されるジニトロ化合物（以下、単に一般式(3)の化合物ともいう。）を還元することにより製造することができる。一般式(3)の化合物は、一般式(1)の化合物に対応する化合物であり、 R_1 、 R_2 、 m および n は一般式(1)と同義である。還元反応において、一般式(2)で示される化合物（以下、一般式(2)の化合物ま

たは中間体ともいう。)を経由するが、中間体は完全には消費(還元)されないため、微量の中間体が一般式(1)の化合物に混入してしまう。

[0015] また、一般式(3)の化合物は前記特許文献1に記載のとおり、対応するアミノニトロフェノールとニトロ塩化安息香酸の反応により、中間体アミドを経由して合成することができる。これを反応式で表すと下記式のとおりである。

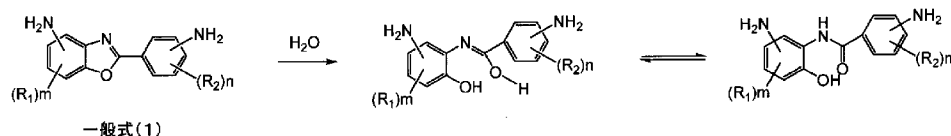
[化6]



[0016] 上記反応では、中間体アミドをポリリン酸で脱水縮合して、一般式(3)の化合物を合成するが、中間体アミドは完全には消費(脱水縮合)されないため、微量の中間体アミドが残存し、一般式(3)の化合物に混入してしまう。そして、微量の中間体アミドを含む一般式(3)の化合物を還元すると、中間体アミドも同様に還元され一般式(4)の化合物となるため、一般式(1)の化合物に一般式(4)の化合物が混入してしまう。

[0017] また、還元反応時に水やアルコール系溶媒を用いた場合、一旦生成した一般式(1)の化合物が加溶媒分解(加水分解)することでも一般式(4)の化合物(以下、加溶媒分解物ともいう。)が生成することがある。ここで、一般式(4)においてXが水素の場合、一般式(4)の化合物はケト-エノール互変異性体となる。これを反応式で表すと下記式のとおりである。

[化7]



[0018] 本発明者らは、一般式(1)の化合物自体が経時的に酸化され着色してし

まうこと、微量に混入した一般式（２）の化合物や一般式（４）の化合物も経時的に着色しその着色を加速させること、および極微量の活性炭の混入が着色を促進すること、並びに一般式（２）の化合物や一般式（４）の化合物が混入した場合であっても所定量の硫黄含有化合物を含有させることで着色を抑制できることを突き止めた。

[0019] 一般式（３）の化合物の還元剤としては、硫黄含有化合物であることが好ましい。硫黄含有化合物を用いることで、効率よく還元することができ、さらに一般式（１）の化合物、一般式（２）の化合物および一般式（４）の化合物の経時的な着色を防止することができる。硫黄含有化合物としては、特に限定されないが、硫黄、硫化水素、硫化アルカリ金属塩および硫化水素アルカリ金属塩からなる群より選ばれた１種以上の化合物であることが好ましい。硫化アルカリ金属塩または硫化水素アルカリ金属塩におけるアルカリ金属塩としては、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩などが挙げられ、ナトリウム塩であることが好ましい。硫黄含有化合物としては、硫化ナトリウムまたは硫化水素ナトリウム（水硫化ナトリウム）が好ましく、より好ましくは硫化水素ナトリウム（水硫化ナトリウム）である。

[0020] 還元剤は一般式（３）の化合物１モルに対して、３モル以上であることが好ましく、より好ましくは３．５モル以上であり、さらに好ましくは４モル以上である。少なすぎると一般式（３）の化合物が十分還元されず、中間体が大量に残存したり、一般式（１）の化合物の硫黄含有量が少なくなることによって経時的な着色を抑えることができなくなることがある。また、１０モル以下であることが好ましく、より好ましくは８モル以下であり、さらに好ましくは６モル以下である。多すぎると一般式（１）の化合物の硫黄含有量が多くなりすぎて、ポリイミドフィルムをフレキシブル電子デバイスに用いた際、マイグレーション現象が大きくなることがある。

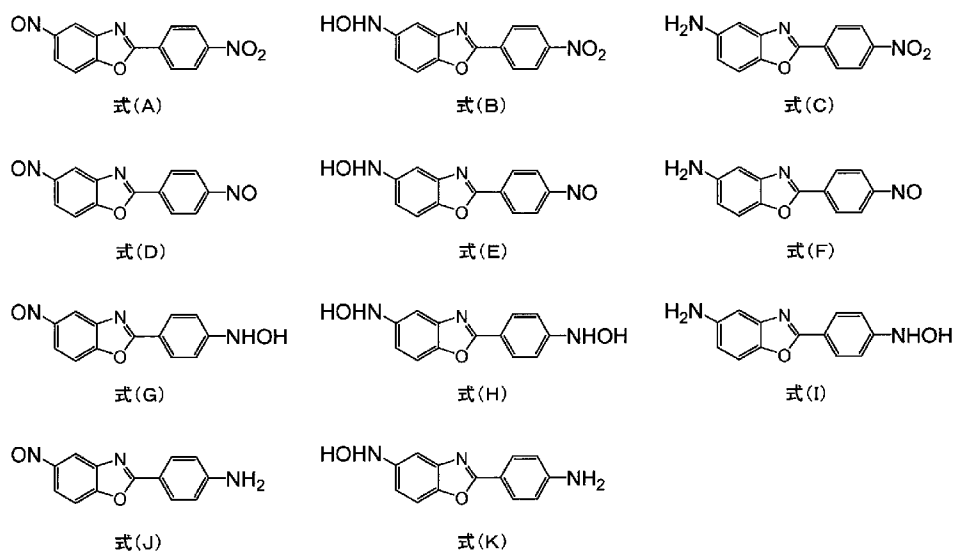
[0021] 一般式（１）の化合物における硫黄含有量は１ppm以上であることが必要であり、好ましくは５ppm以上であり、より好ましくは１０ppm以上であり、さらに好ましくは２０ppm以上である。少なすぎると一般式（１

）の化合物、一般式（２）の化合物および一般式（４）の化合物の経時的な着色を抑えることができないことがある。また、１００ppm以下であることが必要であり、好ましくは８０ppm以下であり、より好ましくは６０ppm以下であり、さらに好ましくは５０ppm以下である。多すぎると一般式（１）の化合物で作製したポリイミドフィルムをフレキシブル電子デバイスに用いた際、マイグレーション現象が大きくなることがある。

[0022] 一般式（２）の化合物（中間体）は、一般式（１）の化合物に対応する化合物であり、 R_1 、 R_2 、 m および n は一般式（１）と同義である。 R_3 および R_4 は、それぞれ独立に、 NO_2 、 NO または $NHOH$ を示す。ただし、 R_3 および R_4 のいずれもが NO_2 の場合を除く。

[0023] 一般式（２）の化合物は、一般式（１）が還元された化合物であれば特に限定されず、例えば式（Ａ）～式（Ｋ）のような化合物が挙げられる。ここで、式（Ａ）～式（Ｋ）はベンゾオキサゾール環の２位とフェニル基の４位に置換した化合物（５－アミノ－２－（４－アミノフェニル）ベンゾオキサゾールの中間体）を例示したが、他の置換位置の化合物も同様に例示することができる。

[化5]



[0024] 一般式（１）の化合物における一般式（２）の化合物量は１質量％以下で

あることが好ましく、より好ましくは0.5質量%以下であり、さらに好ましくは0.1質量%以下であり、一層好ましくは0.05質量%以下であり、特に好ましくは0.03質量%以下である。多すぎると一般式(1)の化合物の純度が低下し、経時的に着色することがある。下限は特に限定されず、0.005質量%以上であれば十分であり、0.01質量%以上でも良く、0.02質量%以上でも構わない。

[0025] 一般式(2)の化合物の含有量とは、還元された全ての化合物の合計量をいう。例えば、前記ベンゾオキサゾール環の2位とフェニル基の4位に置換した化合物(5-アミノ-2-(4-アミノフェニル)ベンゾオキサゾールの中間体)であれば、前記式(A)～式(K)の合計量をいう。

[0026] 一般式(4)の化合物は、一般式(1)の化合物に対応する化合物であり、 R_1 、 R_2 、 m および n は一般式(1)と同義である。また、 NH_2 (アミノ基)、 R_1 および R_2 の置換位置は、一般式(1)の化合物と化学反応的に許容される同位置を示す。

[0027] 一般式(1)の化合物における一般式(4)の化合物量は1質量%以下であることが好ましく、より好ましくは0.5質量%以下であり、さらに好ましくは0.1質量%以下であり、一層好ましくは0.05質量%以下であり、特に好ましくは0.03質量%以下である。多すぎると一般式(1)の化合物の純度が低下し、経時的に着色することがある。下限は特に限定されず、0.005質量%以上であれば十分であり、0.01質量%以上でも良く、0.02質量%以上でも構わない。

[0028] 一般式(1)の化合物における一般式(2)で示される化合物と下記一般式(4)で示される化合物の合計量は1質量%以下であることが必要であり、好ましくは0.5質量%以下であり、より好ましくは0.1質量%以下であり、さらに好ましくは0.05質量%以下であり、特に好ましくは0.03質量%以下である。多すぎると一般式(1)の化合物の純度が低下し、経時的に着色することがある。下限は特に限定されず、0.01質量%以上であれば十分であり、0.02質量%以上でも構わない。

- [0029] 一般式（１）の化合物の純度は、９９質量％以上であることが必要である。好ましくは９９．５質量％以上であり、より好ましくは９９．９質量％以上であり、さらに好ましくは９９．９５質量％以上であり、特に好ましくは９９．９７質量％以上である。上限は１００質量％であることが好ましいが、工業的には９９．９９質量％であれば十分である。
- [0030] 還元反応において、溶媒を使用することが好ましい。還元反応に用いることのできる溶媒としては、水溶媒；メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系溶媒；ジエチルエーテル、シクロヘキシルメチルエーテル、ジブチルエーテル、ジメトキシエタン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン等のエーテル系溶媒；アセトン、２－ブタノン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；トルエン、キシレン、ベンゼン、ヘキサン等の炭化水素系溶媒；クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の塩素系溶媒；N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド、N－メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド；等が挙げられる。溶媒は単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。
- [0031] 前記有機溶媒の使用量としては、特に制限はなく適宜設定すればよいが、例えば、一般式（３）の化合物の濃度が０．０１～１０モル／Ｌになる程度とすることが好ましく、より好ましくは０．０５～５モル／Ｌ、さらに好ましくは０．１～１モル／Ｌになる程度とするのがよい。
- [0032] 前記還元反応時の加熱温度は、特に制限されないが、２０℃以上、２００℃以下が好ましく、より好ましくは４０℃以上、１５０℃以下、さらに好ましくは５０℃以上、１００℃以下である。また、反応時間は、加熱温度等にもよるが、通常、１時間以上、４８時間以下が好ましく、より好ましくは５時間以上、３０時間以下である。
- [0033] 本発明の一般式（１）の化合物は、着色原因となる一般式（２）の化合物および一般式（４）の化合物の含有量が少なく、純度が高い。そして、所定量の硫黄含有量を有することから長期間保存しても、経時的に着色すること

がない。そのため、一般式（１）の化合物を用いて作製したポリイミドフィルムも着色することなく、情報通信機器（放送機器、移動体無線、携帯通信機器等）、レーダー、高速情報処理装置等のフレキシブル電子デバイスに好適に使用することができる。

実施例

[0034] 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例によって制限を受けるものではなく、上記・下記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。尚、実施例、比較例に記載された各測定値は次の方法によって測定したものである。

[0035] <硫黄含有量>

硫黄含有量は誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）発光分光分析法（機種ＳＩＩ ＳＰＳ３１００）により測定した。試料約０．５ｇを精密に秤取り濃塩酸２ｍＬを加えてイオン交換水で５０ｍＬに希釈する。別途硫黄含有量が０～０．８ｐｐｍの標準溶液を作製してＩＣＰ分析を行い、標準溶液とのピーク強度の比より一般式（１）の化合物中の硫黄含有量を求める。

[0036] <一般式（１）で示されるジアミン化合物の純度および一般式（２）で示される化合物の含有量>

一般式（１）で示されるジアミン化合物の純度は高速液体クロマトグラフ（ＨＰＬＣ）により、下記条件で測定した。一般式（２）で示される化合物は、一般式（１）で示されるジアミン化合物（保持時間約２．１２ｍｉｎ）を基準にして、その相対保持時間（ r_{rt} ）が３．３５～６．７２のピーク位置の面積を合計した。本発明では前記面積を質量％とした。

（高速液体クロマトグラフ（ＨＰＬＣ）測定条件）

カラム：ＹＭＣ　Ｊ'　ｓ　ｐ　h　e　r　e　　ＯＤＳ－Ｍ８０（４．６ｍｍＩＤ×２５０ｍｍ）

移動相：０．１質量％リン酸水溶液／アセトニトリル＝４５／５５（体積比）

流速：1 mL/min

検出器：UV (230 nm)

試料溶液：試料 10 mg を移動相 10 mL に溶解し、10 μ L 注入

[0037] <一般式 (4) で示される化合物の含有量>

一般式 (4) で示される化合物の含有量は¹H-NMRにより、下記条件で測定した。一般式 (4) で示される化合物は5.8 ppmに吸収を持ち、5.9 ppmに吸収を持つ一般式 (1) で示されるジアミン化合物とのプロトン比から求めた。本発明では前記プロトン比から求めた値を一般式 (4) の化合物の含有量 (質量%) とした。

(¹H-NMR測定条件)

装置：日本電子データケム JHM-A L 400

溶媒：DMSO-d₆

積算回数：16回

[0038] <色調>

色調は色彩式差計 (機種ミノルタ (株) CR300) で測定した。容量30 mLの透明な瓶に試料4 gをN,N-ジメチルアセトアミド20 mLで溶解して白色のキャップをして測定した。

(評価基準)

○ : L* = 20 超

△ : L* = 10 ~ 20

× : L* = 10 未満

[0039] <保存安定性>

容量30 mLの透明な瓶に試料4 gをN,N-ジメチルアセトアミド20 mLで溶解して白色のキャップをして、25℃、1日間保管し、その色調を色彩式差計 (機種ミノルタ (株) CR300) で測定した。

(評価基準)

L*の変化 = | (保存安定性測定前の色調) - (保存安定性測定後の色調)

|

○：L*の変化が2未満

△：L*の変化が2～5

×：L*の変化が5超

[0040] 実施例1（5-アミノ-2-（4-アミノフェニル）ベンゾオキサゾールの製造）

温度計、攪拌機および還流式冷却管を具備したフラスコに、2-アミノ-4-ニトロフェノール（10.17g、0.066mol）および酢酸ブチル（350mL）を投入して室温で攪拌下、酢酸ブチル（60mL）に溶解した4-ニトロ塩化安息香酸（12.61g、0.068mol）を滴下した。100℃に加温して4時間攪拌後、ポリリン酸（15g）を加えて更に125℃で10時間攪拌した。冷却後、析出した結晶をろ取して減圧乾燥する事で5-ニトロ-2-（4-ニトロフェニル）ベンゾオキサゾール17.3g（収率92%）を得た。HPLC純度98.9質量%、中間体アミド含量0.9質量%であった。得られた5-ニトロ-2-（4-ニトロフェニル）ベンゾオキサゾール（14.26g、0.05mol）およびメタノール（100mL）を温度計、攪拌機および還流式冷却管を具備したフラスコに投入して、攪拌しながら60℃まで加温した。30質量%水硫化ナトリウム（37.38g、0.2mol）を滴下して、60～70℃で24時間攪拌した。0℃付近まで冷却後、結晶をろ取して乾燥することで9.74g（収率86.5%）の5-アミノ-2-（4-アミノフェニル）ベンゾオキサゾール粗製品を得た。次いで窒素雰囲気下でN,N-ジメチルアセトアミド（31mL）で溶解して、水（39mL）をゆっくりと滴下して再度結晶化した。0℃付近まで冷却して結晶をろ取して乾燥することで精製品9.00g（精製回収率92.3%）を得た。HPLC純度99.5質量%、硫黄含有量55ppm、中間体（一般式（2）の化合物に相当）0.06質量%、加溶媒分解物（一般式（4）の化合物に相当）0.01質量%、色調は○（24.1）であった。保存安定性は評価○（0.2）であった。

[0041] 比較例1（5-アミノ-2-（4-アミノフェニル）ベンゾオキサゾールの

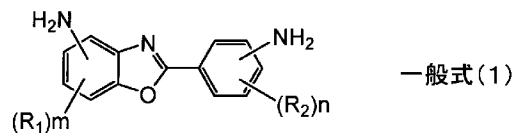
製造)

温度計、攪拌機、吹き込み管および還流式冷却管を具備したフラスコに、2-アミノ-4-ニトロフェノール(10.17g、0.066mol)および酢酸ブチル(350mL)を投入して室温で攪拌下、酢酸ブチル(60mL)に溶解した4-ニトロ塩化安息香酸(12.61g、0.068mol)を滴下した。100℃に加温して4時間攪拌後、ポリリン酸(15g)を加えて更に125℃で10時間攪拌した。冷却後、析出した結晶をろ取して減圧乾燥する事で5-ニトロ-2-(4-ニトロフェニル)ベンゾオキサゾール17.3g(収率92%)を得た。HPLC純度98.9質量%、中間体アミド含量0.9質量%であった。得られた5-ニトロ-2-(4-ニトロフェニル)ベンゾオキサゾール(14.26g、0.05mol)、ラネーニッケル(1.43g)、活性炭(1.43g)およびメタノール(490mL)を温度計、攪拌機、吹き込み管および還流式冷却管を具備したフラスコに投入して、攪拌しながら50~60℃まで加温した。フラスコ内にビュレットから水素を導入して、吸収がなくなるまで反応を行った。同温度で、窒素雰囲気下でろ過した溶液を0℃付近まで冷却後、結晶をろ取して乾燥することで8.32g(収率73.9%)の5-アミノ-2-(4-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール粗製品を得た。次いで窒素雰囲気下でN,N-ジメチルアセトアミド(25mL)で溶解後、活性炭8.3gを添加して、30分攪拌後活性炭をろ別した。ろ過液に水(33mL)をゆっくりと滴下して再度結晶化した。0℃付近まで冷却して結晶をろ取して乾燥することで精製品7.61g(精製回収率91.4%)を得た。HPLC純度99.6質量%、硫黄含有量1ppm未満、中間体(一般式(2)の化合物に相当)0.04質量%、加溶媒分解物(一般式(4)の化合物に相当)0.01質量%、色調は評価○(L*24.4)であった。保存安定性は評価×(L*の変化6.2)であった。

請求の範囲

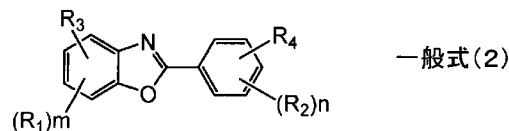
[請求項1] 硫黄含有量が1～100ppm、下記一般式(2)で示される化合物と下記一般式(4)で示される化合物の合計量が0.01～1質量%、および純度が99質量%以上である一般式(1)で示されるジアミン化合物。

[化1]



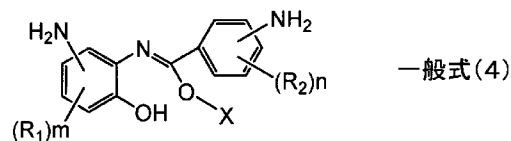
(一般式(1)中、複数の R_1 および R_2 は、それぞれ独立に、水素または炭素数1～3のアルキル基を示す。 m は1～3の整数であり、 n は1～4の整数である。)

[化2]



(一般式(2)中、 R_1 、 R_2 、 m および n は前記と同義である。 R_3 および R_4 は、それぞれ独立に、 NO_2 、 NO または $NHOH$ を示す。ただし、 R_3 および R_4 のいずれもが NO_2 の場合を除く。)

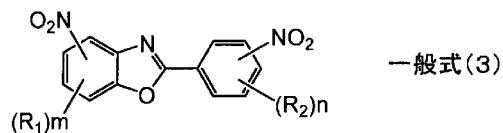
[化4]



(一般式(4)中、 R_1 、 R_2 、 m および n は前記と同義である。 X は水素または炭素数1～3のアルキル基を示す。)

[請求項2] 一般式（3）で示されるジニトロ化合物を硫黄含有化合物で還元反応させる請求項1に記載の一般式（1）で示されるジアミン化合物の製造方法。

[化3]



（一般式（3）中、 R_1 、 R_2 、 m および n は前記と同義である。
）

[請求項3] 硫黄含有化合物が、硫黄、硫化水素、硫化アルカリ金属塩および硫化水素アルカリ金属塩からなる群より選ばれた1種以上の化合物である請求項2に記載の一般式（1）で示されるジアミン化合物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/023398

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C07D263/57 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. C07D263/57

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2019

Registered utility model specifications of Japan 1996-2019

Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2010-037309 A (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 18 February 2010, paragraph [0015] (Family: none)	1-3
A	CH 452473 A5 (CHIBA AKTIENGESELLSCHAFT) 31 May 1968, column 11, third line from the bottom to column 13, line 9 & FR 1484539 A & BE 684389 A & NL 6610295 A	1-3
A	JP 2005-247697 A (TOYOBO CO., LTD.) 15 September 2005, example 1, paragraph [0015] (Family: none)	1-3
A	JP 2009-191014 A (TOYOBO CO., LTD.) 27 August 2009, example 1, paragraph [0020] (Family: none)	1-3



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24.07.2019

Date of mailing of the international search report

06.08.2019

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office

3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,

Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/023398

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 1821235 A (TIANJIN UNIVERSITY) 23 August 2006, example 1 (Family: none)	1-3
A	WANG, J. and HUANG, Z., Aromatic and heterocyclic dinitriles and their polymers. V. Synthesis and polymerization of the dinitriles with benzoxazole, benzoxazinone and phthalimide rings, GAOFENZI TONGXUN, 1981, no. 2, pp. 108-115	1-3
A	JP 56-116039 A (COPYER CO.) 11 September 1981, synthesis example 1 (A) & US 4356243 A, synthesis example 1 (A) & EP 34498 A2	1-3
A	JP 2006-160705 A (TOYOBO CO., LTD.) 22 June 2006, example 1 (Family: none)	1-3
A	JP 2006-160704 A (TOYOBO CO., LTD.) 22 June 2006, example 1 (Family: none)	1-3
A	JP 2006-182928 A (TOYOBO CO., LTD.) 13 July 2006, example 1 (Family: none)	1-3
A	NAIR, C. P. R. et al., Thermally stable polymers based on addition-type imidobenzoxazoles; synthesis and characterization of poly(bismaleimidobenzoxazoles) and poly(biscitraconimidobenzoxazoles), Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 1986, vol. 24, no. 6, pp. 1109-32	1-3
A	日本化学会編, 7 含窒素化合物 7.3 アミン類還元反応による合成, 新実験化学講座 14 有機化合物の合成と反応 III, 1978, pp. 1332-1335, non -official translation (CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN ed. New Experimental Chemistry Course 14: Synthesis and Reactions of Organic Compounds III. 7. Nitrogen-Containing Compounds and 7.3 Synthesis by Amine Reduction Reaction.)	1-3
P, X	CN 108558770 A (CHANGCHUN INSTITUTE OF APPLIED CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 21 September 2018, example 2 (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07D263/57(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07D263/57

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2010-037309 A (ダイセル化学工業株式会社) 2010.02.18, 段落 0015 (ファミリーなし)	1-3
A	CH 452473 A5 (CHIBA AKTIENGESELLSCHAFT) 1968.05.31, 11 欄下から 3 行-13 欄 9 行 & FR 1484539 A & BE 684389 A & NL 6610295 A	1-3
A	JP 2005-247697 A (東洋紡績株式会社) 2005.09.15, 実施例 1、段落 0015 (ファミリーなし)	1-3

C 欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24.07.2019

国際調査報告の発送日

06.08.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安藤 倫世

4 P

9837

電話番号 03-3581-1101 内線 3492

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2009-191014 A (東洋紡績株式会社) 2009.08.27, 実施例 1、段落 0020 (ファミリーなし)	1-3
A	CN 1821235 A (天津大学) 2006.08.23, 実例 1 (ファミリーなし)	1-3
A	WANG, J. and HUANG, Z., Aromatic and heterocyclic dinitriles and their polymers. V. Synthesis and polymerization of the dinitriles with benzoxazole, benzoxazinone and phthalimide rings, GAOFENZI TONGXUN, 1981, No.2, pp.108-115	1-3
A	JP 56-116039 A (コピア株式会社) 1981.09.11, 合成例 1 (A) & US 4356243 A; 合成例 1 (A) & EP 34498 A2	1-3
A	JP 2006-160705 A (東洋紡績株式会社) 2006.06.22, 実施例 1 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 2006-160704 A (東洋紡績株式会社) 2006.06.22, 実施例 1 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 2006-182928 A (東洋紡績株式会社) 2006.07.13, 実施例 1 (ファミリーなし)	1-3
A	NAIR, C. P. R. et al., Thermally stable polymers based on addition-type imidobenzoxazoles; synthesis and characterization of poly(bismaleimidobenzoxazoles) and poly(biscitraconimidobenzoxazoles), Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 1986, Vol.24, No.6, pp.1109-32	1-3
A	日本化学会 編, 7 含窒素化合物 7.3 アミン類 還元反応による合 成, 新実験化学講座 14 有機化合物の合成と反応 III, 1978, pp.1332-1335	1-3
P, X	CN 108558770 A (中国科学院長春応用化学研究所) 2018.09.21, 実施例 2 (ファミリーなし)	1-3