

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2011-500526

(P2011-500526A)

(43) 公表日 平成23年1月6日(2011.1.6)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C O 7 C 209/86	(2006.01)	C O 7 C 209/86	4 H O O 6
C O 7 C 211/12	(2006.01)	C O 7 C 211/12	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2010-528369 (P2010-528369) (86) (22) 出願日 平成20年10月3日 (2008.10.3) (85) 翻訳文提出日 平成22年6月8日 (2010.6.8) (86) 国際出願番号 PCT/EP2008/063288 (87) 国際公開番号 W02009/047219 (87) 国際公開日 平成21年4月16日 (2009.4.16) (31) 優先権主張番号 07/07134 (32) 優先日 平成19年10月11日 (2007.10.11) (33) 優先権主張国 フランス (FR)	(71) 出願人 508076598 ロディア オペレーションズ RHODIA OPERATIONS フランス国 エフ93306 オーベルビ リエール リュー ド ラ アイ コク 4 O 4 O rue de la Haie C o q F-93306 Aubervil liers FRANCE (74) 代理人 110000523 アクシス国際特許業務法人 (72) 発明者 イグネス・プログリオ・マリア ブラジル国サンパウロ、カンピナス・セー エーペー13023-200、294、ル ア・ビスコンデ・デ・トネ 最終頁に続く
--	---

(54) 【発明の名称】 ヘキサメチレンジアミンの精製方法

(57) 【要約】

本発明は、ヘキサメチレンジアミンの精製方法に関し、より詳しくは、ヘキサメチレンジアミン中に存在するテトラヒドロアゼピン（すなわち、一般的に言えばイミン）を蒸留によって分離することによるヘキサメチレンジアミンの精製方法に関する。本発明によれば、蒸留は、蒸留装置内においてヘキサメチレンジアミンの短い滞留時間で実施される。このようにして得られたヘキサメチレンジアミンは、非常に低いTHA濃度を有する。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

蒸留塔内においてヘキサメチレンジアミンとテトラヒドロアゼピンとを含む混合物を蒸留することからなる、テトラヒドロアゼピン（ＴＨＡ）からの分離によるヘキサメチレンジアミン（ＨＭＤ）の精製方法であって、該蒸留塔内における該混合物の保持時間が１分～２０分であることを特徴とする前記方法。

【請求項 2】

前記保持時間が１分～１５分であることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記蒸留塔の理論的プレート数が１０～５０個であることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

10

【請求項 4】

前記蒸留塔の底部温度が１２０～１７０であることを特徴とする、請求項 1～3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

精製ヘキサメチレンジアミンが１００万モルのＨＭＤ当たり８モル未満のＴＨＡを含むことを特徴とする、請求項 1～4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

精製ヘキサメチレンジアミンが１００万モルのＨＭＤ当たり４モル未満のＴＨＡを含むことを特徴とする、請求項 5 に記載の方法。

20

【請求項 7】

構造化パッキング塔型の蒸留塔内で実施することを特徴とする、請求項 1～6 のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【０００１】**

本発明はヘキサメチレンジアミンの精製方法に関する。より詳しくは、本発明は、ヘキサメチレンジアミン中に存在するテトラヒドロアゼピン（すなわちより一般的に言えばイミン）からの分離によるヘキサメチレンジアミンの精製方法に関する。

【背景技術】

30

【０００２】

ヘキサメチレンジアミンは、特にポリアミドなどの重合体を製造する際の単量体として又はイソシアネート化合物の合成の際の中間体として使用される主要な化学中間体である。

【０００３】

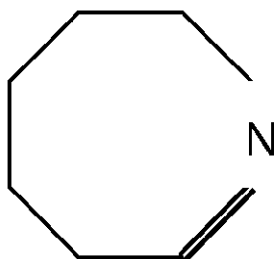
ヘキサメチレンジアミンは、ニッケル、コバルト、鉄、ロジウム又はルテニウムなどの金属元素を含む触媒の存在下でアジポニトリルを水素化することによって得られる。

【０００４】

アジポニトリルの水素化プロセス中に、副生成物、特にイミン、さらに具体的には次式のテトラヒドロアゼピン（以下、記号ＴＨＡで表す）が形成される：

40

【化 1】



10

【0005】

この化合物は、テトラヒドロアゼピンを含むヘキサメチレンジアミンにより P A 6 6 などのポリアミドにおいて着色や結合を生じさせる可能性があるため、ヘキサメチレンジアミンから分離されなければならない。

【0006】

T H A を除去又は分離するために多数の方法が提案されている。これらの方法は、一般に、T H A とヘキサメチレンジアミンとの反応を促進させて、ヘキサメチレンジアミンから概ね分離できる新たな重質化合物又はオリゴマーを形成させるために塩基性化合物を添加することを含む。

20

【0007】

例えば、米国特許第 5 1 9 2 3 9 9 号には、T H A を含むヘキサメチレンジアミン (H M D) 及びアミノカプロニトリル (A C N) の混合物の蒸留方法が記載されている。この混合物は、蒸留塔内において塩基性化合物の溶液の存在下で蒸留される。アミノカプロニトリル及びヘキサメチレンジアミンを塔の頂部で集めると共に、T H A 及び重質化合物を含むオリゴマーをこの塔の底部で回収する。塩基性化合物を使用すると、処理せずには排出できない塩性廃液が生じる。

【0008】

したがって、非常に低濃度の T H A を含むヘキサメチレンジアミンを回収することを可能とし、特に排出すべき廃液の生成が非常に少ない、T H A の分離方法を提供することが重要である。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献 1】米国特許第 5 1 9 2 3 9 9 号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的の一つは、ヘキサメチレンジアミンとテトラヒドロアゼピンとを、非常に低濃度の T H A を含む H M D を回収しかつ H M D の損失を最小限に抑えて分離するための単純な方法を提供することである。

40

【課題を解決するための手段】

【0011】

この目的のために、本発明は、蒸留塔内においてヘキサメチレンジアミンとテトラヒドロアゼピンとを含む混合物を蒸留することからなる、テトラヒドロアゼピンからの分離によるヘキサメチレンジアミンの精製方法を提供する。本発明は、該塔内でのヘキサメチレンジアミンの保持時間が 1 分 ~ 2 0 分、好ましくは 1 分 ~ 1 5 分であることを特徴とする。

【発明を実施するための形態】

【0012】

50

用語「蒸留塔内での保持時間」とは、該塔内に保持される液体の容量対該塔の内部で移動する液体の流量の比率を意味するものとする。本発明の場合には、保持時間の算出のために考慮されるべき蒸留塔の部分は、精製されるべきヘキサメチレンジアミンの供給点よりも上に位置する該塔の内部部品の部分である。つまり、該塔の底部での保持時間、ボイラー内での保持時間及び該塔の冷却器内での保持時間については考慮しない。同様に、ヘキサメチレンジアミンの供給点よりも下に位置する該塔の部分に存在する内部部品での保持時間についても考慮しない。言い換えれば、保持時間の算出について、本願明細書で使用する用語「蒸留塔」は、ヘキサメチレンジアミンの供給点よりも上に位置する該塔の部分に存在する内部部分に相当する。

【0013】

10

用語「蒸留塔に存在する内部部品」とは、液体／蒸気交換を促進させかつ実施するための、該塔内に設置される部品又は装置を意味するものとする。内部部品の例としては、構造化又は非構造化パッキング、泡鐘プレート、バルブプレートなどが挙げられる。本発明の方法では、構造化パッキングからなる内部部品が好ましい。

【0014】

該塔内に保持される液体の容量は、内部部品、塔、寸法及び操作条件（塔内における気体及び液体の流量）によって決まる。例えば、パッキングされた塔について、液体の容量は、パッキングの容量及びパッキングの保持度から算出される（パッキングの容量1単位当たりの液体の容量）。本発明によれば、パッキングの容量とは、ヘキサメチレンジアミンの供給点よりも上に位置した塔部分に存在する容量のことである。一般に、所定のタイプのパッキングの保持度は、パッキングの製造業者や供給業者によって指示されるものであり、この材料の構成及び蒸留操作条件の特徴でもある。

20

【0015】

プレート塔について、液体の保持容量は、各プレート上に存在する液体の容量に実在するプレートの数を掛けたものに相当する。

【0016】

本発明の別の特徴によれば、本発明の方法は、10～50個の理論的プレート、好ましくは15～35個の理論的プレートを備える蒸留塔内で実施される。このプレートの数は、ヘキサメチレンジアミンの供給点よりも上に位置した塔の部分に相当する。

【0017】

30

本発明の方法は、上記のような保持時間を得るのを可能にする任意のタイプの蒸留塔内で実施できる。

【0018】

有利には、本発明の蒸留塔は、圧力降下が低いものである。好適な蒸留塔のタイプとしては、構造化パッキング塔又は薄膜蒸留塔が挙げられる。

【0019】

本発明の別の特徴によれば、10～300 mbarの塔頂部内運転圧力下で稼働する蒸留塔内で実施される。塔底部の温度は、有利には120～170である。

【0020】

蒸留される混合物は、好ましくは、塔の中間プレートで供給される。ここで、頂部留分として又は塔の頂部に近い水準での中間留分として回収される精製ヘキサメチレンジアミンは、本発明の方法によれば、100万モルのHMD当たり8モル未満のTHA、有利には100万モルのHMD当たり4モル未満のTHAを含む。

40

【0021】

ヘキサメチレンジアミン中において水銀電極により減少し得るTHA濃度又は不純物濃度は、示差パルスポーラログラフィーにより検定することによって決定される。これらの不純物は、 $-1.55 \text{ V/A g-A g Cl} + / - 0.05 \text{ V}$ の減少のポーラログラフ波を示すところ、これは、1トンのHMD当たりのイソブタノールのミリモル (mmol iB/t) 又は100万モルのHMD当たりのTHAのモル (mPM) で表される。

【0022】

50

本発明の他の内容及び利点は、単なる例示として与える以下の実施例を考慮すればさらに明らかになるであろう。

【実施例】

【0023】

例 1 :

100万モルのヘキサメチレンジアミン当たり120モルのTHAを含むHMDを精製するために、6%の保持度を有する2.6リットルのガーゼパッキングを備える50mmの直径の構造化パッキング蒸留塔を使用する。この塔は、15に等しい数の理論的プレート

を有する。ヘキサメチレンジアミンの供給は、該パッキングの底部よりも下で行う。蒸留を300mbarの最高圧、160の塔底部温度及び2.5kg/時のHMD供給流量(3.3L/時)で実施する。塔の液体流量は、蒸留塔の計算のために従来から使用されているモデリングツールを用いた計算によって決定される(Aspen(商標)ソフトウェア)。この計算から、この流量は、この例の場合の供給流量と同等であることが示された。

ヘキサメチレンジアミンの保持時間は3分である。

塔の頂部で回収されたヘキサメチレンジアミンは、100万ミリモルのHMD当たり2.3モルのTHAを含む。

【0024】

例 2 :

例1を繰り返すが、ただし、使用したパッキングは5%の保持度及び7リットルのパッキング容量の構造化パッキング(ガーゼパッキングではない)である。理論的プレート

の数は20である。HMD保持時間は6分である。塔頂部で回収されたヘキサメチレンジアミンは、100万ミリモルのHMD当たり2.9モルのTHAを含む。

【0025】

例 3 :

例1を繰り返す。パッキング容量は3.6Lであり、理論的プレート

の数は20に等しい。塔内でのHMD保持時間は4分である。塔の頂部で回収されたヘキサメチレンジアミンは、100万ミリモルのHMD当たり3.9モルのTHAを含む。

【0026】

比較例 :

100万モルのHMD当たり120モルのヘキサメチレンジアミンを含むTHAを精製するために、30個の实在プレート(プレート当たり12mLの保持度)を備える50mmの直径のプレート蒸留塔を使用する。この塔は、17に等しい数の理論的プレート

を有する。ヘキサメチレンジアミンの供給は、塔の底部プレートよりも下で行う。蒸留を260mbarの最高圧、160の塔底部温度及び0.5kg/時(0.66L/時)のHMD供給流量で実施する。塔の液体流量は、蒸留塔の計算のために従来から使用されていたモデリングツールを用いた計算により決定する。計算から、流量は、この例の場合における供給流量と同等であったことが示された。

ヘキサメチレンジアミンの保持時間は33分である。

塔の頂部で回収されたヘキサメチレンジアミンは、100万モルのHMD当たり16.4モルのTHAを含む。

10

20

30

40

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2008/063288

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C209/84

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)
C07C

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2003/023083 A1 (LUYKEN HERMANN [DE] ET AL) 30 January 2003 (2003-01-30)	1-7
A	abstract	1
A	claim 1; example inventif	1
A	US 5 192 399 A (SIEJA JAMES B [US]) 9 March 1993 (1993-03-09)	1-7
A	cited in the application	
A	abstract; example 9	1-7
A	FR 2 892 118 A (RHODIA RECH S ET TECHNOLOGIES [FR]) 20 April 2007 (2007-04-20)	
A	abstract	1-7
A	US 3 017 331 A (CAMPBELL CHARLES R ET AL) 16 January 1962 (1962-01-16)	
A	claims 1,2	1-7

☐ 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 document 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
- *8* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 janvier 2009

Date of mailing of the international search report

22/01/2009

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Scheid, Günther

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/063288

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2003023083 A1	30-01-2003	AR 029486 A1	02-07-2003
		AU 5619401 A	17-09-2001
		BR 0109079 A	03-06-2003
		CA 2402236 A1	13-09-2001
		CN 1416418 A	07-05-2003
		DE 10010825 A1	13-09-2001
		WO 0166514 A1	13-09-2001
		EP 1261580 A1	04-12-2002
		JP 2003525925 T	02-09-2003
		MX PA02008168 A	29-11-2002
		TW 574211 B	01-02-2004
US 5192399 A	09-03-1993	CA 2059987 A1	01-08-1992
		EP 0497333 A2	05-08-1992
		JP 3027467 B2	04-04-2000
		JP 4312556 A	04-11-1992
FR 2892118 A	20-04-2007	CN 101309897 A	19-11-2008
		EP 1937628 A1	02-07-2008
		WO 2007045750 A1	26-04-2007
		KR 20080083108 A	16-09-2008
		US 2008319220 A1	25-12-2008
US 3017331 A	16-01-1962	BE 589752 A1	14-10-1960
		CH 383398 A	31-10-1964

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2008/063288

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C07C209/84		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C07C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2003/023083 A1 (LUYKEN HERMANN [DE] ET AL) 30 janvier 2003 (2003-01-30)	1-7
A	abrégé	1
A	revendication 1; exemple inventif	1
A	US 5 192 399 A (SIEJA JAMES B [US]) 9 mars 1993 (1993-03-09)	1-7
A	cité dans la demande	
A	abrégé; exemple 9	1-7
A	FR 2 892 118 A (RHODIA RECH S ET TECHNOLOGIES [FR]) 20 avril 2007 (2007-04-20)	
A	abrégé	1-7
A	US 3 017 331 A (CAMPBELL CHARLES R ET AL) 16 janvier 1962 (1962-01-16)	
A	revendications 1,2	1-7
☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
5 janvier 2009		22/01/2009
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040. Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Scheid, Günther

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2008/063288

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2003023083 A1	30-01-2003	AR 029486 A1	02-07-2003
		AU 5619401 A	17-09-2001
		BR 0109079 A	03-06-2003
		CA 2402236 A1	13-09-2001
		CN 1416418 A	07-05-2003
		DE 10010825 A1	13-09-2001
		WO 0166514 A1	13-09-2001
		EP 1261580 A1	04-12-2002
		JP 2003525925 T	02-09-2003
		MX PA02008168 A	29-11-2002
		TW 574211 B	01-02-2004
US 5192399 A	09-03-1993	CA 2059987 A1	01-08-1992
		EP 0497333 A2	05-08-1992
		JP 3027467 B2	04-04-2000
		JP 4312556 A	04-11-1992
FR 2892118 A	20-04-2007	CN 101309897 A	19-11-2008
		EP 1937628 A1	02-07-2008
		WO 2007045750 A1	26-04-2007
		KR 20080083108 A	16-09-2008
		US 2008319220 A1	25-12-2008
US 3017331 A	16-01-1962	BE 589752 A1	14-10-1960
		CH 383398 A	31-10-1964

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ダニエル・アモロス

フランス国エフ 6 9 2 0 0 ヴェニジュー、アンパス・メルシー 1 2

(72)発明者 ジャン・ヴァニエール

フランス国エフ 6 9 7 2 0 サン・ボネ・ド・ミュール、リュ・ド 1 1 ノバンプ 6 1

(72)発明者 ディディエ・ルトウルヌール

フランス国エフ 6 8 1 7 0 リークスエム、リュ・ズベール 7

F ターム(参考) 4H006 AA02 AD11 BC51 BD40