

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5529110号
(P5529110)

(45) 発行日 平成26年6月25日(2014.6.25)

(24) 登録日 平成26年4月25日(2014.4.25)

(51) Int.Cl.		F I	
C O 7 C 271/28	(2006.01)	C O 7 C 271/28	
C O 7 C 269/04	(2006.01)	C O 7 C 269/04	C S P
C O 7 C 269/06	(2006.01)	C O 7 C 269/06	

請求項の数 8 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2011-500207 (P2011-500207)	(73) 特許権者	508020155
(86) (22) 出願日	平成21年3月18日 (2009.3.18)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(65) 公表番号	特表2011-515365 (P2011-515365A)		ア
(43) 公表日	平成23年5月19日 (2011.5.19)		B A S F S E
(86) 国際出願番号	PCT/EP2009/053168		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W02009/115537		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開日	平成21年9月24日 (2009.9.24)	(74) 代理人	100100354
審査請求日	平成24年3月16日 (2012.3.16)		弁理士 江藤 聡明
(31) 優先権主張番号	08152934.9	(72) 発明者	ライトナー, アンドレアス
(32) 優先日	平成20年3月18日 (2008.3.18)		アメリカ合衆国、ペンシルベニア州、15212、ピッツバーグ、アンダーソン ストリート、100
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

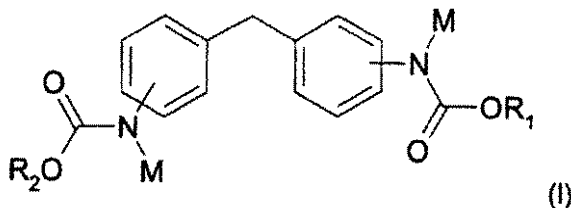
(54) 【発明の名称】 ジアミノフェニルメタンから形成された金属カルバミン酸塩

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 (I)

【化 1】



[但し、式中、 R_1 及び R_2 は、同一又は異なり、それぞれ 1 ~ 18 個の炭素原子を有するアルキル基であり、M は、アルカリ金属原子である。]
の金属カルバミン酸塩。

【請求項 2】

前記アルキル基 R_1 及び R_2 が、それぞれ炭素鎖中に 2 ~ 18 個の炭素原子を含む請求項 1 に記載の金属カルバミン酸塩。

【請求項 3】

前記アルキル基 R_1 及び R_2 が、それぞれ炭素鎖中に 2 ~ 7 個の炭素原子を含む請求項

1 に記載の金属カルバミン酸塩。

【請求項 4】

前記アルキル基 R_1 及び R_2 が、エチル基、プロピル基、ブチル基、2 - メチルプロピル基、3 - メチルブチル基、n - ペンチル基、2 - メトキシエチル基、2 - エトキシエチル基、及び 2, 2, 2 - トリフルオロエチル基 からなる群から選択される請求項 1 に記載の金属カルバミン酸塩。

【請求項 5】

前記アルキル基が、フッ素原子、塩素原子及び酸素原子からなる群から選択されるヘテロ原子で修飾されている請求項 1 に記載の金属カルバミン酸塩。

【請求項 6】

前記アルキル基が、酸素原子で修飾されている請求項 1 に記載の金属カルバミン酸塩。

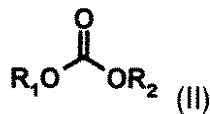
【請求項 7】

請求項 1 に記載の一般式 (I) の金属カルバミン酸塩の製造方法であって、

a) ジアミノジフェニルメタンと、

b) 一般式 (II)

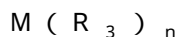
【化 2】



[但し、式中、 R_1 及び R_2 は、同一又は異なり、それぞれ 1 ~ 18 個の炭素原子を有するアルキル基である。]

の炭酸アルキル、及び

c) 一般式 (III)



[但し、式中、M は、アルカリ金属原子であり、

R_3 は、 R_1 及び R_2 と同じであるか、又はアミド又はアルキルシラジドであり、

n は、1 と同等である。]

の金属化合物との反応による一般式 (I) の金属カルバミン酸塩の製造方法。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 6 の何れか 1 項に記載の一般式 (I) の化合物と水との反応工程を含むメチレンジフェニルジウレタンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ジアミノフェニルメタン (diaminophenylmethane) (MDA) から形成された金属カルバミン酸塩 (metal carbamates) 及びそれらの製造方法を提供する。

【背景技術】

【0002】

カルバミン酸塩、並びにそれらの製造及び使用方法は知られている。

【0003】

カルバミン酸塩及びウレタンの製造のため、一連の方法は知られている。

【0004】

これらの方法において、例えば、ウラン塩類 (US 3, 763, 217)、ヨウ素及び水銀プロモーターを有するアルミニウムターニング (aluminum turnings) (US 4, 550, 188)、亜鉛塩、鉄塩、アンチモン塩及びスズ塩 (US 4, 268, 683、US 4, 268, 684、EP 391473) 等のルイス酸が、触媒として使用される。これらの方法の工業的な使用の不利な点は、時として、低い変換率、低い選択性、又はその

10

20

30

40

50

両方である。

【 0 0 0 5 】

例えば、ルイス酸（触媒として鉛塩）で触媒された方法において、大過剰な炭酸ジアルキル（dialkyl carbonate）（アミン：炭酸塩 = 1 : 20）が使用されるとき、高い選択性及び収率が得られている（WO98/55451、WO98/56758）。高過剰の炭酸ジアルキルは多量の再循環流につながる。

【 0 0 0 6 】

他のケースにおいて、ウレタン化（urethanization）において形成された尿素が、付加反応において、対応するウレタンに対して熱的に再解離されるとき、ウレタンの高い収率が達成されている（EP048371（触媒：鉛塩、チタン塩、亜鉛塩及びジルコニウム塩）、EP391473（触媒：亜鉛塩））。再解離は、付加的なエネルギー大量消費工程（energy-intensive step）を必要とする。

10

【 0 0 0 7 】

均一系触媒として、ルイス酸を使用する場合の更なる不利な点は、製品中に残存し、不完全にしか除去することができない触媒残留物である。

【 0 0 0 8 】

WO2007/015852は、芳香族アミンのウレタン化のためのルイス酸不均一系触媒の使用について記載している。これは、均一系触媒の複雑な除去の手間を省く。結果として生じる変換率は、工業的規模の応用として低過ぎ、不均一系触媒の存続期間（lifetime）の増加に伴って、選択性ととも減少する。

20

【 0 0 0 9 】

ウレタンは、芳香族アミンから、塩基性化合物、例えば、アルカリ金属又はアルカリ土類金属アルコキシドを使用し、製造されることも知られている。

【 0 0 1 0 】

DE3202690は、触媒として少量の金属アルコキシドの存在下で、アニリン及び炭酸ジアルキルの反応による芳香族ウレタンの製造を記載している。実施例に記載された変換率は不十分であり、達成された選択性は工業的な応用として不十分である。

【 0 0 1 1 】

Journal of Organic Chemistry、2005年、70号、2219～2224頁は、過剰のナトリウムメトキシド（NaOMe）又はカリウムtert-ブトキシド（KOtBu）等の塩基の存在下で、アニリンと大過剰の炭酸ジメチル（40倍過剰）の反応が記載されている。ナトリウムメトキシドの場合、210分の反応後、67%の選択性が得られた。カリウムtert-ブトキシドの場合は、1分後の選択性が、100%と記載されているが、しかしながら、反応時間の増加に伴うN-メチルカルバニレート（N-methylcarbanilate）副産物の形成を通じ、60%に減少する。変換率及び単離収率は記載されていなかった。

30

【 0 0 1 2 】

N-アリールカルバメートはイソシアネートへ変換させることができる。その工程は一般に知られている。この手段は、ジイソシアネートをホスゲンが含まれていない経路で製造できるようにすることができる。このような工程は、特に脂肪族ジイソシアネートの製造に使用される。

40

【 0 0 1 3 】

芳香族ジイソシアネートの場合は、芳香族化合物の高い反応性のために、一連の副反応が進行するので、ホスゲンが含まれていない工程による製造は困難である。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 4 】

【 特許文献 1 】 US 3, 763, 217

【 特許文献 2 】 US 4, 550, 188

【 特許文献 3 】 US 4, 268, 683

50

【特許文献4】US 4, 268, 684
 【特許文献5】EP 391473
 【特許文献6】WO 98 / 55451
 【特許文献7】WO 98 / 56758
 【特許文献8】EP 048371
 【特許文献9】EP 391473
 【特許文献10】WO 2007 / 015852
 【特許文献11】DE 3202690
 【非特許文献】

【0015】

10

【非特許文献1】Journal of Organic Chemistry、2005年、70号、2219~2224頁

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

本発明の目的は、ホスゲンが含まれない工程により、高い選択性、高い収率、及び高い純度で製造することができる、芳香族ジイソシアネートの製造のための開始材料を提供する簡便な手段を見出すことである。

【課題を解決するための手段】

【0017】

20

驚いたことに、純粋な形態のジアミノフェニルメタン(MDA)に基づいて金属カルバミン酸塩を単離することができることを見出された。プロトン性の化合物(protic compounds)、特に、アルコール又は好ましくは水との反応後、これらは、対応するジウレタン(MDU(メチレンジフェニルジウレタン))に変換され、その後の工程において、熱分解によりMDI(メチレンジフェニルジイソシアネート)に変換され得る。

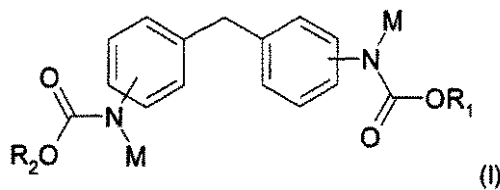
【0018】

従って、本発明は一般式(I)

【0019】

【化1】

30



【0020】

[但し、式中、R₁及びR₂は、同一又は異なり、それぞれ1~18個の炭素原子を有するアルキル基であり、Mは、アルカリ金属原子である。] の金属カルバミン酸塩を提供する。

40

【0021】

アルキル基は、特に、2~7個の炭素原子を有するアルキル基が好ましく、分岐、非分岐、又は環状でも良く、特に分岐又は非分岐である。

【0022】

本発明の好ましい実施形態において、R₁及びR₂基は同一である。

【0023】

また、本発明は、

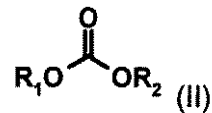
a) ジアミノジフェニルメタンと、

b) 一般式(II)

50

【 0 0 2 4 】

【 化 2 】

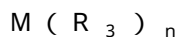


【 0 0 2 5 】

[但し、式中、 R_1 及び R_2 は、上記の規定にされた通り、同一又は異なり、それぞれ 1 ~ 18 個の炭素原子を有するアルキル基である。] 10

の炭酸アルキル、及び

c) 一般式 (I I I)



[但し、式中、M は、アルカリ金属原子であり、

R_3 は、 R_1 及び R_2 と同じであるか、又はアミド又はアルキルシラジド (alkylsilazide) であり、

n は、1 と同等である。]

の金属化合物との反応による、一般式 (I) の金属カルバミン酸塩を製造する方法を提供する。 20

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 6 】

本発明の一実施形態において、アルキル鎖 R_1 及び / 又は R_2 はヘテロ原子で修飾されている。ヘテロ原子は、ハロゲン原子でも良く、好ましくはフッ素原子及び / 又は塩素原子であり、より好ましくはフッ素原子である。他の実施形態においては、ヘテロ原子は、酸素原子である。これらは好ましくは、エーテル基の形態で存在している。

【 0 0 2 7 】

アルキル基中にヘテロ原子を有する炭酸ジアルキルを使用して製造されたウレタンは、特に容易にイソシアネートを形成するように分裂され得ることが見いだされている。

【 0 0 2 8 】

R_1 及び / 又は R_2 は、好ましくは、エチル、プロピル、ブチル、ジ - 2 - メチルプロピル、ジ - 3 - メチルブチル、ジ - n - ペンチル、2 - メトキシエチル、2 - エトキシエチル、又は 2, 2, 2 - トリフルオロエチル基である。

【 0 0 2 9 】

R_1 及び R_2 は、より好ましくは同一である。これは、本発明の生産物 (I) の製造過程において、並びにウレタンへの更なる処理、及びそのイソシアネートへの変換の過程において、工程中の生産物がより少ないという利点を有する。

【 0 0 3 0 】

一般式 (I) の化合物は室温で固体であり、反応溶液から何の問題もなく、高い純度で取り出すことができる。必要に応じて、それらは更なる工程において精製することができる。 40

【 0 0 3 1 】

一般式 (I) の化合物は、上述のように、成分 a)、b) 及び c) の反応により製造される。

【 0 0 3 2 】

使用されるジアミノフェニルメタン (MDA) は、いかなる混合比の、いかなる異性体でも良い。2, 4' - ジアミノフェニルメタン、4, 4' - ジアミノフェニルメタン、2, 2' - ジアミノフェニルメタン、及び高級同族体 (higher homologs) (ポリアミノポリフェニルメタン)、及び異性体の混合物の使用が好ましい。

【 0 0 3 3 】

50

本発明の好ましい実施形態において、炭酸ジアルキル b) は炭酸ジエチル、炭酸ジ - n - プロピル、炭酸ジ - n - ブチル、炭酸ジ - 2 - メチルプロピル、炭酸ジ - 3 - メチルブチル、炭酸ジ - n - ペンチル、炭酸ビス - 2 - メトキシエチル、炭酸ビス - 2 - エトキシエチル、炭酸ビス - 2 , 2 , 2 - トリフルオロエチルからなる群から選択される。

【 0 0 3 4 】

金属化合物 c) は、好ましくは、塩基性有機金属化合物、特にアルカリ金属の化合物を含む。それらは、例えば、ナトリウムアミド等のアミド等の窒素原子を含む化合物、又はリチウムヘキサメチルジシラジド等のケイ素原子及び窒素原子を含む化合物であっても良い。

【 0 0 3 5 】

塩基は、更に好ましくは、アルカリ金属のアルコキシドを含む。

【 0 0 3 6 】

アルカリ金属 M は、好ましくは、リチウム、ナトリウム又はカリウムである。アルコールラジカルは、好ましくは、使用される一般式 (I I) の炭酸アルキルのものに相当する。

【 0 0 3 7 】

一般式 (I) の化合物は、好ましくは標準圧力で、100 ~ 150 の温度で製造される。その方法の収率は、95 ~ 100 % である。

【 0 0 3 8 】

反応において、炭酸塩基のアミノ基に対する比は、1 : 1 ~ 10 : 1 が好ましく、更に好ましくは、2 : 1 ~ 3 : 1 である。

【 0 0 3 9 】

金属化合物 c) は、アミノ基に基づいて、好ましくは化学量論量、更に好ましくは、1 : 1 のモル比、即ち、アミノ基ごとに約 1 モルの塩基の比で使用される。

【 0 0 4 0 】

本発明の金属カルバミン酸塩は、記載されたように、水との再プロトン化 (reprotonation) により純粋な M D U (メチレンジフェニルジウレタン) に変換させることができる。

【 0 0 4 1 】

簡便な方法で、純粋な金属カルバミン酸塩を製造でき、本発明の目的が達成されることは、当業者に予測できることではなかった。

【 0 0 4 2 】

また、本方法は、大過剰の化合物 b) で行う必要はなかった。M D A (ジアミノフェニルメタン) の 2 個のアミノ基の異なる反応性にもかかわらず、2 個のアミノ基の均一な変換が認められた。

10

20

30

フロントページの続き

(72)発明者 バウマン, ローベルト

ドイツ、68529、マンハイム、ケルナーシュトラッセ、42

(72)発明者 ズィーゲル, ヴォルフガング

ドイツ、67117、リムブルガーホーフ、ゲーテシュトラッセ、34ベー

審査官 目代 博茂

(56)参考文献 米国特許第03671486 (US, A)

国際公開第2002/083659 (WO, A1)

特開平06-247836 (JP, A)

特開平06-312971 (JP, A)

特開昭57-142958 (JP, A)

TUNDO PIETRO et al., JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, 2005年, V70 N6, P2219-2224

ARESTA MICHELE et al., TETRAHEDRON, 1998年, V54 N46, P14145-14156

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C

CAplus / REGISTRY (STN)