

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6006222号
(P6006222)

(45) 発行日 平成28年10月12日 (2016.10.12)

(24) 登録日 平成28年9月16日 (2016.9.16)

(51) Int. Cl. F I
C O 7 D 243/08 (2006.01) C O 7 D 243/08
C O 7 D 295/023 (2006.01) C O 7 D 295/023
C O 7 D 295/027 (2006.01) C O 7 D 295/027

請求項の数 5 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2013-538757 (P2013-538757)	(73) 特許権者	502141050
(86) (22) 出願日	平成23年10月20日 (2011.10.20)		ダウ グローバル テクノロジーズ エル
(65) 公表番号	特表2014-501715 (P2014-501715A)		エルシー
(43) 公表日	平成26年1月23日 (2014.1.23)		アメリカ合衆国 ミシガン州 48674
(86) 国際出願番号	PCT/US2011/057045		, ミッドランド, ダウ センター 204
(87) 国際公開番号	W02012/064483		O
(87) 国際公開日	平成24年5月18日 (2012.5.18)	(74) 代理人	100099759
審査請求日	平成26年10月20日 (2014.10.20)		弁理士 青木 篤
(31) 優先権主張番号	61/412,026	(74) 代理人	100077517
(32) 優先日	平成22年11月10日 (2010.11.10)		弁理士 石田 敬
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100102990
			弁理士 小林 良博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 環状ポリアミン及び環状／非環状ポリアミン混合物を製造するための窒素含有化合物のアミノ基転移

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ピペラジン又はホモピペラジン環を含む環状ポリアミンを含む環状ポリアミン含有生成物混合物の製造方法であって、

(a) バイナリー炭素原子間隔 (C 2 間隔) で互いに分離された少なくとも 2 個の非第 3 級アミン基を有する第 1 の窒素含有化合物と、(i) ターナリー炭素原子間隔 (C 3 間隔) で互いに分離された少なくとも 2 個の非第 3 級アミン基、(ii) ユニタリー炭素原子間隔 (C 1 間隔) で分離された少なくとも 2 個のニトリル官能基、(iii) バイナリー炭素原子間隔 (C 2 間隔) で互いに分離された少なくとも 1 個のニトリル官能基と 1 個の非第 3 級アミン官能基、又は (iv) それらの組み合わせを有する第 2 の窒素含有化合物を含む反応組成物を用意する工程、及び

(b) 前記反応組成物を、水素化／脱水素化触媒の存在下で、アミノ基転移反応にかけて、環状ポリアミン含有混合物を得る工程；
を含む前記環状ポリアミン含有生成物混合物の製造方法。

【請求項 2】

ピペラジン又はホモピペラジン環を含む環状ポリアミンを含む環状ポリアミン含有生成物混合物の製造方法であって、

(a) バイナリー炭素原子間隔 (C 2 間隔) で互いに分離された少なくとも 2 個の非第 3 級アミン基を有する第 1 の窒素含有化合物と、(i) ターナリー炭素原子間隔 (C 3 間隔) で互いに分離された少なくとも 2 個の非第 3 級アミン基、(ii) ユニタリー炭素原

10

20

子間隔（C 1 間隔）で分離された少なくとも 2 個のニトリル官能基、（i i i）バイナリ炭素原子間隔（C 2 間隔）で互いに分離された少なくとも 1 個のニトリル官能基と 1 個の非第 3 級アミン官能基、又は（i v）それらの組み合わせを有する第 2 の窒素含有化合物を有する反応組成物のモル比の関数として、アミノ基転移生成物混合物組成物を示す情報を用意する工程；及び

（b）前記情報を使用して反応混合物を用意する工程；並びに

（c）前記反応混合物を、水素化／脱水素化触媒の存在下で、アミノ基転移反応にかける工程；

を含む、前記環状ポリアミン含有生成物混合物の製造方法。

【請求項 3】

（a）（i） $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 、もしくは $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 、又はそれらの混合物、又は

（i i）1, 3 - ジアミノプロパンとエチレンジアミンの混合物、あるいは

（i i i）1, 3 - ジアミノプロパンと 1, 2 - プロパンジアミンの混合物、

を含む反応組成物を用意する工程；及び

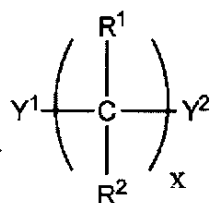
（b）前記反応組成物を、水素化／脱水素化触媒の存在下で、アミノ基転移反応にかけて、ホモピペラジン及び／又はホモピペラジン含有化合物を含む生成物混合物を得る工程；

を含むホモピペラジン及び／又はホモピペラジン含有化合物の製造方法。

【請求項 4】

第 2 の窒素含有化合物が、

【化 4】



式 III

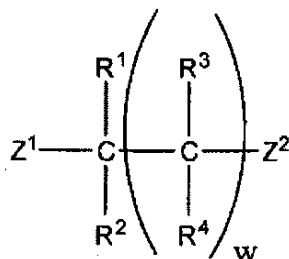
（式中、 Y^1 及び Y^2 はそれぞれ CN であり；

x は 1 ~ 10 の整数であり；

R^1 及び R^2 は、独立に、H 又は置換及び非置換ヒドロカルビルである）；又は

式：

【化 5】



式 IV

（式中、 Z^1 及び Z^2 は、独立に、第 1 級又は第 2 級アミンであり；

R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、独立に、H 又は置換及び非置換ヒドロカルビルであり；

w は 2 以上の整数である）

から選ばれる式により表される、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

第 1 の窒素含有化合物と第 2 の窒素含有化合物のモル比が $0.1 : 1 \sim 10 : 1$ の範囲にある、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アミノ基転移を使用して、非第 3 級アミン基間にバイナリー炭素原子間隔を有するバイナリー成分と、必要に応じて、窒素含有基間に炭素原子間隔を有する第 2 の成分を有する複数の窒素含有化合物を含む反応物からアミン生成物混合物を製造する方法に関する。所望の最終用途に応じて生成物の組成をカスタマイズするためにバイナリー成分と任意の第 2 の成分の間のモル比を調節することができる。

10

【背景技術】

【0002】

アミノ基転移は、1つの化合物から別の化合物へのアミノ基の転移、又は化合物中でのアミノ基の転位である。低分子量の窒素含有化合物、例えばアミン又はニトリルなどからアミン化合物及びアミン化合物混合物を製造するために、アミノ基転移を使用できる。アミノ基転移は、非環状及び/又は環状アミン生成物を提供することができる。英国特許第 1508460 号明細書には、エチレンジアミン (EDA) のアミノ基転移が記載されている。米国特許第 4,568,746 号及び第 7,053,247 号明細書にも、EDA のアミノ基転移が記載されている。英国特許第 1551127 号明細書には、1,3-ジアミノプロパン (1,3-DAP) のアミノ基転移が記載されている。日本国特開 2006/306790 号公報には、300 で、例えば活性アルミナなどの脱水触媒の存在下で、1,3-DAP をエチレングリコールと反応させて 24% の収率でホモピペラジン (hPIP) を得ることが記載されている。この技術文献には、EDA と 1,3-ジプロモプロパンの混合物から hPIP を製造することが記載されている。Huaxue Shiji, 2006, 28(5), 311-312 を参照。米国特許第 6,465,601 号明細書には、置換フェノール化合物 (マンニヒ塩基) を別のアミンによりアミノ基転移することにより混合アミンを製造することが記載されている。混合アミンは、硬化性エポキシ及びポリウレタンシステムのための促進剤として有用である。

20

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】英国特許第 1508460 号明細書

【特許文献 2】米国特許第 4,568,746 号明細書

【特許文献 3】米国特許第 7,053,247 号明細書

【特許文献 4】英国特許第 1551127 号明細書

【特許文献 5】米国特許第 6,465,601 号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0004】

アミノ基転移は、工業規模でアミンを製造する実行可能な方法としての地位を確立しているものの、いくつかの課題が残っている。まず、所望の最終用途に応じて生成物混合物をカスタマイズする機能が制限されることがある。さらに、いくつかの方法は、所定の用途に応じて最終用途性能を改善することができる生成物混合物を提供するために、その環状含有物又は非環状の含有物を容易に制御することができない混合物を生じる。さらに、他の方法は、二量体及び三量体へのリサイクルにより一連のより高級の要素を分解する必要がある。環状化学種は、多くの用途に対して望ましい。例えば、hPIP 含有物は、エポキシ硬化用途並びに潤滑油及び燃料組成物中において有用である。さらに、他の方法は、低収率で hPIP を生成するか、又は廃棄しなければならない副生成物塩を生成する。

50

容易に入手可能な出発物質から所定の最終用途に応じてカスタマイズすることが可能な、アミンの環状／非環状混合物を変えることができる方法を得ることが望ましいであろう。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、環状及び非環状／環状ポリアミン生成物混合物を製造するためにアミノ基転移技術を使用するための改良された方法を提供する。本発明は、1又は2種以上の混合窒素含有反応物を用いた反応組成物を使用することに部分的に基づく。混合窒素含有反応物は、バイナリー炭素原子間隔(binary carbon atom spacing)(C2間隔)で互いに分離された少なくとも2個の非第3級アミン基と、必要に応じて、第2の炭素原子間隔により互いに分離された少なくとも2個の窒素含有基を有する1又は2種以上の窒素含有化合物を含む。上記炭素原子間隔は、単一の化合物又は別個の化合物で提供できる。さらに、第2の炭素原子間隔は、バイナリーの又は他の炭素原子の間隔(例えば、ユニタリー(unitary)(C1)の又はより大きい間隔)を有することができる。

10

【0006】

本明細書において、用語「炭素原子間隔」は窒素含有化合物の窒素含有基間の炭素原子の数を指す。例えば、窒素含有基がアミン基である場合、用語「バイナリー間隔(binary spacing)」は、アミン基が2個の炭素原子の主鎖間隔(backbone spacing)によって分離されていることを意味し、用語「ターナリー間隔(ternary spacing)」は、アミン基が3個の炭素原子の主鎖間隔によって分離されていることを意味する。

本明細書において、用語「ポリアミン」は、少なくとも2個のアミン基を含む化合物を指す。ポリアミンを構成する窒素含有反応物に関し、反応物の少なくとも2個のアミン基は非第3級である。従って、ポリアミン反応物の少なくとも2個のアミン基は、第1級、第2級、又はそれらの組合せであることができる。ポリアミン反応物が少なくとも2個の非第3級アミン基を含む限り、反応物は必要に応じて第3級アミン基を含んでもよい。

20

【0007】

本明細書において、用語「環状」は、少なくとも約1質量%、好ましくは少なくとも約5質量%、より好ましくは少なくとも約10質量%の環状生成物を含むポリアミン生成物の混合物を指す。

【0008】

本発明の方法を使用して製造されたポリアミン生成物は、2個以上の第1級、第2級及び／又は第3級アミン基、あるいはそれらの組み合わせを含むことができる。好ましいポリアミン反応物は第1級ジアミンである。

30

【0009】

本発明の方法を使用して製造されたポリアミン生成物組成物の性質は、たんに反応組成物の複数の窒素含有成分間のモル比を調整することによって所望の最終用途に応じて容易にカスタマイズすることができる。いくつかの場合において、比較的少量の環状材料を含む好ましい生成物混合物に対してモル比を選択することができる。特定の反応物を使用する場合、この方法はhPIP及びhPIP部分を有する化合物をかなりの量で含む生成物混合物を製造するために使用できる。他の例では、比較的少量の非環状材料を含む好ましい生成物混合物に対してモル比を選択することができる。本発明の実施は、新規ポリアミン同族体生成物、例えば、トリアミン、テトラミン又は他のポリアミンの同族体などを含む組成物を製造するために使用できる。本明細書において、ポリアミン生成物の同族体は、同じ数のN原子を含むポリアミン生成物(1種以上)の変異体又は異なる立体配置異性体である。

40

【0010】

本発明の方法は、様々な最終用途に対して有用な混合ポリアミンの製造を提供し、たった1種の反応物だけを使用した場合と比べて、得られる生成物組成物のかなり良好な制御を提供する。

【0011】

一実施形態において、本発明は、以下の工程を含む環状ポリアミン含有ポリアミン混合

50

物の製造方法に関する：

(a) バイナリー炭素原子間隔 (C 2 間隔) で互いに分離された少なくとも 2 個の非第 3 級アミン基を有するバイナリー成分 (binary component) と、必要に応じて、第 2 の炭素原子間隔により互いに分離された少なくとも 2 個の窒素含有基を有する第 2 の成分を有する 1 又は 2 種以上の窒素含有化合物を含む反応組成物を用意する工程、及び

(b) 上記反応組成物を水素化 / 脱水素化触媒の存在下でアミノ基転移反応にかけて、環状ポリアミン含有混合物を得る工程。

【0012】

別の実施形態において、本発明は、以下の工程を含む環状ポリアミン含有生成物混合物の製造方法に関する：

(a) バイナリー炭素原子間隔 (C 2 間隔) で互いに分離された少なくとも 2 個の非第 3 級アミン基を有するバイナリー成分と、第 2 の炭素原子間隔により互いに分離された少なくとも 2 個の窒素含有基を有する第 2 の成分を有する反応組成物のモル比の関数として、アミノ基転移生成物混合物組成物を示す情報を用意する工程；及び

(b) 上記情報を使用して反応混合物を用意する工程；並びに

(c) 上記反応混合物を水素化 / 脱水素化触媒の存在下でアミノ基転移反応にかける工程。

【0013】

別の実施形態において、本発明は、以下の工程を含むホモピペラジン及び / 又はホモピペラジン部分を製造する方法に関する：

(a) (i) $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2NH_2$ 、もしくは $H_2NCH_2CH(CH_3)NHCH_2CH_2CH_2NH_2$ 、又はそれらの混合物、又は (ii) 1, 3 - ジアミノプロパンとエチレンジアミンの混合物、あるいは (iii) 1, 3 - ジアミノプロパンと 1, 2 - プロパンジアミンの混合物、を含む反応組成物を用意する工程；及び

(b) (b) 上記反応組成物を、水素化 / 脱水素化触媒の存在下で、アミノ基転移反応にかけて、ホモピペラジン及び / 又はホモピペラジン部分を含む生成物混合物を得る工程。

【0014】

別の実施形態において、本発明は、環状ポリアミン含有生成物混合物を製造する方法に関し、当該方法において、反応組成物は、少なくとも、バイナリー炭素原子間隔 (C 2 間隔) で互いに分離された少なくとも 2 個の非第 3 級アミン基を有するバイナリー成分を含む第 1 の窒素含有化合物と、(i) ターナリー炭素原子間隔 (C 3 間隔) で互いに分離された少なくとも 2 個の第 3 級アミン基、(ii) ユニタリー炭素原子間隔 (C 1 間隔) で分離された少なくとも 2 個のニトリル官能基、(iii) バイナリー炭素原子間隔 (C 2 間隔) で互いに分離された少なくとも 1 個のニトリル官能基と 1 個の非第 3 級アミン官能基、又は (iv) それらの組み合わせを有する第 2 の成分を含む第 2 の窒素含有化合物を含む。

【0015】

別の実施形態において、本発明は、トリアミン、例えばジエチレントリアミン (DETA) など、及びテトラアミン、例えばトリエチレンテトラアミン (TETA) などのポリアミン同族体を含むポリアミン含有生成物混合物の製造方法に関する。

【0016】

別の実施形態において、本発明は、バイナリー成分と非バイナリー成分のモル比が約 10 : 1 ~ 約 0.1 : 10、必要に応じて約 0.9 : 1 ~ 約 2 : 1、必要に応じて約 1 : 1 の範囲内にある環状ポリアミン含有混合物を製造する方法に関する。

【0017】

別の実施形態において、本発明は、主に、バイナリー成分と第 2 の成分のモル比が約 1 : 1 未満、必要に応じて約 1 : 2 未満、必要に応じて約 1 : 3 未満、必要に応じて約 1 : 4 未満である非環状ポリアミン含有混合物を製造する方法に関する。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 8 】

別の実施形態において、本発明は、本発明の方法により得られるポリアミンの混合物に関する。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 9 】

次に、本発明の代表的な実施形態を詳細に説明する。本発明を、列挙した実施形態と併せて説明するが、本発明がそれらの実施形態に限定されるものではないことが理解されるであろう。それどころか、本発明は、特許請求の範囲によって定義される本発明の範囲内に含まれ得る全ての代替、改変、及び均等物を網羅することを意図している。

【 0 0 2 0 】

当業者は、本発明の実施に使用できる又は本発明の実施の範囲内にある、本明細書に記載のものに類似する又は等価な多くの方法及び材料を理解するであろう。本発明は、記載した方法及び材料に決して限定されない。

【 0 0 2 1 】

本明細書に記載した全ての刊行物及び特許文献は、例えば、ここに記載する発明との関連で使用する刊行物に記載されている構成及び方法を説明及び開示する目的のために、それらの全内容が引用により本明細書に援用される。

【 0 0 2 2 】

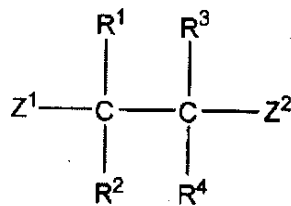
本明細書において特に定義しない限り、本明細書で使用する技術的及び科学的用語は、本発明が属する当業者により通常理解されるのと同じ意味を有する。本明細書に記載したのと類似する又は等価な任意の方法、装置及び材料を、本発明の実施又は試験において使用できるが、好ましい方法、装置及び材料を以下に説明する。

【 0 0 2 3 】

本発明の一実施形態において、バイナリー成分を有する窒素含有反応物は、式：

【 0 0 2 4 】

【化 1】



式 I

【 0 0 2 5 】

(式中、 Z^1 及び Z^2 は、独立に、第 1 級又は第 2 級アミンであり；

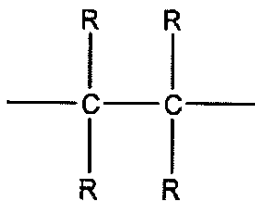
R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、独立に、H 又は置換及び非置換ヒドロカルビルである) により表すことができるポリアミンである。

【 0 0 2 6 】

本発明において使用できるヒドロカルビル基としては、直鎖、分岐又は環状のヒドロカルビル、例えばアルキル、アリール、アラルキルなど；1 個以上のヘテロ原子を含む一価部分；1 個以上のオキシアルキレン反復単位、例えば $-\text{R}^5\text{O}-$ (式中、 R^5 は、多くの場合、炭素原子数 2 ~ 5 のアルキレンである) などを含むポリエーテル鎖；少なくとも 2 個の反復単位を有する他のオリゴマー又はポリマー鎖； $-\text{R}^6\text{NR}^1\text{R}^2-$ (式中、 R^1 及び R^2 は先に定義したとおりであり、 R^6 は、炭素原子数少なくとも 2、好ましくは 2 ~ 5 のアルキレンである) が挙げられる。好ましくは、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ の各々が、独立に、H、又は直鎖、分岐又は環状ヒドロカルビル、例えば炭素数 1 ~ 10、好ましくは 1 ~ 3 のアルキルである。より好ましくは、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ の各々が H である。

【 0 0 2 7 】

式 I で使用するのに好ましいバイナリー間隔基 (binary spacing group) は、式 I :
 【 0 0 2 8 】
 【 化 2 】



式 II

10

【 0 0 2 9 】

により表される。ここで、各 R は、独立に、一価の部分、又は 1 個以上の他の R 基又は使用されるアミノ基転移条件下でアミン基との反応に対して一般的に不活性である N - 置換基との環構造体共通の構成要素である。各 R は、独立に、H、直鎖、分岐鎖、環状、置換、非置換、脂肪族、芳香族、飽和、及び / 又は不飽和であってもよい。いくつかの実施形態において、任意の R が、独立に、原子にグラフト化した、あるいは結合したオリゴマー及び / 又はポリマー鎖であることができる。例示的なグラフトは、例えば、ポリウレタン、ポリ (メタ) アクリル、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリエーテル、フッ素化物、これらの組み合わせなどである。他の例示的な実施形態において、各 R は、独立に、H、炭素数 1 ~ 20 のヒドロカルビル、ヘテロ原子を含む基、例えばエーテル部分、又は式 - R¹ R² (式中、R¹ 及び R² は上記定義のとおりであり、1 個以上のヘテロ原子と 1 ~ 50 個の炭素原子を含む) により表される第 1 級又は第 2 級アミン部分；置換又は非置換アリールなどである。より好ましくは、各 R は、独立に、H、炭素原子数 1 ~ 4 のヒドロカルビル、又は炭素原子数 1 ~ 4 のエーテルである。最も好ましくは、各 R は、H、又はメチルもしくはエチルである。

20

【 0 0 3 0 】

第 1 の非第 3 級アミン基と第 2 の非 3 級アミン基との間にバイナリー (C 2) 間隔を有する有用なポリアミンの例としては、エチレンジアミン (EDA)、プロピレンジアミン (1, 2 - プロパンジアミン又は PDA と呼ばれる)、1, 2 - シクロヘキサンジアミン；2 - メチル - 1, 2 - プロパンジアミン；2 - エチル - 1, 2 - ブタンジアミン；1, 2 - ブタンジアミン；1, 2 - オクタンジアミン；これらの組み合わせなどが挙げられる。EDA が最も好ましい。C 2 間隔基は、非環状、環状、分岐鎖、直鎖、置換、非置換、脂肪族、芳香族、飽和、及び / 又は不飽和であることができるより大きな構造の部分であることができる。分子内にバイナリー及びターナリー間隔の両方を有するポリアミンの一例は H₂NCH₂CH₂NHCH₂CH₂CH₂NH₂ である。他のかかる混合バイナリー及びターナリーポリアミンは知られており、H₂NCH₂CH(CH₃)NHCH₂CH₂CH₂NH₂、及び NH₂CH₂CH₂NHCH(CH₃)CH₂CH₂NH₂ が挙げられる。

30

40

【 0 0 3 1 】

本発明の一実施形態において、第 2 の窒素含有成分を使用できる。この第 2 の窒素含有成分は、好ましくは、(i) ターナリー炭素原子間隔 (C 3 間隔) で互いに分離された少なくとも 2 個の非第 3 級アミン基、(ii) ユニタリー炭素原子間隔 (C 1 間隔) で分離された少なくとも 2 個のニトリル官能基、(iii) バイナリー炭素原子間隔 (C 2 間隔) で互いに分離された少なくとも 1 個のニトリル官能基と 1 個の非第 3 級アミン官能基、又は (iv) それらの組み合わせ、を有する少なくとも 2 個の官能基を有する。

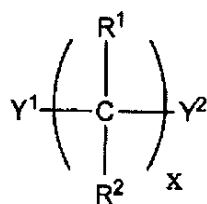
【 0 0 3 2 】

窒素を含有する第 2 の成分の反応物の例としてはニトリル及びポリアミンが挙げられる。好ましいニトリルは、式 III により表すことができる。

50

【 0 0 3 3 】

【 化 3 】



式 III

10

【 0 0 3 4 】

上記式中、 Y^1 及び Y^2 はそれぞれ CN であり、 x は 1 ~ 約 10、好ましくは 1 ~ 約 5 の整数、最も好ましくは 1 であるか、あるいは

Y^1 は CN であり、 Y^2 は独立に非第 3 級アミンであり、 x は 2 ~ 約 10、好ましくは 2 ~ 約 5 の整数、最も好ましくは 2 であり；

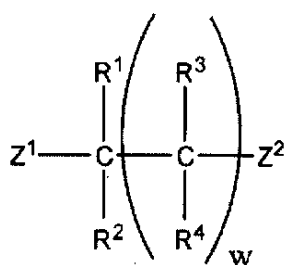
R^1 及び R^2 は上記定義の通りである。

好ましいポリアミン第 2 反応物は式 IV により表すことができる。

【 0 0 3 5 】

【 化 4 】

20



式 IV

30

【 0 0 3 6 】

上記式中、 Z^1 及び Z^2 は、独立に、第 1 級又は第 2 級アミンであり；

R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は上記定義の通りであり；

w は、より好ましくは約 2 以上、好ましくは 2 ~ 約 10 であり、より好ましくは約 2 ~ 約 5 の整数である。

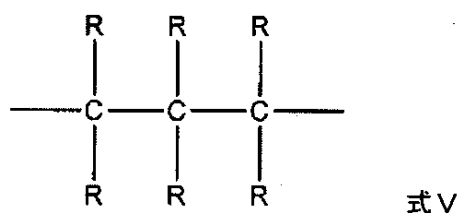
【 0 0 3 7 】

第 2 の窒素含有成分において使用される間隔基 (spacing group) は、分岐、直鎖、置換、非置換、脂肪族、芳香族、飽和、及び / 又は不飽和であることができるより大きな構造の部分であることができる。ポリアミン第 2 成分に対して好ましい間隔基は式：

40

【 0 0 3 8 】

【化 5】



10

【 0 0 3 9 】

(式中、各 R は、式 I I に関して先に定義したとおりである)
により表される C 3 部分である。

第 2 成分として有用である有用なニトリル化合物の例としては、ジニトリル、アミノニトリル、及びこれらの組み合わせが挙げられる。有用なニトリルの具体例としては、マロノニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、2 - アミノアセトニトリル、3 - アミノプロパンニトリル、4 - アミノブタンニトリル、2 - メチルマロニニトリル、及び 2 - メチルスクシノニトリルが挙げられる。

【 0 0 4 0 】

第 2 成分として有用なポリアミンの例としては、1, 3 - ジアミノプロパン (1, 3 - D A P)、1, 3 - ペンタンジアミン；1, 3 - ブタンジアミン；2, 2 - ジメチル - 1, 3 - プロパンジアミン；2, 2 - ジエチル - 1, 3 - プロパンジアミン；1, 3 - ジアミノ - 2 - フェニルプロパン；2 - (アミノメチル) - 2 - メチル - 1, 3 - プロパンジアミン；1, 4 - ジアミノブタン；1, 5 - ジアミノペンタン；ヘキサメチレンジアミン；これらの組合せなどが挙げられる。1, 3 - D A P が最も好ましい。間隔基は、非環状、環状、分岐状、直鎖状、置換、非置換、脂肪族、芳香族、飽和、及びノ又は不飽和であることができるより大きな構造の部分であることができる。

20

【 0 0 4 1 】

好ましい反応混合物の実施形態において、第 1 成分は、少なくとも、アミン基間に C 2 間隔を有するエチレンジアミン (E D A) を含む第 1 のポリアミンと、少なくとも、アミン基間に C 3 間隔を有する 1, 3 - D A P を含む第 2 のポリアミンを含む。

30

【 0 0 4 2 】

本発明の実施に従う反応組成物のアミノ基転移は、多くの有用なポリアミン生成物を含む生成物混合物をもたらす。有用なポリアミン生成物としては、主に、環状であるポリアミン生成物が挙げられるが、環状生成物と非環状生成物の混合物が存在してもよい。ポリアミン生成物は、トリ - 、テトラ又はより高次のアミンであることができ、一般的にアミン基間にバイナリー及びノ又はターナリー間隔を含む。

【 0 0 4 3 】

E D A と 1, 3 - D A P の混合物がアミノ基転移にかけられる本発明の実施の態様において、例示的な非環状アミン生成物としては、トリアミン同族体：ジエチレントリアミン (D E T A)、N - (2 - アミノエチル) - 1, 3 - プロパンジアミン及びジプロピレントリアミン、テトラアミン同族体：トリエチレントトラミン (T E T A)、N, N' - ビス (3 - アミノプロピル) エチレンジアミン、1 - (2 - アミノエチル) ジプロピレントリアミン、N 1 - [2 - [(2 - アミノエチル) アミノ] エチル] - 1, 3 - プロパンジアミン、N, N' - ビス (2 - アミノエチル) - 1, 3 - プロパンジアミン、及びトリプロピレントトラアミン；幾つかのペンタアミン同族体が挙げられる。

40

【 0 0 4 4 】

環状生成物の例としては、ピペラジン (P I P)、ホモピペラジン (h P I P)、N - 2 - アミノエチルピペラジン (A E P)、N - 3 - アミノプロピルピペラジン、N, N' - ビス - (2 - アミノエチル) ピペラジン (D A E P)、N, N' - ビス - (3 - アミノ

50

プロピル) ピペラジン、N - 2 - アミノエチル - N' - 3 - アミノプロピルピペラジン、N - [2 - (1 - ピペラジニル) エチル] エチレンジアミン (P E E D A)、N - 2 - アミノエチルホモピペラジン、N - 3 - アミノプロピルホモピペラジン、N - 2 - アミノエチル - N' - 3 - アミノプロピルホモピペラジンなどが挙げられる。

【 0 0 4 5 】

有利には、例えばバイナリー及びターナリー間隔を有するニトリル及びポリアミンなどの窒素含有成分の混合物のアミノ基転移を実施して、生成物混合物中にかなりの量の環状生成物をもたらすことができる。環状生成物は、環状環中のアミン基間にバイナリー及び/又はターナリー間隔を有する6及び7員環を有する環状アミンをかなりの量含む。例えば、E D A と 1 , 3 - D A P の混合物は、かなりの量のピペラジン及びホモピペラジン (h P I P) を形成することができる。

10

【 0 0 4 6 】

かなりの環状含有物を含むアミン混合物を提供するために本発明を実施できる。生成物混合物中の環状含有物が強く望まれる多くの用途があるため、これは非常に都合良い。環状物質を含むアミン混合物は、エポキシ硬化剤中及び/又は油及び燃料添加剤中に使用される場合に、有益であることが判っている。本発明の生成物混合物についての他の例示的な用途としては、他のポリマーの硬化、炭化水素の精製、腐食防止剤、触媒、表面活性化、アスファルト組成物、鋳物加工助剤、布帛柔軟剤、繊維添加剤、界面活性剤、触媒、紙サイジング組成物などが挙げられる。

【 0 0 4 7 】

20

本発明は、環状生成物の形成に有利に実施することができる。例えば、バイナリー間隔 (例えばE D A又はP D Aのような材料の場合にはC 2結合) を有するポリアミンは、アミノ基転移により自己環化して6員環を有する環状ジアミンを形成することができる。E D Aの場合、アミノ基転移によるこの環化によりピペラジンが生成する。

【 0 0 4 8 】

E D Aのようなポリアミンはそれ自体でアミノ基転移した場合にP I Pに自己環化することができるというのは事実であるが、反応物としてバイナリー間隔を有するアミンのみが利用可能であるために、ホモピペラジン又は7員環を有する他の環状アミンは形成されない。さらに、E D Aのようなポリアミンが、ターナリー間隔を有するポリアミン、例えば1 , 3 - D A Pなどの存在下でアミノ基転移にかけられた場合、バイナリー間隔を有するポリアミンはそれ自体で自己環化してピペラジン部分を形成し、そしてさらに、2種類のポリアミンが互いに反応して、1位及び4位にN原子を有する7員環を有する置換又は非置換環状アミンを形成することもある。そのため、環の一方の側で、窒素原子はC 2部分により離間される。環の反対側では、窒素原子はC 3部分により離間される。かかる置換又は非置換の環状アミンをh P I P誘導体と呼ぶことにし、C 2部分、C 3部分、又はN原子が、例えば先に定義したR、R¹及び/又はR²などの基で置換されていても、或いは置換されていなくてもよい。非置換h P I P誘導体は、C 2部分、C 3部分、及びN原子の置換基としてHのみを含む。非置換誘導体はh P I P自体である。

30

【 0 0 4 9 】

理論的には、ターナリー間隔を有する1種以上のポリアミンは自己又は共反応 (例えば、1 , 3 - D A Pがそれ自体で反応する環化) することができ、場合により、8員環を有する環状ポリアミンを形成する。しかし、8員環は、6 - 及び7 - 員環と比べて熱力学的に好ましくない。そのため、ターナリー間隔を有するアミン (1又は2種以上) のアミノ基転移は、たとえ生成したとしても、8員環を有するアミン生成物をほんのわずかに生成する。むしろ、ターナリー間隔を有するアミンだけのアミノ基転移によって、主に、非環式の高分子量のアミン生成物が形成される。「TRANSAMINATION OF N-CONTAINING COMPOUNDS TO HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYALKYLENEAMINES (高分子量ポリアルキレンアミンへのN含有化合物のアミノ基転移)」という題名の本願と同日に出願された出願人による同時係属出願、米国特許出願第61 / 412 , 029号を参照。しかし、バイナリー及びターナリー間隔を有するポリアミンの混合物を含む反応混合物は、6及び7員環を有する環状

40

50

ポリアミンを容易に形成するが、8員環の形成は、あったとしてもほんのわずかである。

【0050】

アミノ基転移にかけられる第1の窒素含有反応物のモル比は、広い範囲にわたって変えることができる。しかし、バイナリー離間反応物とターナリー離間反応物のモル比は、アミノ基転移によって生じる生成物混合物の組成に影響を及ぼす1つの重要な因子である。例えば、バイナリー成分、例えばバイナリー間隔を有する1種以上のポリアミンと、第2の成分、例えば、ターナリー間隔を好ましくは有する1種以上のポリアミンとのモル比が約0.1:1~約10:1の範囲内、好ましくは約0.5:1~約5:1の範囲内である反応混合物を使用する場合に、環状生成物を形成することができる。ほぼ等モル量のバイナリー間隔を有するポリアミンとターナリー間隔を有するポリアミンが使用された反応物混合物を使用する場合に、特に6員環生成物と7員環生成物の混合物がもたらされる。例えば、バイナリー間隔を有するポリアミン(1種以上)とターナリー間隔を有するポリアミン(1種以上)のモル比が約0.7:1~約3:1、好ましくは約0.8:1~約2:1、より好ましくは約0.9:1~約2:1、より好ましくは約1:1の範囲内にある場合に、環状生成物の形成をもたらしすることができる。

10

【0051】

一方、環状含有物を最小限に抑えつつ、非環状アミン生成物の量を最大限高めることが望ましい場合、バイナリー間隔を有するポリアミン(1種以上)とターナリー間隔を有するポリアミン(1種以上)のモル比は、1:1未満、好ましくは約1:2未満、より好ましくは約1:3未満、さらに好ましくは約1:4未満である。

20

【0052】

かかる範囲内にモル比を変えることにより、所望の最終用途に適するカスタマイズされた組成を有する生成物混合物を得ることができる。したがって、所定の組のアミノ基転移条件に対して、好適なモル比範囲にわたってバイナリー成分とターナリー成分の関数として、生じる生成物組成物を示す情報を得ることができる。この情報を使用し、所望の生成物組成物を提供するのに有効なモル比を使用して、アミノ基転移を実施することができる。環状生成物の形成に有利なモル比を選択することができる。代わりに、上記のモル比を条件として、非環状生成物の形成に有利なモル比を選択することができる。他の反応条件の調整は、生成物の混合物をカスタマイズすることを助けるために使用することもできる。生成物組成物をカスタマイズするために使用できる他の反応条件の例としては、触媒の性質、不均一系触媒の場合には触媒の担体上での濃度、触媒の物理的形態、反応の圧力、反応中のH₂の濃度、転化率、温度、リサイクル、これらの組み合わせなどが挙げられる。

30

【0053】

有用な担体材料は、それらの担体部分の大きさ、より具体的には平均担体部分サイズにより説明することができる。平均担体部分サイズは、担体材料の平均最長又は長さ寸法として記述することができる。平均担体部分サイズは、複数の代表的な試料を採取し、物理的に代表的な試料中で見られる担体材料サイズを測定することによって決定することができる。かかる試料は、様々な特性評価法によって、例えば走査型電子顕微鏡(SEM)により得ることができる。いくつかの実施形態において、担体部分は、押出物の形態で用意できる。約1/8インチ(3.175mm)以下、例えば約1/32インチ(0.79375mm)~約1/8インチの範囲内の直径を有する押出物が有用なことがある。約1/16インチ(1.5875mm)の直径を有する押出物が好ましい。

40

【0054】

アミノ基転移から生じた生成物混合物は、所望の最終用途に依存して、必要に応じて、そのまま使用、包装、貯蔵又は修飾することができる。実施の一態様では、生成物混合物は、ある範囲の揮発性を有するアミン生成物を含むことができる。限られたVOC仕様が適用される場合、より揮発性の高い成分を、その残りが使用、貯蔵又は取り扱われる前に除去することができる。限られた粘度仕様が適用される場合、その残りが使用、貯蔵又は取り扱われる前に、より多くの揮発性(低粘度)成分を精製することによって、より高粘

50

度の成分を得ることができる。除去された成分と、ある副生成物さえも、商業的価値があり、多くの用途があることがある。これらには、アミノ基転移反応のための供給材料としてリサイクルされるもの、より純粋な形態で生成物のうちの幾つかを回収するために精製されるもの、他の反応で反応物として使用されるもの、そのまま又は任意の望ましい修飾を加えて生成物として、例えばエポキシ硬化剤などとして使用されるもの、それらの組み合わせなどが挙げられる。生成物の混合物の異なる成分は、異なる用途を有し、そのため、生成物混合物を、所望の最終用途を基準にしてそれらの成分に分離することができる。

【 0 0 5 5 】

本発明に係る反応組成物のアミノ基転移は、様々な方法で行うことができる。実施の好ましい態様によれば、反応物を組み合わせ、アミノ基転移反応を生じさせるのに有効な温度及び圧力条件下で、適切な触媒の存在下で、適切な反応器容積で反応させる。

10

【 0 0 5 6 】

本発明の方法は、任意の好適な反応器で実施することができる。これらとしては、バッチ反応器、連続固定床反応器、スラリー床反応器、流動床反応器、触媒蒸留反応器、これらの組み合わせなどが挙げられる。

【 0 0 5 7 】

アミノ基転移のために、本発明の実施において様々な触媒を使用することができる。触媒は、酸性、アルカリ性、中性であることができ、あるいは異なる触媒の組み合わせを使用できる。代表的な部類としては、触媒金属、合金、金属間組成物、又は金属塩（例えば、酸化物、窒化物、リン酸塩、ケイ酸塩など）、又はランタノイド系列及び／又はアクチノイド系列を含む１種以上の遷移金属の混合物が挙げられる。アミン化学に適用可能な様々な触媒は、米国特許第 6, 5 3 4, 4 4 1 号、米国特許第 5, 2 5 6, 7 8 6 号、米国特許第 5, 0 7 3, 6 3 5 号、米国特許第 4, 9 8 3, 7 3 5 号、米国特許第 5, 0 3 0, 7 4 0 号、米国特許第 4, 9 2 7, 9 3 1 号、米国特許第 5, 2 2 2, 5 9 9 号、米国特許第 4, 9 0 6, 7 8 2 号、米国特許第 4, 9 2 2, 0 2 4 号、米国特許第 4, 8 0 6, 5 1 7 号、米国特許第 4, 5 8 4, 4 0 5 号、米国特許第 4, 5 5 2, 9 6 1 号、米国特許第 5, 4 5 5, 3 5 2 号、米国特許第 5, 2 4 8, 8 2 7 号、米国特許第 4, 6 0 2, 0 9 1 号に記載されている。ロシア国特許第 2 2 2 6 1 8 8 号及び第 2 1 8 6 7 6 1 号も参照のこと。触媒（１種以上）は、担持された又は担持されていない、金属、合金、混合物、金属間組成物として、化合物、例えば酸化物、水酸化物、塩、アルコキシド、ケイ酸塩、リン酸塩、錯体などとして存在することができる。

20

30

【 0 0 5 8 】

好ましい実施形態において、触媒は、１つ以上の水素化及び／又は脱水素化触媒を含む。水素化は、一般的に、水素の付加を伴う化学反応を意味し、このプロセスは、多くの場合、有機材料を還元又は飽和させるために使用される。水素が有機分子から除去される逆反応は脱水素化と呼ばれる。水素化及び／又は脱水素化触媒の使用は、アミノ基転移及び本発明の実施において有用であることが見出された。

【 0 0 5 9 】

様々な水素化／脱水素化触媒が知られている。白金族金属、特に白金、パラジウム、ロジウム及びルテニウムは、高活性水素化／脱水素化触媒を形成する。これらは、より低い温度及び低い H_2 圧力で作用することが知られている。非貴金属触媒、特に、ニッケルに基づくもの（例えばラネーニッケル及び漆原ニッケルなど）は、経済的な代替物として開発された。他の水素化／脱水素化触媒は、鉄、銅、クロム、モリブデン、コバルト、オスミウム、イリジウムなどを含むことがある。

40

【 0 0 6 0 】

特に好ましい実施形態において、触媒活性材料は、ニッケル及びレニウムを含む水素化／脱水素化触媒成分を含む。ニッケルとレニウムの質量比は、広い範囲をとりうる。例えば、ニッケルとレニウムの質量比は、約 1 : 1 0 0 0 ~ 1 0 0 0 : 1、好ましくは 1 : 1 0 0 ~ 1 0 0 : 1、より好ましくは 1 : 5 0 ~ 5 0 : 1 の範囲内にあることができる。よりいっそう望ましくは、ニッケルとレニウムの質量比は、当該質量比が 1 : 1 を超えるこ

50

とを条件としてこれらの範囲内である。例示的な実施形態において、約 3 : 1 ~ 10 : 1 の質量比を使用することが好適であろう。不均一系触媒がニッケル及びレニウムを含む好ましい実施形態において、有用な担体は混合アルミナ - シリカを含む。好適な触媒は、Stephen W. Kingらによる「LOW METAL CATALYST COMPOSITIONS INCLUDING ACIDIC MIXED METAL OXIDE AS SUPPORT (担体として酸性混合酸化物を含む低金属触媒組成物)」という題名の譲受人の同時係属の米国特許出願公開第 2010/0087682 に記載されている。

【0061】

ニッケル、コバルト及び銅触媒などの、本発明の実施に好適なさらなる触媒も、Stephen W. Kingらによる「LOW METAL LOADED ALUMINA SUPPORTED, CATALYST COMPOSITIONS AND AMINATION PROCESS (低金属充填アルミナ担持触媒組成物及びアミノ化方法)」という題名の譲受人による同時係属米国特許出願公開第 2010/0137642 号に記載されている。

【0062】

触媒は、不均一系又は均一系のものであることができ、あるいはこれらの組合せを使用できる。均一系触媒は反応媒体に溶解する。具体的な均一系触媒としては、ウィルキンソン (Wilkinson) 触媒として知られているロジウムに基づく化合物、及びクラブトリー (Crabtree) 触媒として知られてイリジウムに基づく化合物が挙げられる。不均一系触媒は、液体、気体又は他の流体の形態であることができる反応媒体に接触させられる固体である。

【0063】

不均一系触媒が好ましい。多くの場合、不均一系触媒は、適切な基体上に担持された 1 種以上の触媒材料を含む。基体は、例えば、粉末、粒子、ペレット、顆粒、押出物、繊維、シェル、ハニカム、プレートなどの様々な形状又はそれらの組合せで使用できる。粒子は、形状が規則的、不規則的、樹枝状、デンドライトフリーなどであることができる。好ましい担体は、実質的に粒子であるか、粉末である。

【0064】

粒子状担体は、いわゆるゲスト/ホスト構造を有し、微細 (100 マイクロメートル未満、好ましくは 50 マイクロメートル未満、最も好ましくは 10 マイクロメートル未満のサイズ) なナノポラス粒子をより粗大 (30 メッシュ超) な粒子上に吸着又は付着させることにより調製できる。小さいほうの粒子はゲストと呼ばれ、それらを担持する大きいほうの粒子はホストと呼ばれる。この大きな粒子上に小さな粒子が担持された複合構造は、粗大な粒子の望ましいガス透過特性、すなわち低圧力降下を保持しつつ、非常に高い全外表面積を提供する。さらに、これらの複合粒子を、構築する際により小さい粒子を使用することによって、安価な粗大な粒子を使用できる。そのため、触媒床の体積の大部分が安価な基礎となる粗大な粒子に取り込まれることができるので、非常に安価で高活性の触媒粒子を調製することができる。

【0065】

触媒活性材料を、ゲスト及び/又はホスト粒子の中又は上に組み込むことができる。多くの場合、触媒活性材料は、ゲスト/ホスト複合体を形成する前又は後に、主にゲスト材料上に組み込まれる。ゲスト/ホスト構造体及びそれらの製造方法は、さらに米国特許出願公開第 2005/0095189 号に記載されている。

【0066】

好ましくは、触媒及び/又は担持触媒組成物を、使用前に、か焼し、還元する。一般的に、か焼は、空气中、又は窒素、アルゴン、二酸化炭素、これらの組合せなどに基づくものなどの不活性雰囲気中で行うことができる。か焼は、様々な高温、例えば約 1000 以下、好ましくは約 200 ~ 約 800 の温度などで行うことができる。水素又は水素と不活性物質 (例えば窒素) の混合物による還元は、様々な高温、例えば約 1000 以下、好ましくは約 250 ~ 500 の温度で行うことができる。

【0067】

様々な材料が、本発明の実施において好適な担体として機能することができる。代表例としては、炭素質材料、シリカ質材料（例えばシリカ）、金属化合物、例えば金属酸化物、それらの組合せなどが挙げられる。代表的な金属酸化物としては、マグネシウム、アルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、ストロンチウム、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、テクネチウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、カドミウム、インジウム、鉄、スズ、アンチモン、バリウム、ランタン、ハフニウム、タリウム、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム及び白金のうちの1つ以上の酸化物が挙げられる。

【0068】

炭素質材料の例として、活性炭及びグラファイトが挙げられる。好適な活性炭粒子は、例えば石炭、ココナッツ、泥炭、任意の供給源（1種以上）からの任意の活性炭（1種以上）、これらのうちの少なくとも2種の組合せなどの、様々な供給源（1種以上）から誘導されたものであることができる。

【0069】

触媒活性材料は、様々な方法で不均一系触媒系に組み込むことができる。いくつかの例において、触媒前駆体を、まず、担体上に用意し、その後、前駆体を、それ自体で触媒に変換させることができる。典型的な方法は当業界でよく知られており、溶液含浸法、沈殿法、例えば物理的又は化学的蒸着による蒸着などが挙げられる。

【0070】

アミノ基転移を使用して環状ポリアミンを形成する際に使用される触媒の量は、所望の環状ポリアミンを製造するのに有効な任意の量である。バッチ条件の場合、触媒の量は、所望のトリアミンを形成するために自己環化させる反応物100質量部当り、約0.1～約20質量%、好ましくは1～15質量%の範囲内であることができる。連続法において、典型的な手順は、不均一系触媒粒子の床に反応物の流れを接触させることを含む。かかる場合に、生産性及び選択性などの因子のバランスをとるために、空間速度（通常、 $\text{g mol} / (\text{触媒のkg数} / \text{hr})$ 単位で表される）を調整することができる。

【0071】

バッチ又は連続法のために触媒の質量パーセントを算出する際に、触媒の質量パーセントを決定するために活性触媒物質の実際の量のみが使用される。例えば、例示的な実施形態において、91質量部のEDA及び9質量部の1,3-DAPを含む混合物を処理するために、100質量部の不均一系触媒粒子を使用することができる。混合物中に他のアミンが存在しても存在しなくてもよい。反応物の総量は100質量部である。不均一系触媒粒子は、合計6質量部の触媒の場合に、金属として5質量部のNi及び1質量部のReを含むことができる。この場合には、バッチ反応器は、反応物100質量部当り6質量部の触媒を含むことになる。本発明の目的上、触媒が、例えば酸化物などの分子として存在する場合、質量パーセントを決定するために、活性金属触媒構成成分の質量のみが使用される。

【0072】

アミノ基転移のための反応組成物を、所望の環状ポリアミンを製造するための閉環反応を促進する任意の好適な温度（1以上）で触媒と接触させることができる。典型的には、温度は約350 未満、好ましくは300 未満に維持される。アミノ基転移の場合、好ましい温度は約130 ～約180 の範囲内である。この好ましい温度範囲未満では、環状ポリアミンへの転化は、商業規模の生産に实际的であるには遅すぎることもある。上記の好ましい温度範囲を超えると、選択性が過度に減少することがあり、副生成物の収率が増加する。いくつかの例において、かかる副生成物は、商業的価値を有し、結果として望ましいことがある。他の例では、副生成物は、実際問題として、不純物を構成する。

【0073】

同様に、アミノ基転移反応のための組成物を、所望の環状ポリアミンを製造するための環化反応を促進する任意の好適な圧力（1以上）で触媒と接触させることができる。好ま

10

20

30

40

50

しくは、圧力は、反応が進行する際に反応器内容物を液体状態に維持するのに十分なものである。多くの場合、圧力は、反応が進行するにつれて変化する。例えば、アンモニアは、典型的なアミノ基転移プロセスの副生成物である。アンモニアの生成は、反応が進行するにつれて、一般的に圧力の増大を引き起こす。アンモニア及び／又は他の圧力を増大させる生成物を、所望の閾値未満の圧力を維持するために、反応器から除去することができる。典型的には、圧力は、約 0 p s i ~ 約 5 0 0 0 p s i、好ましくは 1 0 p s i ~ 3 0 0 0 p s i、より好ましくは 1 0 0 p s i ~ 1 0 0 0 p s i の範囲内である。アミノ基転移の場合、4 0 0 p s i ~ 8 0 0 p s i の範囲内の圧力が好ましい。

【 0 0 7 4 】

アミノ基転移のための反応組成物を、副生成物の形成を最低限に抑えつつ、上記の非環状／環状生成物比を促進する任意の適切な温度（1 以上）で触媒と接触させることができる。典型的には、温度は、約 3 5 0 未満、好ましくは 3 0 0 未満に維持される。アミノ基転移の場合、好ましい温度は約 1 3 0 ~ 約 1 8 0 の範囲内である。

【 0 0 7 5 】

上記反応条件は、主として環状生成物の形成に有利に働く。C 3 成分の量を増やすことによって、又は、例えば、触媒の性質、圧力、温度などを変化させることによって、環状生成物と非環状生成物の比を減少させることができる。例えば、反応物の大部分が窒素含有官能基間にターナリー又はそれ以上の間隔を有する反応物混合物を使用する場合、高いレベルの非環状の、好ましくは直鎖の生成物を含む生成物混合物が好ましい。この場合に、窒素含有官能基間にバイナリー間隔を有する第 2 の反応物の量は、約 5 0 モル％未満、好ましくは約 2 5 モル％未満、より好ましくは約 1 0 モル％である。

【 0 0 7 6 】

多くの実施形態において、アミノ基転移のための出発反応材料として使用されるアミン混合物は、溶媒の添加を必要としないように、液体の形態にある。実際に、多くの場合には、溶媒の不在下で、所望の反応を行うことが好ましい。しかし、必要に応じて、1 種以上の溶媒を使用してもよい。様々な溶媒又は溶媒の組み合わせを使用することができる。望ましくは、溶媒は、より高級のアミン反応物（1 種以上）又は環状ポリアミン生成物（1 種以上）と過度に反応性でなく、反応条件下で過度に分解しない。使用できる溶媒の幾つかの例としては、飽和炭化水素、例えばペンタン、ヘキサン、オクタン、ノナン、デカンなど；芳香族炭化水素、例えばトルエン、ベンゼン、キシレンなど、エーテル、これらの組合せなどが挙げられる。アルコールの多くは、アミン反応物及び／又は生成物と反応することができるため、アルコールを避けることが望ましい。存在する場合、使用する溶媒の量は、広い範囲で様々な値をとりうる。典型的な場合、溶媒は、混合物の約 5 ~ 約 9 8 質量％、望ましくは 1 0 ~ 8 0 質量％を構成することができる。溶媒が使用される場合、必要に応じて、反応媒体を、分子間相互作用と比べて、分子内反応に有利なように、ひいては環化に有利なように希釈することができる。

【 0 0 7 7 】

アミノ基転移のための反応物組成物は、必要に応じて、水素を含んでよい。水素が使用される場合、閉環に有利なように水素のレベルを調整することができる。一般的に、低い水素濃度は、閉環を助ける。反応物 1 モル当たり 0 ~ 約 5 0 モル％、望ましくは 0 . 1 ~ 2 5 モル％の水素が好適であろう。

【 0 0 7 8 】

以下の譲受人の同時係属の米国特許出願には触媒及び／又はアミノ基転移に関する技術が記載されている：米国特許出願公開第 2 0 1 0 / 0 1 3 7 6 4 2 号、米国特許出願公開第 2 0 1 0 / 0 0 8 7 6 8 2 号、米国特許出願公開第 2 0 1 0 / 0 0 8 7 6 8 3 号、米国特許出願公開第 2 0 1 0 / 0 0 8 7 6 8 4 号、米国特許出願公開第 2 0 1 0 / 0 0 9 4 0 0 7 号、米国特許出願公開第 2 0 1 0 / 0 0 9 4 0 0 8 号、及び米国特許出願公開第 2 0 1 0 / 0 0 8 7 6 8 1 号。それぞれが、全ての目的のために、それぞれの全内容が引用により本明細書に援用される。

本発明をさらに、以下の例示的な実施例を参照して説明する。

10

20

30

40

50

【実施例】

【0079】

触媒調製

含浸溶液を形成するために70～80℃の水に溶解した金属の前駆体塩（硝酸ニッケル及び過レニウム酸アンモニウム）を使用することにより触媒を調製した。含浸溶液の最終体積を、担体を含浸した回数に必要な吸着体積と等しくなるように調整し、前駆体塩の量は、それらの所望の金属組成物を与えるように計算されたものであった。適量の含浸溶液を加え、全ての液体が吸着されるまで穏やかに攪拌することにより、担体を初期湿潤度まで含浸した。次に、試料をマッフル炉に入れ、340℃で1時間、空气中で焼した。材料が冷却したら、溶液の全てが加えられるまで、追加の含浸を行った。各含浸後、340℃で焼工程を行った。使用前に、230℃まで3℃/分で昇温し、この温度を1時間維持し、次に340℃まで3℃/分で昇温させ、3時間維持することによって、触媒組成物を水素中で還元した。触媒組成物を水素中で周囲温度に放冷し、その後、発熱が止むまで窒素中酸素1%の流れを加えることにより安定化した。発熱により約70℃を超えることはなかった。触媒は、 Al_2O_3/SiO_2 （80：20）の1/16インチ押出物（ $SA = 153 m^2/g$ ）上にNi 6.8質量%及びRe 1.8質量の呼称添加量を有していた。

10

【0080】

反応条件

反応は、磁気攪拌機、サンプリングのための浸漬管及び触媒バスケットを備えた2 L 高压316 SSオートクレーブ（Autoclave Engineers）内で行った。触媒を触媒バスケットに入れ、180℃で水素流により一晩活性化させた。オートクレーブを室温に冷却し、空気が入らないように注意しながら液体反応物（例えば、1,3-DAP及びEDA）を加圧して装入した。オートクレーブを水素により運転圧力にし、攪拌しながら運転温度まで加熱した。試料を、浸漬管を介して1時間ごとに採取し、GCにより分析した。分析の前に、アンモニア（存在する場合）を蒸発させた。生成物混合物のガスクロマトグラフィー分析は、DB-5MS、30 m×内径0.32 mm×1ミクロンカラムを使用して行った。ピークはGC/質量スペクトルにより同定した。すべてのGCピークは、混合物中の指定された生成物の質量%を表す。

20

【0081】

実施例1

EDA及び1,3-DAPのモル比1：1の供給材料を、上記2 L 高压オートクレーブに入れた。反応器を150～155℃に加熱した。試料を6時間ごとに採取し、上記のように分析した。結果を表1に示す。表1は、反応物混合物中に高レベルの環状ジアミン生成物（例えばPIP及びhPIP）が形成されたことを示す。EDA及び1,3-DAPの転化が増加するにつれて生成物混合物中の環状含有物が増加する。

30

【0082】

【表 1】

表 1

オートクレーブ処理

EDA/1,3-ジアミノプロパン、モル比1:1(質量比45:55)

500グラムの液体アミン

50グラムの触媒

128PSIGの水素

温度、℃	150	150	150	155	155	155	10
時間、hrs	1	2	3	4	5	6	
EDA転化率	18.04	30.08	40.41	57.90	65.55	79.73	
1,3-DAP転化率	6.93	11.44	15.57	23.25	27.38	35.37	
GC結果							
EDA	42.34	34.70	29.60	25.23	17.83	14.59	20
1,3-ジアミノプロパン	57.39	53.41	50.82	48.45	44.04	41.67	
PIP	0.45	1.04	1.83	3.96	5.15	8.24	
ホモペラジン	0.64	1.27	2.03	4.12	5.55	10.25	
DETA	4.59	6.93	8.33	8.91	8.34	5.48	
N-(2-アミノエチル)-1,3-プロパンジアミン	2.60	4.35	5.77	7.77	8.36	8.20	
ジプロピレンジアミン	1.24	1.67	1.93	2.13	2.12	1.75	
AEP			0.16	0.47	0.71	1.40	
L-TETA		0.66	1.09	1.82	2.03	1.89	
N-(3-アミノプロピル)-ジエチレントリアミン			0.59	1.23	1.58	2.16	
L-TEPA			0.13	0.39	0.48	0.60	
N-(3-アミノプロピル)-トリエチレンテトラアミン				0.15	0.22	0.41	
その他	0.27	2.39	3.65	4.46	7.20	9.22	
						13.97	

【0083】

実施例 2

EDA及び1,3-DAPのモル比1:3の供給材料を、上記2L高圧オートクレーブに入れた。反応器を130~135に加熱した。試料を6時間ごとに採取し、上記のように分析した。結果を表2に示す。この実施例は、上記実施例と比べてモル比1:3のEDA及び1,3-DAPを使用した場合に、高レベルの環状生成物(例えばPIP及びhPIP)が形成されることを示す。

【0084】

【表 2】

表 2

オートクレーブ処理							
EDA/1,3-ジアミノプロパン、モル比1:3(質量比21:79)							
424グラムの液体アミン							
50グラムの触媒							
150PSIG水素							
温度、°C		130	130	135	135	135	135
時間、hrs	0	1	2	3	4	5	6
EDA転化率		13.68	23.22	35.86	47.66	56.33	81.33
1,3-DAP転化率		10.18	18.17	28.54	38.58	46.40	53.51
GC結果							
プロピルアミン				0.017	0.028	0.043	0.053
EDA	17.473	15.082	13.416	11.207	9.146	7.631	3.263
1,3-ジアミノプロパン	82.344	73.962	67.379	58.84	50.576	44.137	38.285
ピペラジン		0.021	0.56	0.127	0.236	0.35	0.478
ホモピペラジン				0.307	0.594	0.901	1.252
N-プロピル-1,3-ジアミノプロパン				0.101	0.132	0.156	0.178
DETA		0.46	0.782	1.091	1.301	1.37	1.358
N-(2-アミノエチル)-1,3-プロパンジアミン		4.084	6.893	10.002	12.306	13.497	14.087
ジプロピレントリアミン		5.44	9.154	13.343	16.678	18.672	20.019
N-(3-アミノプロピル)-ジエチレントリアミン			0.232	0.563	0.976	1.346	1.693
N-(2-アミノエチル)ジプロピレントリアミン			0.804	1.871	3.264	4.552	5.831
トリプロピレンテトラアミン			0.663	1.614	2.837	3.985	5.159
その他	0.183	0.951	0.117	0.917	1.926	3.36	8.344

本発明に関連する発明の実施態様の一部を以下に示す。

〔態様 1〕

(a) バイナリー炭素原子間隔 (C 2 間隔) で互いに分離された少なくとも 2 個の非第 3 級アミン基を有するバイナリー成分と、必要に応じて、第 2 の炭素原子間隔により互いに分離された少なくとも 2 個の窒素含有基を有する第 2 の成分を有する 1 又は 2 種以上の窒素含有化合物を含む反応組成物を用意する工程、及び

(b) 前記反応組成物を、水素化 / 脱水素化触媒の存在下で、アミノ基転移反応にかけて、環状ポリアミン含有混合物を得る工程；
を含む環状ポリアミン含有生成物混合物の製造方法。

〔態様 2〕

(a) バイナリー炭素原子間隔 (C 2 間隔) で互いに分離された少なくとも 2 個の非第 3 級アミン基を有するバイナリー成分と、第 2 の炭素原子間隔により互いに分離された少なくとも 2 個の窒素含有基を有する第 2 の成分を有する反応組成物のモル比の関数として、アミノ基転移生成物混合物組成物を示す情報を用意する工程；及び

(b) 前記情報を使用して反応混合物を用意する工程；並びに
(c) 前記反応混合物を、水素化 / 脱水素化触媒の存在下で、アミノ基転移反応にかける工程；
を含む環状ポリアミン含有生成物混合物の製造方法。

〔態様 3〕

前記バイナリー成分及び第 2 の成分が単一の窒素含有化合物で用意される、上記態様 1 又は 2 に記載の方法。

〔態様 4〕

(a) (i) $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2NH_2$ 、もしくは H_2NCH

${}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 、又はそれらの混合物、又は
 (i i) 1, 3 - ジアミノプロパンとエチレンジアミンの混合物、あるいは
 (i i i) 1, 3 - ジアミノプロパンと 1, 2 - プロパンジアミンの混合物、
 を含む反応組成物を用意する工程；及び

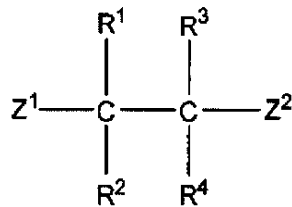
(b) 前記反応組成物を、水素化 / 脱水素化触媒の存在下で、アミノ基転移反応にかけ
 て、ホモピペラジン及び / 又はホモピペラジン部分を含む生成物混合物を得る工程；
 を含むホモピペラジン及び / 又はホモピペラジン部分の製造方法。

[態様 5]

バイナリー成分が、式：

【化 1】

10



式 I

(式中、 Z^1 及び Z^2 は、独立に、第 1 級又は第 2 級アミンであり；

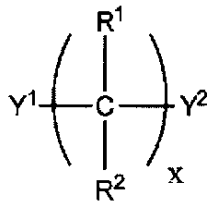
20

R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、独立に、H 又は置換及び非置換ヒドロカルビルである)
 により表されるポリアミンを含む、上記態様 1 又は 2 に記載の方法。

[態様 6]

第 2 の成分が、

【化 2】



式 III

30

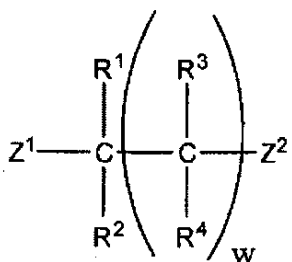
(式中、 Y^1 及び Y^2 はそれぞれ CN であり；

x は 1 ~ 約 10 の整数であり；

R^1 及び R^2 は、独立に、H 又は置換及び非置換ヒドロカルビルである) ；又は
 式：

【化 3】

40



式 IV

50

(式中、 Z^1 及び Z^2 は、独立に、第 1 級又は第 2 級アミンであり；

R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、独立に、H 又は置換及び非置換ヒドロカルビルであり；

w は 2 以上の整数である)

から選ばれる式により表される、上記態様 1、2、4 又は 5 に記載の方法。

[態様 7]

第 2 の成分が、(i) ターナリー炭素原子間隔 (C 3 間隔) で互いに分離された少なくとも 2 個の非第 3 級アミン基、(i i) ユニタリー炭素原子間隔 (C 1 間隔) で分離された少なくとも 2 個のニトリル官能基、(i i i) バイナリー炭素原子間隔 (C 2 間隔) で互いに分離された少なくとも 1 個のニトリル官能基と 1 個の非第 3 級アミン官能基、又は (i v) それらの組み合わせ、を有する第 2 の窒素含有化合物を含む、上記態様 1 又は 2

10

[態様 8]

前記ポリアミン生成物混合物がポリアミン生成物の同族体の混合物を含む、上記態様 1 ~ 7 のいずれか一つに記載の方法。

[態様 9]

バイナリー成分と第 2 の成分のモル比が約 0 . 1 : 1 ~ 約 1 0 : 1 の範囲内にある、上記態様 1、2 及び 4 ~ 8 のいずれか一つに記載の方法。

[態様 1 0]

前記モル比が約 1 : 1 である、上記態様 9 に記載の方法。

[態様 1 1]

前記モル比が約 1 : 1 未満である、上記態様 1、2 及び 4 ~ 9 のいずれか一つに記載の方法。

20

[態様 1 2]

前記触媒が、P t、P d、R h、R e、R u、N i、C u、C o 及びこれらの組み合わせのうちの少なくとも 1 つを含む、上記態様 1 ~ 1 1 のいずれか一つに記載の方法。

[態様 1 3]

アミノ基転移が、N i 及び R e を含む不均一系触媒の存在下で起こる、上記態様 1 ~ 1 2 のいずれか一つに記載の方法。

[態様 1 4]

前記反応組成物が、さらに、反応物 1 モル当り約 0 . 1 ~ 約 5 0 モル % の水素を含む、上記態様 1 ~ 1 3 のいずれか一つに記載の方法。

30

[態様 1 5]

上記態様 1 ~ 1 4 のいずれか一つに記載の方法により得られるポリアミンの混合物。

フロントページの続き

(74)代理人 100128495

弁理士 出野 知

(74)代理人 100173107

弁理士 胡田 尚則

(72)発明者 スティーブン ダブリュ・キング

アメリカ合衆国, テキサス 77573, リーグ シティ, レイク スター ドライブ 3958

審査官 東 裕子

(56)参考文献 米国特許出願公開第2010/0094007 (US, A1)

米国特許第02267686 (US, A)

特開昭51-041308 (JP, A)

特表2004-536866 (JP, A)

特開2006-306790 (JP, A)

REICHLER, W.T., JOURNAL OF CATALYSIS, 1993年, Vol.144, pp.556-568

WANG, Y. et al, APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, 2010年, Vol.379, pp.45-53

MARTIN, W.B. et al, JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1948年, Vol.70, pp.1817-1818

ANDERSON, A.A. et al, CATALYTIC SYNTHESIS OF AZIRIDINE FROM 1,2 - DIAMINOETHANE, CHEMISTRY OF HETEROCYCLIC COMPOUNDS, 1993年, Vol.29, No.10, pp.1134-1141

ISHIGURO TAKEO, SYNTHESIS OF PIPERAZINES. XII SYNTHESIS OF HOMOPIPERAZINE, YAKUGAKU ZASSHI, 1959年, Vol.79, No.2, pp.153-156

POPPELSDORF, F. et al, JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, 1961年, Vol.26, pp.131-134

DUQUETTE, L.G. et al, IND. ENG. CHEM. PROD. RES. DEV., 1982年, Vol.21, pp.632-635

KOTELKO, A., ACTA POLONIAE PHARMACEUTICA, 1961年, Vol.18, pp.171-172

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D

Caplus / REGISTRY (STN)