

(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
2016年9月15日(15.09.2016)



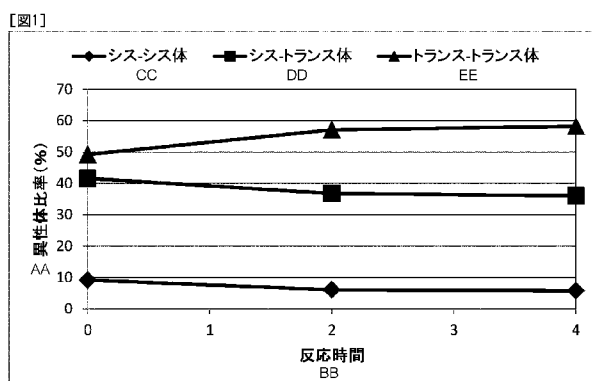
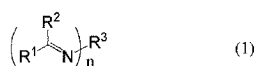
(10) 国際公開番号
WO 2016/143537 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 209/68 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
C07C 211/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/055610
- (22) 国際出願日: 2016年2月25日(25.02.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-045794 2015年3月9日(09.03.2015) JP
- (71) 出願人: 三菱瓦斯化学株式会社(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 清水 裕子(SHIMIZU, Yuko); 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三菱瓦斯化学株式会社内 Tokyo (JP). 山本 良亮(YAMAMOTO, Yoshiaki); 〒1258601 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 稲葉 良幸, 外(INABA, Yoshiyuki et al.); 〒1066123 東京都港区六本木6-10-1 六本木ヒルズ森タワー23階 TMI 総合法律事務所 Tokyo (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, 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),

[続葉有]

(54) Title: METHOD OF ISOMERIZING DIAMINODICYCLOHEXYLMETHANE

(54) 発明の名称: ジアミノジシクロヘキシルメタンの異性化方法



AA... ISOMER RATIO (%)
BB... REACTION TIME
CC... CIS-CIS ISOMER
DD... CIS-TRANS ISOMER
EE... TRANS-TRANS ISOMER

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to achieve, simply and with high activity, an isomerization reaction of the industrially important compound diaminodicyclohexylmethane without involving complicated multistage processes. This diaminodicyclohexylmethane isomerization method involves an isomerization step for isomerizing diaminodicyclohexylmethane in the presence of an imine compound represented by general formula (1) and one or more compounds selected from a group that consists of alkaline metals, alkaline metal-containing compounds, alkaline earth metals and alkaline earth metal-containing compounds. (In general formula (1), R¹ and R² independently represent a monovalent group selected from the group consisting of hydrogen atoms, substituted or unsubstituted hydrocarbon groups, substituted or unsubstituted alkoxy groups, substituted or unsubstituted aryloxy groups, and acyl groups (R¹ and R² may optionally bond together to form a ring), R³ indicates an n-valent group selected from the group consisting of hydrogen atoms and substituted or unsubstituted hydrocarbons, and n indicates an integer 1-10.)

(57) 要約: 本発明の課題は工業的に重要な化合物であるジアミノジシクロヘキシルメタンの異性化反応を、複雑な多段階工程を経ることなく、簡便にかつ高活性に実現することにある。下記一般式(1)で表されるイミン化合物と、アルカリ金属、アルカリ金属含有化合物、アルカリ土類金

属、アルカリ土類金属含有化合物からなる群より選ばれる1種以上の化合物と、の存在下、ジアミノジシクロヘキシルメタンを異性化する異性化工程を有する、ジアミノジシクロヘキシルメタンの異性化方法。(上記一般式(1)中、R¹及びR²は、各々独立して、水素原子、置換又は無置換の炭化水素基、置換又は無置換のアルコキシ基、置換又は無置換のアリールオキシ基、及び、アルキル基からなる群より選ばれる1価の基を示し(R¹及びR²は相互に結合して環を形成してもよい)、R³は、水素原子、置換又は無置換の炭化水素基からなる群より選ばれるn価の基を示し、nは1~10の整数を示す。)

WO 2016/143537 A1



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： ジアミノジシクロヘキシルメタンの異性化方法

技術分野

[0001] 本発明は、ジアミノジシクロヘキシルメタンの異性化方法に関する。

背景技術

[0002] ジアミノジシクロヘキシルメタンは、エポキシ硬化剤及びポリウレタンなどの原料として使用される工業的に重要な化合物である。ジアミノジシクロヘキシルメタンはシクロヘキサン環に由来するシスーシス体、シスートランス体、トランスートランス体の3種類の異性体が存在する。ジアミノジシクロヘキシルメタンを使用したポリマーは異性体比により物性が変化することが知られている。

[0003] 例えば、ジアミノジシクロヘキシルメタンをイソシアネート化したジイソシアナトジシクロヘキシルメタンから得られるポリウレタンは、トランスートランス構造の含有量が多いほど機械強度が優れるとされている（特許文献1）。

[0004] このような理由から、ジアミノジシクロヘキシルメタンの異性体比を制御することは極めて重要である。ジアミノジシクロヘキシルメタンの異性体比を制御する方法として、様々な方法が提案されている。

[0005] 例えば、異性体比の制御法として、ジアミノジシクロヘキシルメタンの前駆体であるビスアミノフェニルメタンの水素化条件を調整することで、得られるジアミノジシクロヘキシルメタンの異性体比を制御する方法が示されている（特許文献2、特許文献3、特許文献4、特許文献5）。

[0006] また、ジアミノジシクロヘキシルメタンの異性化方法として、ジアミノジシクロヘキシルメタンに2モル等量のアルデヒドを反応させジイミンとし、ジイミン体を異性化した後に加水分解してジアミノジシクロヘキシルメタンを異性化する方法が示されている（特許文献1、特許文献6）。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開平7－188128号公報
特許文献2：特公昭55－15464号公報
特許文献3：特開2002－348267号公報
特許文献4：特開平4－247056号公報
特許文献5：特開平6－306019号公報
特許文献6：特公昭55－40572号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] しかしながら、特許文献1、特許文献2、特許文献3、特許文献4及び特許文献5に記載の方法は、反応による異性体比の制御であり、異性化について全く記載はない。また、特許文献1及び特許文献6に記載の方法では、ジアミノジシクロヘキシルメタンを回収するために加水分解を必要とし、また、アルデヒドを回収、再利用する必要があるため、工業的に実施することは容易でない。
- [0009] したがって、ジアミノジシクロヘキシルメタンの異性化反応を容易に実施できる方法が望まれている。
- [0010] 本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、工業的に重要な化合物であるジアミノジシクロヘキシルメタンの異性化反応を、複雑な多段階工程を経ることなく、簡便にかつ高活性に実現することができるジアミノジシクロヘキシルメタンの異性化方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0011] 本発明者らは、上記問題を解決するために鋭意検討した。その結果、所定の異性化工程を有する異性化方法であれば上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。
- [0012] すなわち、本発明は以下のとおりである。

[1] 下記一般式(1)で表されるイミン化合物と、アルカリ金属、アルカ

り金属含有化合物、アルカリ土類金属、及び、アルカリ土類金属含有化合物からなる群より選ばれる１種以上と、の存在下、ジアミノジシクロヘキシルメタンを異性化する異性化工程を有する、ジアミノジシクロヘキシルメタンの異性化方法。

[化1]

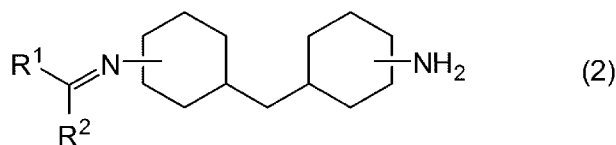


(上記一般式(1)中、 R^1 及び R^2 は、各々独立して、水素原子、置換又は無置換の炭化水素基、置換又は無置換のアルコキシ基、置換又は無置換のアリールオキシ基、及び、アシル基からなる群より選ばれる１価の基を示し(R^1 及び R^2 は相互に結合して環を形成してもよい。)、 R^3 は、水素原子、及び、置換又は無置換の炭化水素基からなる群より選ばれる n 価の基を示し、 n は１～１０の整数を示す。)

[2] 前記 R^1 及び R^2 で示される置換又は無置換の炭化水素基が、置換又は無置換の脂肪族炭化水素基、置換又は無置換の脂環族炭化水素基、及び、置換又は無置換の芳香族炭化水素基からなる群より選ばれる１価の基を含み、前記 R^3 で示される置換又は無置換の炭化水素基が、置換又は無置換の脂肪族炭化水素基、置換又は無置換の脂環族炭化水素基、及び、置換又は無置換の芳香族炭化水素基からなる群より選ばれる n 価の基を含む、[1]に記載のジアミノジシクロヘキシルメタンの異性化方法。

[3] 前記イミン化合物が、下記一般式(2)で表される化合物、及び／又は、下記一般式(3)で表される化合物を含む、[1]又は[2]に記載のジアミノジシクロヘキシルメタンの異性化方法。

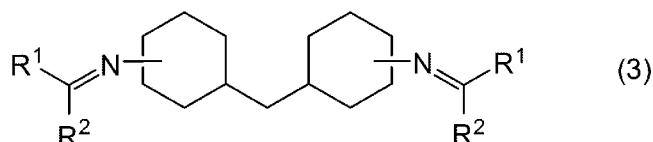
[化2]



(上記一般式(2)中、 R^1 及び R^2 は、各々独立して、水素原子、置換又は

無置換の炭化水素基、置換又は無置換のアルコキシ基、置換又は無置換のアリールオキシ基、及び、アシル基からなる群より選ばれる 1 価の基を示す（ R^1 及び R^2 は、相互に結合して環を形成してもよい。）。）

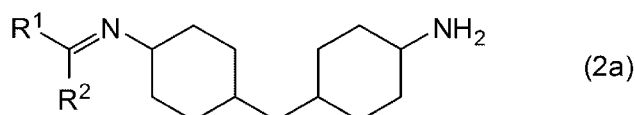
[化3]



（上記一般式（3）中、 R^1 及び R^2 は、各々独立して、水素原子、置換又は無置換の炭化水素基、置換又は無置換のアルコキシ基、置換又は無置換のアリールオキシ基、及び、アシル基からなる群より選ばれる 1 価の基を示す（ R^1 及び R^2 は、相互に結合して環を形成してもよい。）。）

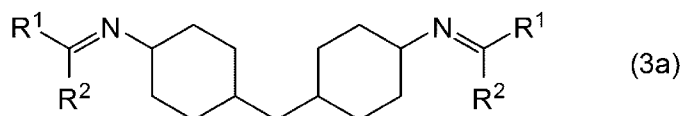
[4] 前記イミン化合物が、下記一般式（2 a）で表される化合物、及び／又は、下記一般式（3 a）で表される化合物を含む、[1]～[3]のいずれか 1 つに記載のジアミノジシクロヘキシルメタンの異性化方法。

[化4]



（上記一般式（2 a）中、 R^1 及び R^2 は、各々独立して、水素原子、置換又は無置換の炭化水素基、置換又は無置換のアルコキシ基、置換又は無置換のアリールオキシ基、及び、アシル基からなる群より選ばれる 1 価の基を示す（ R^1 及び R^2 は、相互に結合して環を形成してもよい。）。）

[化5]



（上記一般式（3 a）中、 R^1 及び R^2 は、各々独立して、水素原子、置換又は無置換の炭化水素基、置換又は無置換のアルコキシ基、置換又は無置換のアリールオキシ基、及び、アシル基からなる群より選ばれる 1 価の基を示す

(R^1 及び R^2 は、相互に結合して環を形成してもよい。))。

[5] 前記イミン化合物が、1級アミンと、アルデヒド及び／又はケトンと、の脱水縮合により得られるものである、[1]～[4]のいずれか1つに記載のジアミノジシクロヘキシルメタンの異性化方法。

[6] 前記イミン化合物が、前記ジアミノジシクロヘキシルメタンと、アルデヒド及び／又はケトンと、の脱水縮合により得られるものである、[1]～[5]のいずれか1つに記載のジアミノジシクロヘキシルメタンの異性化方法。

[7] 前記ジアミノジシクロヘキシルメタンが、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンである、[1]～[6]のいずれか1つに記載のジアミノジシクロヘキシルメタンの異性化方法。

[8] 前記アルカリ金属含有化合物が、アルカリ金属水素化物及びアルカリ金属アミドからなる群より選ばれる1種以上を含む、[1]～[7]のいずれか1つに記載のジアミノジシクロヘキシルメタンの異性化方法。

[9] 前記異性化工程における異性化反応温度が、100～140℃である、[1]～[8]のいずれか1つに記載のジアミノジシクロヘキシルメタンの異性化方法。

[10] 前記異性化工程において、沸点が前記異性化反応温度以下の溶媒を用いる、[9]に記載のジアミノジシクロヘキシルメタンの異性化方法。

[11] 前記異性化工程において、不活性ガスをバブリングする、[1]～[10]のいずれか1つに記載のジアミノジシクロヘキシルメタンの異性化方法。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、従来の技術と比較して、工業的に重要な化合物であるジアミノジシクロヘキシルメタンの異性化反応を、複雑な多段階工程を経ることなく、簡便かつ高活性に実施することができるジアミノジシクロヘキシルメタンの異性化方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]実施例1における異性体比率の経時変化を示す図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明を実施するための形態（以下、「本実施形態」という。）について詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。

[0016] [ジアミノジシクロヘキシルメタンの異性化方法]

本実施形態のジアミノジシクロヘキシルメタンの異性化方法は、下記一般式（１）で表されるイミン化合物と、アルカリ金属、アルカリ金属含有化合物、アルカリ土類金属、及びアルカリ土類金属含有化合物（以下、まとめて「アルカリ金属等」ともいう。）からなる群より選ばれる１種以上と、の存在下、ジアミノジシクロヘキシルメタンを異性化する異性化工程を有する。

[化6]



（上記一般式（１）中、 R^1 及び R^2 は、各々独立して、水素原子、置換又は無置換の炭化水素基、置換又は無置換のアルコキシ基、置換又は無置換のアリールオキシ基、及び、アシル基からなる群より選ばれる１価の基を示し（ R^1 及び R^2 は相互に結合して環を形成してもよい。）、 R^3 は、水素原子、及び置換又は無置換の炭化水素基からなる群より選ばれる n 価の基を示し、 n は１～１０の整数を示す。）

[0017] 本実施形態のジアミノジシクロヘキシルメタンの異性化方法は、上記構成を有することにより、異性化工程において異性化触媒の活性種を生成させることができる。これにより、従来の技術と比較して、ジアミノジシクロヘキシルメタンの異性化反応を、複雑な多段階工程を経ることなく、簡便かつ高活性に実施することができる。

[0018] [異性化工程]

異性化工程は、上記一般式（１）で表されるイミン化合物と、アルカリ金

属、アルカリ金属含有化合物、アルカリ土類金属、及びアルカリ土類金属含有化合物からなる群より選ばれる１種以上と、の存在下、ジアミノジシクロヘキシルメタンを異性化する工程である。

[0019] 「異性化する」とは、ジアミノジシクロヘキシルメタンのシス－シス体、シス－トランス体、トランス－トランス体の比率を変えることをいう。

[0020] 異性化工程における異性化反応温度は、好ましくは１０～２００℃であり、より好ましくは８０～１５０℃であり、さらに好ましくは１００～１４０℃である。異性化反応温度が１０℃以上であることにより、異性化反応をより効率よく進行させることができる傾向にある。異性化反応温度が２００℃以下であることにより、分解反応及び重合反応等の副反応を抑制でき、低沸点生成物及び高沸点生成物の副生を低減できるため、ジアミノジシクロヘキシルメタンの回収率がより向上する傾向にある。特に、異性化反応温度を１００～１４０℃とするにより、良好な収率と反応速度を得ることができる傾向にある。

[0021] 異性化反応時間は、各成分の使用量、反応条件、目的とする異性体組成等により異なるが、好ましくは０．５０～６．０時間であり、より好ましくは１．０～５．０時間である。

[0022] 異性化反応は、無溶媒条件でも溶媒存在下でも実施可能である。使用し得る溶媒としては、特に限定されないが、例えば、１級アミン、アルデヒド、及びケトンに不活性である溶媒が挙げられる。このような溶媒としては、特に限定されないが、例えば、ベンゼン、トルエン又はキシレン等の芳香族系溶媒；ジエチルエーテル又はテトラヒドロフラン等のエーテル溶媒；ヘキサン又はヘプタン等の炭化水素系溶媒が挙げられる。このなかでも、異性化反応をより効率的に促進する観点から、沸点が異性化反応温度以下の溶媒が好ましい。

[0023] 異性化反応雰囲気としては、特に限定されないが、例えば、空気、水又はアルコールのような活性水素を含まない雰囲気が好ましい。このような雰囲気とすることにより、式（１）で表されるイミン化合物と、アルカリ金属等

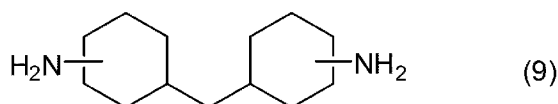
からなる群より選ばれる１種以上とを添加することにより生成する異性化触媒の活性種が失活しにくく、反応効率がより向上する傾向にある。特に、反応系中に存在し得る水分と触媒活性種との反応による失活を抑制する観点から、反応系中の水分量を１０００ppm以下とすることが好ましい。水分や空気などの混入を防ぐための簡便な方法として、異性化反応を窒素やアルゴンガス等の不活性ガス雰囲気下で実施することが好ましい。

[0024] 異性化工程においては、系中に不活性ガスをバブリングすることが好ましい。これにより、異性化反応をより効率的に促進できる傾向にある。

[0025] [ジアミノジシクロヘキシルメタン]

本明細書において、「ジアミノジシクロヘキシルメタン」とは、下記式（９）で表される化合物を指す。

[化７]



ジアミノジシクロヘキシルメタンとしては、特に限定はされないが、例えば、２，２′－ジアミノジシクロヘキシルメタン、２，３′－ジアミノジシクロヘキシルメタン、２，４′－ジアミノジシクロヘキシルメタン、３，３′－ジアミノジシクロヘキシルメタン、３，４′－ジアミノジシクロヘキシルメタン、及び４，４′－ジアミノジシクロヘキシルメタンが挙げられる。このなかでも、本発明による効果をより有効かつ確実に奏する観点から、４，４′－ジアミノジシクロヘキシルメタンが好ましい。本実施形態の方法によれば、いずれのジアミノジシクロヘキシルメタンも異性化することができる。ジアミノジシクロヘキシルメタンは、上記のうち１種を単独で又は２種以上を組み合わせて用いられる。

[0026] [イミン化合物]

イミン化合物は、上記一般式（１）で表される化合物である。イミン化合物は、ジアミノジシクロヘキシルメタンの異性化触媒の活性種を形成させるために用いられる。上記一般式（１）中、 R^1 及び R^2 は、各々独立して、水

素原子、置換又は無置換の炭化水素基、置換又は無置換のアルコキシ基、及び、アシル基からなる群より選ばれる 1 個の基を示す（ R^1 及び R^2 は相互に結合して環を形成してもよい。）。イミン化合物は、1 種単独で用いても 2 種以上を併用してもよい。

[0027] R^1 及び R^2 で表される置換又は無置換の炭化水素基としては、特に限定されないが、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、又はこれらの 1 又は 2 以上の水素原子が置換基で置換された置換又は無置換の脂肪族炭化水素基；シクロアルキル基、又はこれらの 1 又は 2 以上の水素原子が置換基で置換された置換又は無置換の脂環族炭化水素基；及び、アルキルアリール基、アリールアルキル基、又はこれらの 1 又は 2 以上の水素原子が置換基で置換された置換又は無置換の芳香族炭化水素基からなる群より選ばれる 1 個の基が挙げられる。脂肪族炭化水素基は、直鎖であっても、分岐鎖であってもよい。

[0028] R^1 及び R^2 で表される直鎖の脂肪族炭化水素基としては、特に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、及びデシル基が挙げられる。また、直鎖の脂肪族炭化水素基は、上記の脂肪族炭化水素基が有する単結合を、二重結合、及び／又は、三重結合に代えたものであってもよい。

[0029] R^1 及び R^2 で表される分岐鎖の脂肪族炭化水素基としては、特に限定されないが、例えば、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、2-ヘキシル基、2-オクチル基、及び2-デシル基が挙げられる。また、分岐鎖の脂肪族炭化水素基は、上記の脂肪族炭化水素基が有する単結合を、二重結合、及び／又は、三重結合に代えたものであってもよい。

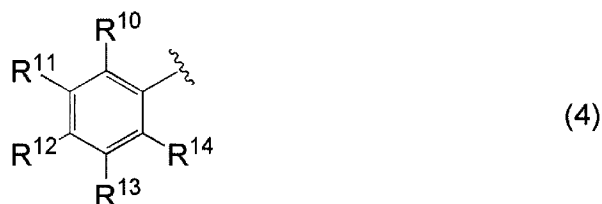
[0030] R^1 及び R^2 で表される脂環族炭化水素基としては、特に限定されないが、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、シクロオクチル基、及びシクロデシル基が挙げられる。また、脂環族炭化水素基は、上記の脂環族炭化水素基が有する単結合を、二重結合、

及び／又は、三重結合に代えたものであってもよい。特に、脂環族炭化水素基としては、アミノ基を有する脂環族炭化水素基が好ましい。

[0031] R^1 及び R^2 で表される芳香族炭化水素基としては、特に限定されないが、例えば、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、メチルナフチル基、及びジメチルナフチル基が挙げられる。このなかでも、芳香族炭化水素基としては、置換又は無置換のベンジル基、置換又は無置換のベンザル基、置換又は無置換の 1 価のフェニル基、及び置換又は無置換の 1 価のナフチル基からなる群より選ばれる 1 価の基が好ましい。

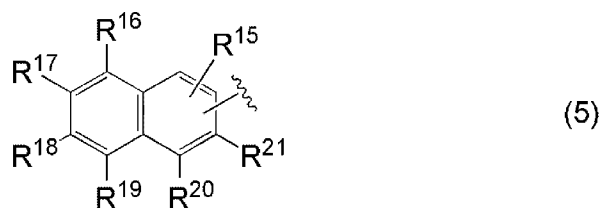
[0032] 置換又は無置換のフェニル基としては、特に限定されないが、例えば、下記一般式 (4) で表される基が挙げられる。また、置換又は無置換の 1 価のナフチル基としては、特に限定されないが、例えば、下記一般式 (5) で表される基が挙げられる。

[化8]



(上記一般式 (4) 中、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、及び R^{14} は、各々独立して、水素原子、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 1 ～ 10 のアルコキシ基、フェニル基又はアミノ基を示す。)

[化9]



(上記一般式 (5) 中、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、及び R^{21} は、各々独立して、水素原子、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 1 ～ 1

Oのアルコキシ基、フェニル基又はアミノ基を示す。)

- [0033] R¹及びR²で表される置換又は無置換の炭化水素基の炭素原子数は、好ましくは1～20であり、より好ましくは1～12であり、さらに好ましくは1～10である。
- [0034] R¹及びR²で表される置換又は無置換のアルコキシ基としては、特に限定されないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、及びデシルオキシ基が挙げられる。また、アルコキシ基は、上記のアルコキシ基が有する単結合を、二重結合、及び／又は、三重結合に代えたものであってもよい。
- [0035] R¹及びR²で表される置換又は無置換のアルコキシ基の炭素原子数は、好ましくは1～10である。
- [0036] R¹及びR²で表される置換又は無置換のアリールオキシ基としては、特に限定されないが、例えば、ベンゾイルオキシ基、及びナフチルオキシ基が挙げられる。
- [0037] R¹及びR²で表される置換又は無置換のアリールオキシ基の炭素原子数は、好ましくは6～20であり、より好ましくは6～12であり、さらに好ましくは6～10である。
- [0038] R¹及びR²で表される炭化水素基及びアルコキシ基の置換基としては、特に限定されないが、例えば、アルキル基、カルボニル基、アミノ基、イミノ基、シアノ基、アゾ基、アジ基、ニトロ基、アシル基、アルデヒド基、シクロアルキル基、及びアリール基が挙げられる。
- [0039] R¹及びR²で表されるアシル基としては、特に限定されないが、例えば、ホルミル基、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基、ペンタノイル基、ヘキサノイル基、オクタノイル基、及びベンゾイル基が挙げられる。アシル基の水素原子は、置換基で置換されていてもよい。
- [0040] R¹及びR²で表されるアシル基の炭素原子数は、好ましくは1～10である。
- [0041] R¹及びR²が相互に結合して環を形成している場合としては、特に限定さ

れないが、例えば、 R^1 及び R^2 が相互に結合して脂肪族環を形成する場合、及び、 R^1 及び R^2 が相互に結合して複素環を形成する場合が挙げられる。

[0042] R^3 は、水素原子、置換又は無置換の炭化水素基からなる群より選ばれる n 個の基を示す。 n は、1～20の整数であり、好ましくは1～12の整数であり、より好ましくは1～10の整数であり、さらに好ましくは1～8の整数であり、なおもさらに好ましくは1～6の整数であり、特に好ましくは1～4の整数であり、極めて好ましくは1～2の整数である。

[0043] R^3 で表される置換又は無置換の炭化水素基としては、特に限定されないが、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、又はこれらの1又は2以上の水素原子が置換基で置換された置換又は無置換の脂肪族炭化水素基、及び、上記置換又は無置換の脂肪族炭化水素基の水素原子を $n-1$ 個除いた脂肪族炭化水素基；シクロアルキル基、又はこれらの1又は2以上の水素原子が置換基で置換された置換又は無置換の脂環族炭化水素基、及び、上記置換又は無置換の脂環族炭化水素基の水素原子を $n-1$ 個除いた脂環族炭化水素基；並びに、アルキルアリール基、アリールアルキル基、ベンザル基、又はこれらの1又は2以上の水素原子が置換基で置換された置換又は無置換の芳香族炭化水素基、及び、上記置換又は無置換の芳香族炭化水素基の水素原子を $n-1$ 個除いた芳香族炭化水素基からなる群より選ばれる n 個の基が挙げられる。脂肪族炭化水素基は、直鎖であっても、分岐鎖であってもよい。

[0044] R^3 で表される直鎖の脂肪族炭化水素基としては、特に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、及びデシル基、並びに、それらの基から水素原子を $n-1$ 個除いた基が挙げられる。また、直鎖の脂肪族炭化水素基は、上記の脂肪族炭化水素基が有する単結合を、二重結合、及び／又は、三重結合に代えたものであってもよい。

[0045] R^3 で表される分岐鎖の脂肪族炭化水素基としては、特に限定されないが、例えば、イソプロピル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基

、イソペンチル基、ネオペンチル基、2-ヘキシル基、2-オクチル基、及び2-デシル基、並びに、それらの基から水素原子を $n-1$ 個除いた基が挙げられる。また、分岐鎖の脂肪族炭化水素基は、上記の脂肪族炭化水素基が有する単結合を、二重結合、及び／又は、三重結合に代えたものであってもよい。

[0046] R^3 で表される脂環族炭化水素基としては、特に限定されないが、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、シクロオクチル基、シクロデシル基、及びシクロヘキサジメチレン基、並びに、それらの基から水素原子を $n-1$ 個除いた基が挙げられる。また、脂環族炭化水素基は、上記の脂環族炭化水素基が有する単結合を、二重結合、及び／又は、三重結合に代えたものであってもよい。特に、脂環族炭化水素基は、アミノ基を有する脂環族炭化水素基が好ましい。

[0047] R^3 で表される芳香族炭化水素基としては、特に限定されないが、例えば、フェニル基、フェニレン基、ナフチル基、ナフチレン基、ベンジル基、メチルフェニル基、メチルフェニレン基、エチルフェニル基、エチルフェニレン基、メチルナフチル基、メチルナフチレン基、ジメチルナフチル基、ジメチルナフチレン基、及びキシリレン基、並びに、それらの基から水素原子を $n-1$ 個除いた基が挙げられる。

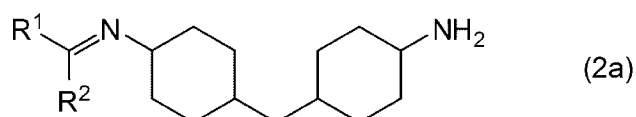
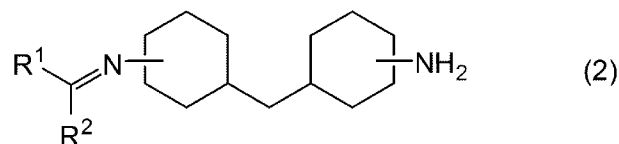
[0048] R^3 で表される置換又は無置換の炭化水素基の炭素原子数は、好ましくは1～20であり、より好ましくは1～12であり、さらに好ましくは1～10である。

[0049] R^3 で表される炭化水素基の置換基としては、特に限定されないが、例えば、 R^1 及び R^2 において例示したものと同様のものが挙げられる。

[0050] 一般式(1)で表されるイミン化合物としては、特に限定されないが、例えば、下記一般式(2)で表される化合物、及び／又は、下記一般式(3)で表される化合物が好ましい。このような化合物を用いることにより、異性化後の副生成物の生成が抑制でき、分離すべき副生成物を減少させることができ、高純度のジアミノジシクロヘキシルメタンを容易に得ることができる。

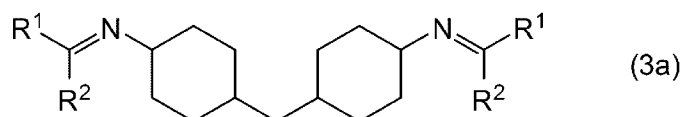
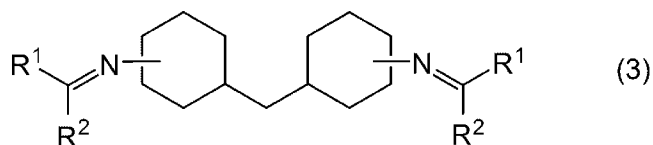
傾向にある。同様の観点から、一般式（１）で表されるイミン化合物としては、下記一般式（２ a）で表される化合物、及び／又は、下記一般式（３ a）で表される化合物がより好ましい。

[化10]



（上記一般式（２）及び（２ a）中、 R^1 及び R^2 は、各々独立して、水素原子、置換又は無置換の炭化水素基、置換又は無置換のアルコキシ基、及び、アシル基からなる群より選ばれる１価の基を示す（ R^1 及び R^2 は、相互に結合して環を形成してもよい。）。）

[化11]



（上記一般式（３）及び（３ a）中、 R^1 及び R^2 は、各々独立して、水素原子、置換又は無置換の炭化水素基、置換又は無置換のアルコキシ基、及び、アシル基からなる群より選ばれる１価の基を示す（ R^1 及び R^2 は、相互に結合して環を形成してもよい。）。）

[0051] 上記一般式（２）、（２ a）、（３）及び（３ a）中の R^1 及び R^2 は、上記一般式（１）で例示したものと同様のものが例示される。

[0052] イミン化合物は、試薬で入手できるものも使用可能であり、また有機合成

により合成した化合物も使用可能である。試薬としては、特に限定されないが、例えば、ベンジリデンアニリン、及びN-ベンジリデン-ターシャリブチルアミン等が入手可能である。また、有機合成により合成した化合物としては、特に限定されないが、例えば、Chem. Rev., 1963, 63 (5), pp 489-510 The CHEMISTRY OF IMINESのTable IからTable VIIに記載されているイミン化合物のうち、アルカリ金属、アルカリ金属アミド、アルカリ金属水素化物、アルカリ土類金属又はアルカリ土類金属水素化物に対して不活性な官能基を持つ置換基を有するものが挙げられる。これらは特に精製することなく使用することも可能である。

[0053] イミン化合物の使用量は、特に限定されないが、ジアミノジシクロヘキシルメタン1モルに対して、好ましくは0.001~0.10モルであり、より好ましくは0.005~0.05モルである。イミン化合物の使用量がジアミノジシクロヘキシルメタン1モルに対して0.001モル以上であることにより、異性化反応がより速く円滑に進行する傾向にある。また、イミン化合物の使用量を上記範囲とすることにより、ジアミノジシクロヘキシルメタン同士の重合反応等の副反応が抑制でき、目的とする異性体の収率がより向上し、触媒費も低く抑えることができる傾向にある。また、本実施形態の異性化方法はイミン化合物の使用量が上記触媒量であっても、有効に反応を進行することができる。

[0054] (イミン化合物の合成方法)

イミン化合物は、1級アミンと、アルデヒド及び／又はケトンと、の脱水縮合により得られるものであることが好ましく、ジアミノジシクロヘキシルメタンと、アルデヒド及び／又はケトンと、の脱水縮合により得られるものであることがより好ましい。このようなイミン化合物は、本実施形態の異性化方法の反応系中に添加されるものであっても、反応系中で作製されるものであってもよい。

[0055] 特に、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンの異性化では、4, 4-

’-ジアミノジシクロヘキシルメタンとアルデヒド又はケトンとの脱水縮合により得られるイミン化合物を用いることがより好ましい。4, 4’-ジアミノジシクロヘキシルメタンとアルデヒド又はケトンとの脱水縮合により得られるイミン化合物を用いることで、分離すべき化合物が減少し、4, 4’-ジアミノジシクロヘキシルメタンの純度を向上することが容易となる。

[0056] 上記脱水縮合反応は、触媒存在下でも無触媒でも実施可能である。また、上記脱水縮合反応は、無溶媒条件でも溶媒存在下でも実施可能である。使用し得る溶媒としては、特に限定されないが、例えば、1級アミン、アルデヒド、及びケトンに不活性である溶媒が挙げられる。このような溶媒としては、特に限定されないが、例えば、ベンゼン、トルエン又はキシレン等の芳香族系溶媒；ジエチルエーテル又はテトラヒドロフラン等のエーテル溶媒；及び、ヘキサン又はヘプタン等の炭化水素系溶媒が挙げられる。

[0057] 脱水縮合反応方法としては、特に限定されないが、例えば、具体的には、ディーンスターク装置を用いて各成分をベンゼン溶媒中で共沸脱水することにより、イミン化合物を容易に得る方法が挙げられる。また、無溶媒で脱水縮合反応を実施する場合は、蒸留操作等により系内から水を除去することで脱水縮合を容易に進行させることが可能である。

[0058] イミン化合物を異性化反応系中で作製する場合には、本実施形態の異性化方法は、異性化工程前及び／又は異性化工程後において、ジアミノジシクロヘキシルメタンと、アルデヒド及び／又はケトンと、を混合し、脱水縮合により系中でイミン化合物を得て、イミン化合物を得る脱水縮合工程を有し得る。

[0059] 当該脱水縮合工程を有することにより、アルデヒド又はケトンと1級アミンを脱水縮合して得られたイミン化合物とを単離することなく、反応系中にアルカリ金属等を添加し、ジアミノジシクロヘキシルメタンの異性化を行うことが可能となる。

[0060] また、当該脱水縮合工程を有することにより、高価な貴金属触媒等を用いることなく、工業的に容易にかつ安価に入手可能なアルデヒド又はケトンを

触媒原料として用いることができる。その結果、工業的に有利にジアミノジシクロヘキシルメタンの異性化を実施することが可能となるため、工業的意義が極めて高い。

[0061] (1級アミン)

1級アミンとしては、特に限定されないが、例えば、一般的に入手可能であり、得られるイミン化合物がアルカリ金属等に対して不活性な官能基を持つ置換基を有するものとなる化合物が挙げられる。1級アミンは、1種単独で用いても2種以上を併用してもよく、工業的にはプロセスを簡便にするために1種類を単独で用いることが好ましい。

[0062] 1級アミンとしては、特に限定されないが、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、イソブチルアミン、ターシャリブチルアミン、ベンジルアミン、メチルベンジルアミン、ジメチルベンジルアミン、アニリン、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、シクロヘキシルアミン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン又は1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、イソホロンジアミン、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、フェネチルアミン、ジアミノジフェニルメタン、メタンジアミン、エタンジアミン、プロパンジアミン、ブタンジアミン、ペンタンジアミン、ヘキサレンジアミン、及びジアミノジシクロヘキシルメタンが挙げられる。

[0063] このなかでも、ジアミノジシクロヘキシルメタンが好ましい。異性化対象であるジアミノジシクロヘキシルメタンを用いることにより、他のアミンを用いることなく、異性化反応を実施することが可能となり、得られるジアミノジシクロヘキシルメタンの精製がより簡便になる傾向にある。

[0064] (アルデヒド)

アルデヒドとしては、特に限定されないが、例えば、一般的に入手可能であり、アルカリ金属等に対して不活性な官能基を持つ置換基を有する化合物が挙げられる。このようなアルデヒドとしては、特に限定されないが、例え

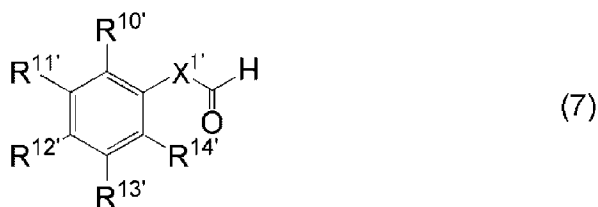
ば、下記一般式（６）で表される脂肪族アルデヒド、下記一般式（７）で表される芳香族アルデヒド、及び、下記一般式（８）で表される芳香族アルデヒドからなる群より選ばれる１種以上が挙げられる。このような化合物を用いることにより、異性化収率がより向上する傾向にある。

[化12]



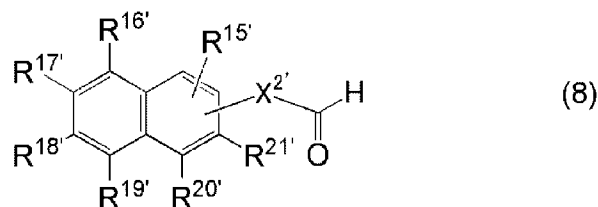
（上記一般式（６）中、 R^{22} は、水素原子、置換又は無置換の脂肪族炭化水素基、及び、置換又は無置換の脂環族炭化水素基からなる群より選ばれる１価の置換基を示す。）

[化13]



（上記一般式（７）中、 $R^{10'}$ 、 $R^{11'}$ 、 $R^{12'}$ 、 $R^{13'}$ 、及び $R^{14'}$ は、各々独立して、水素原子、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数１～１０のアルコキシ基、フェニル基、及びアミノ基からなる群より選ばれる１価の基を示し、 $X^{1'}$ は、単結合、又は炭素数１～１０の２価のアルキル基を示す。）

[化14]



（上記一般式（８）中、 $R^{15'}$ 、 $R^{16'}$ 、 $R^{17'}$ 、 $R^{18'}$ 、 $R^{19'}$ 、 $R^{20'}$ 、及び $R^{21'}$ は、各々独立して、水素原子、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数１～１０のアルコキシ基、フェニル基、及びアミノ基からなる群より選ばれる１価の基を示し、 $X^{2'}$ は、単結合、又は炭素数１～１０の２価のアルキル

基を示す。)

[0065] 上記アルデヒドとしては、特に限定されないが、例えば、ホルムアルデヒド、脂肪族アルデヒド、及び芳香族アルデヒドが挙げられる。このような化合物を用いることにより、得られる異性体のシス-シス体率、シス-トランス体率又はトランス-トランス体率、及び、異性化収率がより向上する傾向にある。アルデヒドは、1種単独で用いても2種以上を併用してもよく、工業的にはプロセスを簡便にするために1種類を単独で用いることが好ましい。

[0066] 脂肪族アルデヒドとしては、特に限定されないが、例えば、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、4-イソプロピルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、n-ブチルアルデヒド、n-バレルアルデヒド、イソバレルアルデヒド、ピバルアルデヒド、n-ヘキシルアルデヒド、n-ヘプチルアルデヒド、n-オクチルアルデヒド、n-ノニルアルデヒド、n-デシルアルデヒド、アクロレイン、メタクロレイン、2-メチルペンタナール、クロトンアルデヒド、シンナムアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、p-メチルフェニルアセトアルデヒド、グリオキサール、グルタルアルデヒドヒドロキシピバルアルデヒド、(+)-シトロネラール、及び(-)-シトロネラールが挙げられる。このなかでも、アセトアルデヒド、イソブチルアルデヒド、n-デシルアルデヒド、メタクロレイン、シンナムアルデヒド、及びグリオキサールからなる群より選ばれる1種以上が好ましい。このような化合物を用いることにより、得られる異性体のシス-シス体率、シス-トランス体率又はトランス-トランス体率、及び、異性化収率がより向上する傾向にある。

[0067] 芳香族アルデヒドとしては、特に限定されないが、例えば、ベンズアルデヒド、2-メチルベンズアルデヒド、3-メチルベンズアルデヒド、4-メチルベンズアルデヒド、2-エチルベンズアルデヒド、3-エチルベンズアルデヒド、4-エチルベンズアルデヒド、2-プロピルベンズアルデヒド、3-プロピルベンズアルデヒド、4-プロピルベンズアルデヒド、2-イソ

プロピルベンズアルデヒド、3-イソプロピルベンズアルデヒド、4-イソプロピルベンズアルデヒド、4-ビフェニルアルデヒド、2-ブチルベンズアルデヒド、3-ブチルベンズアルデヒド、4-ブチルベンズアルデヒド、2-ターシャリブチルベンズアルデヒド、3-ターシャリブチルベンズアルデヒド、4-ターシャリブチルベンズアルデヒド、2-フェニルベンズアルデヒド、3-フェニルベンズアルデヒド、4-フェニルベンズアルデヒド、2,3-ジメチルベンズアルデヒド、2,4-ジメチルベンズアルデヒド、2,5-ジメチルベンズアルデヒド、2,6-ジメチルベンズアルデヒド、3,4-ジメチルベンズアルデヒド、3,5-ジメチルベンズアルデヒド、2,4,5-トリメチルベンズアルデヒド、2,4,6-トリメチルベンズアルデヒド、2-メトキシベンズアルデヒド、3-メトキシベンズアルデヒド、4-メトキシベンズアルデヒド、2-エトキシベンズアルデヒド、3-エトキシベンズアルデヒド、4-エトキシベンズアルデヒド、1-ナフトアルデヒド、2-ナフトアルデヒド、及び3-ナフトアルデヒドが挙げられる。このなかでも、ベンズアルデヒド、4-メチルベンズアルデヒド、4-エチルベンズアルデヒド、4-イソプロピルベンズアルデヒド、2,4-ジメチルベンズアルデヒド、3,4-ジメチルベンズアルデヒド、2,4,5-トリメチルベンズアルデヒド、2,4,6-トリメチルベンズアルデヒド、4-イソブチルベンズアルデヒド、及び4-ビフェニルアルデヒドからなる群より選ばれる1種以上が好ましい。このような化合物を用いることにより、得られる異性体のシス-シス体率、シス-トランス体率又はトランス-トランス体率、及び、異性化収率がより向上する傾向にある。

[0068] アルデヒドの使用量は、ジアミノジシクロヘキシルメタン1モルに対して、好ましくは0.001~0.10モルであり、より好ましくは0.002~0.05モルである。アルデヒドの使用量が上記範囲内であることにより、異性化反応がより速く円滑に進行し、また、ジアミノジシクロヘキシルメタン同士の重合反応等の副反応が抑制でき、目的とする異性体の収率がより向上し、触媒費も低く抑えることができる傾向にある。

[0069] (ケトン)

ケトンとしては、特に限定されないが、例えば、一般的に入手可能であり、アルカリ金属等に対して不活性な官能基を持つ置換基を有する化合物が挙げられる。このようなケトンとしては、特に限定されないが、例えば、脂肪族ケトン、芳香族ケトン、脂肪族芳香族ケトン、及び環状ケトンからなる群より選ばれる1種以上が挙げられる。このような化合物を用いることにより、得られる異性体のシス-シス体率、シス-トランス体率又はトランス-トランス体率、及び、異性化収率がより向上する傾向にある。ケトンは、1種単独で用いても2種以上を併用してもよく、工業的にはプロセスを簡便にするために1種類を単独で用いることが好ましい。

[0070] 脂肪族ケトンとしては、特に限定されないが、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、エチルプロピルケトン、エチルイソブチルケトン、及びジプロピルケトンが挙げられる。

[0071] 芳香族ケトンとしては、特に限定されないが、例えば、ベンゾフェノンが挙げられる。

[0072] 脂肪族芳香族ケトンとしては、特に限定されないが、例えば、アセトフェノンが挙げられる。

[0073] 環状ケトンとしては、特に限定されないが、例えば、シクロヘキサノンが挙げられる。

[0074] このなかでも、ケトンが、メチルエチルケトン及びアセトフェノンからなる群より選ばれる1種以上であることが好ましい。このような化合物を用いることにより、得られる異性体のシス-シス体率、シス-トランス体率又はトランス-トランス体率、及び、異性化収率がより向上する傾向にある。

[0075] ケトンの使用量は、ジアミノジシクロヘキシルメタン1モルに対して、好ましくは0.001~0.10モルであり、より好ましくは0.002~0.05モルである。ケトンの使用量が上記範囲内であることにより、異性化反応がより速く円滑に進行し、また、ジアミノジシクロヘキシルメタン同士

の重合反応等の副反応が抑制でき、目的とする異性体の収率がより向上し、触媒費も低く抑えることができる傾向にある。

[0076] 〔アルカリ金属等〕

本実施形態の異性化方法においては、アルカリ金属、アルカリ金属含有化合物、アルカリ土類金属、及びアルカリ土類金属含有化合物からなる群より選ばれる１種以上の存在下でジアミノジシクロヘキシルメタンを異性化する。これらアルカリ金属等は、本実施形態の異性化方法において、異性化反応をより速やかに進行させることができる。これらアルカリ金属等は、１種単独で用いても２種以上を併用してもよい。

[0077] このなかでも、アルカリ金属等は、アルカリ金属、アルカリ金属水素化物及びアルカリ金属アミドからなる群より選ばれる１種以上を含むことが好ましく、金属ナトリウム、ナトリウムアミド、及び水素化ナトリウムからなる群より選ばれる１種以上を含むことがより好ましい。このような物質を用いることにより、異性化収率がより向上する傾向にある。

[0078] アルカリ金属としては、特に限定されないが、例えば、金属ナトリウム、金属リチウム、及び金属カリウムが挙げられる。

[0079] アルカリ金属含有化合物としては、特に限定されないが、例えば、アルカリ金属水素化物、アルカリ金属アミド、塩基性酸化物、及びアルカリ金属アルコキシドが挙げられる。このような化合物を用いることにより、異性化収率がより向上する傾向にある。このなかでも、アルカリ金属水素化物及びアルカリ金属アミドからなる群より選ばれる１種以上が好ましい。このなかで、アルカリ金属水素化物としては、特に限定されないが、例えば、水素化ナトリウム、水素化リチウム、水素化カリウム、リチウムアルミニウムハイドライド、及びナトリウムボロンハイドライドが挙げられる。また、アルカリ金属アミドとしては、特に限定されないが、例えば、ナトリウムアミド、リチウムアミド、カリウムアミド、リチウムジイソプロピルアミド、及びナトリウムビス（トリメチルシリル）アミドが挙げられる。さらに、塩基性酸化物としては、特に限定されないが、例えば、酸化リチウム、酸化ナトリウム

、酸化カリウム、酸化セシウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、及び酸化バリウムが挙げられる。また、アルカリ金属アルコキシドとしては、特に限定されないが、例えば、カリウム-*tert*-ブトキシドが挙げられる。

[0080] アルカリ土類金属としては、特に限定されないが、例えば、金属マグネシウム、及び金属カルシウムが挙げられる。

[0081] アルカリ土類金属含有化合物としては、特に限定されないが、例えば、アルカリ土類金属水素化物が挙げられる。アルカリ土類金属水素化物としては、特に限定されないが、例えば、水素化カルシウム、及び水素化マグネシウムが挙げられる。

[0082] 上記化合物の使用量は、特に限定されないが、ジアミノジシクロヘキシルメタン1モルに対して、好ましくは0.001~0.10モルであり、より好ましくは0.002~0.05モルである。上記化合物の使用量が上記範囲内にあることにより、異性化反応をより効率よく進行できる傾向にある。

[0083] 本実施形態の異性化方法は、触媒成分を除去する触媒成分除去工程、低沸点成分を除去する低沸点成分除去工程、高沸点成分を除去する高沸点成分除去工程、及びジアミノジシクロヘキシルメタンの異性体を蒸留する異性体分離工程等の精製工程を有していてもよい。なお、ここで、「触媒成分」とは、具体的には、イミン化合物及びアルカリ金属等が挙げられる。また、「低沸点成分」とは、ジアミノジシクロヘキシルメタンの異性体よりも沸点の低い成分をいう。さらに、「高沸点成分」とは、ジアミノジシクロヘキシルメタンの異性体よりも沸点の高い成分をいう。

[0084] なお、これら触媒成分除去工程、低沸点成分除去工程、高沸点成分除去工程、及び異性体分離工程は順不同で行うことができる。

[0085] [触媒成分除去工程]

触媒成分除去工程は、異性化工程後において、反応混合物中に存在する触媒成分を除去する工程である。本実施形態の異性化方法が触媒成分除去工程を有することにより、精製工程において副反応が進行することをより抑制す

ることができる。触媒の除去方法としては、特に限定されないが、例えば、薄膜蒸留を用いることができる。このとき分離される触媒成分は、不活性化して分離することも可能であり、また活性な状態で分離することも可能である。活性な状態で分離された触媒成分は異性化反応の触媒として再度使用することも可能である。

[0086] 〔低沸点成分除去工程〕

低沸点成分除去工程は、異性化工程中及び／又は異性化工程後において、ジアミノジシクロヘキシルメタンの異性体よりも沸点の低い低沸点成分を除去する工程である。本実施形態の異性化方法が低沸点成分除去工程を有することにより、異性体の収率がより向上する傾向にある。低沸点成分の除去方法としては、特に限定されないが、例えば、ジアミノジシクロヘキシルメタンの異性体の沸点以下の蒸留温度で蒸留を行うことにより、反応混合物から低沸点成分を除去する方法が挙げられる。

[0087] 〔高沸点成分除去工程〕

高沸点成分除去工程は、異性化工程後において、ジアミノジシクロヘキシルメタンの異性体よりも沸点の高い高沸点成分を除去する工程である。高沸点成分の除去方法としては、特に限定されないが、例えば、下記異性体分離工程により、反応混合物からジアミノジシクロヘキシルメタンの異性体を蒸留した後、反応混合物中に残存する高沸点成分を除去する方法が挙げられる。

[0088] 〔異性体分離工程〕

異性体分離工程は、異性化工程中及び／又は異性化工程後において、ジアミノジシクロヘキシルメタンのシス-シス体、シス-トランス体、及びトランス-トランス体のうち少なくとも1種以上を、蒸留する工程である。本実施形態の異性化方法が異性体分離工程を有することにより、異性体の収率がより向上する傾向にある。

[0089] このように、本実施形態の方法で得られるジアミノジシクロヘキシルメタンの異性体は、蒸留等の一般的な方法で単離することができる。蒸留を行う

際は、異性化後のジアミノジシクロヘキシルメタンを分離しながら異性化を実施することが好ましい。これにより平衡組成以上の高濃度の異性体を含むジアミノジシクロヘキシルメタンを製造することができる。

[0090] なお、蒸留温度等の蒸留条件は、目的とする異性体に応じて適宜調整することができる。

[0091] 以下、本実施形態の異性化方法を実施するための手段について記載をするが、本実施形態の異性化方法は以下に限定されない。

[0092] 第1の態様として、本実施形態の異性化方法は、反応器において、イミン化合物と、アルカリ金属等と、ジアミノジシクロヘキシルメタンと、を混合することにより実施することができる。反応器は、該反応器を加熱するための加熱手段と、反応器内の混合物を攪拌するための攪拌手段と、反応器内の混合物をバブリングするための気体供給手段と、を有していてもよい。

[0093] また、反応器には、イミン化合物、アルカリ金属等、及びジアミノジシクロヘキシルメタンをいずれの順序で添加してもよい。予めイミン化合物、アルカリ金属等、及びジアミノジシクロヘキシルメタンのうち2種を混合したものを添加しても、イミン化合物、アルカリ金属等、又はジアミノジシクロヘキシルメタンと溶媒を混合したものを添加してもよい。

[0094] イミン化合物、アルカリ金属等、及びジアミノジシクロヘキシルメタンを添加するための添加手段は、反応器内にこれら化合物を一気に添加するものであっても、又は連続的に滴下するものであってもよい。

[0095] 反応器は、該反応器内の雰囲気調整のために、給気手段及び排気手段が設けられていてもよい。また、反応器は、溶媒が還流するように構成されていてもよい。さらに、反応器は、バッチ反応用であっても連続反応用であってもよい。

[0096] 第2の態様として、1級アミンと、アルデヒド及び／又はケトンとを供給してイミン化合物を生成させる第1の反応器と、異性化反応を実施するための第2の反応器を用いてもよい。この場合、第2の反応器は、生成させたイミン化合物が供給されるよう第1の反応器と連通する。第1の反応器及び／

又は第2の反応器は、反応系中から水を除く脱水手段（例えば、ディーンスターク装置、又は蒸留装置）を有していてもよい。なお、上記アミンとしてジアミノジシクロヘキシルメタンを用いた場合、第2の反応器に供給される原料はイミン化合物とジアミノジシクロヘキシルメタンとを含みうる。その他の態様について第1の態様と同様の構成とすることができる。

[0097] 第3の態様として、イミン化合物と、アルカリ金属等と、ジアミノジシクロヘキシルメタンと、を混合する反応器と、該反応器と連通する蒸留器とを用いてもよい。この際、反応器と蒸留器が一体として構成されていてもよい。その他の態様について第1の態様と同様の構成とすることができる。

実施例

[0098] 以下に実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明する。ただし、本発明はこれら実施例に制約されるものではない。

[0099] 〔異性体組成〕

異性体組成（シスーシス／シスートランス／トランスートランス比率）は、Agilent社製のキャピラリーカラムであるHP1-MSを取り付けたガスクロマトグラフィーを用いて分析した。4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンの異性体は、トランスートランス体の沸点が最も低く、その次にシスートランス体の沸点が低く、シスーシス体の沸点が最も高い。ガスクロマトグラフィーではトランスートランス体、シスートランス体、シスーシス体の順に検出される。シスーシス体比率は、シスーシス体の面積値／（シスーシス体の面積値＋シスートランス体の面積値＋トランスートランス体の面積値）×100で、シスートランス体比率は、シスートランス体の面積値／（シスーシス体の面積値＋シスートランス体の面積値＋トランスートランス体の面積値）×100で、トランスートランス体比率は、トランスートランス体の面積値／（シスーシス体の面積値＋シスートランス体の面積値＋トランスートランス体の面積値）×100で算出を行った。

[0100] 〔異性化収率〕

異性化収率は、上記ガスクロマトグラフィー分析の内標法により算出した

。

異性化収率 (%) = (異性化反応後の4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン) / (異性化反応前の4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン) × 100

[0101] [原料]

4-メチルベンズアルデヒド、ナトリウムアミド、及び4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンは試薬として入手できるものを使用した。

[0102] <実施例1>

300 mL フラスコに4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン（シス-シス体：9.2%、シス-トランス体：41.6%、トランス-トランス体：49.2%）100.8 g と4-メチルベンズアルデヒド2.1 g を測り取り、120℃で0.5時間攪拌した。攪拌後、8 torr、130℃で減圧脱水を行った。脱水後、アルゴン雰囲気下でナトリウムアミド1.9 g を添加し、常圧、130℃で4時間異性化反応を行った。2時間反応後の異性体比率はシス-シス体：6.1%、シス-トランス体：36.8%、トランス-トランス体：57.1%であり、4時間反応後の異性体比率はシス-シス体：5.7%、シス-トランス体：36.1%、トランス-トランス体：58.2%であった。また、4時間経過後の異性化収率は90%であった。異性体比率の経時変化について、図1に示した。

産業上の利用可能性

[0103] 本発明の異性化方法により得られるジアミノジシクロヘキシルメタンは、ジアミノジシクロヘキシルメタンを用いたポリアミド、ポリウレタン等を用いたプラスチックレンズ、プリズム、光ファイバー、情報記録基板、フィルター等の光学材料として産業上の利用可能性を有する。

請求の範囲

[請求項1]

下記一般式（１）で表されるイミン化合物と、
 アルカリ金属、アルカリ金属含有化合物、アルカリ土類金属、及び、
 アルカリ土類金属含有化合物からなる群より選ばれる１種以上と、
 の存在下、
 ジアミノジシクロヘキシルメタンを異性化する異性化工程を有する
 、
 ジアミノジシクロヘキシルメタンの異性化方法。

[化1]



（上記一般式（１）中、 R^1 及び R^2 は、各々独立して、水素原子、置換又は無置換の炭化水素基、置換又は無置換のアルコキシ基、置換又は無置換のアリールオキシ基、及び、アシル基からなる群より選ばれる１価の基を示し（ R^1 及び R^2 は相互に結合して環を形成してもよい。）、 R^3 は、水素原子、及び、置換又は無置換の炭化水素基からなる群より選ばれる n 価の基を示し、 n は１～１０の整数を示す。）

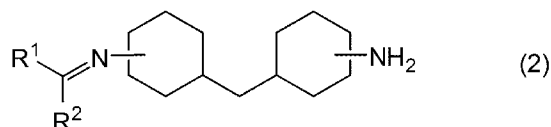
[請求項2]

前記 R^1 及び R^2 で示される置換又は無置換の炭化水素基が、置換又は無置換の脂肪族炭化水素基、置換又は無置換の脂環族炭化水素基、及び、置換又は無置換の芳香族炭化水素基からなる群より選ばれる１価の基を含み、

前記 R^3 で示される置換又は無置換の炭化水素基が、置換又は無置換の脂肪族炭化水素基、置換又は無置換の脂環族炭化水素基、及び、置換又は無置換の芳香族炭化水素基からなる群より選ばれる n 価の基を含む、請求項１に記載のジアミノジシクロヘキシルメタンの異性化方法。

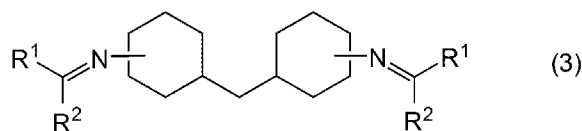
[請求項3] 前記イミン化合物が、下記一般式（２）で表される化合物、及び／又は、下記一般式（３）で表される化合物を含む、請求項１又は２に記載のジアミノジシクロヘキシルメタンの異性化方法。

[化2]



（上記一般式（２）中、 R^1 及び R^2 は、各々独立して、水素原子、置換又は無置換の炭化水素基、置換又は無置換のアルコキシ基、置換又は無置換のアリールオキシ基、及び、アシル基からなる群より選ばれる１価の基を示す（ R^1 及び R^2 は、相互に結合して環を形成してもよい。）。）

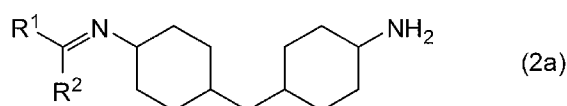
[化3]



（上記一般式（３）中、 R^1 及び R^2 は、各々独立して、水素原子、置換又は無置換の炭化水素基、置換又は無置換のアルコキシ基、置換又は無置換のアリールオキシ基、及び、アシル基からなる群より選ばれる１価の基を示す（ R^1 及び R^2 は、相互に結合して環を形成してもよい。）。）

[請求項4] 前記イミン化合物が、下記一般式（２ a）で表される化合物、及び／又は、下記一般式（３ a）で表される化合物を含む、請求項１～３のいずれか１項に記載のジアミノジシクロヘキシルメタンの異性化方法。

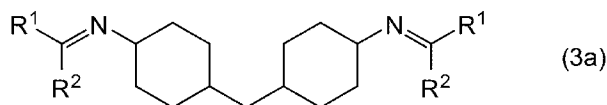
[化4]



（上記一般式（２ a）中、 R^1 及び R^2 は、各々独立して、水素原子

、置換又は無置換の炭化水素基、置換又は無置換のアルコキシ基、置換又は無置換のアリールオキシ基、及び、アシル基からなる群より選ばれる 1 価の基を示す（ R^1 及び R^2 は、相互に結合して環を形成してもよい。）。

[化5]



（上記一般式（3 a）中、 R^1 及び R^2 は、各々独立して、水素原子、置換又は無置換の炭化水素基、置換又は無置換のアルコキシ基、置換又は無置換のアリールオキシ基、及び、アシル基からなる群より選ばれる 1 価の基を示す（ R^1 及び R^2 は、相互に結合して環を形成してもよい。）。）

[請求項5] 前記イミン化合物が、1 級アミンと、アルデヒド及び／又はケトンと、の脱水縮合により得られるものである、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のジアミノジシクロヘキシルメタンの異性化方法。

[請求項6] 前記イミン化合物が、前記ジアミノジシクロヘキシルメタンと、アルデヒド及び／又はケトンと、の脱水縮合により得られるものである、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のジアミノジシクロヘキシルメタンの異性化方法。

[請求項7] 前記ジアミノジシクロヘキシルメタンが、4, 4' -ジアミノジシクロヘキシルメタンである、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載のジアミノジシクロヘキシルメタンの異性化方法。

[請求項8] 前記アルカリ金属含有化合物が、アルカリ金属水素化物及びアルカリ金属アミドからなる群より選ばれる 1 種以上を含む、請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載のジアミノジシクロヘキシルメタンの異性化方法。

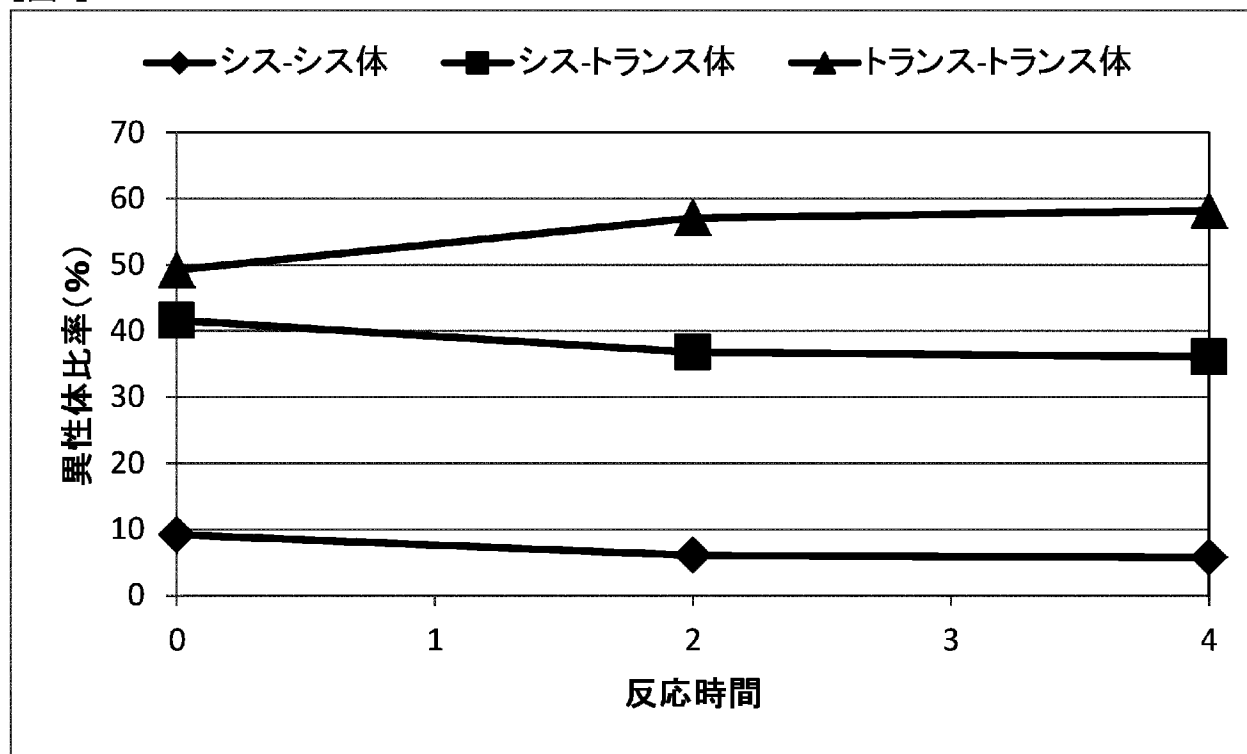
[請求項9] 前記異性化工程における異性化反応温度が、100 ～ 140℃である、請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載のジアミノジシクロヘキシル

メタンの異性化方法。

[請求項10] 前記異性化工程において、沸点が前記異性化反応温度以下の溶媒を用いる、請求項9に記載のジアミノジシクロヘキシルメタンの異性化方法。

[請求項11] 前記異性化工程において、不活性ガスをバブリングする、請求項1～10のいずれか1項に記載のジアミノジシクロヘキシルメタンの異性化方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/055610

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C209/68(2006.01)i, C07C211/36(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

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)

C07C209/00, C07C211/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
P, X	WO 2015/041262 A1 (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 26 March 2015 (26.03.2015), claims 1 to 20 (Family: none)	1-11
A	JP 7-188128 A (Bayer AG.), 25 July 1995 (25.07.1995), & DE 4334790 A & CA 2117928 A	1-11
A	JP 6-306019 A (Air Products and Chemicals Inc.), 01 November 1994 (01.11.1994), & US 6121493 A & EP 618188 A2	1-11

☒ 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
13 May 2016 (13.05.16)

Date of mailing of the international search report
24 May 2016 (24.05.16)

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/JP2016/055610

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 53-37649 A (The Upjohn Co.), 06 April 1978 (06.04.1978), & US 4020104 A & GB 1555590 A	1-11
A	JP 46-30835 B1 (Teijin Ltd.), 07 September 1971 (07.09.1971), (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07C209/68(2006.01)i, C07C211/36(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

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. C07C209/00, C07C211/00

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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
P, X	WO 2015/041262 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 2015.03.26, 請求項1-20 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 7-188128 A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト) 1995.07.25, & DE 4334790 A & CA 2117928 A	1-11
A	JP 6-306019 A (エアー・プロダクツ・アンド・ケミカルス・インコーポレーテッド) 1994.11.01, & US 6121493 A & EP 618188 A2	1-11

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

13.05.2016

国際調査報告の発送日

24.05.2016

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)

前田 憲彦

4 H

8318

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

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 53-37649 A (ジ・アップジョン・コンパニー) 1978.04.06, & US 4020104 A & GB 1555590 A	1-11
A	JP 46-30835 B1 (帝人株式会社) 1971.09.07, (ファミリーなし)	1-11