

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第2区分

【発行日】平成25年4月25日(2013.4.25)

【公表番号】特表2012-520333(P2012-520333A)

【公表日】平成24年9月6日(2012.9.6)

【年通号数】公開・登録公報2012-035

【出願番号】特願2012-500118(P2012-500118)

【国際特許分類】

C 07 C 269/04 (2006.01)

C 07 C 271/26 (2006.01)

C 07 B 61/00 (2006.01)

【F I】

C 07 C 269/04

C 07 C 271/26

C 07 B 61/00 3 0 0

【手続補正書】

【提出日】平成25年3月8日(2013.3.8)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0097

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0097】

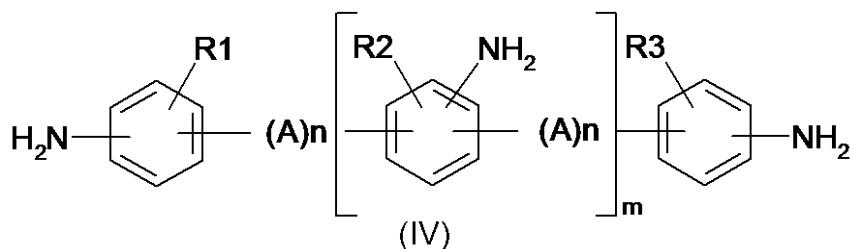
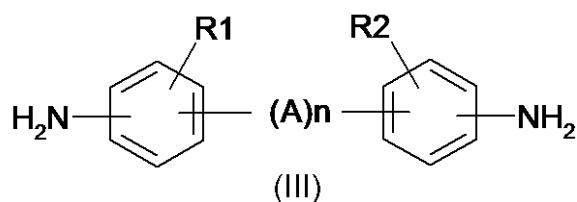
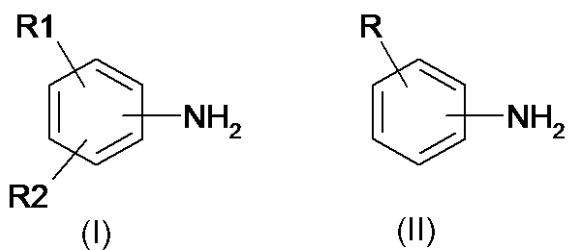
MDA変換は99%より高く、ビスカルバメートの98%収率、モノカルバメートの1%の収率および1%未満のN-アルキル化生成物を得た。

本発明の好ましい態様は、以下を包含する。

[1] 芳香族アミンと有機カーボネートとの触媒の存在下での反応を含む、芳香族カルバメートの製造方法であって、Zn₄O(OAc)₆を触媒として用いることを特徴とする、前記方法。

[2] 芳香族アミンは、一般式(I)、(II)、(III)、(IV)および(V)：

【化1】



[式中、各R、R1、R2、R3は、独立して、水素または8個まで、好ましくは4個までの炭素原子を有するヒドロカルビル基またはヒドロカルビルオキシ基であり、

Aは、1～10個の炭素原子、好ましくは1～6個の炭素原子を有する二価炭化水素基であり、

nは、0または1の値を有し、nが0の場合には芳香族環はいずれも結合し、

mは、0または1以上の任意の自然数の値を有する]

で示される芳香族アミンの群から選択されることを特徴とする、[1]に記載の方法。

[3] 芳香族アミンは、アニリン、o-トルイジン、m-トルイジン、p-トルイジン、2,4-キシリジン、3,4-キシリジン、2,5-キシリジン、4-エチルアニリン、3-プロピルアニリン、1,2-ジアミノベンゼン、1,3-ジアミノベンゼン、1,4-ジアミノベンゼン、2,4-ジアミノトルエン、2,6-ジアミノトルエン、2,4-ジアミノトルエンおよび2,6-ジアミノトルエンの工業混合物、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、2,4'-ジアミノジフェニルメタン、2,2'-ジアミノジフェニルメタン、アニリンおよびホルムアルデヒドの酸触媒縮合および/または転移反応により得られ、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、その異性体および高級同族体の混合物を含むジフェニルメタン系列のアミン、1,5-ジアミノナフタレン、o-アニシジン、m-アニシジン、p-アニシジンおよびこれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする、[2]に記載の方法。

[4] 芳香族アミンは、2,4-ジアミノトルエン、2,6-ジアミノトルエン、2,4-

-ジアミノトルエンおよび2,6-ジアミノトルエンの工業混合物、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、2,4'-ジアミノジフェニルメタン、2,2'-ジアミノジフェニルメタン、アニリンおよびホルムアルデヒドの酸触媒縮合および/または転移反応により得られ、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、その異性体および高級同族体の混合物を含むジフェニルメタン系列のアミン、1,5-ジアミノナフタレンからなる群から選択されることを特徴とする、[3]に記載の方法。

[5]有機カーボネートは、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、スチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジヘキシルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルブチルカーボネート、ジフェニルカーボネート、メチルフェニルカーボネートおよびこれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする、[1]～[4]のいずれかに記載の方法。

[6]有機カーボネートは、ジメチルカーボネートおよびジエチルカーボネートからなる群から選択されることを特徴とする、[5]に記載の方法。

[7]有機カーボネートは、ジメチルカーボネートであることを特徴とする、[6]に記載の方法。

[8]反応は、80～250の温度で行うことを行ふことを特徴とする、[1]～[7]のいずれかに記載の方法。

[9]反応時間は、12時間以下であることを特徴とする、[1]～[8]のいずれかに記載の方法。

[10]絶対処理圧は、約1～50パールであることを特徴とする、[1]～[9]のいずれかに記載の方法。

[11]有機カーボネートと芳香族アミンに由来する第1級アミノ基とのモル比は、1:1～50であることを特徴とする、[1]～[10]のいずれかに記載の方法。

[12]触媒の量は、第1級アミノ基100モル当たり亜鉛0.001～10モルであることを特徴とする、[1]～[11]のいずれかに記載の方法。

[13]イソシアネートの製造方法であつて、第1工程において、芳香族カルバメートを、芳香族アミンと有機カーボネートとの、[1]に記載の触媒としてのZn₄O(OAc)₆の存在下での反応により製造し、次いで、第2工程において、第1工程において得られたカルバメートを熱処理する、前記方法。

[14]熱処理は、第2工程において50～300の温度への少なくとも1分～3時間のカルバメートの暴露を含む、[13]に記載の方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

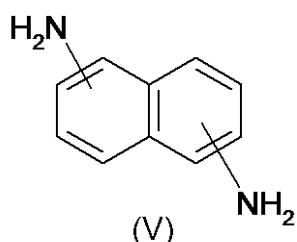
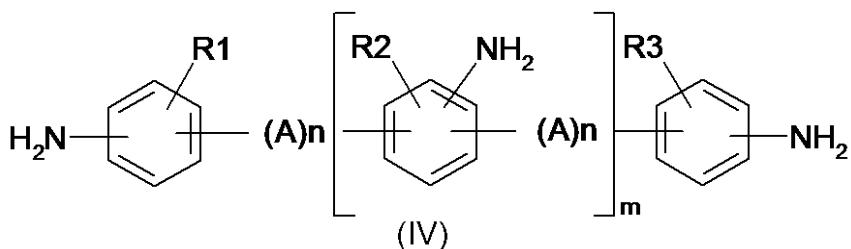
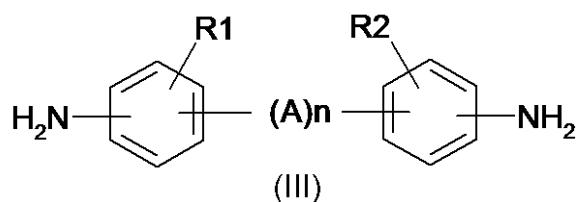
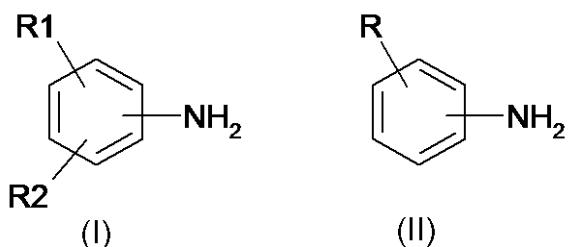
【請求項1】

芳香族アミンと有機カーボネートとの触媒の存在下での反応を含む、芳香族カルバメートの製造方法であつて、Zn₄O(OAc)₆を触媒として用いることを特徴とする、前記方法。

【請求項2】

芳香族アミンは、一般式(I)、(II)、(III)、(IV)および(V)：

【化 1】



〔式中、各 R、R 1、R 2、R 3 は、独立して、水素または 8 個まで、好ましくは 4 個までの炭素原子を有するヒドロカルビル基またはヒドロカルビルオキシ基であり、A は、1 ~ 10 個の炭素原子、好ましくは 1 ~ 6 個の炭素原子を有する二価炭化水素基であり、n は、0 または 1 の値を有し、n が 0 の場合には芳香族環はいずれも結合し、

mは、0または1以上の任意の自然数の値を有する)で示される芳香族アミンの群から選択されることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

有機カーボネートは、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、スチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジヘキシルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルブチルカーボネート、ジフェニルカーボネート、メチルフェニルカーボネートおよびこれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする、請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】

イソシアネートの製造方法であって、第1工程において、芳香族カルバメートを、芳香族アミンと有機カルボネートとの、請求項1に記載の触媒としてのZn₄O(OAc)₆の存在下での反応により製造し、次いで、第2工程において、第1工程において得られたカルバメートを熱処理する、前記方法。

【請求項 5】

熱処理は、第2工程において50～300の温度への少なくとも1分～3時間のカルバメートの暴露を含む、請求項4に記載の方法。