

【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】

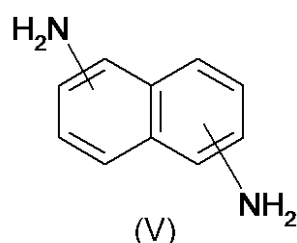
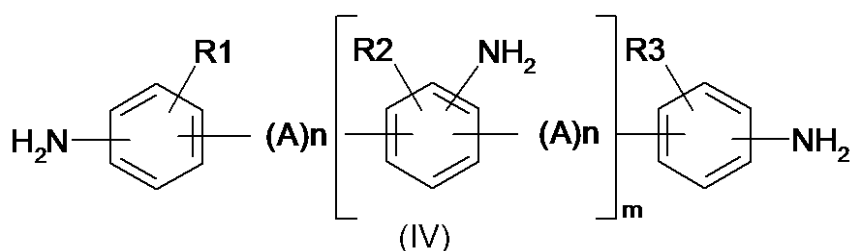
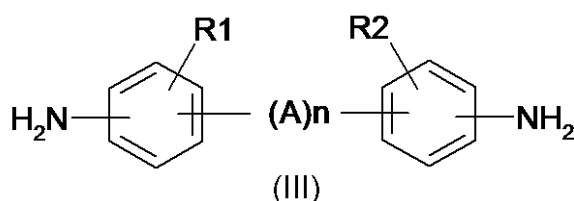
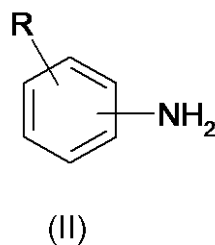
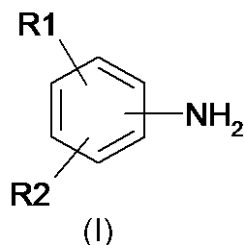
M D A 変換は 99 % より高く、ビスカルバメートの 98 % 収率、モノカルバメートの 1 % の収率および 1 % 未満の N - アルキル化生成物を得た。

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、 $Zn_4O(OAc)_6$  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 )、( I I )、( I I I )、( I V ) 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、〔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 バ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ーボネートとの、[ 1 ] に記載の触媒としての  $Zn_4O(OAc)_6$  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】

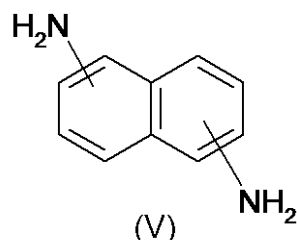
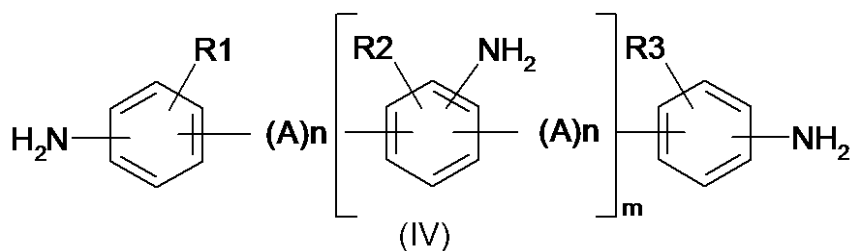
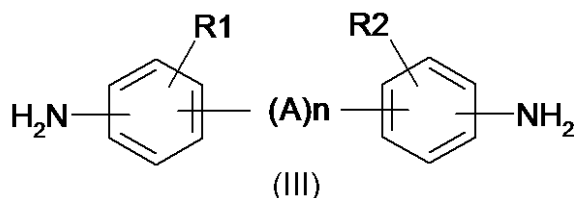
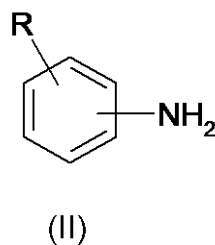
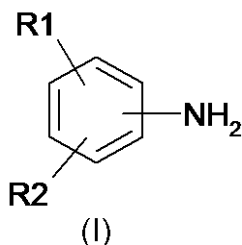
【請求項 1】

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って、 $Zn_4O(OAc)_6$  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ーボネートとの、請求項 1 に記載の触媒としての  $Zn_4O(OAc)_6$  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 5 0 ~ 3 0 0 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。