

【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26年12月11日(2014.12.11)

【公表番号】特表2014-501715(P2014-501715A)

【公表日】平成26年1月23日(2014.1.23)

【年通号数】公開・登録公報2014-004

【出願番号】特願2013-538757(P2013-538757)

【国際特許分類】

C 0 7 D 243/08 (2006.01)

C 0 7 D 295/00 (2006.01)

C 0 7 D 295/04 (2006.01)

【F I】

C 0 7 D 243/08

C 0 7 D 295/00 C S P A

C 0 7 D 295/04 A

【手続補正書】

【提出日】平成26年10月20日(2014.10.20)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0084

【補正方法】変更

【補正の内容】

【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]

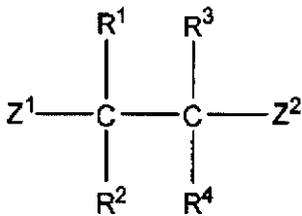
(a) (i) $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2NH_2$ 、もしくは $H_2NCH_2CH(CH_3)NHCH_2CH_2CH_2NH_2$ 、又はそれらの混合物、又は
(ii) 1, 3 - ジアミノプロパンとエチレンジアミンの混合物、あるいは
(iii) 1, 3 - ジアミノプロパンと 1, 2 - プロパンジアミンの混合物、
 を含む反応組成物を用意する工程；及び

(b) 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】



式 I

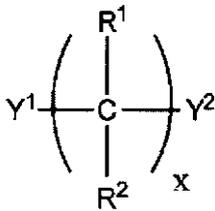
(式中、 Z^1 及び Z^2 は、独立に、第 1 級又は第 2 級アミンであり；

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】



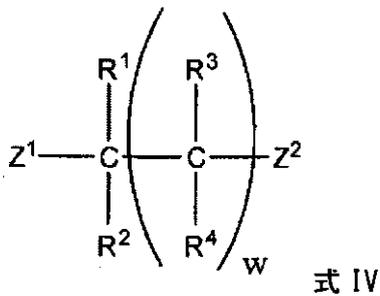
式 III

(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】



(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、(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、上記態様 1 又は 2 に記載の方法。

【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 10 : 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 10】

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 11】

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。

【態様 12】

前記触媒が、Pt、Pd、Rh、Re、Ru、Ni、Cu、Co 及びこれらの組み合わせのうち少なくとも 1 つを含む、上記態様 1 ~ 11 のいずれか一つに記載の方法。

【態様 13】

アミノ基転移が、Ni 及び Re を含む不均一系触媒の存在下で起こる、上記態様 1 ~ 12 のいずれか一つに記載の方法。

【態様 14】

前記反応組成物が、さらに、反応物 1 モル当り約 0.1 ~ 約 50 モル% の水素を含む、上記態様 1 ~ 13 のいずれか一つに記載の方法。

【態様 15】

上記態様 1 ~ 14 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。

【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】

(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。

【請求項 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。

【請求項 3】

(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

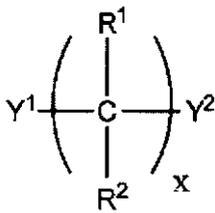
(b) 前記反応組成物を、水素化 / 脱水素化触媒の存在下で、アミノ基転移反応にかけて、ホモピペラジン及び / 又はホモピペラジン部分を含む生成物混合物を得る工程；

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。

【請求項 4】

第 2 の成分が、

【化 4】



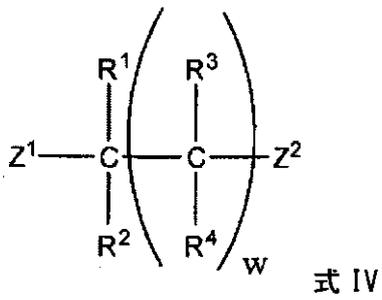
式 III

(式中、 Y^1 及び Y^2 はそれぞれ CN であり；

x は 1 ~ 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 5】



(式中、Z¹及びZ²は、独立に、第1級又は第2級アミンであり；

R¹、R²、R³及びR⁴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】

バイナリー成分と第2の成分のモル比が約0.1：1～約10：1の範囲内にある、請求項1～4のいずれか一項に記載の方法。