

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-190807

(P2016-190807A)

(43) 公開日 平成28年11月10日(2016.11.10)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C 0 7 C 209/08 (2006.01)	C 0 7 C 209/08	4 H 0 0 6
C 0 7 C 211/14 (2006.01)	C 0 7 C 211/14	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2015-71708 (P2015-71708)	(71) 出願人	000003300
(22) 出願日	平成27年3月31日 (2015. 3. 31)		東ソー株式会社
			山口県周南市開成町4560番地
		(72) 発明者	野村 昂生
			山口県周南市開成町4560番地 東ソー株式会社 南陽事業所内
		Fターム(参考)	4H006 AA02 AC52 BC10 BC31

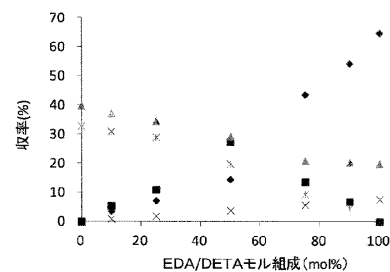
(54) 【発明の名称】 ポリエチレンポリアミンの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高級ポリエチレンポリアミンを効率良く製造する方法を提供する。

【解決手段】 エチレンジクロライドと、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ピペラジン、N-アミノエチルピペラジンの中から選ばれる2種類以上のポリエチレンポリアミンとを100℃以上に加熱して反応させる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エチレンジクロライドと、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ピペラジン、N-アミノエチルピペラジンの中から選ばれる 2 種類以上のポリエチレンポリアミンとを 100℃以上に加熱して反応させることを特徴とする、より高分子量のポリエチレンポリアミンの製造方法。

【請求項 2】

上記原料アミンのうち、エチレンジアミンのモル比率が 10～99%であることを特徴とする請求項 1 に記載のより高分子量のポリエチレンポリアミンの製造方法。

【請求項 3】

原料アミンのモル量の総和が、エチレンジクロライドのモル量に対して 4 倍以上であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載のより高分子量のポリエチレンポリアミンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、複数のポリエチレンポリアミンを原料とし、より高分子量のポリエチレンポリアミンを効率的に製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリエチレンポリアミンとは、エチレン鎖を介して 1 級アミノ基、2 級アミノ基または 3 級アミノ基が連なっている分子構造を持つものを意味する。ポリエチレンポリアミンは、例えば、エポキシ樹脂硬化剤、キレート剤、潤滑剤、医薬原料に有用な化合物として知られている。中でもトリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミンなどの分子量が比較的大きいポリエチレンポリアミン（以下、ハイアミンと表記する）は、その低揮発性や一分子辺りの官能基の多さなどから、エチレンジアミンやジエチレントリアミンなどの低分子量ポリエチレンポリアミンにはない性能が期待されるため、今後とも需要が見込まれる。

【0003】

ポリエチレンポリアミンの製造方法としては、液相条件下において、アンモニアとジクロロエタンを原料とし、高温、高圧下で反応させる方法が古くから知られている（EDC 法）。また、アンモニア、モノエタノールアミン、水素を原料に用い、金属を含有する無機多孔体などを触媒として用いて製造する方法も知られている（例えば、特許文献 1、2 参照）。しかしながら、これらの方法で得られるポリエチレンポリアミンは、幅広い分子量分布を有しており、そして主生成物となるのは比較的低分子量のポリエチレンポリアミンであるため、ハイアミンの収量は十分ではない。

【0004】

また、EDC 法におけるアミン原をアンモニアからエチレンジアミンもしくはジエチレントリアミン等に替えて製造する方法が提案されている（例えば、特許文献 3 参照）。この方法によれば、従来よりも効率良くハイアミンを得ることが可能であるが、窒素を偶数個有するハイアミンに限られ、同じく有用なハイアミンであるテトラエチレンペンタミンを得ることはできなかった。

【0005】

一方、気相条件下において、ゼオライトをはじめとする固体酸を触媒として使用し、エチレンジアミン等を反応させてポリエチレンポリアミンを製造する方法もある（例えば、特許文献 4 参照）。しかしながら、この方法で得られるポリエチレンポリアミンはピペラジンやトリエチレンジアミン等の環状アミンが主であり、ハイアミンを収率良く得られるものではなかった。

【0006】

ハイアミンを得る別の方法として、ニトリル前駆体を用いる方法がある（例えば、特許

10

20

30

40

50

文献 5 参照)。この方法は、直鎖型のハイアミンを高選択的に得る優れた方法ではあるが、多段階の反応工程を要するため、プロセスが複雑になる点において改善の余地があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献 1】特開平 1-163519 号公報

【特許文献 2】特表 2009-510020 号公報

【特許文献 3】特開平 8-291111 号公報

【特許文献 4】欧州出願公開第 423526 号明細書

【特許文献 5】国際出願公開第 2008/104553 号パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上記した背景技術に鑑みてなされたものであり、その目的は、より高分子量のポリエチレンポリアミンを効率良く製造する方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、より高分子量のポリエチレンポリアミンの製造方法について鋭意検討を重ねた結果、原料としてエチレンジクロライドと低分子量のポリエチレンポリアミン混合物を用い、適切な条件下で反応を行うことにより、従来方法よりも効率良く所望のポリエチレンポリアミンが得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0010】

すなわち、本発明は、以下に示すとおりのポリエチレンポリアミンの製造方法である。

〔1〕 エチレンジクロライドと、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ピペラジン、N-アミノエチルピペラジンの中から選ばれる 2 種類以上のポリエチレンポリアミンとを 100℃以上に加熱して反応させることを特徴とする、より高分子量のポリエチレンポリアミンの製造方法。

〔2〕 上記原料アミンのうち、エチレンジアミンのモル比率が 10～99%であることを特徴とする上記〔1〕に記載のより高分子量のポリエチレンポリアミンの製造方法。

〔3〕 原料アミンのモル量の総和が、エチレンジクロライドのモル量に対して 4 倍以上であることを特徴とする上記〔1〕または〔2〕に記載のより高分子量のポリエチレンポリアミンの製造方法。

【0011】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0012】

本発明は、エチレン鎖を介して 1 級アミノ基、2 級アミノ基または 3 級アミノ基が連なった構造を有するアミン（以下、ポリエチレンポリアミンと表記する）において、比較的高い分子量を有するもの、具体的にはトリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミンなど（いずれも構造異性体を含む）を製造する方法に関し、その工程において、複数の低分子量のポリエチレンポリアミン、具体的にはエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ピペラジン、N-アミノエチルピペラジンの中から選ばれる 2 種類以上の化合物と、エチレンジクロライドを原料として用いることをその特徴とする。その際、反応条件を適宜調整することによって、所望のハイアミンを収率良く得ることができる。

【0013】

エチレンジクロライドのアミノ化によって、ポリエチレンポリアミンを製造する際、アミン原としては一般的にアンモニアが用いられる。その場合、各ポリエチレンポリアミンを得ることができるが、主生成物はエチレンジアミンやジエチレントリアミンなどの比較的低分子量のアミンであることや、アンモニアを用いることで高い反応圧力が必要になる

ため設備上の制約があるなど、技術的な課題を有していた。

【0014】

検討の結果、本発明者らは、上記の低分子量ポリエチレンポリアミンを原料として用いることにより、圧力上の制約を改善することができ、また複数のアミンを混合して用いることにより、所望のハイアミンを効率良く得られることを見出した。

【0015】

本発明において、原料となるポリエチレンポリアミンとしては、上記したエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ピペラジン、N-アミノエチルピペラジンが挙げられる。これらの中から2種類、もしくはそれ以上の種類のアミンを用いることにより、所望するハイアミンを効率的に製造することができる。これらの組合せのうち、好ましい組合せとしてはエチレンジアミンとジエチレントリアミン、さらにこの2種類とN-アミノエチルピペラジンである。いずれも常温で液体であり、スケールアップ時のハンドリング面で優位性が期待できる。また、更に好ましくは、エチレンジアミンとジエチレントリアミンの組合せである。後述するように、原料を蒸留回収して再利用する際、より低いエネルギーでの回収が可能となるためである。

【0016】

本発明において、原料の混合方法は特に限定されるものではなく、例えば、複数の原料アミンを混合した後、水などの溶媒に溶解せしめ、エチレンジクロライドと一括で混合して反応させる方法、上記のアミン水溶液に対してエチレンジクロライドを段階的に添加しながら反応させる方法、逆にエチレンジクロライドに対してアミン溶液を添加しながら反応させる方法、もしくはとあるポリエチレンポリアミンをエチレンジクロライドと反応させ、その反応途中において別の種類のポリエチレンポリアミンを添加して反応させる方法などが挙げられる。

【0017】

本発明において、原料アミンの存在比率としては、エチレンジアミンのモル比率が10～99%であり、好ましくは25～95%、より好ましくは50～95%の範囲である。上記範囲とすることで、効率的にハイアミンを製造でき、且つ原料アミンの中でも沸点の低いエチレンジアミンが主成分であることで、後述する原料回収の点で効率化が期待できる。

【0018】

本発明において、原料アミンのモル量の総和は、エチレンジクロライドのモル量に対して4倍以上、好ましくは6倍以上、更に好ましくは8倍以上20倍以下である。4倍モルよりも小さい場合、副生する塩酸によって反応後期の反応速度が著しく低下する上、ハイアミン以上に高分子量化したポリマー成分が生成しやすくなる。20倍モルよりも大きい場合、反応に寄与しない原料アミンが系に残存するため、原料回収に多大なコストを要する。

【0019】

本発明において、反応には溶媒を用いても良い。溶媒としては特に限定されないが、例えば、水、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトニトリル、メトキシエタノール、ジメトキシエタン、DMF、DMSO、ベンゼン、トルエン、キシレン等を用いることが可能である。また、これらの溶媒は1種単独のみならず、必要に応じて2種以上を組み合わせ用いても良い。これらの中で、極性が高く反応基質の溶解度が高い、水、メタノール、DMSOが溶媒として好ましく、価格やハンドリングの面から特に水が好ましい。また、場合によっては無溶媒で反応を行っても良い。

【0020】

また、本発明においては、反応途中でエチレンジクロライド由来の塩酸が生成するため、反応後期において反応速度が遅くなる場合がある。反応の遅延化を抑制するため、反応途中に塩基を加え、塩酸を中和することにより反応速度を向上させても良い。ここで用い

10

20

30

40

50

る塩基としては、特に限定するものではないが、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、ピリジン類、イミダゾール類等が挙げられる。また、原料であるエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ピペラジン、N-アミノエチルピペラジンを使用しても良い。また、これらの塩基を反応系中に加える際には、溶媒等で均一にして加えても、固体のまま加えても良い。さらに、これらの塩基は1種単独のみならず、必要に応じて2種以上を組み合わせることもできる。原料アミン以外の塩基としては、価格や入手のし易さ等の点から、水酸化ナトリウムが好ましい。

【0021】

本発明において、反応温度は100℃以上である。100℃未満では反応を完結させるのに多大な時間を要する。

【0022】

本発明における反応方式としては、流通式、回分式の何れを採用しても良い。

【0023】

本発明において、反応の雰囲気は特に限定されず、例えば、空気中もしくは不活性雰囲気中で行われるが、不活性雰囲気中で行うことが好ましい。

【0024】

本発明において、反応完結後は、副生する塩酸を上述した塩基で中和した後、抽出、再結晶、遠心分離、蒸留等の操作によって溶媒除去、原料回収、目的物の精製等の操作を行う。なお、回収した原料アミンは、再びポリエチレンポリアミンを製造する原料として使用して差支えない。その際、沸点の低いアミンが主成分であるほど、原料回収に掛かるエネルギーコストを低減することができる。従って、原料アミンのうち、比較的沸点の低いエチレンジアミンの比率が高いことが好ましい。

【0025】

本発明において、生成するハイアミンを蒸留精製する際、蒸留条件としては特に限定されないが、通常50～250℃、圧力は5～760mmHgの範囲で行われる。

【発明の効果】

【0026】

本発明の製造方法を用いることにより、より高分子量のポリエチレンポリアミンを効率的に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図1】原料であるポリエチレンポリアミンの混合比率とハイアミンの収率との関係を示す図である。

【図2】原料アミンとエチレンジクロライド（以下、EDCと表記する）のモル比率とハイアミンの収率との関係を示す図である。

【図3】反応温度とハイアミンの収率との関係を示す図である。

【実施例】

【0028】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。なお、各ポリエチレンポリアミンを以下のように略記する。

エチレンジアミン：EDA

ジエチレントリアミン：DETA

トリエチレンテトラミン：TETA

テトラエチレンペンタミン：TEPA

ペンタエチレンヘキサミン：PEHA

ピペラジン：PIP

N-アミノエチルピペラジン：AEP

実施例1

10

20

30

40

50

200mlのオートクレーブに、EDA44.1g、DETA8.3g、純水80gを加えて混合し、水溶液を室温にした状態でEDC10.0gを混合した後、攪拌羽根で攪拌しながら150℃まで昇温した。150℃到達後30分間保持した後、室温まで冷却し、48%NaOH水溶液18.0gで副生塩酸の中和処理を行った。得られたアミン水溶液をガスクロマトグラフィー（島津製作所、GC-2025）にて分析し、各成分の収率を求めた。

【0029】

実施例2

実施例1において、EDA36.8g、DETA20.8gとしたこと以外は、実施例1と同様の操作で実験を行った。

10

【0030】

実施例3

実施例1において、EDA24.5g、DETA41.5gとしたこと以外は、実施例1と同様の操作で実験を行った。

【0031】

実施例4

実施例1において、EDA12.3g、DETA62.3gとしたこと以外は、実施例1と同様の操作で実験を行った。

【0032】

実施例5

実施例1において、EDA4.9g、DETA74.7gとしたこと以外は、実施例1と同様の操作で実験を行った。

20

【0033】

実施例6

実施例3において、EDC5.0g、48%NaOH水溶液9.0gとしたこと以外は、実施例3と同様の操作で実験を行った。

【0034】

実施例7

実施例3において、EDC13.3g、48%NaOH水溶液24.0gとしたこと以外は、実施例3と同様の操作で実験を行った。

30

【0035】

実施例8

実施例3において、EDC20.0g、48%NaOH水溶液36.0gとしたこと以外は、実施例3と同様の操作で実験を行った。

実施例9

実施例3において、反応温度を100℃としたこと以外は、実施例3と同様の操作で実験を行った。

【0036】

比較例1

実施例1において、EDA49.0g、DETA0gとしたこと以外は、実施例1と同様の操作で実験を行った。

40

【0037】

比較例2

実施例1において、EDA0g、DETA83.0gとしたこと以外は、実施例1と同様の操作で実験を行った。

【0038】

比較例3

実施例3において、EDC40.0g、48%NaOH水溶液72.0gとしたこと以外は、実施例3と同様の操作で実験を行った。

【0039】

50

比較例 4

実施例 3 において、反応温度を 50℃としたこと以外は、実施例 3 と同様の操作で実験を行った。

【0040】

比較例 5

実施例 3 において、反応温度を 80℃としたこと以外は、実施例 3 と同様の操作で実験を行った。

【0041】

表 1 に、実施例 1～9 および比較例 1～5 の反応条件、仕込み比および収率を示す。なお、条件を比較し易くするため、実施例 3 を重複して示している。

【0042】

【表 1】

条件	50										150									
	比較例 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 2	実施例 6	実施例 3	実施例 7	実施例 8	比較例 3	実施例 4	比較例 4	実施例 5	比較例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
例示番号	1	90	75	50	25	10	0	2	6	3	7	8	4	2	50	80	100	150	150	150
EDA/DETA モル組成	100	90	75	50	25	10	0	2	6	3	7	8	4	2	50	80	100	150	150	150
アミン/EDC モル比	100	90	75	50	25	10	0	2	6	3	7	8	4	2	50	80	100	150	150	150
温度 ℃	100	90	75	50	25	10	0	2	6	3	7	8	4	2	50	80	100	150	150	150
仕込み g	EDA	49.0	44.1	38.8	24.5	12.3	4.9	0.0	24.5	24.5	24.5	24.5	24.5	24.5	24.5	24.5	24.5	24.5	24.5	24.5
	DETA	0.0	9.3	20.8	41.5	62.3	74.7	83.0	41.5	41.5	41.5	41.5	41.5	41.5	41.5	41.5	41.5	41.5	41.5	41.5
	水	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0
	EDC	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	5.0	10.0	13.3	20.0	20.0	40.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	重量合計	139.0	142.4	147.5	156.0	154.5	169.6	173.0	151.0	156.0	159.3	166.0	166.0	186.0	156.0	156.0	156.0	156.0	156.0	156.0
収率 mol%	48%NaOH	18.0	18.0	13.0	18.0	18.0	18.0	18.0	9.0	18.0	24.0	36.0	36.0	72.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0
	TETA	65	54	44	15	7	4	0	15	15	14	10	10	5	7	11	10	10	15	15
	TEPA	0	7	14	23	11	6	0	28	28	26	19	19	9	14	24	26	28	28	28
	PEHA	20	21	21	29	35	37	40	30	29	28	20	20	10	12	24	28	29	29	29
	PIP	8	7	6	4	2	1	0	4	4	4	3	3	1	2	5	6	4	4	4
	AEP	0	5	10	20	29	31	33	21	20	19	13	13	7	12	20	22	20	20	20
	非検出分	7	7	6	4	16	21	27	1	4	11	36	36	68	53	16	8	4	4	4
total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

この表 1 から明らかなように、実施例 1～9 では比較例 1～5 よりもハイアミンが効率

良く得られている。

【0043】

図1にEDAとDETAのモル比率の関係を、図2に原料アミンとEDCのモル比率の関係を、図3に反応温度の影響を示す。

【0044】

図1では、EDA/DETAのモル比が大きいほどTETAの収率が高くなり、逆にEDA/DETAのモル比が小さいほど、PEHAおよびAEPの収率が高くなり、TEPAの収率はEDA/DETAのモル比が50付近で最大値となることが示されている。

【0045】

図2では、全ての収率が原料アミン/EDCモル比1～10の範囲で高くなり、原料アミン/EDCモル比10付近で飽和することが示されている。

10

【0046】

図3では、全ての収率が反応温度が高くなるにつれて高くなり、100℃より高温となると、収率が飽和することが示されている。

【産業上の利用可能性】

【0047】

本発明のポリエチレンポリアミンの製造方法は、効率的なハイアミンの製造方法として、広範に使用される可能性を有している。

【符号の説明】

【0048】

20

◆：TETA

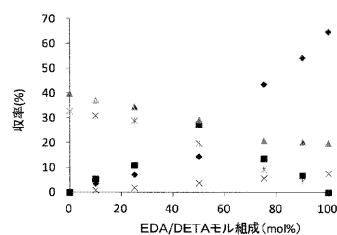
■：TEPA

▲：PEHA

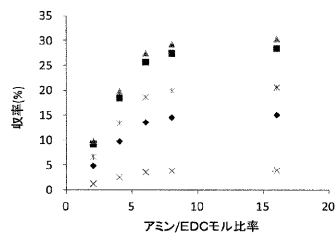
×：PIP

*：AEP

【図1】



【図2】



【図3】

