

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6836596号  
(P6836596)

(45) 発行日 令和3年3月3日(2021.3.3)

(24) 登録日 令和3年2月9日(2021.2.9)

(51) Int. Cl. F I  
**C O 7 C 209/16 (2006.01)** C O 7 C 209/16  
**C O 7 C 211/14 (2006.01)** C O 7 C 211/14

請求項の数 14 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2018-539990 (P2018-539990)  
(86) (22) 出願日 平成29年2月10日 (2017.2.10)  
(65) 公表番号 特表2019-504845 (P2019-504845A)  
(43) 公表日 平成31年2月21日 (2019.2.21)  
(86) 国際出願番号 PCT/EP2017/052946  
(87) 国際公開番号 W02017/137531  
(87) 国際公開日 平成29年8月17日 (2017.8.17)  
審査請求日 平成30年8月15日 (2018.8.15)  
(31) 優先権主張番号 16155545.3  
(32) 優先日 平成28年2月12日 (2016.2.12)  
(33) 優先権主張国・地域又は機関  
欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 509131443  
ヌーリオン ケミカルズ インターナシ  
ナル ベスローテン フェノーツハッ  
Nouryon Chemicals I  
nternational B. V.  
オランダ国 6824 ベーエム アーネ  
ム, ヴェルパーヴェグ 76  
Velperweg 76, 6824  
BM Arnhem, the Neth  
erlands  
(74) 代理人 100092783  
弁理士 小林 浩  
(74) 代理人 100095360  
弁理士 片山 英二

最終頁に続く

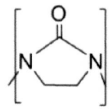
(54) 【発明の名称】 高級エチレンアミンおよびエチレンアミン誘導体を調製する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸化炭素誘導剤の存在下でエタノールアミン官能性化合物、アミン官能性化合物を反応させることによって、式  $\text{NH}_2 - (\text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH} - )_p \text{H}$  (式中、 $p$  は、少なくとも3である) のエチレンアミンまたはその誘導体 (ここで、1つまたは複数の  $-\text{NH} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH} -$  単位は、環状エチレン尿素単位

【化1】



として存在し、または2つの  $-\text{NH} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH} -$  単位の間カルボニル部分が存在する) を調製する方法であって、

前記エタノールアミン官能性化合物が、エチレン基を介してアミノ基に連結されるヒドロキシ基を1つ含有し、または、カルボニル基 ( $-\text{C}(=\text{O})-$ ) を介してアミノ基の窒素原子とヒドロキシ基の酸素原子とが結合されることにより形成されたそのカルバメート均等物であるか、もしくは、前記エタノールアミン官能性化合物が、U A E E A (アミノエチルエタノールアミンの尿素) であり、

前記アミン官能性化合物が、アルコール基を含有せず、少なくとも2つの一級アミン基を含有し、任意選択的に、より多くの、一級、二級および/または三級アミン基を含有し

、当該アミン基は、エチレン基を介して、任意選択的にカルボニル部分によって、互いに連結され、

前記酸化炭素誘導剤が、二酸化炭素、または、尿素、直鎖状および環状アルキレン尿素、一置換または二置換アルキレン尿素、アルキルおよびジアルキル尿素、直鎖状および環状カルバメート、有機カーボネート、並びに、これらの誘導體または前駆体（当該誘導體または前駆体は、炭酸塩、重炭酸塩、カルバミン酸およびカルバミン酸塩から選ばれる）から選択される有機化合物であり、酸化炭素誘導剤とアミン官能性化合物のモル比は、少なくとも 0.6 : 1 である、方法。

【請求項 2】

酸化炭素誘導剤とアミン官能性化合物のモル比が、0.7 : 1 から 20 : 1 の間である、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 3】

前記エタノールアミン官能性化合物および前記酸化炭素誘導剤の少なくとも一部が、カルバメート付加物に由来する構成単位を介して1つの化合物として添加される、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記アミン官能性化合物および前記酸化炭素誘導剤の少なくとも一部が、尿素付加物に由来する構成単位を介して1つの化合物として添加される、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記エタノールアミン官能性化合物が、式  $\text{OH} - (\text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH} - )_q \text{H}$ （式中、 $q$  は少なくとも 1 である）のものであり、

前記アミン官能性化合物が、式  $\text{NH}_2 - (\text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH} - )_r \text{H}$ （式中、 $r$  は少なくとも 1 である）のものであって、

$q + r$  の合計は少なくとも 3 であり、任意選択的に 1 つまたは複数の  $q$  または  $r$  単位は、環状エチレン尿素、または環状エチレンカルバメート単位として存在してもよい、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

次に、得られた環状エチレン尿素をその対応するエチレンアミンへ変換するステップが行われる、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 7】

前記エタノールアミン官能性化合物が、A E E A（アミノエチルエタノールアミン）、C A E E A（アミノエチルエタノールアミンのカルバメート）、U A E E A（アミノエチルエタノールアミンの尿素）またはそれらの混合物であり、

前記アミン官能性化合物が、E D A（エチレンジアミン）、E U（エチレン尿素）またはそれらの混合物である、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

$\text{A E E A} + \text{U A E E A} + \text{C A E E A}$  と  $\text{E D A} + \text{E U}$  の比が、1 と等しいか、または 1 より大きい、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記エタノールアミン官能性化合物が、M E A（モノエタノールアミン）、C M E A（モノエタノールアミンのカルバメート）またはそれらの混合物であり、

前記アミン官能性化合物が、D E T A（ジエチレントリアミン）、U D E T A（ジエチレントリアミンの尿素）またはそれらの混合物である、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

$\text{M E A} + \text{C M E A}$  と  $\text{D E T A} + \text{U D E T A}$  の比が、1 より大きい、請求項 9 に記載の方法。

40

【請求項 11】

$\text{M E A} + \text{C M E A}$  と  $\text{D E T A} + \text{U D E T A}$  の比が、2 より大きい、請求項 9 に記載の方法。

50

法。

【請求項 1 2】

前記エタノールアミン官能性化合物が、MEA（モノエタノールアミン）、CMEA（モノエタノールアミンのカルバメート）またはそれらの混合物であり、

前記アミン官能性化合物が、EDA（エチレンジアミン）、EU（エチレン尿素）またはそれらの混合物である、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 3】

MEA + CMEA と EDA + EU の比が、2 より大きい、請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 4】

MEA + CMEA と EDA + EU の比が、3 より大きい、請求項 1 2 に記載の方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸化炭素誘導剤の存在下でエタノールアミン官能性化合物をアミン官能性化合物と反応させることによって、高級エチレンアミン（EA）、すなわち少なくとも3つのエチレン単位を含有するエチレンアミンおよび尿素誘導体のようなその誘導体（または前駆体）を作製するための方法に関する。

【背景技術】

【0002】

エチレンアミンは、エチレン単位によって連結された2つ以上の窒素原子からなる。エチレンアミンは、直鎖の形態  $H_2N(-C_2H_4NH)_p-H$  で存在することができる。p = 1、2、3、4、... の場合、これらは、EDA、DETA、L-TETA、L-TEPA、... と表される。

20

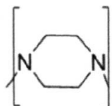
【0003】

3つ以上のエチレン単位の場合、 $N(CH_2CH_2NH_2)_3$ 、TAEAなどの分岐状エチレンアミンを形成することも可能である。2つのエチレン単位によって連結される2つの隣接する窒素原子は、ピペラジン環

【0004】

【化1】

30



と呼ばれる。ピペラジン環は、より長鎖で存在して、対応する環状エチレンアミンを生じることができる。

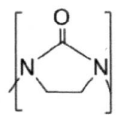
【0005】

1つのエチレン単位および1つのカルボニル部分によって連結される2つの隣接する窒素原子は、環状エチレン尿素（EU）を形成する。2つの窒素原子が、カルボニル部分

40

【0006】

【化2】



50

によって分子内連結されているエチレンアミン（EA）は、ここではUEAと称す。カルボニル部分を2つの水素原子で置換すると、対応するエチレンアミンが生じる。例えば：EU、EDA、UDETA、DETA、UAEEA、AEEA、UTETA、L-TETA、TEPA、L-TEPA。例えばL-TETAのジウレアであるDUTETAなど、高級アミンの一部は、1つ超のカルボニル部分を受容する。カルボニル部分は、別々の2つの分子上の窒素原子を連結してもよい。例えば $H_2NC_2H_4NH-CO-NHC_2H_4NH_2$ は、カルボニル部分を2つの水素原子で置換すると、2つのEDAが生じる。

【0007】

エチレンアミンおよびエチレン尿素中の各アミン官能基は、一級、二級または三級であり得る。さらに二級アミンは、直鎖状（直鎖状二級アミン、LSA）または環状（環状二級アミン、CSA）であり得る。

10

【0008】

任意のブレンステッド酸（例えば水など）の存在下で、エチレンアミン（EA）は、プロトン化（ $EAH^+$ ）され得る。別段の記載がない限り、本文献におけるアミンという用語は、プロトン化形態および非プロトン化形態の両方を含む。

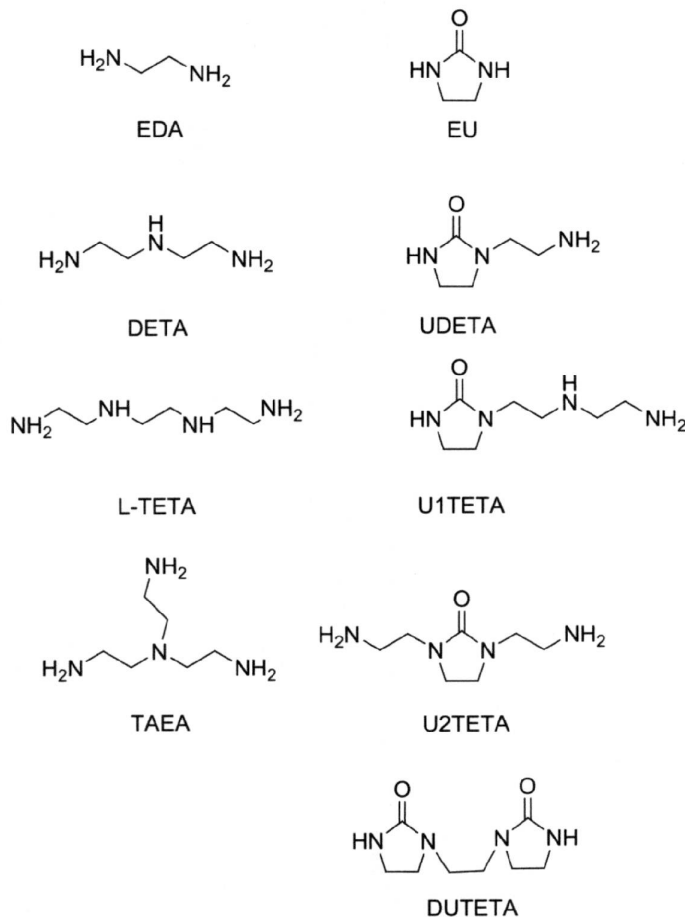
【0009】

いくつかのエチレンアミンおよびその尿素誘導体が、例示として下記に示す。これは、とりわけペンタアミン、ヘキサミンなどを含むように、当然拡張することができる。

【0010】

【化3】

20



30

40

【0011】

分子の命名に関し、EDAはエチレンジアミンを、DETAはジエチレントリアミンを、TETAはトリエチレントetraミンを、TEPAはテトラエチレンペンタミンを、PEHAはペンタエチレンヘキサミンを表す。分子中に1つの環状尿素がある場合、これは、

50

Uを名称の前に加えることによって表示され、すなわち、UTETAは、TETAの環状尿素を意味し、一方、分子中に2つの環状尿素がある場合、これは、DUで表示され、すなわち、DUTETAは、TETAの内部環状ジウレアを意味する。Uに対し示されている数がある場合、これは、U基が位置するアミノ基を意味する。この命名には、例外が1つあり、それは、UEDAに代わってエチレン尿素を表す略語EUが使用されることである。さらに、TAEAは、トリスアミノエチルアミンを表す。

**【0012】**

エチレンアミンは、現在、2つの主流な経路によって製造される。2つの経路は、MEAの還元的アミノ化およびEDC経路である。

**【0013】**

MEAの還元的アミノ化は、過剰なアンモニア中で、水素化/脱水素化触媒の存在下で進行する。EDAを生じるMEAの還元的アミノ化に次いで、アミノ基転移を含むいくつかの副反応によって、多数のエチレンとエタノールアミンの混合物が生成される。産出物の大部分を、モノおよびジエチレン生成物(EDA、DETA、PIPおよびAEA)が占める。高級エチレンおよびエタノールアミンも形成されるが、混合物は、複雑であり、最も重要な高級エチレンアミンTETAおよびTEPAを高い収率で得る効果がない。

**【0014】**

アミノ基転移を利用し、2つ以上のエチレン単位を有するエチレンアミンを生成するいくつかの試みが報告されているが、ジエチレン化合物DETAに限定されるようであり、以下でさらに説明されるEDC経路に対抗するものではなかった。例えば、米国特許第8,383,860号明細書、米国特許第8,188,318号明細書、欧州特許第1654214号明細書および米国特許第4,568,745号明細書を参照されたい。

**【0015】**

EDC経路は、EDC(二塩化エチレン)とアンモニアおよび/または別のエチレンアミンとの高温高压での置換反応によって塩酸塩を形成し、次いで、塩酸塩を苛性剤と反応させてエチレンアミンとNaClの混合物を生成するものである。

**【0016】**

今日、EDCをベースとする方法が、高級ポリエチレンポリアミンを製造するための主要な方法である。出願人は、3つ以上のエチレン単位を含有するエチレンアミンを、高級エチレンアミンと称する。AEPは、トリアミンの一例である。高級アミンは、通常、いわゆる工業混合物で存在する。例えば、考えられるテトラミンはいくつか存在し、TETAと称されるそれらの工業混合物は、通常、L-TETA、TAEA、DAEP、PEEDAを含む。同様に、TEPAは、(直鎖状、分岐状およびピペラジン含有)ペンタミンの混合物を意味する。

**【0017】**

有毒で引火性が高く、かつ発がん性があり、高価で取り扱いが難しいので、常に、いかなる場所でも利用できるとは限らない二塩化エチレンの使用に、EDC経路が完全に依存することとは別に、EDC経路は、多くの異なるポリエチレンアミンの混合物を生じるので、特定の高級エチレンアミンに対する選択性が低いという欠点を有する。さらにEDC経路は、実施形態において、腐食および着色された生成物の原因となる大量のNaClの生成をもたらし、したがって、蒸留または漂白のような、追加の精製ステップの必要性が生じる。

**【0018】**

米国特許第4,387,249号明細書は、エチレンジアミン(EDA)、エタノールアミン(MEA)および尿素の反応によってアミノエチルエチレン尿素(UDETA)およびエチレン尿素(EU)を生じさせ、NaOH(aq)を用いる加水分解の後にジエレントリアミン(DETA)およびエチレンジアミン(EDA)を生じる反応を開示する。

**【0019】**

米国特許第5,491,263号明細書は、オキサゾリジノンが、二級アミンまたはア

10

20

30

40

50

ルカノールアミンと反応して置換エチレンジアミンを生成できることを開示する。一般的に記載される生成物は、EDA、DETA、TETA、TEPA、PEHA、PIPである。なお、これらの生成物は、何れもオキサゾリジノンおよび二級アミンまたはアルカノールアミンの反応から形成することができない。オキサゾリジノンは、アルカノールアミンを尿素と反応させることによって生成されることが示される。一実施例において、エタノールアミンおよび尿素およびアミノエチルピペラジン(AEP)の反応の結果、ジアミノエチルピペラジン(DAEP)が形成されることが示されている。アミン官能性反応物質AEPに対し0.25モル当量の少量の尿素化合物が添加される。

#### 【0020】

米国特許第4,503,250号明細書は、アミノエチルエタノールアミン(AEEA)をEDAおよび炭酸誘導体(例えば、酸化炭素誘導剤)と反応させることによる直鎖状トリエチレンテトラミンL-TETAの調製を開示する。炭酸誘導体は、アミンまたはアルコールを二酸化炭素に早期に添加することによって形成される化合物であり得るとされる。本文献は、成分を任意の量で使用してもよいことを一般的に記載するが、炭酸誘導体が触媒として働くこと、および全ての実施例において少量の炭酸誘導体を使用されていることを示唆する。実施例において、第5項目のAEEAは、イミダゾリジノン(すなわち、EDAの炭酸誘導体)と反応し、L-TETAを生じるが、この実施例において、酸化炭素誘導剤の量は、アミン化合物の総量(すなわち、イミダゾリジノン中にEDAとして存在するEDAの合計)に対し、約0.3当量のみと非常に少ない。他の実施例は、DETAの1モル当たり0.5当量未満の非常に少ない酸化炭素誘導剤が使用されたので、オキサゾリジノン(すなわち、エタノールアミンの炭酸誘導体)がDETAと反応し、同様に少量のTETAを生じることを記載する(表の第8項目)。AEEAが尿素と反応し、DETA(表の第7項目)および少量のTETAを生じることが見出された。いくつかの実施形態について、生成物混合物は、加水分解の後のみ得られたことが示される。したがって、この'250文献全体において、高級エチレンアミンの収率は、非常に低く、改善が必要とされる。

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0021】

現在は、高級エチレンアミンに対する高い需要が存在し、したがって、そのような高級エチレンアミンを、改善された収率で選択的に作製するための方法が必要とされる。特に、特定の直鎖状高級エチレンアミンを、良好な収率および選択性で調製する方法が必要とされる。さらに、大量の廃棄物塩が同時に生成しない、高級エチレンアミンを作製するための方法が必要とされる。

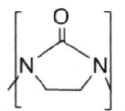
#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0022】

そこで、本発明は、酸化炭素誘導剤の存在下でエタノールアミン官能性化合物、アミン官能性化合物を反応させることによって、式 $\text{NH}_2 - (\text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH} - )_p \text{H}$ (式中、 $p$ は少なくとも3である)のエチレンアミンまたはその誘導体(ここで、1つまたは複数の $-\text{NH} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH} -$ 単位は、環状エチレン尿素単位

#### 【0023】

#### 【化4】

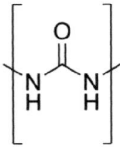


として存在してもよく、または2つの $-\text{NH} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH} -$ 単位の間カルボニル部

分

【 0 0 2 4 】

【 化 5 】



が存在してもよい)を調製する方法であって、酸化炭素誘導剤とアミン官能性化合物のモル比は、少なくとも0.6 : 1である、方法を提供する。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 5 】

アミン官能性化合物に対し少なくとも0.6モル当量の酸化炭素誘導剤を添加すると、高級エチレンアミンの収率は大幅に上昇し、さらに副生成物の量は減少する、すなわち特定の高級エチレンアミンの生成に向かう反応の選択性が高まることを見出された。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 6 】

好ましくは、アミン官能性化合物に対する酸化炭素誘導剤のモル量は、アミン官能性化合物のモルに対し、0.7から20の間の酸化炭素誘導剤のモル当量であり、より好ましくは、0.7から6 : 1の間であり、さらにより好ましくは、0.8 : 1から3 : 1の間である。

【 0 0 2 7 】

例えばDUTETAなどの、分子から遊離してエタノールアミン官能性化合物へ転移し得る1つ超のカルボニル部分を含有する化合物が存在することに留意すべきである。そのような化合物についてモル比を決定する場合、当該化合物から遊離し、エタノールアミン官能性化合物へ転移し得る酸化炭素のモル量を調整する必要がある。したがって、1モルのDUTETAは、2モルの酸化炭素誘導剤であるとみなすべきである。

【 0 0 2 8 】

アミン官能性化合物に対する酸化炭素誘導剤の適切なモル量を選択することは、本発明の方法において良好な選択性および収率を得るために必須であることを見出された。

【 0 0 2 9 】

アミン官能性化合物に対する酸化炭素誘導剤のモル量は、反応物質の用いられる投与レジームにかかわらず、方法における反応物質によって決定される。

【 0 0 3 0 】

反応混合物は、反応物質としてエタノールアミン官能性化合物、アミン官能性化合物および酸化炭素誘導剤を含有することを特徴とし、下記の(非限定的な)スキームによって概略的に表すことができる。

【 0 0 3 1 】

スキーム1 : アミン官能性化合物は、一級アミンである。

【 0 0 3 2 】

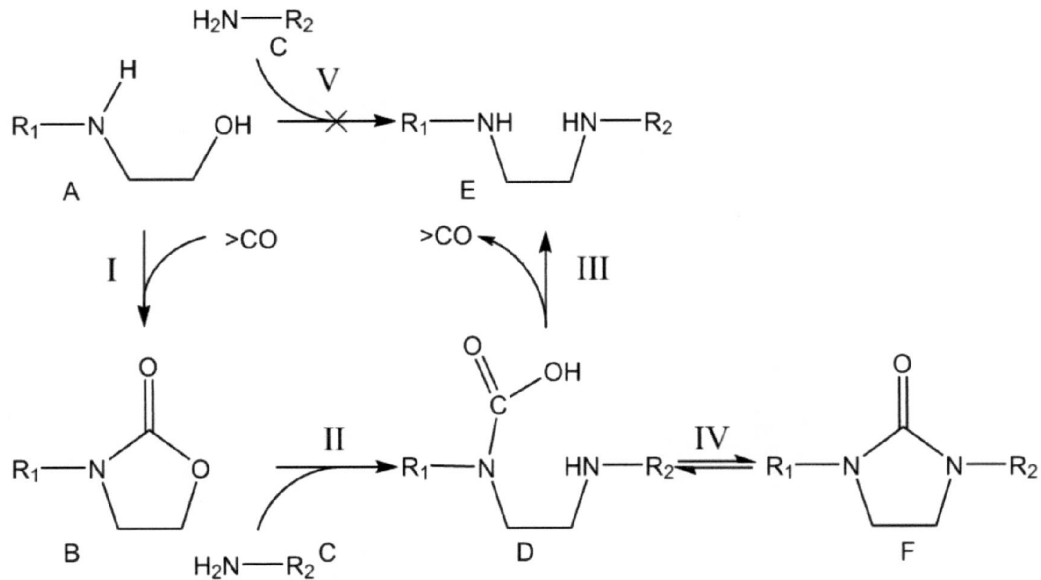
10

20

30

40

## 【化6】



10

- I エタノールアミンへCOを添加することによる2-オキサゾリジノン環の形成
- II 一級アミンによる開環による鎖延長
- III カルボニル基の除去によるエチレンアミンの形成
- IV カルボニル基の分子内転位
- V 仮想的直接無触媒アミノ化

20

## 【0033】

カルボニル源、エタノールアミン官能性化合物およびアミン官能性化合物からなる混合物を加熱する際、平行していくつかの反応が起きる。

## 【0034】

理論に拘束されることなく、これは、それぞれ複数のサブステップから構成される2つの主な反応ステップ：1) オキサゾリジノン(B)が中間体であると考えられる、カルボニル基によるアルコール官能基(A)の活性化と、2) 鎖が延長された一次付加生成物(D)を生じる、活性化アルコール官能基のアミン(C)による置換とに要約される。アンモニアの存在下で、鎖延長をもたらさない、アミン官能基へのアルコール官能基の転換も起こり得る。生成物(D)は、反応IVおよび生成物(F)によって示されるCOを含有する二次生成物を生じるさらなる反応を経てもよい。そのような生成物として、限定されないが、環状エチレン尿素誘導体が挙げられるが、例えば以下のCO誘導剤の例に示される全ての種類のCO含有アミンが挙げられる。任意選択的に、CO基は除去されて、エチレンアミン(E)の形成をもたらす得る。

30

## 【0035】

エタノールアミン官能性化合物は、エチレンを介してアミン基に連結されたヒドロキシル基を1つ含有する化合物であり、任意選択的にそのカルバメート均等物として存在してもよい。一般的に、エタノールアミン官能性化合物は、以下の式のものである。

40

## 【0036】



## 【化7】



式中、Rは、実施形態において、不飽和部分ならびに酸素および窒素などのヘテロ原子も含有し得る置換または無置換アルキル基である。

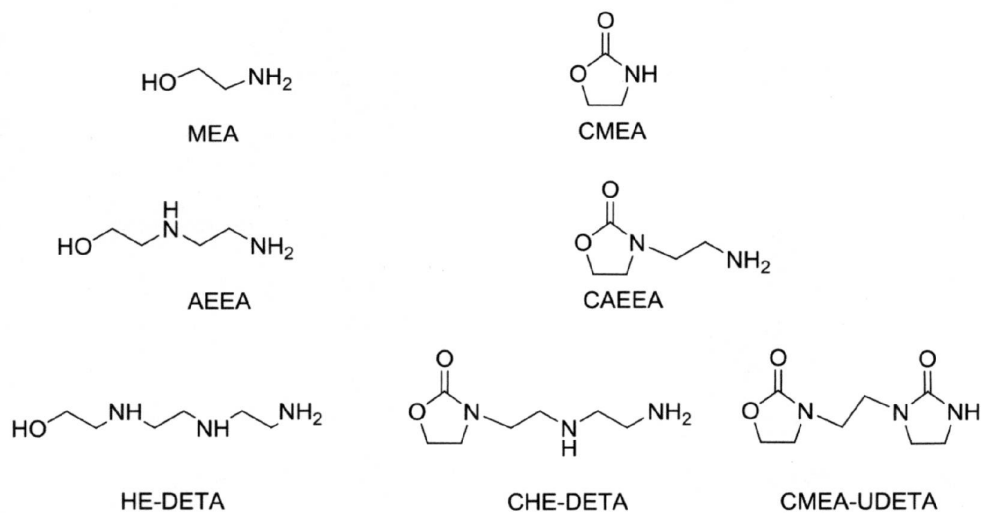
10

## 【0037】

エタノールアミン官能性化合物の例として、

## 【0038】

## 【化8】



20

30

が挙げられる。

## 【0039】

命名法について、MEAはモノエタノールアミンを表し、AEEAはアミノエチルエタノールアミン（ヒドロキシエチルエチレンジアミンとも称される）を表し、HE-DETAはヒドロキシエチルジエチレントリアミンを表し、その先は、HE-TETAはヒドロキシエチルトリエチレンテトラミンなどと続く。文字Cを用いることで、環状カルバメート環が分子内に存在することを示す。

## 【0040】

酸化炭素誘導剤は、エタノールアミン官能性化合物に転移し、CMEA（2-オキサゾリジノン）などの環状カルバメートの形成をもたらすことができるか、またはエチレンジアミン（EA）に転移し、対応する環状エチレン尿素（UEA）の形成をもたらすことができるカルボニル部分を含有する化合物である。環状化合物とは別に、直鎖状カルバメートおよび尿素が形成してもよい。

40

## 【0041】

本発明の範囲内の酸化炭素誘導剤として、二酸化炭素、およびカルボニル部分が前述のように転移されるよう利用可能な有機化合物が挙げられる。カルボニル部分が利用可能な有機化合物として、尿素およびその誘導体、直鎖状および環状アルキレン尿素、特に環状尿素、一置換または二置換アルキレン尿素、アルキルおよびジアルキル尿素、直鎖状および環状カルバメート、有機カーボネートおよびそれらの誘導体または前駆体が挙げられる。

50

## 【 0 0 4 2 】

そのような誘導体または前駆体として、例えば、炭酸塩または重炭酸塩、カルバミン酸および会合塩などのイオン性化合物を挙げることができ、イオン性化合物は、本発明の方法におけるいくつかの実施形態において、インサイチュでそれらの非イオン性対応物に、例えば直鎖状および環状カルバメートまたは尿素化合物に変換され得る。本発明においてそのようなイオン性化合物を使用する場合、イオン性化合物は、有機炭化水素系の炭酸塩、重炭酸塩またはカルバミン酸塩である。好ましくは、CO誘導剤は、CO<sub>2</sub>または酸化炭素誘導剤としての使用に適切な有機化合物であり、ここで、アルキレンは、エチレン、または尿素または炭酸エチレンであり、より好ましくは、酸化炭素誘導剤は、二酸化炭素または尿素として少なくとも部分的に添加される。本方法において、酸化炭素誘導剤は、

前述の尿素またはカルバメート化合物を用いることによって、アミン官能性化合物またはエタノールアミン官能性化合物と同一の分子内に存在し得る。

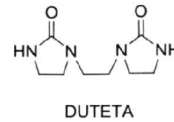
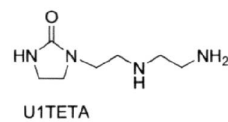
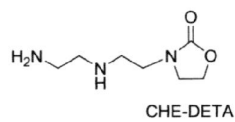
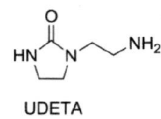
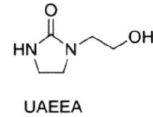
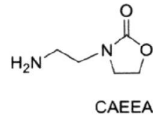
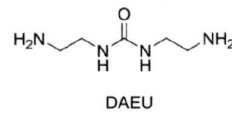
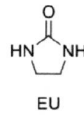
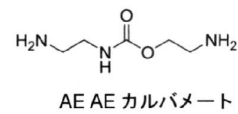
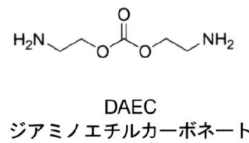
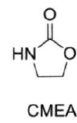
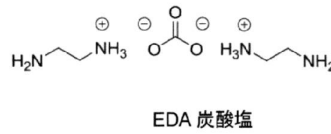
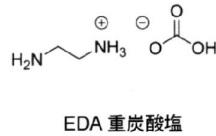
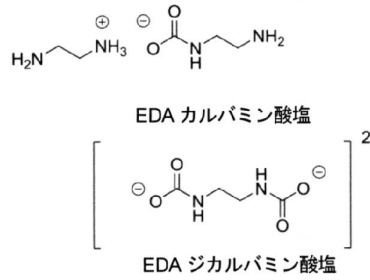
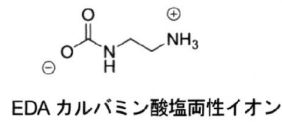
10

## 【 0 0 4 3 】

酸化炭素誘導剤の例として、

## 【 0 0 4 4 】

## 【化9】



が挙げられる。

## 【0045】

上記の図においても、CAEEAはアミノエチルエタノールアミンのカルバメートを表し、UDETAはジエチレントリアミンの尿素を、DAEUはジアミノエチル尿素を表し、AE AEカルバメートはアミノエチルアミノエタノールカルバメートを表し、CHE-DETAはヒドロキシエチルジエチレントリアミンのカルバメートを表し、U1TETAは、トリエチレンテトラミンの末端尿素を表し、およびDUTETAはトリエチレンテトラミンの1,3-ジウレアを表す。

## 【0046】

酸化炭素誘導剤は、二酸化炭素、エタノールアミン官能性化合物のカルバメート誘導体もしくはアミン官能性化合物の尿素誘導体の形態、またはそれらの組み合わせで反応へ添加されることが最も好ましい。

## 【0047】

10

20

30

40

50

エタノールアミン、三級以外のアミンおよび酸化炭素誘導剤の適切な混合物を、比較的高温まで加熱することで、高級アミン、および酸化炭素誘導剤として働くことができるそのCO含有誘導体を製造する方法が提供される。

【0048】

アミン官能性化合物は、1つまたは複数のアミン基、好ましくは少なくとも2つのアミン基を含有し、アルコール基を含有しない化合物である。

【0049】

好ましい実施形態において、アミン官能性化合物は、少なくとも2つのアミン基を含有する化合物である。さらにより好ましくは、アミン官能性化合物は、少なくとも2つの一級アミン基を含有し、任意選択的に一級、二級および/または三級アミンであってもよいより多くのアミン基を含有し、ここで、化合物中のアミン基は、エチレン基を介して、任意選択的に一部はカルボニル部分によって、互いに連結される（アミン官能性化合物中に尿素単位を生じる）。

10

【0050】

本方法におけるさらに好ましい実施形態において、エタノールアミン官能性化合物は、式  $\text{OH} - (\text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH} - )_q \text{H}$ （式中、 $q$  は少なくとも1である）のものであり、アミン官能性化合物は、式  $\text{NH}_2 - (\text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH} - )_r \text{H}$ （式中、 $r$  は少なくとも1である）のものであり、ここで、 $q + r$  の合計は少なくとも3であり、任意選択的に1つまたは複数の  $q$  または  $r$  単位は、環状エチレン尿素、または環状エチレンカルバメート単位として存在してもよい。

20

【0051】

他の好ましい実施形態において、エタノールアミン官能性化合物および酸化炭素誘導剤は、カルバメート付加物および/またはアミン官能性化合物を用いて、少なくとも部分的に1つの化合物として添加され、酸化炭素誘導剤は、尿素付加物を用いて、少なくとも部分的に1つの化合物として添加される。

【0052】

より好ましい実施形態において、エタノールアミン官能性化合物は、AEEA、UAEEA、CAEEAもしくはそれらの混合物であり、アミン官能性化合物は、EDA、EUもしくはそれらの混合物であり、または他のより好ましい実施形態において、エタノールアミン官能性化合物は、MEA、CMEAもしくはそれらの混合物であり、アミン官能性化合物は、DETA、UDETAもしくはそれらの混合物であり、またはエタノールアミン官能性化合物は、MEA、CMEAもしくはそれらの混合物であり、アミン官能性化合物は、EDA、EUもしくはそれらの混合物である。

30

【0053】

さらにより好ましくは、AEEA、UAEEA + CAEEAとEDA + EUの比は、それぞれ1と等しいか、または1より大きく、MEA + CMEAとDETA + UDETAの比は、1より大きく、さらにより好ましくは、2より大きく、MEA + CMEAとEDA + EUの比は、2より大きく、さらにより好ましくは、3より大きい。

【0054】

一実施形態において、アミン官能性化合物および/またはエタノールアミン官能性化合物は、例えば還元的アミノ化法またはEDC法などの前述のアミン製造方法から直接的または間接的に得られる。

40

【0055】

生成物混合物は、それぞれ独立して純粋な化合物または化合物の混合物の何れかであり、その一部が再利用されてもよい、いくつかの生成物にさらに処理され、または分画され得る。

【0056】

本発明の方法は、任意の追加の液体の存在下、または非存在下で実施され得る。反応系に液体が添加される場合、液体は、好ましくはアルコールまたは水などの極性液体である。本発明の方法を、液体として水の存在下で行うか、または追加の液体なしに行うことが

50

好ましい。

【0057】

使用される反応器は、連続攪拌槽型反応器、パイプライン反応器、管型反応器、多管型反応器を含む、あらゆる適切な反応器であり得る。反応器は、断熱的であってもよく、または外部もしくは内部加熱装置を備えてもよい。供給は、一点であってもよく、または複数点に分けられてもよい。反応器は、段間で熱交換を行う多段からなり得る。

【0058】

本方法は、好ましくは少なくとも100の温度で行われる。温度は、好ましくは400未満であるべきである。より好ましくは、温度は、200から360の間である。さらにより好ましくは、温度は、230から340の間である。最も好ましくは、温度は、250から310の間である。エタノールアミン官能性化合物がモノエタノールアミンである実施形態において、最も好ましい温度範囲は、230から290の間である。

10

【0059】

一実施形態において、本方法における反応時間は、5分から15時間の間、好ましくは0.5から10時間の間、より好ましくは、1から6時間の間である。

【0060】

本方法は、1つまたは複数の回分反応器内で、場合により供給回分操作で、ならびに/または1つの反応器内における連続操作システムで、もしくは連続フロー反応器のカスケードで、任意選択的に複数の供給点を用いて行われ得る。反応および分離は、個別のステップで、または少なくとも部分的に同時に行われ得る。反応および分離は、間に分離ステップを介する複数の反応ステップを含むことができる。

20

【0061】

化学物質の大量生産において、連続プロセスを使用することが好ましい。連続プロセスは、例えば、シングルパスまたはリサイクルプロセスであってもよい。シングルパスプロセスにおいて、試薬の1つまたは複数は、プロセス装置を1回通過し、次いで、結果として得られる反応器からの流出物は、精製またはさらなる処理のために送られる。

【0062】

当業者は、全体の収率、エネルギー消費および廃棄物産出量を決定することによって、適切な反応器および分離ユニットスキームを選択することができる。

30

【0063】

さらに別のより好ましい実施形態において、アミノエチルエタノールアミン(AEEA)およびエチレンジアミン(EDA)、またはMEA(モノエタノールアミン)およびDETA(ジエチレントリアミン)は、酸化炭素誘導剤としての尿素またはCO<sub>2</sub>と反応し、高級エチレンポリアミン、主にトリエチレントトラミン(TETA)およびテトラエチレンペンタミン(TEPA)を形成する。

【実施例】

【0064】

実施例1 AEEAとEDAおよびEUとの反応 CO/アミン = 1 : 1、

1モルのAEEAを、1モルの尿素と、オートクレーブ中で、170で0.5時間反応させた。以下のGC分析は、AEEAの93%がUAEEAに転換されたことを示した。オートクレーブを通気させた後、1.2モルのEDAおよび0.2モルの尿素を添加し、その後、温度を280まで上昇させ、5時間一定に保持した。この反応混合物のGC分析は、2.1%のL-TETAおよび27.5%のUTETA(すなわち、3つの異なるUTETA類の合計)を示した。

40

【0065】

室温へ冷却した後、4.17gの反応混合物を取り出し、20mLの水中の4.11gのNaOHを用いて、200で1時間加水分解した。その後の液相の炎イオン化検出器を用いるガスクロマトグラフィーによる分析(GC-FID分析)(水を含まない)は、32.2%のL-TETA、および5.5%のUTETA類の形成を示した。

50

## 【0066】

比較例2 AEEAとEDAおよびEUとの反応 CO/アミン = 1 : 1.8

3モルのEDA、1モルのAEEAおよび1.65モルの尿素を、密閉圧力容器中で、280 で2時間反応させた。反応混合物のGC分析は、2.9%のL-TETAおよび11.6%のUTETA（すなわち、3つの異なるUTETA類の合計）を示した。室温へ冷却した後、混合物を、次いで、4gのNaOHおよび20gの水を用いて、200で1時間加水分解した。GC-FID分析（水を含まない）は、液相が9.1%のL-TETAおよび2%のUTETA類を含有することを示した。

## 【0067】

比較例3 AEEAとEDAおよびEUとの反応 CO/アミン = 1 : 3

1モルのAEEA、1モルのEUおよび2モルのEDAを、密閉圧力容器中で、300で6時間反応させた。反応混合物のGC分析は、2.4%のL-TETAおよび18.8%のUTETA（すなわち、3つの異なるUTETA類の合計）を示した。

## 【0068】

室温へ冷却した後、混合物を、次いで、4gのNaOHおよび20gの水を用いて、200で1.5時間加水分解した。GC-FID分析（水を含まない）は、15.3%のL-TETAおよび2.1%のUTETAの形成を示した。

## 【0069】

実施例4 AEEAとEDAおよびEUとの反応 CO/アミン = 2.1 : 1

1モルのAEEAおよび1.1モルの尿素を、密閉圧力容器中で、170で1.5時間反応させた。反応容器を、次いで室温へ冷却し、この温度で蓋を取り外し、1モルのEUを添加した。次いで、再び蓋を閉じた容器を280まで加熱し、この温度で5時間保持した。

## 【0070】

加水分解を目的として、4gの反応混合物を、20gの水中の4gのNaOHと200で1時間反応させた。

## 【0071】

GC-FID分析（水を含まない）は、液相が22.4%のL-TETAおよび27.5%のUTETA類、またはL-TETAの尿素前駆体を含め合計で49.9重量%のL-TETAを含有することを示した。

## 【0072】

実施例5 UAAAとEDAおよびEUとの反応 CO/アミン = 1.35 : 1

1モルのUAAA、1.7モルのEUおよび0.3モルのEDAを、密閉圧力容器中で、270で5時間反応させた。GC-FID分析は、40.7%のL-TETA（UTETA類）の尿素前駆体を示した。試料は加水分解しなかった。

## 【0073】

実施例6 異なるモル比におけるDETAとCMEAとの反応

DETAを、モル当量が0.5から2.0の範囲のCMEAと、密閉圧力容器中で、275で4時間反応させた。CMEAは、エタノールアミンとCO源の2つの役割を果たし、CO/アミンおよびエタノールアミン/アミンの比は、CMEA/DETAの比と等しい。主成分の重量分率は生成物混合物のGC-FID分析によって決定され、それらのCO含有誘導体を含む高級エチレンアミンの収率が、CMEA/DETA比に伴って上昇することを明らかに示す。全ての比において、テトラミン（TETA）が大部分を占める。CMEAと初期に形成されたTETAの間の逐次反応を想定して予測されるように、より高い比において、ペンタアミンおよびペンタアミンより高級のエチレンアミン（TEPA）の相対量は増加する。

## 【0074】

10

20

30

40

【表 1】

反応物質中の CMEA/DETA(酸化炭 素誘導剤/アミン剤) のモル数	例:					
	0.5	0.8	1.0	1.2	1.5	2.0
重量%での 4 時間後 の反応混合物:						
MEA	12.0	7.7	5.0	2.7	1.2	0.0
DETA	35.2	15.4	10.2	6.5	2.9	1.3
UDETA	40.0	40.0	41.9	39.7	32.1	28.2
MEA+DETA+UDETA	87.3	63.1	57.1	48.8	36.2	29.5
TETA	8.8	24.5	24.1	26.8	34.2	35.0
≥TEPA	0.6	3.9	8.6	11.5	17.9	24.3
≥TETA	9.4	28.5	32.7	38.3	52.1	59.3

10

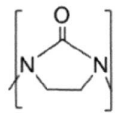
20

本願発明には以下の態様が含まれる。

## [ 1 ]

酸化炭素誘導剤の存在下でエタノールアミン官能性化合物、アミン官能性化合物を反応させることによって、式  $\text{NH}_2 - (\text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH} - )_p \text{H}$  (式中、 $p$  は、少なくとも 3 である) のエチレンアミンまたはその誘導体 (ここで、1 つまたは複数の  $-\text{NH} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH} -$  単位は、環状エチレン尿素単位

## 【化 10】



30

として存在してもよく、または 2 つの  $-\text{NH} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH} -$  単位の間カルボニル部分が存在する) を調製する方法であって、酸化炭素誘導剤とアミン官能性化合物のモル比は、少なくとも 0.6 : 1 である、方法。

## [ 2 ]

酸化炭素誘導剤とアミン官能性化合物のモル比が、0.7 : 1 から 20 : 1 の間である、上記 [ 1 ] に記載の方法。

40

## [ 3 ]

前記エタノールアミン官能性化合物および前記酸化炭素誘導剤が、カルバメート付加物を用いて、少なくとも部分的に 1 つの化合物として添加される、上記 [ 1 ] または [ 2 ] に記載の方法。

## [ 4 ]

前記アミン官能性化合物および前記酸化炭素誘導剤が、尿素付加物を用いて、少なくとも部分的に 1 つの化合物として添加される、上記 [ 1 ] から [ 3 ] のいずれか一項に記載の方法。

50

[ 5 ]

前記エタノールアミン官能性化合物が、式  $\text{OH} - (\text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH} - )_q \text{H}$  (式中、 $q$  は少なくとも1である) のものであり、

前記アミン官能性化合物が、式  $\text{NH}_2 - (\text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH} - )_r \text{H}$  (式中、 $r$  は少なくとも1である) のものであって、

$q + r$  の合計は少なくとも3であり、任意選択的に1つまたは複数の  $q$  または  $r$  単位は、環状エチレン尿素、または環状エチレンカルバメート単位として存在してもよい、上記 [ 1 ] から [ 4 ] のいずれか一項に記載の方法。

[ 6 ]

次に、得られた環状エチレン尿素をその対応するエチレンアミンへ変換するステップが行われる、上記 [ 1 ] から [ 5 ] のいずれか一項に記載の方法。

10

[ 7 ]

前記エタノールアミン官能性化合物が、A E E A (アミノエチルエタノールアミン)、C A E E A (アミノエチルエタノールアミンのカルバメート)、U A E E A (アミノエチルエタノールアミンの尿素) またはそれらの混合物であり、

前記アミン官能性化合物が、E D A (エチレンジアミン)、E U (エチレン尿素) またはそれらの混合物である、上記 [ 1 ] から [ 6 ] のいずれか一項に記載の方法。

[ 8 ]

A E E A、U A E E A + C A E E A と E D A + E U の比が、1 と等しいか、または1より大きい、上記 [ 7 ] に記載の方法。

20

[ 9 ]

前記エタノールアミン官能性化合物が、M E A (モノエタノールアミン)、C M E A (モノエタノールアミンのカルバメート) またはそれらの混合物であり、

前記アミン官能性化合物が、D E T A (ジエチレントリアミン)、U D E T A (ジエチレントリアミンの尿素) またはそれらの混合物である、上記 [ 1 ] から [ 6 ] のいずれか一項に記載の方法。

[ 10 ]

M E A + C M E A と D E T A + U D E T A の比が、1 より大きく、好ましくは、2 より大きい、上記 [ 9 ] に記載の方法。

[ 11 ]

前記エタノールアミン官能性化合物が、M E A、C M E A またはそれらの混合物であり、

前記アミン官能性化合物が、E D A、E U またはそれらの混合物である、上記 [ 1 ] から [ 6 ] のいずれか一項に記載の方法。

30

[ 12 ]

M E A + C M E A と E D A + E U の比が、2 より大きく、好ましくは、3 より大きい、上記 [ 11 ] に記載の方法。



## フロントページの続き

- (74)代理人 100120134  
弁理士 大森 規雄
- (74)代理人 100104282  
弁理士 鈴木 康仁
- (72)発明者 エドヴィンソン, ロルフ クリスター  
スウェーデン国 エスイー - 4 3 3 3 1 パーティレ, サンクテ パース パッケ 4
- (72)発明者 カンツァー, アイケ ニコラス  
スウェーデン国 エスイー - 4 5 1 6 3 ウデバラ, ディッセンパーベージェン 1 3
- (72)発明者 ラーソン, パー フレデリック オルモ  
スウェーデン国 エスイー 4 1 4 5 9 ヨーテボリ, コメンドースガタン 2 5 エイチ 1 0 0  
1
- (72)発明者 レイク, カール フレデリック  
スウェーデン国 エスイー - 1 5 1 3 2 セーデルテリエ, グロナ ガタン 1 2
- (72)発明者 テン ケイト, アントーン ジェイコブ ベレンド  
オランダ国 エヌエル - 6 8 1 4 エムティー アーネム, パーケンベルクセウエグ 2 2 0

審査官 前田 憲彦

- (56)参考文献 米国特許第 0 4 3 8 7 2 4 9 ( U S , A )  
米国特許第 0 5 4 9 1 2 6 3 ( U S , A )  
特開昭 5 8 - 0 6 9 8 4 7 ( J P , A )

- (58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)  
C 0 7 C  
C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )