

明 細 書

発明の名称：

アルキルアミン組成物及び該アルキルアミン組成物の保存方法

技術分野

[0001] 本開示は、アルキルアミン組成物及び該アルキルアミン組成物の保存方法に関する。

背景技術

[0002] n-ブチルアミンをはじめとするアルキルアミンは、医薬品製造工程や半導体デバイス製造工程で使用されている。このような医薬品製造工程や半導体デバイス製造工程で使用する原料の純度は、できるだけ高いことが望ましい。

[0003] 一方で、アルキルアミンは、保存中に着色や純度の低下を引き起こすことが多い。このような保存中に着色することを防止する方法として、特許文献1には、芳香族アミンにヒドラジンなどを添加することで安定化させ、着色を防ぐ方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平3-287566号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献1に記載の方法では、保存の対象とする化合物に、ヒドラジンからなる添加剤を添加しているため、上記の添加剤自体や添加剤から誘導された物質を含む上記アミン組成物を、医薬品等の製造工程で使
用した際、要求特性に合致しない製品が製造される可能性があるという問題点があった。

[0006] 本開示は、上記課題に鑑み、医薬品等の製造工程で問題となりにくい成分を少量含み、保存安定性に優れ、長期の保存によっても不純物が増加しにく

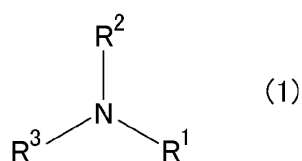
いアルキルアミン組成物及び該アルキルアミン組成物の安定的な保存方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、鋭意検討の結果、アルキルアミンの長期保管中に、イミンが生成することが純度の低下の原因であること、及び、アルキルアミンが微量の水を含んでいる場合、長期保存期間中にイミンの生成による純度の低下を抑えることができ、水を含む不純物の総量も少なくなることを見出し、本開示を完成させるに至った。

[0008] すなわち、本開示のアルキルアミン組成物は、下記一般式（１）で表されるアルキルアミンを９９．５体積％以上含み、水分を１０質量ｐｐｍ以上１００質量ｐｐｍ以下含むことを特徴とする。

[化１]



（一般式（１）においてNは窒素原子である。R¹は、環、ヘテロ原子又はハロゲン原子を有していてもよい炭素数１～１０の炭化水素基である。R²及びR³は、それぞれ独立して、水素原子であるか、あるいは、環、ヘテロ原子又はハロゲン原子を有していてもよい炭素数１～１０の炭化水素基である。但し、炭化水素基は、炭素数が３以上の場合にあっては、分岐鎖構造あるいは環状構造をとっていてもよい。炭化水素基のヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子、硫黄原子又はリン原子である。更に、R¹とR²が共に炭素数１以上の炭化水素基の場合、R¹とR²が直接結合して環状構造をとっていてもよい。更に、R¹又はR²が二重結合で直接結合して環状構造を取る場合に、R³が存在せずに芳香環を形成してもよい。また、R¹、R²及びR³は、同じ炭化水素基であってもよく、異なる炭化水素基であってもよい。また、R¹は、窒素原子と結合するα位の炭素に一つ以上の水素原子を有する。）

[0009] 本開示のアルキルアミン組成物によれば、上記アルキルアミン組成物中に

水分を10質量ppm以上100質量ppm以下含んでいるので、長期にわたって不純物であるイミンの生成を抑制することができる。また、上記アルキルアミン組成物は、水分を10質量ppm以上100質量ppm以下含んでいるが、上記アルキルアミン組成物を医薬品等の製造工程で使用した場合であっても、ごく微量の水分により、要求特性に合致しない製品が製造される可能性は小さい。一方、上記水分を含有することにより、要求特性に合致しない製品が製造される可能性のあるイミンの生成を抑制することができる。さらに、水を、問題となる可能性のある不純物と考えた場合であっても、水を含む不純物の総量も少なくなり、医薬品等として好適に使用することができる。

[0010] 上記アルキルアミン組成物が水分を10質量ppm未満含んでいる場合には、イミンの生成を抑制することが難しくなり、イミンの含有割合が増加するため、医薬品等の製造工程で使用した場合、製品特性に影響を及ぼす可能性が生じる。一方、上記アルキルアミン組成物が水分を、100質量ppmを超えて含んでいると、イミンの含有割合を少なくすることはできるが、医薬品等を製造する際の原料として使用した場合、水分自体が製品特性に影響を及ぼす可能性が生じる。

[0011] 本開示のアルキルアミン組成物では、上記アルキルアミンは、*n*-ブチルアミンであることが望ましい。

上記アルキルアミン組成物において、上記アルキルアミンが*n*-ブチルアミンであると、医薬品製造用の原料や半導体デバイスを製造する際に最適な化合物として使用することができる。

[0012] 本開示のアルキルアミン組成物は、さらに、酸素を1体積ppm以上1000体積ppm以下含んでもよい。

本開示のアルキルアミン組成物は、さらに、酸素を1体積ppm以上1000体積ppm以下含んでも、水分を上記の範囲で含んでいるので、長期にわたってイミンの生成を抑制することができる。

[0013] 本開示のアルキルアミン組成物においては、酸素の含有割合を1体積pp

m未満とすることは難しく、一方、酸素の含有割合が1000体積ppmを超えていると、水分の含有割合が上記範囲であっても、イミンの含有割合が多くなり、医薬品等を製造する際の原料として使用した場合、イミン自体が製品特性に影響を及ぼす可能性が生じる。

[0014] 本開示のアルキルアミン組成物は、上記アルキルアミンを99.9体積%以上含んでいることが望ましい。

本開示のアルキルアミン組成物において、上記アルキルアミンを99.9体積%以上含んでいると、アルキルアミンの純度が高く、かつ、長期にわたって不純物の含有量を少なくすることができるので、より医薬品等として好適に使用することができる。

[0015] 本開示のアルキルアミン組成物の保存方法は、上記のアルキルアミン組成物を容器に充填する充填工程と、上記アルキルアミン組成物が充填された容器を、10℃以上45℃以下で保存する保存工程と、を含むことを特徴とする。

[0016] 本開示のアルキルアミン組成物の保存方法によれば、アルキルアミン組成物を容器に充填する充填工程と、上記アルキルアミン組成物が充填された容器を、10℃以上45℃以下で保存する保存工程と、を含み、アルキルアミン組成物として本開示のアルキルアミン組成物を使用しており、保存の際の容器の温度も10℃以上45℃以下であるので、長期間にわたってイミンの生成を抑制することができる。

[0017] 本開示のアルキルアミン組成物の保存方法において、アルキルアミン組成物が充填された容器を、10℃未満で保存することは、冷却のための費用が増大するため望ましくない。一方、アルキルアミン組成物が充填された容器を、45℃を超える温度で保存しようとする、イミンが生成し易くなるので、望ましくない。

[0018] 本開示のアルキルアミン組成物の保存方法では、25℃で1ヶ月間保存しても、イミン化合物の増加量を100体積ppm以下とすることが可能であり、長期間の保存でも、イミンの生成を抑制することができる。

[0019] 本開示のアルキルアミン組成物の保存方法では、上記容器は、ステンレス鋼（S U S）製、マンガン鋼製、ニッケル鋼製、又は、クロムモリブデン鋼製の容器であることが望ましい。

本開示のアルキルアミン組成物の保存方法において、上記容器が、ステンレス鋼（S U S）製、マンガン鋼製、ニッケル鋼製、又は、クロムモリブデン鋼製の容器であると、上記容器は十分な機械的強度を有するので、安全に保存することが可能であり、また、容器からの不純物の溶出も殆どないので、長期にわたり、上記アルキルアミン組成物を保存しても、イミン等の不純物の増加を抑制することができる。

発明の効果

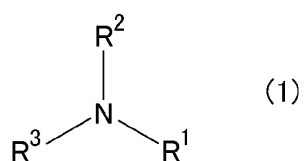
[0020] 本開示のアルキルアミン組成物によれば、上記アルキルアミン組成物は、ごく微量の水分を含んでいるが、微量の水分により、要求特性に合致しない製品が製造される可能性は小さく、長期にわたって医薬品等の製造工程で使用した場合に要求特性に合致しない製品が製造される可能性のあるイミンの生成を抑制することができる。さらに、水を問題となる可能性のある不純物と考えた場合であっても、水を含む不純物の総量も少なくなり、医薬品等として好適に使用することができる。

発明を実施するための形態

[0021] 以下、本開示について詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は本開示の実施形態の一例であり、これらの具体的内容に限定はされない。その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

[0022] 本開示のアルキルアミン組成物は、下記一般式（１）で表されるアルキルアミンを 99.5 体積%以上含み、水分を 10 質量 ppm 以上 100 質量 ppm 以下含むことを特徴とする。

[化2]



(一般式(1)においてNは窒素原子である。R¹は、環、ヘテロ原子又はハロゲン原子を有していてもよい炭素数1～10の炭化水素基である。R²及びR³は、それぞれ独立して、水素原子であるか、あるいは、環、ヘテロ原子又はハロゲン原子を有していてもよい炭素数1～10の炭化水素基である。但し、炭化水素基は、炭素数が3以上の場合にあつては、分岐鎖構造あるいは環状構造をとっていてもよい。炭化水素基のヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子、硫黄原子又はリン原子である。更に、R¹とR²が共に炭素数1以上の炭化水素基の場合、R¹とR²が直接結合して環状構造をとっていてもよい。更に、R¹又はR²が二重結合で直接結合して環状構造を取る場合に、R³が存在せずに芳香環を形成してもよい。また、R¹、R²及びR³は、同じ炭化水素基であってもよく、異なる炭化水素基であってもよい。また、R¹は、窒素原子と結合する α 位の炭素に一つ以上の水素原子を有する。)

[0023] 本開示のアルキルアミン組成物によれば、上記アルキルアミン組成物中に水分を10質量ppm以上100質量ppm以下含んでいるので、長期にわたって不純物であるイミンの生成を抑制することができる。また、上記アルキルアミン組成物は、水分を10質量ppm以上100質量ppm以下含んでいるが、上記アルキルアミン組成物を医薬品等の製造工程で使用した場合であっても、ごく微量の水分により、要求特性に合致しない製品が製造される可能性は小さい。一方、上記水分を含有することにより、要求特性に合致しない製品が製造される可能性のあるイミンの生成を抑制することができる。さらに、水を、問題となる可能性のある不純物と考えた場合であっても、水を含む不純物の総量も少なくなり、医薬品等として好適に使用することができる。

[0024] 上記一般式(1)で表されるアルキルアミンにおいて、上記炭化水素基に含まれてもよいハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子が挙げられる。さらに、炭素数3以上の場合、炭化水素基は、イソプロピル基等の分岐鎖を有する炭化水素基であってもよく、フェニル基等の芳香族系炭化水素基、芳香族以外の共役二重結合を含んでいないシクロ

ヘキシル基等の脂環系炭化水素基であってもよい。上記一般式（１）で表されるアルキルアミンは、五員環構造又は六員環構造を有する複素環式アミンであってもよい。

[0025] 上記アルキルアミンの例として、三級アミンとしては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルエチルアミン又はジエチルメチルアミンが挙げられる。

上記アルキルアミンの例として、二級アミンとしては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、*N*-メチルエチルアミン、*N*-メチルプロピルアミン、*N*-メチルブチルアミン又は*N*-メチルペンチルアミンが挙げられる。

上記アルキルアミンの例として、複素環式アミンとしては、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、ピリジン又はピラジンが挙げられる。

上記アルキルアミンの例として、一級アミンとしては、メチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、イソブチルアミン、*n*-ペンチルアミン、*n*-ヘキシルアミン又は*n*-ヘプチルアミンが挙げられる。

[0026] 上記一般式（１）中、 R^2 及び R^3 が水素原子であることが好ましい。また、上記一般式（１）中、 R^1 がヘテロ原子及びハロゲン原子を有しない炭化水素基であることが好ましい。

また、上記一般式（１）中、 R^1 は、炭素数１～１０の炭化水素基であり、炭素数１～７の炭化水素基であることが好ましく、炭素数３～６の炭化水素基であることがより好ましい。

従って、上記アルキルアミンとしては、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、*sec*-ブチルアミン又はイソブチルアミンが好ましく、*n*-ブチルアミンが特に好ましい。

[0027] 上記アルキルアミン組成物が*n*-ブチルアミン組成物である場合、イソブチルアミン等、*n*-ブチルアミン以外のアルキルアミンの含有割合は、０．０５体積％以下であることが望ましい。*n*-ブチルアミン以外のアルキルア

ミンの含有割合が多いと、医薬品等の製造工程で要求特性に合致しない製品が製造される可能性がある。

[0028] 本開示のアルキルアミン組成物は、上記一般式(1)で表されるアルキルアミンを99.5体積%以上含む、高純度のアルキルアミン組成物であるが、上記アルキルアミンを99.9体積%以上含んでいることが望ましく、99.95体積%以上含んでいることが特に望ましい。上記アルキルアミン組成物がより高純度であると、医薬品製造工程や半導体デバイス製造工程において、より好適に使用することができる。

[0029] 本開示のアルキルアミン組成物は、水分を10質量ppm以上100質量ppm以下含んでいるが、水分を30質量ppm以上80質量ppm以下含んでいることが望ましい。イミンの生成をさらに抑制することができるからである。蒸留等により精製したアルキルアミン中には、水分が10ppm未満含まれている場合があるが、その場合には、超純水等の水分を添加することにより、水分含有割合を調整する。その際、添加する水分の溶存酸素は窒素バブリングなどで予め除去しておくことが望ましい。

[0030] 本開示のアルキルアミン組成物は、酸素を1体積ppm以上1000体積ppm以下含んでいてもよく、10体積ppm以上100体積ppm以下含んでいてもよい。

アルキルアミンは、長期の保存において、イミンを生成し易いが、この際、同時に水も生成する。アルキルアミン組成物の保存中に生成するイミンは、炭素窒素二重結合($C=N$)を有する化合物であり、同時に水(H_2O)も生成するため、アルキルアミン組成物中に含まれる酸素とアミンとが反応して、イミンを生成していることが推定される。従って、アルキルアミン組成物中の酸素が少ない方が、イミンが生成しにくいと考えられるが、酸素の含有割合を1体積ppm未満とすることは、容易ではない。また、アルキルアミン組成物中に、酸素を1000体積ppm以下の割合で含んでいても、アルキルアミン組成物中の水分の含有割合を、10質量ppm以上100質量ppm以下とすることにより、イミンの生成を確実に抑制することができる。

。

[0031] 上記アルキルアミン組成物中には、アルキルアミン、水分、酸素以外の他の不純物が含まれていてもよい。他の不純物としては、不活性ガス、窒素等が挙げられる。これらの不純物の含有割合は、20体積ppm以下が望ましい。

[0032] 次に、上記のアルキルアミン組成物の保存方法について説明する。

本開示のアルキルアミン組成物の保存方法は、本開示の上記アルキルアミン組成物を容器に充填する充填工程と、上記アルキルアミン組成物が充填された容器を、10℃以上45℃以下で保存する保存工程と、を含むことを特徴とする。

[0033] 本開示のアルキルアミン組成物の保存方法では、充填工程として、上記のアルキルアミン組成物を容器に充填する。

この際、液体の状態で充填することが望ましい。本開示のアルキルアミン組成物は、上記温度では、殆どのものが液体であるので、液体の状態で保存容器に充填することができる。本開示のアルキルアミン組成物が常温で気体であっても、圧をかけた状態で充填することにより、液化することができる。この場合、蒸気圧は余り高くないので、通常、ポンプ等に使用される金属製の容器に、ポンプ等を用い、安全に充填することができる。

[0034] 上記アルキルアミン組成物を充填する容器は特に限定されず、例えば、ステンレス鋼（SUS）製、マンガン鋼製、ニッケル鋼製、クロムモリブデン鋼製の容器等が挙げられる。

[0035] 上記アルキルアミン組成物を容器に充填した後、保存する際には、アルキルアミン組成物が充填された容器を、10℃以上45℃以下で保存する。

[0036] 保存する際の温度を10℃未満にしようとすると、保存容器を10℃未満に冷却する必要が生じ、保存のための費用が増大するので好ましくない。一方、保存する際、45℃を超えた温度に設定すると、加熱の必要があり、加熱のための費用がかかり、イミンも生成し易くなるので好ましくない。

[0037] 保存工程では、室温付近の温度での保存が可能な保管庫で、アルキルアミ

ン組成物が充填された容器を保存しておけば問題はないが、25℃前後の恒温での保存が可能な保管庫で保存することが好ましい。

[0038] 本開示のアルキルアミン組成物では、25℃で1ヶ月間保存しても、イミン化合物の増加量が100体積ppm以下とすることができる。従って、本開示のアルキルアミン組成物の保存方法によれば、長期間の保存でも、イミンの生成を十分に抑制することができる。

[0039] 上記アルキルアミン組成物を25℃で1ヶ月間保存した際、イミン化合物の増加量は、80体積ppm以下であることが望ましく、30体積ppm以下であることがより望ましい。

[0040] 所定の期間、アルキルアミン組成物が充填された容器を保存した後、実際に使用する際には、アルキルアミン組成物が保存された容器を現場に移送した後、上記容器をアルキルアミン組成物の沸点又は沸点に近い温度に加温することにより、気化させてガス組成物とし、配管等を介して目的の装置に供給することができる。また、本開示のアルキルアミン組成物を保存した後、アルキルアミン組成物を液体のまま取り出して、配管等を介して目的の装置に供給することもできる。

保管場所と製造装置等とが近い場合には、保存容器と製造装置等を配管で接続しておけば、適宜、本開示のアルキルアミン組成物を製造装置等に供給することができる。

[0041] 上記容器の加温手段としては、例えばマントルヒーターで容器を覆う方法や、温水や蒸気などの熱媒体が流通するジャケットで容器を覆う方法などが挙げられる。

ガス組成物の流量は、所定の装置の構成により異なり、特に限定されないが、ガス組成物の流量の制御は、例えばマスフローコントローラー等により行うことができる。

実施例

[0042] 以下、本開示の実施形態をより具体的に開示した実施例を示す。なお、本開示はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

[0043] [実施例 1]

n-ブチルアミンを含む原料を蒸留することにより、純度が99.99体積%で、水分量が8質量ppmのn-ブチルアミン組成物を得た。酸素濃度は、1体積ppm以上1000体積ppm以下であると考えられる。ここで、酸素濃度は、ガスクロマトグラフ分析装置（GC-2030、株式会社島津製作所製、検出器：FID）を用いて液相分析を実施し、イミン化合物の含有量から換算することができる。具体的には、2molのブチルアミンと1molのO₂から1molのイミン化合物が生成するという推定メカニズムから酸素濃度を算出することができる。

[0044] その後、超純水を添加し、水分含有割合が50質量ppmのn-ブチルアミン組成物を調製した。なお、超純水中の溶存酸素の量は無視できる程度に小さいため、各実施例においてn-ブチルアミン組成物の酸素濃度はほぼ同じである。

[0045] 上記調製により得られたn-ブチルアミン組成物を、室温でSUS製1Lの容器に0.9L充填し、25℃で保管した。

その後、1ヶ月ごとに、内部のn-ブチルアミン組成物のサンプリングを行い、ガスクロマトグラフ分析装置（GC-2030、株式会社島津製作所製、検出器：FID）を用いたガスクロマトグラフィーにより、n-ブチルアミンの純度とイミン化合物（N-ブチルブタンイミン）の含有割合を測定した。また、水分含有割合は、カールフィッシャー水分計（機器：京都電子製 MKC-610）にて測定した。結果を表1に示す。

[0046] [表1]

	n-ブチルアミン純度 (体積%)	水分含有割合 (質量ppm)	N-ブチルブタンイミン 含有割合(体積ppm)
試験前	99.99	50	0
1ヶ月後	99.99	51	10
2ヶ月後	99.99	52	12
3ヶ月後	99.99	54	14

[0047] [実施例 2]

超純水を添加することにより、水分含有割合が90質量ppmのn-ブチルアミン組成物を調製した他は、実施例1と同様に調製により得られたn-ブチルアミン組成物を、室温で容器に充填し、25℃で保管した。そして、1ヶ月ごとに、ガスクロマトグラフィーによりn-ブチルアミン組成物中のn-ブチルアミンの純度とイミン化合物（N-ブチルブタンイミン）の含有割合を測定し、水分含有割合を、カールフィッシャー水分計にて測定した。結果を表2に示す。

[0048] [表2]

	n-ブチルアミン純度 (体積%)	水分含有割合 (質量ppm)	N-ブチルブタンイミン 含有割合(体積ppm)
試験前	99.99	90	0
1ヶ月後	99.99	90	0
2ヶ月後	99.99	91	5
3ヶ月後	99.99	91	5

[0049] [比較例1]

実施例1と同様にn-ブチルアミンを含む原料を蒸留することにより、純度が99.99体積%で、水分量が8質量ppmのn-ブチルアミンを得た後、超純水を全く添加しなかった他は、実施例1と同様に得られたn-ブチルアミン組成物をSUS製1Lの容器に0.9L充填し、25℃で保管した。

[0050] その後、1ヶ月ごとに、ガスクロマトグラフィーによりn-ブチルアミン組成物中のn-ブチルアミンの純度とイミン化合物（N-ブチルブタンイミン）の含有割合を測定し、水分含有割合を、カールフィッシャー水分計にて測定した。結果を表3に示す。

[0051] [表3]

	n-ブチルアミン純度 (体積%)	水分含有割合 (質量ppm)	N-ブチルブタンイミン 含有割合(体積ppm)
試験前	99.99	8	0
1ヶ月後	99.98	20	130
2ヶ月後	99.98	24	141
3ヶ月後	99.98	27	146

- [0052] 表1～表3に示す結果より明らかなように、水分の含有割合が10質量ppm未満の比較例1では時間の経過に伴い、イミン化合物の量が大きく増加し、それに伴って、水分が少し増えたのに対し、水分の含有割合が10質量ppm以上である実施例1及び2ではイミン化合物の量がそこまで大きく増えなかった。水とイミン化合物の合計を不純物の量と考えると、あえて水を添加した方が、イミン化合物の生成を抑えられるため、実施例1及び2の方が比較例1よりも不純物の濃度が少ない結果となった。
- [0053] 本願は、2020年7月3日出願された日本国特許出願2020-115757号を基礎として、パリ条約ないし移行する国における法規に基づく優先権を主張するものである。該出願の内容は、その全体が本願中に参照として組み込まれている。