

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-171927

(43)公開日 平成6年(1994)6月21日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 C 3/14				
C 0 7 C 209/62				
211/27		9280-4H		

審査請求 未請求 請求項の数5(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平5-200823

(22)出願日 平成5年(1993)8月12日

(31)優先権主張番号 A 1 6 3 0 / 9 2

(32)優先日 1992年8月13日

(33)優先権主張国 オーストリア (A T)

(71)出願人 390014199

ヘミー・リンツ・ゲゼルシャフト・ミッ

ト・ベシュレンクテル・ハフツング

CHEMIE LINZ GESELLS

CHAFT MIT BESCHRANK

TER HAFTUNG

オーストリア国、リンツ、ザンクト・ペー

ターストラッセ、25

(72)発明者 クルト・アルフレート・ハックル

オーストリア国、リンツ、アンツエンブル

ベルストラッセ、3

(74)代理人 弁理士 江崎 光史 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 イソシアン酸をN，N-ジ置換された尿素の分解によって製造する方法

(57)【要約】

【目的】 イソシアン酸をN，N-ジ置換された尿素の分解によって製造

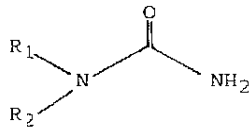
【構成】 N，N-ジ置換された尿素を高められた温度で分解し、低揮発性の第二アミン及びイソシアン酸——これは頂部に流出する——となすことを特徴とする、イソシアン酸の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 N, N- ジ置換された尿素を高められた温度で分解し、低揮発性の第二アミン及びイソシアン酸——これは頂部に流出する——となすことを特徴とする、イソシアン酸の製造方法。

【請求項2】 使用されたN, N- ジ置換された尿素は、式 I

【化1】



(式中R₁ 及びR₂ は、同一又は異なり、線状、分枝状又は環状(C₁-C₂₄)-アルキル基——これは非置換であるか又は(C₁-C₆)-アルコキシ又はフェニルによって置換されている——、又はフェニル基——これは非置換であるか又は(C₁-C₆)-アルキル、(C₁-C₆)-アルコキシ、ヒドロキシル、ハロゲン、ニトロ又はアミノによって置換されている——である。)の化合物である、請求項1記載の方法。

【請求項3】 使用されるN, N- ジ置換された尿素は、R₁ およびR₂ が線状、分枝状又は環状(C₄-C₂₀)-アルキル基又はベンジル基である式Iの化合物である、請求項1記載の方法。

【請求項4】 尿素の分解を、希釈剤なしで又は反応条件下で不活性である希釈剤中で、場合によりイソシアン酸に対する溶剤及び(又は)不活性ガスの流れと組合せて実施する、請求項1記載の方法。

【請求項5】 反応温度は、約150~300℃、特に好ましくは180~260℃である、請求項1記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、イソシアン酸をN, N- ジ置換された尿素の分解によって製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】その高い反応性によって、イソシアン酸は多くの化合物の合成に関する価値あるC-1構造単位を示す。

【0003】ヨーロッパ特許公開第0, 124, 704号公報によれば、熔融された尿素を流動床中で加熱し、イソシアン酸/アンモニア混合物となすことで製造することができる。しかしこの混合物からイソシアン酸を単離することは、困難である。というのはアンモニア/イソシアン酸混合物が冷えた時に極めて容易に異性化して再び尿素となるアンモニウムイソシアナートを形成するからである。

【0004】尿素をアンモニアの除去と同時に熱分解することは、ケミカルアブストラクト、第81巻(197

4) 172444m及び第82巻(1975) 173135μかさ公知である。しかし固体、すなわちシアヌル酸を形成し、それは330~600℃で分解して、イソシアン酸としなければならない。分解は徐々にしか進行せず、終結しない。ヨーロッパ特許公開第0416236号公報には、第三アミン又はエーテルの添加によってイソシアン酸/アンモニア混合物からアンモニアを分離する改良法が記載されているが、本発明の目的は、実施するのに簡単である及び後続の分離段階なしに高収率かつ高純度でイソシアン酸が得られるイメシアン酸の新規分離方法を見出すことである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】したがって本発明は、イソシアン酸の製造方法に関し、N, N- ジ置換された尿素を高められた温度で分解し、低揮発性の第二アミン及びイソシアン酸——これは頂部に流出する——となすことを特徴とする。

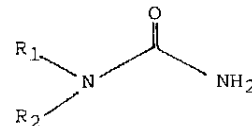
【0006】

【課題を解決するための手段】原則的に、イソシアン酸を本発明による方法によって製造するのに適する出発化合物は、すべてのN, N- ジ置換された尿素であり、これは熱の作用下に分解して、イソシアン酸及び低揮発性の第二アミンとなる。

【0007】好ましいN, N- ジ置換された尿素は、式 I

【0008】

【化2】



【0009】(式中R₁ 及びR₂ は、同一又は異なり、線状、分枝状又は環状(C₁-C₂₄)-アルキル基——これは非置換であるか又は(C₁-C₆)-アルコキシ又はフェニルによって置換されている——、又はフェニル基——これは非置換であるか又は(C₁-C₆)-アルキル、(C₁-C₆)-アルコキシ、ヒドロキシ、ハロゲン、たとえばクロル又はブロム、ニトロ又はアミノによって置換されている——である。)の化合物である。

【0010】アルキル基の例は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、s-ブチル、t-ブチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、シクロヘキシル又はシクロヘプチル基である。(C₁-C₆)-アルコキシ基の例は、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ又はヘキシルオキシである。置換されたフェニル基の例は、トリル、アミノフェニル又はクロロフェニル基である。

【0011】特に好ましい出発化合物の例は、N, N- ジブチル尿素、N, N- ジヘキシル尿素、N, N- ジオクチル尿素、N, N- ジドデシル尿素、N, N- ジヘキ

サデシル尿素、N, N- ジオクタデシル尿素、N, N- ジシクロヘキシル尿素及びN, N- ジベンジル尿素である。置換された尿素を、ヨーロッパ特許公開第0471983号公報に記載されている様に、たとえば尿素のN-アルキル化を介して製造することができる。

【0012】置換された尿素を、液体形で又は熔融物として、希釈剤の使用なしに使用することができる。しかし分解を、反応条件下に不活性である希釈剤中で実施することもできる。適する希釈剤は、脂肪族又は芳香族炭化水素、たとえばドデカン、ヘキサデカン、オクタデカン、トルエン及びキシレン、エーテル、たとえばジエチレングリコールジブチルエーテル、パラフィン又はその混合物である。ヘキサデカン及びジエチレングリコールジブチルエーテルを使用するのが好ましい。

【0013】しかし尿素の分解によって形成されたアミンも希釈剤として使用することができる。更なる可能性は、反応混合物に、イソシアン酸に対する溶剤を加えねばならない。この溶剤は、イソシアン酸を重合から妨げる又はイソシアン酸を終結によって安定化する。次いで反応が終了した時、コールドトラップ中でイソシアン酸と共に縮合して、取扱を容易にする純粋なイソシアン酸の澄明な溶液を生じる。イソシアン酸の溶剤の例は、脂肪族又は芳香族炭化水素であり、これは場合によりハロゲン化された、たとえばクロロホルム、メチレンクロライド、トルエン及びキシレン及びビエーテル、たとえばテトラヒドロフラン、ジオキサン、ジイソプロピルエーテル、ジエチルエーテル、*tert*-ブチルメチルエーテル、ジエトキシエタン、ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジアルキルエーテル又はトリエチレングリコールアルキルエーテルであり、但し溶剤の沸点は使用される反応温度よりも高くないことに限定される。しかし好ましくはトルエン又はエーテル、たとえばジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチルエーテル、ジエトキシエタン又はジメトキシエタンを加える。添加される溶剤の量は、コールドトラップ中に得られるイソシアン酸の溶液の濃度がほぼ10%である様な量である。

【0014】反応温度は使用される尿素により約90~400°C、好ましくは約150~300°C、特に好ましくは180~260°Cである。形成されたイソシアン酸を、いくつかの方法で単離することができる。

【0015】しかしたとえばイソシアン酸又はイソシアン酸/溶剤混合物を蒸留し、液体窒素で冷却されたコールドトラップ中でこれを凝縮し、上記適する溶剤の1つ中に吸収させるが十分である。しかし上記溶剤の沸点は、反応温度以上であってもよい。

【0016】第二アミン及びイソシアン酸の分離を改良

するために、分別カラムを使用することもできる。それによってすべての添加アミンを縮合希釈剤によって洗滌して反応混合物に戻すか又はイソシアン酸を反応混合物から不活性ガスの流れによって、たとえば窒素の流れ又はCO₂の流れによって除去する。

【0017】イソシアン酸の単離に示された処理を、個々に又は組合せて適用することができる。上記方法の変法を、バッチ法又は連続的に、たとえば薄膜蒸発器又は充填カラム中で実施することができる。

【0018】イソシアン酸をこの方法によって高収率でかつ高純度で得られる。この方法で得られたイソシアン酸を、2~3週間-80°C~-20°Cの温度で純粋な形で又は溶液として貯蔵するか又は溶剤中に吸着させ、直ちに適切な反応成分の添加によって更に処理することができる。

【0019】分解の第二生成物として形成された第二アミンを、たとえば減圧下に蒸留して精製し、種々の反応のための出発化合物として使用する、あるいは第二アミンばかりでなく未反応の置換された尿素の少量を含有する底部生成物及び場合により希釈剤を、そのまま更に後処理することなく、たとえばヨーロッパ特許第410168号明細書による新規置換された尿素の製造に再使用することができる。

【0020】

【実施例】以下に本発明を例によって説明する。

〔例1〕

イソシアン酸のバッチ製造

ヘキサデカン中にジベンジル尿素を有する2%溶液(1g/49g希釈剤)を適する装置中に入れる。この装置は、不活性ガス及びイソシアン酸に対する添加溶剤に関する導入手段、温度計、連結された加熱可能な長さ20cmビッグローカラム、通常のコンデンサーから成る。次いで上記溶液を、窒素流(171/h)を同時に導入しながら200°Cに加熱する。ジエチルエーテルを、更に底部に計量的に加える(80ml/h)。

【0021】形成されたイソシアン酸及びジエチルエーテルを、氷水で冷やされたガス-洗滌ボトル中に吸収し、ジエチルエーテルで充填する。収率を測定するために、ガス-洗滌ボトルから有機相を水で抽出し、イソシアン酸の含有量をAgNO₃で電位差滴定するか又は有機相を水性NaOHで抽出し、過剰のNaOHをHClで逆-滴定する。

【0022】収率：86%

次の例は、例1と同様に実施する：

【0023】

【表1】

表 1

尿素	希釈剤	溶液の濃度 重量%	T (°C)	N ₂ 流	イソシアン酸 に対する溶剤	収率 (%)
2. ジベンジル- 尿素	ヘキサデカン	5	250	7 l/h	ジエチルエーテル 40 ml/h	57
3. ジベンジル- 尿素	ヘキサデカン	10	200	17 l/h	ジエチルエーテル 80 ml/h	50
4. ジベンジル- 尿素	ヘキサデカン	5	200	17 l/h	ジエチルエーテル 40 ml/h	69
5. ジベンジル- 尿素	ヘキサデカン	5	200	34 l/h	—	69
6. ジベンジル- 尿素	ヘキサデカン	5	200	17 l/h	ジエトキシエタン 80 ml/h	80
7. ジベンジル- 尿素	ヘキサデカン	5	200	17 l/h	ジエチルエーテル 80 ml/h	65

【0024】〔例8〕

薄膜蒸発器中で連続製造

ヘキサデカン中でジオクチル尿素有する5重量%溶液を、1時間かけて230°Cの温度で維持された薄膜蒸発器中に計量して添加する。薄膜蒸発器中で不活性ガスの流出速度は171/h N₂である。形成されたイソシアン酸を水で(15°C)で冷やされた受器中に吸収し、トルエン50mlで充填する。

【0025】収率を測定するために、トルエン溶液を水酸化ナトリウム溶液で抽出し、イソシアン酸の含有量を塩酸で逆滴定によって測定する。

収率：50%

〔例9〕ラッシュヒリングを装填しかつ通常のコンデンサーの付いた充填されたカラムを、250°Cに加熱し、ヘキサデカン中にジオクチル尿素有する5重量%溶液を頂部(10ml/h)に導く。171/h N₂を底部に導く。除去ガス及び形成されたイソシアン酸をコンデンサー中で室温に冷却し、ジエチルエーテルで満たされたガス-洗滌ボトル中に吸収し、氷水で冷やす。

【0026】収率を、例8と同様に測定する。

収率：86%

〔例10〕処理を例9と同様に行う。

【0027】ジエチレングリコールジブチルエーテル中にジオクチル尿素有する5重量%溶液、充填速度10ml/h、51/h N₂、反応温度200°C。

収率：48%

〔例11〕処理を例9と同様に行う。

【0028】ジエラレングリコールジブチルエーテル中にジベンジル尿素有する5重量%溶液、充填速度20ml/h、イソシアン酸に対する溶剤としてジエチルエーテル80ml/h、171/h N₂、反応温度200°C。

【0029】収率：75%

〔例12〕処理を例9と同様に行う。

【0030】ジエチレングリコールジブチルエーテル中にジオクチル尿素有する5重量%溶液、充填速度10ml/h、171/h N₂、イソシアン酸の溶剤としてジエチレングリコールジブチルエーテル80ml/h、反応温度240°C。

【0031】収率：80%

〔例13〕処理を例9と同様に行う。

【0032】ジエチレングリコールジブチルエーテル中にジオクチル尿素有する10重量%溶液、充填速度20ml/h N₂、イソシアン酸の溶剤としてジエチレングリコールジブチルエーテル80ml/h、反応温度240°C。

【0033】収率：68%

【0034】

【発明の効果】本発明の方法によればイソシアン酸を高収率及び高純度で得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 マルティン・ミュールナー
オーストリア国、リンツ、アルター・マル
クト、1

(72)発明者 エーリッヒ・シユルツ
オーストリア国、アンスフエルデン、ミッ
テルバウエエルストラーセ、9

(72)発明者 ゲルハルト・シユテルン
オーストリア国、ゾンバルク、ウンタール
ーデルスバッハ、7

(72)発明者 ハイイツ・フアルク
オーストリア国、リンツ、レオンフエルト
ナーストラーセ、150/13