

(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6-157449

(43)公開日 平成6年(1994)6月3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 7 C 265/04		9160-4H		
209/62				
211/03		9280-4H		
211/27		9280-4H		
263/06				

審査請求 未請求 請求項の数4(全 4 頁)

(21)出願番号	特願平5-200824	(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 GESELLSCHAFT MIT BESCHRANKTER HAFTUNG オーストリア国、リンツ、ザンクト・ペーターストラーセ、25
(22)出願日	平成5年(1993)8月12日	(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、アンツエングルベルストラーセ、3
(31)優先権主張番号	A 1 6 3 1 / 9 2	(74)代理人	弁理士 江崎 光史 (外3名)
(32)優先日	1992年8月13日		
(33)優先権主張国	オーストリア (AT)		

最終頁に続く

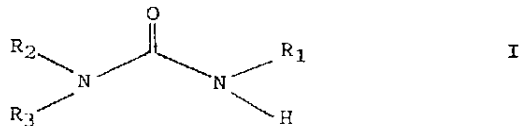
(54)【発明の名称】 N, N, N' - トリ置換された尿素の分解によってイソシアナートを製造する方法

(57)【要約】

【目的】 N, N, N'-トリ置換された尿素の分解によってイソシアナートを製造

【構成】

【化1】

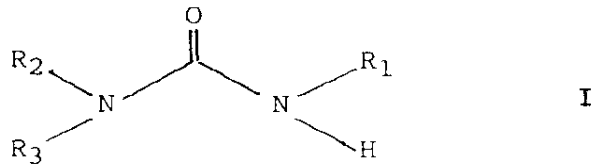


(式中R₁, R₂ 及びR₃ は同一又は異なり、線状、分枝状又は環状 (C₁-C₂₄)-アルキル基であり、これは非置換であるか又は (C₁-C₆)-アルコキシ、場合により置換されたフェニル、ハロゲン又は使用される反応条件下に不活性である他の基によって置換されている、あるいはR₂ 及びR₃ は一緒になって場合により更にヘテロ原子を含有することができるヘテロ環状非芳香環である。)のN, N, N'-トリ置換された尿素を、反応条件下で不活性である希釈剤中で高められた密度で分解し、式R₁ NCOの高揮発性イソシアナートに及び式R₂ R₃ NHの低揮発性第二アミン——この沸点は、イソシア

ナートの沸点以上であり、使用される反応温度以上である——となし、その後イソシアナートをキャリアーガス流によって頂部に流出することを特徴とする、イソシアナートの製造方法。

【特許請求の範囲】
【請求項1】 式I

【化1】



(式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は同一又は異なり、線状、分枝状又は環状 (C_1 - C_{24})-アルキル基であり、これは非置換であるか又は (C_1 - C_6)-アルコキシ、場合により置換されたフェニル、ハロゲン又は使用される反応条件下に不活性である他の基によって置換されている、あるいは R_2 及び R_3 は一緒になって場合により更にヘテロ原子を含有することができるヘテロ環状非芳香環である。)のN, N, N'-トリ置換された尿素を、反応条件下で不活性である希釈剤中で高められた温度で分離し、式 R_1 NCO の高揮発性イソシアナートに及び式 R_2 、 R_3 NH の低揮発性第二アミン——この沸点は、イソシアナートの沸点以上であり、使用される反応温度以上である——となし、その後イソシアナートをキャリアーガス流によって頂部に流出することを特徴とする、イソシアナートの製造方法。

【請求項2】 使用される式IのN, N, N'-トリ置換された尿素に於て、 R_1 は線状、分枝状又は環状 (C_2 - C_{10})-アルキル基又はベンジル基、 R_2 及び R_3 は線状、分枝状又は環状 (C_4 - C_{20})-アルキル基又はベンジル基である、請求項1記載の方法。

【請求項3】 反応温度は約150-300℃、好ましくは220-280℃である、請求項1記載の方法。

【請求項4】 尿素を約0.01-100ミリバールの減圧下で分解する、請求項1記載の方法。

【発明の詳細な説明】

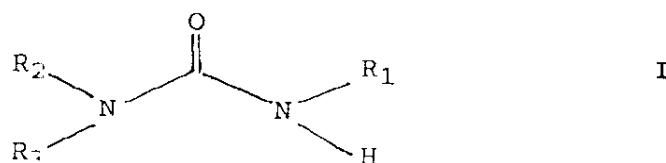
【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、N, N, N'-トリ置換された尿素の分解によってイソシアナートを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】イソシアナートは、経済的に重要な中間体のグループを示し、この中間体は特にプラスチック工業で、ラッカーの製造及び植物保護剤の製造で使用される。

【0003】このために多くのイソシアナートの公知製



【0010】(式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は同一又は異なり、線状、分枝状又は環状 (C_1 - C_{24})-アルコキシ、場

造方法があり、これらはいくつかの欠点を有する。かくしてたとえば以前の方法は、出発材料として主にホスゲン又はホスゲン誘導体を使用する。一方ホスゲンの使用を避けるより最近の方法は、イソシアナートの少ない収率しか得られない。また多くの方法は、使用される出発材料が、熱的に分解される置換された尿素であると、すでに記載されている。

【0004】フランス特許第1,473,821号明細書中に、トリ置換された尿素を、200℃以下の温度で40以下の誘電率を有する溶剤中で分解してイソシアナ酸エステルとアミンとなす。しかしイソシアナートは約60%の収率でしか得られない。

【0005】米国特許第3,936,484号明細書には、ジ置換された尿素の熱分解方法、特にトルエン2,4-ジイソシアナートの製造方法が提案されている。形成されたアミンを、更に溶剤を加えることができるキャリアーガスの流れによって反応混合物から除去するのが好ましい。

【0006】しかしながらこの方法の欠点は、主に形成されたアミンしか頂部に流出することができず、実際の生成物は底部に残存し、次いで単離し、精製しなければならないことであり、良好な収率が更に溶剤を添加して得られることである。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】驚くべきことに、本発明者は、使用される出発化合物が特にN, N, N'-トリ置換された尿素であるイソシアナートの製造方法を見出した。そしてこれはホスゲンを使用せず、所望のイソシアナートを簡単な方法でかつ高収率及び高純度で提供する。

【0008】

【課題を解決するための手段】したがって式I

【0009】

【化2】

合により置換されたフェニル、ハロゲン又は使用される反応条件下に不活性である他の基によって置換されてい

る、あるいは R_2 及び R_3 は一緒になって場合により更にヘテロ原子を含有することができるヘテロ環状非芳香環である。)のN, N, N'-トリ置換された尿素を、反応条件下で不活性である希釈剤中で高められた温度で分解し、式 R_1 NCOの高揮発性イソシアナートに及び式 R_2 R_3 NHの低揮発性第二アミン——この沸点は、イソシアナートの沸点以上であり、使用される反応温度以上である——となし、その後イソシアナートをキャリアーガス流によって頂部に流出することを特徴とする、イソシアナートの製造方法に関する。

【0011】原則的に適する出発化合物は、すべてのN, N, N'-トリ置換された尿素であり、これは熱の作用下に分解して高揮発性のイソシアナートに及び低揮発性の第二アミンとなり、その沸点は、イソシアナートの沸点以上及び反応温度以上である。この様な化合物は式I (式中、 R_1 , R_2 及び R_3 は同一又は異なり、線状、分枝状又は環状(C_1 - C_{24})-アルキル基であり、これは非置換である又は(C_1 - C_6)-アルコキシ、場合により置換されたフェニル、ハロゲン又は他の基——これは使用される反応条件下に不活性である、たとえばメチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-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、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、シクロヘキシル又はベンジル——によって置換されている。)の化合物である。

【0012】(C_1 - C_6)-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。たとえばフェニル基は、特に(C_1 - C_4)-アルキル、(C_1 - C_4)-アルコキシ、ハロゲン、アミノ又はニトロによって置換されていてよい。また R_2 及び R_3 は一緒になってヘテロ環状非芳香族環を形成することができ、更にヘテロ原子、たとえばピロリジン、ピペリジン、ピペラジン又はモルホリンを含有することができる。

【0013】好ましい出発化合物は、式I (式中 R_1 は線状、分枝状又は環状(C_2 - C_{10})-アルキル基又はベンジル基、 R_2 及び R_3 は線状、分枝状又は環状(C_4 - C_{20})-アルキル基又はベンジル基である)の化合物である。

【0014】したがって特に好ましいN, N, N'-トリ置換尿素は、特にN, N-ジオクチル-N'-エチル尿素、N, N-ジオクチル-N'-プロピル尿素、N, N-ジシクロヘキシル-N'-プロピル尿素、N, N-ジオクチル-N'-イソプロピル尿素、N, N'-ジベンジル-N'-ブチル尿素、N, N-ジオクチル-N'-ブチル尿素、N, N-ジオクチル-N'-ベンジル尿素及びN, N-ジオクチル-N'-ベンジル尿素及びN, N-ジオクチル-N'-シクロヘキシル尿素である。

【0015】尿素を、ヨーロッパ特許第0471983号明細書中に記載した様に、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。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、尿素の分解によって形成されるアミンも希釈剤として使用できるが、より高く沸騰する脂肪族又は芳香族炭化水素、たとえばテトラデカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカン、パラフィン又はその混合物である。反応温度は、使用される尿素に応じて約90~400℃、好ましくは150~300℃、特に好ましくは210~280℃である。イソシアナートを不活性ガス流によって、たとえば窒素又はアルゴンの流れによって反応混合物から単離する。次いでイソシアナートをコールドトラップ中で凝縮するか又は溶剤中に吸収する。イソシアナートに適する溶剤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ている。たとえばクロロホルム、メチレンクロライド、トリクロロエチレン及びトルエン及びエステル、たとえばテトラヒドロフランである。溶剤又はその一部をすでに不活性ガス流と共に蒸気として導入するか又は分解開始前に反応混合物中に導することができる。

【0016】所望ならば、反応を減圧又は高められた圧力下を実施することもできる。圧力を出発材料及び形成された最終生成物に従って所望の値に調整する。反応時間は反応温度、反応圧力及び出発化合物に応じて15~120分間である。分解の間底部に残存する第二アミンを、たとえば減圧下に蒸留して、種々の反応のための出発化合物として使用することができる。所望のイソシアナートが高純度で及び99.9%までの収率で得られる。

【0017】

【実施例】次に本発明を例によって説明する。

〔例1〕エチルイソシアナート

温度-調節される反応容器、反応混合物中に不活性ガス流を導入しかつ理想的に分配する装置及び生成物分離を促進するカラム(たとえば金属-被覆された30cmビグロウカラムを使用する。)を有する装置中にN, N-ジオクチル-N'-エチル尿素5gを、ヘキサデカン50g及び $CHCl_3$ 2.5g中に約250℃で30分間加熱する。

【0018】この時間の後、形成されたエチルイソシアナートを反応混合物から窒素の流れ(約2l/h)によって除去し、液体窒素で冷却されたコールドトラップ中で $CHCl_3$ 溶液として凝縮する。

【0019】収率: 97%

〔例2〕プロピルイソシアナート

例1に記載した装置中に、N, N-ジシクロヘキシル-N'-プロピル尿素5gを約250℃で40分間ヘキサデカン50g中で加熱し、形成されたプロピルイソシアナートを反応混合物から窒素流によって除去し、液体窒素で冷却されたコールドトラップ中で凝縮する。

【0020】収率: 99.9%

次の化合物を同様に製造する：

生成物	出発化合物	溶剤
1 i- プロピルイソシアナート	N, N- ジオクチル -N'- イソプロピル尿素	ヘキサデカン
2 ブチルイソシアナート	N, N- ジオクチル -N'- ブチル尿素	ヘキサデカン
3		パラフィン オクタデカン
4	N, N- ジベンジル -N'- ブチル尿素	ヘキサデカン
5 t- ブチルイソシアナート	N, N- ジオクチル -N'- t- ブチル尿素	ヘキサデカン
6 シクロヘキシル イソシアナート	N, N- ジオクチル -N'- シクロヘキシル尿素	ヘキサデカン
7 ベンジルイソシアナート	N, N- ジオクチル -N'- ベンジル尿素	ヘキサデカン

【0021】

な方法で高収率及び高純度で得られる。

【発明の効果】本発明は、所望のイソシアナートを簡単

フロントページの続き

(72)発明者 ハイイツ・ファルク
オーストリア国、リンツ、レオンフェルト
ナーストラーセ、150/13