



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 105026367 B

(45)授权公告日 2019.05.21

(21)申请号 201480011544.6

(22)申请日 2014.02.28

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105026367 A

(43)申请公布日 2015.11.04

(30)优先权数据

2013-042863 2013.03.05 JP

2013-042867 2013.03.05 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.08.31

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/055144 2014.02.28

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/136690 JA 2014.09.12

(73)专利权人 旭化成株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 篠畑雅亮 小杉裕士 三宅信寿

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 丁香兰 李洋

(51)Int.Cl.

C07C 333/04(2006.01)

C07C 331/30(2006.01)

C07C 333/06(2006.01)

C07C 333/08(2006.01)

(56)对比文件

US 4997967 A, 1991.03.05,

JP S56158758 A, 1981.12.07,

CN 103140473 A, 2013.06.05,

JOHN G. ERICKSON. Reactions of Long-chain Amines. VI. Preparation of Thioureas.《Journal of Organic Chemistry》.1956,第21卷(第4期),第483-484页.

高中良 等.异硫氰酸酯的合成.《农药》.2009,第48卷(第5期),

审查员 杨莹

权利要求书1页 说明书56页 附图5页

(54)发明名称

异硫氰酸酯的制造方法

(57)摘要

本发明涉及:制造异硫氰酸酯的方法,其以有机伯胺和硫脲作为原料来制造异硫氰酸酯;N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的输送用和储藏用组合物,其含有N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯和羟基化合物,羟基化合物的羟基当量相对于N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的氨基甲酸酯基当量之比为1~100的范围;具有硫脲基的化合物的输送用和储藏用组合物,其含有具有硫脲基的化合物和羟基化合物,羟基化合物的羟基当量相对于具有硫脲基的化合物的硫脲基当量之比为1~100的范围;以及异硫氰酸酯组合物,其含有异硫氰酸酯与具有特定官能团的化合物。

1. 一种制造异硫氰酸酯的方法,其以有机伯胺和硫脲作为原料来制造异硫氰酸酯,其包括下述工序:

工序(a),使所述有机伯胺与所述硫脲和羟基化合物发生反应,制造N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯和氨,分离所述氨;以及

工序(b),对所述N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯进行热分解,制造异硫氰酸酯,

在所述工序(a)中,将所述羟基化合物的一部分或全部以及除N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯以外的具有硫代羰基的化合物的一部分或全部与所述氨一起以气相成分的形式进行分离;

使用该气相成分进行下述工序:

工序(Y),将含有所述氨、所述羟基化合物和所述具有硫代羰基的化合物的气相成分导入到冷凝器中,将所述羟基化合物和所述具有硫代羰基的化合物冷凝,

在所述工序(Y)中,待冷凝的所述羟基化合物的量(H)相对于待冷凝的所述具有硫代羰基的化合物的量(T)之比(H/T)为1以上。

2. 如权利要求1所述的方法,其中,在通过工序(Y)未被冷凝的混合气体中,硫代羰基数相对于氨分子数之比为1以下。

异硫氰酸酯的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及异硫氰酸酯的制造方法、N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的输送用和储藏用组合物以及异硫氰酸酯组合物。

背景技术

[0002] 具有异硫氰酸酯基的化合物作为可带来抗菌效果的活性剂而为人所知。例如,在日本芜菁、小松菜、蔓青(野沢菜)等十字花科十字花属植物中含有芳烷基异硫氰酸酯、链烯基烷基异硫氰酸酯、甲基亚磺酰基烷基异硫氰酸酯等各种异硫氰酸酯配糖体(葡萄糖异硫氰酸盐),它们通过黑芥子酶的作用分别转换为异硫氰酸酯,显示出了抗菌作用、防癌效果、抗炎作用等各种生理活性作用,从而引起了人们的注意。

[0003] 异硫氰酸酯多数情况下是像上述那样对植物中所含有的成分等进行提取并加以利用的,关于制造异硫氰酸酯的方法,目前为止也提出了几种方法。例如,在专利文献1、非专利文献1中,公开了基于烯烃、环氧化合物、卤化物与硫氰酸的反应的制造方法,在非专利文献2中公开了基于二硫代氨基甲酸盐与氯甲酸酯的反应的制造方法。此外,在专利文献2中公开了基于氨基化合物与硫光气的反应的制造方法,在专利文献3中公开了使胺化合物与硫氰酸的铵盐或碱金属盐发生反应来生成硫脲基、对其进行加热来制造异硫氰酸酯的方法。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:美国专利第3111536号说明书

[0007] 专利文献2:美国专利第2824887号说明书

[0008] 专利文献3:日本专利公开平4-270260号

[0009] 非专利文献

[0010] 非专利文献1:Chem.Pharm.Bull.(Tokyo),8,486,1960年

[0011] 非专利文献2:Org.Synth.,III,599,1955年

发明内容

[0012] 发明所要解决的课题

[0013] 如上所述,关于异硫氰酸酯的制造,研究出了各种方法。但是,在使用硫氰酸的方法中,硫氰酸本身不稳定,难以进行在反应体系内制造硫氰酸并直接用于异硫氰酸酯的制造等的处理。另外,在使用硫氰酸的铵盐或碱金属盐的方法中,通过反应会产生与异硫氰酸酯基等摩尔量的盐,其处理需要很大的工作量和成本。在基于硫光气的方法中,通过反应会生成有毒的硫化氢,因而其无害化处理成为很大的负担。此外,由于难以对在这些方法中副生成的化合物与异硫氰酸酯进行分离精制,因而多数情况下这些副生成的化合物会在异硫氰酸酯中微量混入,成为异硫氰酸酯的储藏稳定性降低的原因。

[0014] 本发明的目的之一在于提供一种异硫氰酸酯的制造方法,该方法使用容易处理的

化合物,可简便地制造异硫氰酸酯而不会副生成有毒化合物。此外,本发明的其他目的在于提供适于制造N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的含有具有硫脲基的化合物的组合物、适于通过N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的热分解来制造异硫氰酸酯的含有 N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的组合物、使用该组合物的异硫氰酸酯的制造方法、以及储藏稳定性良好的异硫氰酸酯组合物。

[0015] 解决课题的手段

[0016] 本发明人对于上述课题反复进行了深入研究,结果发现,通过利用以有机伯胺和硫脲作为原料来制造异硫氰酸酯方法、以及将该方法中的副生成气体成分以特定组成的气相成分的形式进行回收的方法,能够容易地制造N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯,并且发现了适于该方法的含有具有硫脲基的化合物的特定组合物和含有N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的特定组合物,进而发现了含有特定化合物的异硫氰酸酯组合物,从而完成了本发明。

[0017] 即,本发明如下所述。

[0018] 首先,作为本发明的第1方式,提供了下述方法:

[0019] [1]以有机伯胺和硫脲作为原料来制造异硫氰酸酯的方法;

[0020] [2]如[1]所述的方法,其包括使有机伯胺与硫脲发生反应来制造具有硫脲基的化合物和氨的工序(1),以及对该具有硫脲基的化合物进行热分解、将所生成的异硫氰酸酯和氨分离的工序(2);

[0021] [3]如[1]所述的方法,其包括使有机伯胺与硫脲发生反应、将所生成的异硫氰酸酯与氨进行分离的工序(I);

[0022] [4]如[1]所述的方法,其包括:使有机伯胺与硫脲发生反应来制造具有硫脲基的化合物和氨的工序(A);使该具有硫脲基的化合物与羟基化合物发生反应来制造N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯和氨、并分离该氨的工序(B);以及对该N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯进行热分解来制造异硫氰酸酯的工序(C);

[0023] [5]如[1]所述的方法,其包括:使有机伯胺与硫脲和羟基化合物发生反应来制造N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯和氨、并分离该氨的工序(a);以及对该N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯进行热分解来制造异硫氰酸酯的工序(b);

[0024] [6]如[2]所述的方法,其中,与工序(1)同时和/或在工序(1)之后进一步进行将具有硫脲基的化合物与氨进行分离的工序(X);

[0025] [7]如[4]所述的方法,其中,与工序(A)同时和/或在工序(A)之后进一步进行将具有硫脲基的化合物与氨进行分离的工序(X);

[0026] [8]如[4]所述的方法,其中,在工序(B)中,将羟基化合物的一部分或全部以及除N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯以外的具有硫代羰基的化合物的一部分或全部与氨一起以气相成分的形式进行分离;使用该气相成分进行工序(Y),在工序(Y)中,将含有氨、羟基化合物和具有硫代羰基的化合物的气相成分导入到冷凝器中,将羟基化合物和具有硫代羰基的化合物冷凝;

[0027] [9]如[5]所述的方法,其中,在工序(a)中,将羟基化合物的一部分或全部以及除N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯以外的具有硫代羰基的化合物的一部分或全部与氨一起以气相成分的形式进行分离;使用该气相成分进行工序(Y),在工序(Y)中,将含有氨、羟基化合物和具有硫代羰基的化合物的气相成分导入到冷凝器中,将羟基化合物和具有硫代羰基

的化合物冷凝；

[0028] [10]如[8]或[9]所述的方法,其中,在工序(Y)中,待冷凝的羟基化合物的量(H)相对于待冷凝的上述具有硫代羰基的化合物的量(T)之比(H/T)为1以上;

[0029] [11]如[10]所述的制造方法,其中,在通过工序(Y)未被冷凝的混合气体中,硫代羰基数相对于氨分子数之比为1以下。

[0030] 作为本发明的第2方式,提供下述组合物:

[0031] [12]一种N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的输送用和储藏用组合物,其含有N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯和羟基化合物,羟基化合物的羟基当量相对于N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的氨基甲酸酯基当量之比为1~100的范围;

[0032] [13]如[12]所述的组合物,其中,该N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯为使有机伯胺与硫脲和羟基化合物发生反应而得到的N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯;

[0033] [14]如[12]或[13]任一项所述的组合物,其中,该组合物进一步含有选自由硫脲、N-无取代-O-取代硫代氨基甲酸酯、硫代碳酸酯、具有硫脲基的化合物、二硫代缩二脲和二硫代缩二脲衍生物组成的组中的至少一种化合物。

[0034] 作为本发明的第3方式,提供:

[0035] [15]一种异硫氰酸酯的制造方法,其具备以下工序:对[12]~[14]任一项所述的输送用和储藏用组合物中含有的N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯进行热分解,得到异硫氰酸酯。

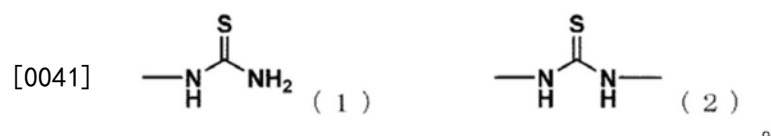
[0036] 作为本发明的第4方式,提供下述组合物:

[0037] [16]一种具有硫脲基的化合物的输送用和储藏用组合物,其含有具有硫脲基的化合物和羟基化合物,羟基化合物的羟基当量相对于该具有硫脲基的化合物的硫脲基当量之比为1~100的范围;

[0038] [17]如[16]所述的组合物,其中,该组合物进一步含有选自由硫脲、N-无取代-O-取代硫代氨基甲酸酯、硫代碳酸酯、二硫代缩二脲和二硫代缩二脲衍生物组成的组中的至少一种化合物;

[0039] [18]一种异硫氰酸酯组合物,其含有异硫氰酸酯、以及具有选自由下式(1)和式(2)所表示的基团组成的组中的至少一种官能团的化合物,

[0040] [化1]



[0042] 发明的效果

[0043] 根据本发明,可以使用容易处理的化合物来制造N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯,可提供能够通过该N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的热分解来制造异硫氰酸酯的方法。此外,根据本发明,提供该制造方法中适于N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的制造的含有具有硫脲基的化合物的组合物、适于通过该N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的热分解来制造异硫氰酸酯的含有N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的组合物、着色得到了抑制的异硫氰酸酯组合物。

附图说明

- [0044] 图1为示出N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的制造装置的一例的示意图。
[0045] 图2为示出N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的制造装置的一例的示意图。
[0046] 图3为示出异硫氰酸酯制造装置的一例的示意图。
[0047] 图4为示出N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯制造装置的一例的示意图。
[0048] 图5为示出N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯制造装置的一例的示意图。

具体实施方式

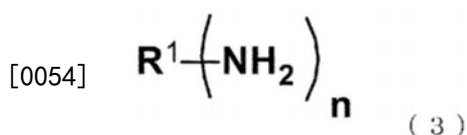
[0049] 下面对本发明的具体实施方式(以下称为“本实施方式”)进行详细说明。需要说明的是,本发明并不限于以下的实施方式,可以在其要点的范围内进行各种变形来实施。

[0050] 首先,对本实施方式中使用的化合物进行说明。

[0051] <有机伯胺>

[0052] 有机伯胺优选使用下式(3)所表示的有机伯胺。

[0053] [化2]



[0055] 式中, R^1 表示选自由碳原子数为1~22的饱和脂肪族基团或碳原子数为6~22 的芳香族基团组成的组中的1种基团,该基团可以含有氧原子和/或氮原子; n 表示1~ 10的整数。

[0056] 式(3)中,作为优选的 R^1 ,可以举出:亚甲基、二亚甲基、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、六亚甲基、八亚甲基等直链烃基;来源于环戊烷、环己烷、环庚烷、环辛烷、双(环己基)烷烃等无取代的脂环式烃的基团;来源于甲基环戊烷、乙基环戊烷、甲基环己烷(各异构体)、乙基环己烷(各异构体)、丙基环己烷(各异构体)、丁基环己烷(各异构体)、戊基环己烷(各异构体)、己基环己烷(各异构体)等烷基取代环己烷的基团;来源于二甲基环己烷(各异构体)、二乙基环己烷(各异构体)、二丁基环己烷(各异构体)等二烷基取代环己烷的基团;来源于1,5,5-三甲基环己烷、1,5,5-三乙基环己烷、1,5,5-三丙基环己烷(各异构体)、1,5,5-三丁基环己烷(各异构体)等三烷基取代环己烷的基团;来源于甲苯、乙苯、丙基苯等单烷基取代苯的基团;来源于二甲苯、二乙苯、二丙基苯等二烷基取代苯的基团;来源于二苯基烷烃、苯等芳香族烃的基团;等等。

[0057] 它们之中,优选来源于己烷、苯、二苯基甲烷、甲苯、环己烷、二甲苯、甲基环己烷、异佛尔酮或二环己基甲烷的基团。另外,“来源于……的基团”表示从该化合物中除去 n 个氢原子后的结构的基团(此处, n 与式(3)中的 n 含义相同)。

[0058] 作为式(3)所表示的有机伯胺,优选使用 n 为2以上的有机多元伯胺,进一步优选使用 n 为2或3的有机伯二胺。

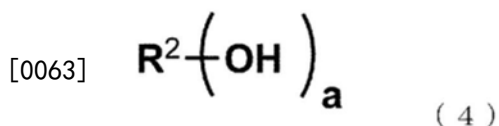
[0059] 作为有机伯胺的示例,可以举出:丁胺、辛胺、烯丙基胺等脂肪族胺;苯胺、甲基苯胺、乙烯基苯胺等芳香族胺;1,6-己二胺、4,4'-亚甲基双(环己胺)(各异构体)、环己烷二胺(各异构体)、3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己胺(各异构体)等脂肪族二胺;苯二胺(各异构体)、甲苯二胺(各异构体)、4,4'-亚甲基二苯胺等芳香族二胺;聚乙烯胺、聚烯丙胺、聚乙烯

基苯胺等多元胺。其中优选使用1,6-己二胺、4,4'-亚甲基双(环己胺)(各异构体)、环己烷二胺(各异构体)、3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己胺等脂肪族二胺、三(氨基乙基)胺(各异构体)等脂肪族三胺、氨基乙醇(各异构体)等醇胺等,其中更优选1,6-己二胺、4,4'-亚甲基双(环己胺)、3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己胺。

[0060] <羟基化合物:醇>

[0061] 羟基化合物为醇、芳香族羟基化合物,在为醇的情况下,为下式(4)所表示的化合物。

[0062] [化3]



[0064] 式中, R^2 表示带有a个羟基取代的碳原子数为1~50的脂肪族基团、或者带有a个羟基和芳香族基团取代的碳原子数为7~50的脂肪族基团,a表示1~3的整数。

[0065] 作为 R^2 ,可以举出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基、十八烷基、环戊烷、环己烷、环庚烷、环辛烷、甲基环戊烷、乙基环戊烷、甲基环己烷、乙基环己烷、丙基环己烷、丁基环己烷、戊基环己烷、己基环己烷、二甲基环己烷、二乙基环己烷、二丁基环己烷等。

[0066] 作为具有这样的 R^2 的醇的具体例,可以举出甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇、壬醇、癸醇、十二烷醇、十八烷醇、环戊醇、环己醇、环庚醇、环辛醇、甲基环戊醇、乙基环戊醇、甲基环己醇、乙基环己醇、丙基环己醇、丁基环己醇、戊基环己醇、己基环己醇、二甲基环己醇、二乙基环己醇、二丁基环己醇、乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、丁二醇、频哪醇、甘油、五聚甘油、季戊四醇、甲氧基乙醇、丁基溶纤剂等。

[0067] 此外,作为 R^2 ,还可以举出苯基甲基、苯基乙基、苯基丙基、苯基丁基、苯基戊基、苯基己基、苯基庚基、苯基辛基、苯基壬基等。

[0068] 作为具有这样的 R^3 的醇的具体例,可以举出苯基甲醇、苯基乙醇、苯基丙醇、苯基丁醇、苯基戊醇、苯基己醇、苯基庚醇、苯基辛醇、苯基壬醇等。

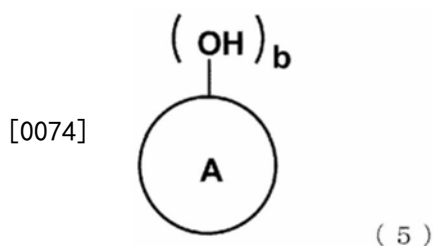
[0069] 上述的醇之中,若考虑到工业应用,具有1个或2个醇性羟基(直接加成在构成该羟基化合物的除芳香环以外的碳原子上的羟基)的醇由于通常粘度低而优选,进一步优选该醇性羟基为1个的单醇。

[0070] 他们之中,从获得的容易性、原料及生成物的溶解性等方面出发,优选碳原子数为1~20的烷基醇。

[0071] <羟基化合物:芳香族羟基化合物>

[0072] 羟基化合物为芳香族羟基化合物的情况下,该羟基化合物为下式(5)所表示的化合物。

[0073] [化4]



[0075] 式中,环A表示含有在保持芳香性的任意位置带有b个羟基取代的芳香族基团的、含有6~50碳原子的有机基团,其可以为单环、可以为多环、也可以为杂环,还可以取代有其他取代基;b表示1~6的整数。

[0076] 优选环A为含有选自苯环、萘环和蒽环组成的组中的至少1种结构的结构,更优选环A为含有至少1个苯环的结构。

[0077] 键合在环A的芳香族基团上的羟基为与环A的芳香族基团的碳原子键合的羟基,该羟基的数目为1~6的整数,优选为1~3、更优选为1~2、进一步优选为1个(即, $b=1$)。更优选该芳香性羟基为1个的芳香族单羟基化合物。

[0078] 具体地说,可以举出苯酚、甲基苯酚(各异构体)、乙基苯酚(各异构体)、丙基苯酚(各异构体)、丁基苯酚(各异构体)、戊基苯酚(各异构体)、己基苯酚(各异构体)、辛基苯酚(各异构体)、壬基苯酚(各异构体)、枯基苯酚(各异构体)、二甲基苯酚(各异构体)、甲基乙基苯酚(各异构体)、甲基丙基苯酚(各异构体)、甲基丁基苯酚(各异构体)、甲基戊基苯酚(各异构体)、二乙基苯酚(各异构体)、乙基丙基苯酚(各异构体)、乙基丁基苯酚(各异构体)、二丙基苯酚(各异构体)、二枯基苯酚(各异构体)、三甲基苯酚(各异构体)、三乙基苯酚(各异构体)、萘酚(各异构体)等。

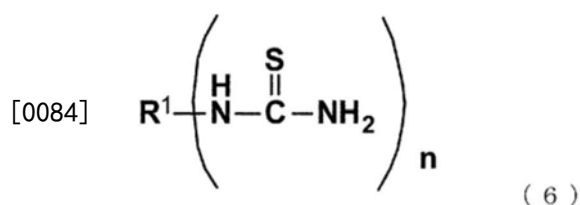
[0079] 作为芳香族羟基化合物,优选具有1个与构成该芳香族羟基化合物的芳香族烃环直接键合的羟基的化合物。即使是具有2个以上的与构成该芳香族羟基化合物的芳香族烃环直接键合的羟基的芳香族羟基化合物,也可以作为芳香族羟基化合物使用,但该羟基为1个的化合物通常为低粘度的,因而优选该羟基为1个。

[0080] <具有硫脲基的化合物>

[0081] 具有硫脲基的化合物为使用有机伯胺与硫脲来制造异硫氰酸酯的几种方法中所制造出的化合物。

[0082] 具有硫脲基的化合物例如为下式(6)所表示的化合物。

[0083] [化5]



[0085] 式中, R^1 表示上述式(3)中定义的基团,n表示上述式(3)中定义的整数。

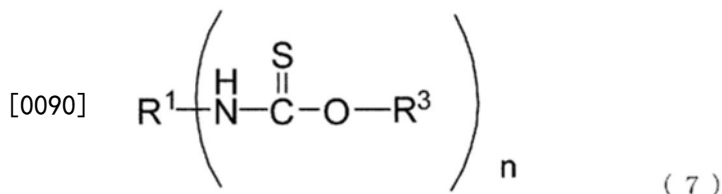
[0086] 作为优选的具有硫脲基的化合物,可以举出:N-苯基脲、N-(甲基苯基)脲(各异构体)、N-(二甲基苯基)脲(各异构体)、N-(二乙基苯基)脲(各异构体)、N-(二丙基苯基)脲(各异构体)、N-萘基脲(各异构体)、N-(甲基萘基)脲(各异构体)、N-二甲基萘基脲(各异构体)、N-三甲基萘基脲(各异构体)、N,N'-亚苯基二脲(各异构体)、N,N'-甲基亚苯基二脲(各

异构体)、N,N'-亚甲基二亚苯基二脲(各异构体)、N,N'-三甲苯二脲(各异构体)、N,N'-亚联苯基二脲(各异构体)、N,N'-二亚苯基二脲(各异构体)、N,N'-亚丙基二亚苯基二脲(各异构体)、N,N'-氧二亚苯基二脲(各异构体)、双(脲基苯氧基乙烷)(各异构体)、N,N'-二甲苯二脲(各异构体)、N,N'-甲氧基苯基二脲(各异构体)、N,N'-乙氧基苯基二脲(各异构体)、N,N'-萘二脲(各异构体)、N,N'-甲基萘二脲(各异构体)、N,N'-亚乙基二脲、N,N'-亚丙基二脲(各异构体)、N,N'-亚丁基二脲(各异构体)、N,N'-五亚甲基二脲(各异构体)、N,N'-六亚甲基二脲(各异构体)、N,N'-十亚甲基二脲(各异构体)等N-脂肪族二脲;N,N',N''-六亚甲基三脲(各异构体)、N,N',N''-九亚甲基三脲(各异构体)、N,N',N''-十亚甲基三脲(各异构体)等N-脂肪族三脲;N,N'-亚环丁基二脲(各异构体)、N,N'-亚甲基二环己基二脲(各异构体)、3-脲基甲基-3,5,5-三甲基环己基脲(顺式和/或反式体)、亚甲基双(环己基脲)(各异构体)等带取代的N-环式脂肪族聚脲。

[0087] <N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯>

[0088] N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯为后述的几种异硫氰酸酯的制造方法之中使用有机伯胺与硫脲和羟基化合物所制造出的化合物。作为羟基化合物使用醇的情况下,为下式(7)所表示的N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯。

[0089] [化6]



[0091] 式中,R¹表示在上述式(3)中定义的基团,R³为来源于醇的基团,是从醇中除去与该醇的饱和碳原子键合的1个羟基而得到的残基;n表示上述式(3)中定义的整数。

[0092] N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的具体结构根据所使用的有机伯胺和醇的种类来确定,因而无法列举全部,例如可以举出以下的化合物。

[0093] N,N'-己二基-二(硫代氨基甲酸甲酯)(各异构体)、N,N'-己二基-二(硫代氨基甲酸乙酯)(各异构体)、N,N'-己二基-二(硫代氨基甲酸丙酯)(各异构体)、N,N'-己二基-二(硫代氨基甲酸丁酯)(各异构体)、N,N'-己二基-二(硫代氨基甲酸戊酯)(各异构体)、N,N'-己二基-二(硫代氨基甲酸己酯)(各异构体)、N,N'-己二基-二(硫代氨基甲酸庚酯)(各异构体)、N,N'-己二基-二(氨基甲酸辛酯)(各异构体)、N,N'-己二基-二(硫代氨基甲酸壬酯)(各异构体)、N,N'-己二基-二(硫代氨基甲酸癸酯)(各异构体)、N,N'-己二基-二(氨基甲酸十二烷酯)(各异构体)、N,N'-己二基-二(硫代氨基甲酸十八烷酯)(各异构体)、N,N'-亚甲基二亚苯基-二(硫代氨基甲酸甲酯)(各异构体)、N,N'-亚甲基二亚苯基-二(硫代氨基甲酸乙酯)(各异构体)、N,N'-亚甲基二亚苯基-二(硫代氨基甲酸丙酯)(各异构体)、N,N'-亚甲基二亚苯基-二(硫代氨基甲酸丁酯)(各异构体)、N,N'-亚甲基二亚苯基-二(硫代氨基甲酸戊酯)(各异构体)、N,N'-亚甲基二亚苯基-二(硫代氨基甲酸己酯)(各异构体)、N,N'-亚甲基二亚苯基-二(硫代氨基甲酸庚酯)(各异构体)、N,N'-亚甲基二亚苯基-二(硫代氨基甲酸辛酯)(各异构体)、N,N'-亚甲基二亚苯基-二(硫代氨基甲酸壬酯)(各异构体)、N,N'-亚甲基二亚苯基-二(硫代氨基甲酸癸酯)(各异构体)、N,N'-亚甲基二亚苯基-二(硫代氨基甲

酸十二烷酯) (各异构体)、N,N'-亚甲基二亚苯基-二(硫代氨基甲酸十八烷酯) (各异构体) ;
[0094] 3-(甲氧基硫代羰基氨基-甲基)-3,5,5-三甲基环己基硫代氨基甲酸甲酯(各异构体)、3-(乙氧基硫代羰基氨基-甲基)-3,5,5-三甲基环己基硫代氨基甲酸乙酯(各异构体)、3-(丙氧基硫代羰基氨基-甲基)-3,5,5-三甲基环己基硫代氨基甲酸丙酯(各异构体)、3-(丁氧基硫代羰基氨基-甲基)-3,5,5-三甲基环己基硫代氨基甲酸丁酯(各异构体)、3-(戊氧基硫代羰基氨基-甲基)-3,5,5-三甲基环己基硫代氨基甲酸戊酯(各异构体)、3-(己氧基硫代羰基氨基-甲基)-3,5,5-三甲基环己基硫代氨基甲酸己酯(各异构体)、3-(庚氧基硫代羰基氨基-甲基)-3,5,5-三甲基环己基硫代氨基甲酸庚酯(各异构体)、3-(辛氧基硫代羰基氨基-甲基)-3,5,5-三甲基环己基硫代氨基甲酸辛酯(各异构体)、3-(壬氧基硫代羰基氨基-甲基)-3,5,5-三甲基环己基硫代氨基甲酸壬酯(各异构体)、3-(癸氧基硫代羰基氨基-甲基)-3,5,5-三甲基环己基硫代氨基甲酸癸酯(各异构体)、3-(十二烷基氧基硫代羰基氨基-甲基)-3,5,5-三甲基环己基硫代氨基甲酸十二烷酯(各异构体)、3-(十八烷基氧基硫代羰基氨基-甲基)-3,5,5-三甲基环己基硫代氨基甲酸十八烷酯(各异构体) ;

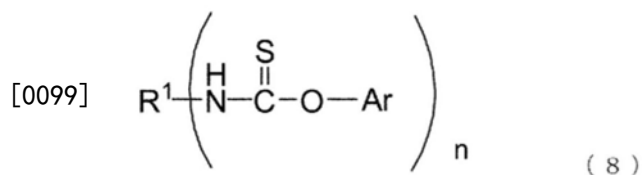
[0095] 甲苯-二(硫代氨基甲酸甲酯) (各异构体)、甲苯-二(硫代氨基甲酸乙酯) (各异构体)、甲苯-二(硫代氨基甲酸丙酯) (各异构体)、甲苯-二(硫代氨基甲酸丁酯) (各异构体)、甲苯-二(硫代氨基甲酸戊酯) (各异构体)、甲苯-二(硫代氨基甲酸己酯) (各异构体)、甲苯-二(硫代氨基甲酸庚酯) (各异构体)、甲苯-二(硫代氨基甲酸辛酯) (各异构体)、甲苯-二(硫代氨基甲酸壬酯) (各异构体)、甲苯-二(硫代氨基甲酸癸酯) (各异构体)、甲苯-二(硫代氨基甲酸十二烷酯) (各异构体)、甲苯-二(硫代氨基甲酸十八烷酯) (各异构体)、N,N'-亚甲基二环己基-二(硫代氨基甲酸甲酯) (各异构体)、N,N'-亚甲基二环己基-二(硫代氨基甲酸乙酯) (各异构体)、N,N'-亚甲基二环己基-二(硫代氨基甲酸丙酯) (各异构体)、N,N'-亚甲基二环己基-二(硫代氨基甲酸丁酯) (各异构体)、N,N'-亚甲基二环己基-二(硫代氨基甲酸戊酯) (各异构体)、N,N'-亚甲基二环己基-二(硫代氨基甲酸己酯) (各异构体)、N,N'-亚甲基二环己基-二(硫代氨基甲酸庚酯) (各异构体)、N,N'-亚甲基二环己基-二(硫代氨基甲酸辛酯) (各异构体)、N,N'-亚甲基二环己基-二(硫代氨基甲酸壬酯) (各异构体)、N,N'-亚甲基二环己基-二(硫代氨基甲酸癸酯) (各异构体)、N,N'-亚甲基二环己基-二(硫代氨基甲酸十二烷酯) (各异构体)、N,N'-亚甲基二环己基-二(硫代氨基甲酸十八烷酯) (各异构体) ;

[0096] N-苯基硫代氨基甲酸甲酯(各异构体)、N-苯基硫代氨基甲酸乙酯(各异构体)、N-苯基硫代氨基甲酸丙酯(各异构体)、N-苯基硫代氨基甲酸丁酯(各异构体)、N-苯基硫代氨基甲酸戊酯(各异构体)、N-苯基硫代氨基甲酸己酯(各异构体)、N-苯基硫代氨基甲酸庚酯(各异构体)、N-苯基硫代氨基甲酸辛酯(各异构体)、N-苯基硫代氨基甲酸壬酯(各异构体)、N-苯基硫代氨基甲酸癸酯(各异构体)、N-苯基硫代氨基甲酸十二烷酯(各异构体)、N-苯基硫代氨基甲酸十八烷酯(各异构体)、N-二甲基苯基硫代氨基甲酸甲酯(各异构体)、N-二甲基苯基硫代氨基甲酸乙酯(各异构体)、N-二甲基苯基硫代氨基甲酸丙酯(各异构体)、N-二甲基苯基硫代氨基甲酸丁酯(各异构体)、N-二甲基苯基硫代氨基甲酸戊酯(各异构体)、N-二甲基苯基硫代氨基甲酸己酯(各异构体)、N-二甲基苯基硫代氨基甲酸庚酯(各异构体)、N-二甲基苯基硫代氨基甲酸辛酯(各异构体)、N-二甲基苯基硫代氨基甲酸壬酯(各异构体)、N-二甲基苯基硫代氨基甲酸癸酯(各异构体)、N-二甲基苯基硫代氨基甲酸十二烷酯(各异构体)

构体)、N-二甲基苯基硫代氨基甲酸十八烷酯(各异构体)。

[0097] 另一方面,作为羟基化合物使用芳香族羟基化合物的情况下,其为下式(8)所表示的N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯。

[0098] [化7]



[0100] 式中, R^1 表示上述式(3)中定义的基团, Ar 为来源于芳香族羟基化合物的基团,是从芳香族羟基化合物中除去与该芳香族羟基化合物的芳香环键合的1个羟基而得到的残基; n 表示上述式(1)中定义的整数。

[0101] 上述式(8)所表示的N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的具体结构根据所使用的有机伯胺和芳香族羟基化合物的种类来确定,因而无法列举全部,例如可以举出下述化合物。

[0102] N, N'-己二基-二(硫代氨基甲酸苯酯)、N, N'-己二基-二(硫代氨基甲酸(甲基苯基)酯)(各异构体)、N, N'-己二基-二(硫代氨基甲酸(乙基苯基)酯)(各异构体)、N, N'-己二基-二(硫代氨基甲酸(丙基苯基)酯)(各异构体)、N, N'-己二基-二(硫代氨基甲酸(丁基苯基)酯)(各异构体)、N, N'-己二基-二(硫代氨基甲酸(戊基苯基)酯)(各异构体)、N, N'-己二基-二(硫代氨基甲酸(己基苯基)酯)(各异构体)、N, N'-己二基-二(硫代氨基甲酸(庚基苯基)酯)(各异构体)、N, N'-己二基-二(硫代氨基甲酸(辛基苯基)酯)(各异构体)、N, N'-己二基-二(硫代氨基甲酸(壬基苯基)酯)(各异构体)、N, N'-己二基-二(硫代氨基甲酸(癸基苯基)酯)(各异构体)、N, N'-己二基-二(硫代氨基甲酸(十二烷基苯基)酯)(各异构体)、N, N'-己二基-二(硫代氨基甲酸(十八烷基苯基)酯)(各异构体)、N, N'-己二基-双(硫代氨基甲酸(二甲基苯基)酯)(各异构体)、N, N'-己二基-双(硫代氨基甲酸(二乙基苯基)酯)(各异构体)、N, N'-己二基-双(硫代氨基甲酸(二丙基苯基)酯)(各异构体)、N, N'-己二基-双(硫代氨基甲酸(二丁基苯基)酯)(各异构体)、N, N'-己二基-双(硫代氨基甲酸(二戊基苯基)酯)(各异构体)、N, N'-己二基-双(硫代氨基甲酸(二己基苯基)酯)(各异构体)、N, N'-己二基-双(硫代氨基甲酸(二庚基苯基)酯)(各异构体)、N, N'-己二基-双(硫代氨基甲酸(二辛基苯基)酯)(各异构体)、N, N'-己二基-双(硫代氨基甲酸(二壬基苯基)酯)(各异构体)、N, N'-己二基-双(硫代氨基甲酸(二癸基苯基)酯)(各异构体)、N, N'-己二基-双(硫代氨基甲酸(二(十二烷基)苯基)酯)(各异构体)、N, N'-己二基-双(硫代氨基甲酸(二(十八烷基)苯基)酯)(各异构体)；

[0103] N, N'-亚甲基二亚苯基-二(硫代氨基甲酸苯酯)(各异构体)、N, N'-亚甲基二亚苯基-二(硫代氨基甲酸(甲基苯基)酯)(各异构体)、N, N'-亚甲基二亚苯基-二(硫代氨基甲酸(乙基苯基)酯)(各异构体)、N, N'-亚甲基二亚苯基-二(硫代氨基甲酸(丙基苯基)酯)(各异构体)、N, N'-亚甲基二亚苯基-二(硫代氨基甲酸(丁基苯基)酯)(各异构体)、N, N'-亚甲基二亚苯基-二(硫代氨基甲酸(戊基苯基)酯)(各异构体)、N, N'-亚甲基二亚苯基-二(硫代氨基甲酸(己基苯基)酯)(各异构体)、N, N'-亚甲基二亚苯基-二(硫代氨基甲酸(庚基苯基)酯)(各异构体)、N, N'-亚甲基二亚苯基-二(硫代氨基甲酸(辛基苯基)酯)(各异构体)、N, N'-亚甲基二亚苯基-二(硫代氨基甲酸(壬基苯基)酯)(各异构体)、N, N'-亚甲基二亚苯基-二(硫代氨基甲酸(癸基苯基)酯)(各异构体)、N, N'-亚甲基二亚苯基-二(硫代氨基甲酸(十二烷基苯基)酯)(各异构体)、N, N'-亚甲基二亚苯基-二(硫代氨基甲酸(十八烷基苯基)酯)(各异构体)；

基-二(硫代氨基甲酸(癸基苯基)酯)(各异构体)、N,N'-亚甲基二亚苯基-二(硫代氨基甲酸(十二烷基苯基)酯)(各异构体)、N,N'-亚甲基二亚苯基-二(硫代氨基甲酸(十八烷基苯基)酯)(各异构体)、N,N'-亚甲基二亚苯基-双(硫代氨基甲酸(二甲基苯基)酯)(各异构体)、N,N'-亚甲基二亚苯基-双(硫代氨基甲酸(二乙基苯基)酯)(各异构体)、N,N'-亚甲基二亚苯基-双(硫代氨基甲酸(二丙基苯基)酯)(各异构体)、N,N'-亚甲基二亚苯基-双(硫代氨基甲酸(二丁基苯基)酯)(各异构体)、N,N'-亚甲基二亚苯基-双(硫代氨基甲酸(二戊基苯基)酯)(各异构体)、N,N'-亚甲基二亚苯基-双(硫代氨基甲酸(二己基苯基)酯)(各异构体)、N,N'-亚甲基二亚苯基-双(硫代氨基甲酸(二庚基苯基)酯)(各异构体)、N,N'-亚甲基二亚苯基-双(硫代氨基甲酸(二辛基苯基)酯)(各异构体)、N,N'-亚甲基二亚苯基-双(硫代氨基甲酸(二壬基苯基)酯)(各异构体)、N,N'-亚甲基二亚苯基-双(硫代氨基甲酸(二癸基苯基)酯)(各异构体)、N,N'-亚甲基二亚苯基-双(硫代氨基甲酸(二(十二烷基)苯基)酯)(各异构体)、N,N'-亚甲基二亚苯基-双(硫代氨基甲酸(二(十八烷基)苯基)酯)(各异构体)；

[0104] 3-(苯氧基硫代羰基氨基-甲基)-3,5,5-三甲基环己基硫代氨基甲酸苯酯、3-((甲基苯氧基)硫代羰基氨基-甲基)-3,5,5-三甲基环己基硫代氨基甲酸(甲基苯基)酯(各异构体)、3-((乙基苯氧基)硫代羰基氨基-甲基)-3,5,5-三甲基环己基硫代氨基甲酸(乙基苯基)酯(各异构体)、3-((丙基苯氧基)硫代羰基氨基-甲基)-3,5,5-三甲基环己基硫代氨基甲酸(丙基苯基)酯(各异构体)、3-((丁基苯氧基)硫代羰基氨基-甲基)-3,5,5-三甲基环己基硫代氨基甲酸(丁基苯基)酯(各异构体)、3-((戊基苯氧基)硫代羰基氨基-甲基)-3,5,5-三甲基环己基硫代氨基甲酸(戊基苯基)酯(各异构体)、3-((己基苯氧基)硫代羰基氨基-甲基)-3,5,5-三甲基环己基硫代氨基甲酸(己基苯基)酯(各异构体)、3-((庚基苯氧基)硫代羰基氨基-甲基)-3,5,5-三甲基环己基硫代氨基甲酸(庚基苯基)酯(各异构体)、3-((辛基苯氧基)硫代羰基氨基-甲基)-3,5,5-三甲基环己基硫代氨基甲酸(辛基苯基)酯(各异构体)、3-((壬基苯氧基)硫代羰基氨基-甲基)-3,5,5-三甲基环己基硫代氨基甲酸(壬基苯基)酯(各异构体)、3-((癸基苯氧基)硫代羰基氨基-甲基)-3,5,5-三甲基环己基硫代氨基甲酸(癸基苯基)酯(各异构体)、3-((十二烷基苯氧基)硫代羰基氨基-甲基)-3,5,5-三甲基环己基硫代氨基甲酸(十二烷基苯基)酯(各异构体)、3-((十八烷基苯氧基)硫代羰基氨基-甲基)-3,5,5-三甲基环己基硫代氨基甲酸(十八烷基苯基)酯(各异构体)、3-((二甲基苯氧基)硫代羰基氨基-甲基)-3,5,5-三甲基环己基硫代氨基甲酸(二甲基苯氧基)酯(各异构体)、3-((二乙基苯氧基)硫代羰基氨基-甲基)-3,5,5-三甲基环己基硫代氨基甲酸(二乙基苯基)酯(各异构体)、3-((二丙基苯氧基)硫代羰基氨基-甲基)-3,5,5-三甲基环己基硫代氨基甲酸(二丙基苯基)酯(各异构体)、3-((二丁基苯氧基)硫代羰基氨基-甲基)-3,5,5-三甲基环己基硫代氨基甲酸(二丁基苯基)酯(各异构体)、3-((二戊基苯氧基)硫代羰基氨基-甲基)-3,5,5-三甲基环己基硫代氨基甲酸(二戊基苯基)酯(各异构体)、3-((二己基苯氧基)硫代羰基氨基-甲基)-3,5,5-三甲基环己基硫代氨基甲酸(二己基苯基)酯(各异构体)、3-((二庚基苯氧基)硫代羰基氨基-甲基)-3,5,5-三甲基环己基硫代氨基甲酸(二庚基苯基)酯(各异构体)、3-((二辛基苯氧基)硫代羰基氨基-甲基)-3,5,5-三甲基环己基硫代氨基甲酸(二辛基苯基)酯(各异构体)、3-((二壬基苯氧基)硫代羰基氨基-甲基)-3,5,5-三甲基环己基硫代氨基甲酸(二壬基苯基)酯(各异构体)、3-((二癸基苯氧基)硫代羰基

氨基-甲基)-3,5,5-三甲基环己基硫代氨基甲酸(二癸基苯基)酯(各异构体)、3-((二(十二烷基)苯氧基)硫代羰基氨基-甲基)-3,5,5-三甲基环己基硫代氨基甲酸(二(十二烷基)苯基)酯(各异构体)、3-((二(十八烷基)苯氧基)硫代羰基氨基-甲基)-3,5,5-三甲基环己基硫代氨基甲酸(二(十八烷基)苯基)酯(各异构体)；

[0105] 甲苯-二(硫代氨基甲酸苯酯)(各异构体)、甲苯-二(硫代氨基甲酸(甲基苯基)酯)(各异构体)、甲苯-二(硫代氨基甲酸(乙基苯基)酯)(各异构体)、甲苯-二(硫代氨基甲酸(丙基苯基)酯)(各异构体)、甲苯-二(硫代氨基甲酸(丁基苯基)酯)(各异构体)、甲苯-二(硫代氨基甲酸(戊基苯基)酯)(各异构体)、甲苯-二(硫代氨基甲酸(己基苯基)酯)(各异构体)、甲苯-二(硫代氨基甲酸(庚基苯基)酯)(各异构体)、甲苯-二(硫代氨基甲酸(辛基苯基)酯)(各异构体)、甲苯-二(硫代氨基甲酸(壬基苯基)酯)(各异构体)、甲苯-二(硫代氨基甲酸(癸基苯基)酯)(各异构体)、甲苯-二(硫代氨基甲酸(十二烷基苯基)酯)(各异构体)、甲苯-二(硫代氨基甲酸(十八烷基苯基)酯)(各异构体)、甲苯-双(硫代氨基甲酸(二甲基苯基)酯)(各异构体)、甲苯-双(硫代氨基甲酸(二乙基苯基)酯)(各异构体)、甲苯-双(硫代氨基甲酸(二丙基苯基)酯)(各异构体)、甲苯-双(硫代氨基甲酸(二丁基苯基)酯)(各异构体)、甲苯-双(硫代氨基甲酸(二戊基苯基)酯)(各异构体)、甲苯-双(硫代氨基甲酸(二己基苯基)酯)(各异构体)、甲苯-双(硫代氨基甲酸(二庚基苯基)酯)(各异构体)、甲苯-双(硫代氨基甲酸(二辛基苯基)酯)(各异构体)、甲苯-双(硫代氨基甲酸(二壬基苯基)酯)(各异构体)、甲苯-双(硫代氨基甲酸(二癸基苯基)酯)(各异构体)、甲苯-双(硫代氨基甲酸(二(十二烷基)苯基)酯)(各异构体)、甲苯-双(硫代氨基甲酸(二(十八烷基)苯基)酯)(各异构体)；

[0106] N,N'-亚甲基二环己基-二(硫代氨基甲酸苯酯)(各异构体)、N,N'-亚甲基二环己基-二(硫代氨基甲酸(甲基苯基)酯)(各异构体)、N,N'-亚甲基二环己基-二(硫代氨基甲酸(乙基苯基)酯)(各异构体)、N,N'-亚甲基二环己基-二(硫代氨基甲酸(丙基苯基)酯)(各异构体)、N,N'-亚甲基二环己基-二(硫代氨基甲酸(丁基苯基)酯)(各异构体)、N,N'-亚甲基二环己基-二(硫代氨基甲酸(戊基苯基)酯)(各异构体)、N,N'-亚甲基二环己基-二(硫代氨基甲酸(己基苯基)酯)(各异构体)、N,N'-亚甲基二环己基-二(硫代氨基甲酸(庚基苯基)酯)(各异构体)、N,N'-亚甲基二环己基-二(硫代氨基甲酸(辛基苯基)酯)(各异构体)、N,N'-亚甲基二环己基-二(硫代氨基甲酸(壬基苯基)酯)(各异构体)、N,N'-亚甲基二环己基-二(硫代氨基甲酸(癸基苯基)酯)(各异构体)、N,N'-亚甲基二环己基-二(硫代氨基甲酸(十二烷基苯基)酯)(各异构体)、N,N'-亚甲基二环己基-二(硫代氨基甲酸(十八烷基苯基)酯)(各异构体)、N,N'-亚甲基二环己基-双(硫代氨基甲酸(二甲基苯基)酯)(各异构体)、N,N'-亚甲基二环己基-双(硫代氨基甲酸(二乙基苯基)酯)(各异构体)、N,N'-亚甲基二环己基-双(硫代氨基甲酸(二丙基苯基)酯)(各异构体)、N,N'-亚甲基二环己基-双(硫代氨基甲酸(二丁基苯基)酯)(各异构体)、N,N'-亚甲基二环己基-双(硫代氨基甲酸(二戊基苯基)酯)(各异构体)、N,N'-亚甲基二环己基-双(硫代氨基甲酸(二己基苯基)酯)(各异构体)、N,N'-亚甲基二环己基-双(硫代氨基甲酸(二庚基苯基)酯)(各异构体)、N,N'-亚甲基二环己基-双(硫代氨基甲酸(二辛基苯基)酯)(各异构体)、N,N'-亚甲基二环己基-双(硫代氨基甲酸(二壬基苯基)酯)(各异构体)、N,N'-亚甲基二环己基-双(硫代氨基甲酸(二癸基苯基)酯)(各异构体)、N,N'-亚甲基二环己基-双(硫代氨基甲酸(二(十二烷基)苯基)酯)(各异构体)、N,N'-亚甲基二环己基-双(硫代氨基甲酸(二(十八烷基)苯基)酯)(各异构体)；

(各异构体)、N,N'-亚甲基二环己基-双(硫代氨基甲酸(二(十八烷基)苯基)酯)(各异构体)；

[illegible]

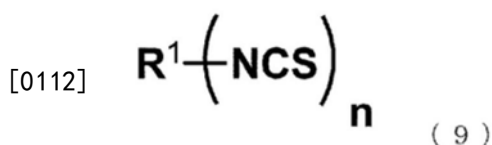
[0108] N-二甲基苯基硫代氨基甲酸苯酯(各异构体)、N-二甲基苯基硫代氨基甲酸(甲基苯基)酯(各异构体)、N-二甲基苯基硫代氨基甲酸(乙基苯基)酯(各异构体)、N-二甲基苯基硫代氨基甲酸(丙基苯基)酯(各异构体)、N-二甲基苯基硫代氨基甲酸(丁基苯基)酯(各异构体)、N-二甲基苯基硫代氨基甲酸(戊基苯基)酯(各异构体)、N-二甲基苯基硫代氨基甲酸(己基苯基)酯(各异构体)、N-二甲基苯基硫代氨基甲酸(庚基苯基)酯(各异构体)、N-二甲基苯基硫代氨基甲酸(辛基苯基)酯(各异构体)、N-二甲基苯基硫代氨基甲酸(壬基苯基)酯(各异构体)、N-二甲基苯基硫代氨基甲酸(癸基苯基)酯(各异构体)、N-二甲基苯基硫代氨基甲酸(十二烷基苯基)酯(各异构体)、N-二甲基苯基硫代氨基甲酸(十八烷基苯基)酯(各异构体)、N-二甲基苯基硫代氨基甲酸(二甲基苯基)酯(各异构体)、N-二甲基苯基硫代氨基甲酸

基甲酸(二乙基苯基)酯(各异构体)、N-二甲基苯基硫代氨基甲酸(二丙基苯基)酯(各异构体)、N-二甲基苯基硫代氨基甲酸(二丁基苯基)酯(各异构体)、N-二甲基苯基硫代氨基甲酸(二戊基苯基)酯(各异构体)、N-二甲基苯基硫代氨基甲酸(二己基苯基)酯(各异构体)、N-二甲基苯基硫代氨基甲酸(二庚基苯基)酯(各异构体)、N-二甲基苯基硫代氨基甲酸(二辛基苯基)酯(各异构体)、N-二甲基苯基硫代氨基甲酸(二壬基苯基)酯(各异构体)、N-二甲基苯基硫代氨基甲酸(二癸基苯基)酯(各异构体)、N-二甲基苯基硫代氨基甲酸(二(十二烷基)苯基)酯(各异构体)、N-二甲基苯基硫代氨基甲酸(二(十八烷基)苯基)酯(各异构体)。

[0109] <异硫氰酸酯>

[0110] 利用本实施方式的方法制造的异硫氰酸酯、本实施方式的组合物中优选含有的异硫氰酸酯为下式(9)所表示的化合物。

[0111] [化8]



[0113] 式中, R^1 表示上述式(3)中定义的基团, n 表示上述式(3)中定义的数。

[0114] 式(9)中, 作为优选的 R^1 , 可以举出: 亚甲基、二亚甲基、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、六亚甲基、八亚甲基等直链烃基; 来源于环戊烷、环己烷、环庚烷、环辛烷、双(环己基)烷烃等无取代的脂环式烃的基团; 来源于甲基环戊烷、乙基环戊烷、甲基环己烷(各异构体)、乙基环己烷(各异构体)、丙基环己烷(各异构体)、丁基环己烷(各异构体)、戊基环己烷(各异构体)、己基环己烷(各异构体)等烷基取代环己烷的基团; 来源于二甲基环己烷(各异构体)、二乙基环己烷(各异构体)、二丁基环己烷(各异构体)等二烷基取代环己烷的基团; 来源于1,5,5-三甲基环己烷、1,5,5-三乙基环己烷、1,5,5-三丙基环己烷(各异构体)、1,5,5-三丁基环己烷(各异构体)等三烷基取代环己烷的基团; 来源于甲苯、乙苯、丙苯等单烷基取代苯的基团; 来源于二甲苯、二乙苯、二丙苯等二烷基取代苯的基团; 来源于二苯基烷烃、苯等芳香族烃的基团。

[0115] 它们之中, 优选来源于己烷、苯、二苯基甲烷、甲苯、环己烷、二甲苯、甲基环己烷、异佛尔酮或二环己基甲烷的基团。另外, “来源于……的基团”表示从该化合物中除去 n 个氢原子后的结构的基团。此处, n 与式(3)中的 n 含义相同。

[0116] 作为异硫氰酸酯的示例, 可以举出: 丁基异硫氰酸酯、辛基异硫氰酸酯、烯丙基异硫氰酸酯等脂肪族异硫氰酸酯; 六亚甲基二异硫氰酸酯、4,4'-亚甲基双(环己基异硫氰酸酯)(各异构体)、环己烷二异硫氰酸酯(各异构体)、3-异硫氰酸根合甲基-3,5,5-三甲基环己基异硫氰酸酯等脂肪族二异硫氰酸酯; 亚苯基二异硫氰酸酯(各异构体)、甲苯二异硫氰酸酯(各异构体)、4,4'-亚甲基二(苯基异硫氰酸酯)等芳香族二异硫氰酸酯; 聚乙烯基异硫氰酸酯、聚烯丙基异硫氰酸酯、聚乙烯基(苯基异硫氰酸酯)等聚异硫氰酸酯。其中优选使用六亚甲基二异硫氰酸酯、4,4'-亚甲基双(环己基异硫氰酸酯)(各异构体)、环己烷二异硫氰酸酯(各异构体)、3-异硫氰酸根合甲基-3,5,5-三甲基环己基异硫氰酸酯等脂肪族二异硫氰酸酯, 其中更优选六亚甲基二异硫氰酸酯、4,4'-亚甲基双(环己基异硫氰酸酯)、3-异硫氰酸根合甲基-3,5,5-三甲基环己基异硫氰酸酯。

[0117] [制造异硫氰酸酯的方法]

[0118] 对制造异硫氰酸酯的方法进行说明。在本实施方式的方法中,是以有机伯胺和硫脲作为原料来制造异硫氰酸酯的,其中有几种优选的方法。下面对这些方法进行说明。

[0119] <第1方法>

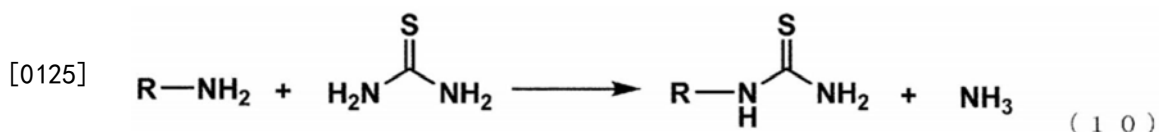
[0120] 第1方法为包括下述工序(1)和工序(2)的方法。

[0121] 工序(1):使有机伯胺与硫脲发生反应来制造具有硫脲基的化合物和氨的工序。

[0122] 工序(2):对该具有硫脲基的化合物进行热分解,将所生成的异硫氰酸酯和氨进行分离的工序。

[0123] 工序(1)为使有机伯胺与硫脲发生反应来制造具有硫脲基的化合物和氨的工序,其是进行下式(10)所表示的反应的工序。

[0124] [化9]



[0126] 式中,R表示有机基团。

[0127] 需要说明的是,在上述式(10)中,记述了使用单官能的有机伯胺的情况下的反应,但对于本领域技术人员来说能够容易理解的是,即使在使用多官能的有机伯胺的情况下也可进行同样的反应。

[0128] 硫脲的量相对于有机伯胺的氨基以化学计量比计可以为1倍~100倍的范围。硫脲的用量少的情况下,容易生成复杂取代的硫代羰基化合物等,因而优选使用过量的硫脲;但若是使用太过量的硫脲,则反而变得容易生成复杂取代的硫代羰基化合物,或者有未反应的硫脲残留,在硫脲的分离回收(后述)中可能会需要很大的工作量。因此,硫脲的量相对于有机伯胺的氨基以化学计量比计优选为1.1倍~10倍、更优选为1.5倍~5倍的范围。

[0129] 反应温度根据所使用的有机伯胺与硫脲的反应性而不同,优选为100℃~300℃的范围。在低于100℃的温度下,反应迟缓或几乎不发生反应、或者复杂取代的硫代羰基化合物增多。另一方面,在高于300℃的温度下,硫脲发生分解或羟基化合物发生脱氢改性、或者生成物N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯容易发生分解反应或改性反应等。从这样的方面考虑,更优选的温度为120℃~280℃的范围,进一步优选为140℃~250℃的范围。

[0130] 反应压力根据反应体系的组成、反应温度、氨的除去方法、反应装置等的不同而不同,可以在减压、常压、加压下进行,通常优选在0.01kPa~10MPa(绝对压)的范围实施反应。考虑到工业实施的容易性,优选减压、常压,优选0.1kPa~1.5MPa(绝对压)的范围。

[0131] 该工序(1)的反应优选在液相中进行。但是,硫脲的熔点为185℃,在所设定的反应条件下,仅有机伯胺与硫脲有时是不能形成液相的。在这样的情况下,优选使用溶剂。

[0132] 作为优选使用的溶剂,例如可以举出:戊烷(各异构体)、己烷(各异构体)、庚烷(各异构体)、辛烷(各异构体)、壬烷(各异构体)、癸烷(各异构体)等烷烃类;苯、甲苯、二甲苯(各异构体)、乙苯、二异丙苯(各异构体)、二丁苯(各异构体)、萘等芳香族烃和烷基取代芳香族烃类;乙腈、苯甲腈等腈化合物;氯苯、二氯苯(各异构体)、溴苯、二溴苯(各异构体)、氯萘、溴萘、硝基苯、硝基萘等带有卤素或硝基取代的芳香族化合物类;联苯、取代联苯、二苯基甲烷、三联苯、蒽、二苄基甲苯(各异构体)等多环烃化合物类;环己烷、环戊烷、环辛烷、乙

基环己烷等脂肪族烃类;甲基乙基酮、苯乙酮等酮类;邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二己酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸苄基丁酯等酯类;四氢呋喃、1,4-二氧六环、1,2-二甲氧基乙烷、二苯基醚、二苯硫醚等醚类和硫醚类;丙酮、甲基乙基酮等酮化合物;乙酸乙酯、苯甲酸乙酯等酯化合物;二甲基亚砷、二苯基亚砷等亚砷类等。此外还优选使用上述的羟基化合物(醇、芳香族羟基化合物)作为反应溶剂。

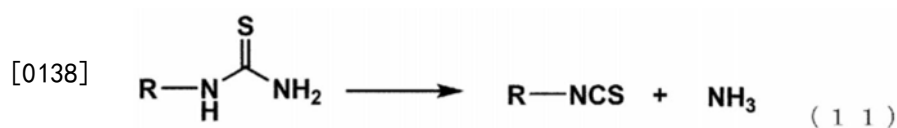
[0133] 对实施该反应时所使用的反应器没有特别限制,可以使用公知的反应器,优选使用槽型和/或塔型的反应器。

[0134] 具体地说,可将搅拌槽、加压式搅拌槽、减压式搅拌槽、塔型反应器、蒸馏塔、填充塔、薄膜蒸馏器等现有公知的反应器适当组合来使用。

[0135] 对反应器的材质也没有特别限制,可以使用公知的材质。例如,还可以使用玻璃制、不锈钢制、碳钢制、哈斯特洛伊镍基耐蚀耐热合金制、基材施以玻璃衬层的材质、或进行了特氟龙(注册商标)涂布的材质。SUS304、SUS316或SUS316L的成本低,可以优选使用。根据需要,可以附加流量计、温度计等仪器仪表、重沸器、泵、冷凝器等公知的工艺装置,加热可以为蒸气、加热器等公知的方法,冷却也可以使用自然冷却、冷却水、载冷剂冷却等公知的方法。还可以根据需要附加工序。例如,可以附加除去所生成的氨的工序(后述)、对有机伯胺进行精制的工序、将硫脲溶解在溶剂中的工序、将溶剂分离的工序、焚烧或废弃副产物等的工序等本领域技术人员、本领域工程师能够设想的范围的工序和装置。

[0136] 工序(2)为对工序(1)中制造的具有硫脲基的化合物进行热分解,将所生成的异硫氰酸酯和氨进行分离的工序,其是进行下式(11)所表示的反应的工序。

[0137] [化10]



[0139] 式中,R表示有机基团。

[0140] 需要说明的是,在上述式(11)中,记述了使用具有来源于单官能的有机伯胺的硫脲基的化合物的情况下的反应,但对于本领域技术人员来说能够容易理解的是,即使在使用具有多官能的硫脲基的化合物的情况下也可进行同样的反应。

[0141] 反应温度根据所使用的硫脲基化合物的热分解反应性的而不同,优选为150℃~350℃的范围。在低于150℃的温度下,反应迟缓、或几乎不发生反应。另一方面,在高于350℃的温度下,可能会发生硫脲基化合物的改性反应。从这样的方面考虑,更优选的温度为170℃~320℃的范围、进一步优选为190℃~300℃的范围。

[0142] 反应压力根据反应体系的组成、反应温度、氨的除去方法、反应装置等的不同而不同,可以在减压、常压、加压下进行,通常优选在0.01kPa~10MPa(绝对压)的范围实施反应。此外,在该反应中,由于所生成的氨与异硫氰酸酯的反应速度快,因而优选将所生成的氨迅速排出到体系外,假设在通过蒸馏进行氨的除去时,优选减压、常压,更优选减压。具体地说,反应压力为0.1kPa~80kPa(绝对压)、更优选为1kPa~50kPa的范围。

[0143] 对实施该反应时所使用的反应器没有特别限制,可以使用公知的反应器,优选使用槽型和/或塔型的反应器。

[0144] 具体地说,可将搅拌槽、加压式搅拌槽、减压式搅拌槽、塔型反应器、蒸馏塔、填充

塔、薄膜蒸馏器等现有公知的反应器适当组合来使用。

[0145] 对反应器的材质也没有特别限制,可以使用公知的材质。例如,还可以使用玻璃制、不锈钢制、碳钢制、哈斯特洛伊镍基耐蚀耐热合金制、基材施以玻璃衬层的材质、或进行了特氟龙(注册商标)涂布的材质。SUS304、SUS316或SUS316L的成本低,可以优选使用。根据需要,可以附加流量计、温度计等仪器仪表、重沸器、泵、冷凝器等公知的工艺装置,加热可以为蒸气、加热器等公知的方法,冷却也可以使用自然冷却、冷却水、载冷剂冷却等公知的方法。还可以根据需要附加工序。

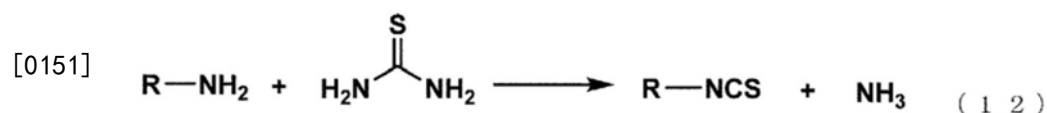
[0146] <第2方法>

[0147] 第2方法为包括下述工序(I)的方法。

[0148] 工序(I):使有机伯胺与硫脲发生反应,将所生成的异硫氰酸酯与氨进行分离的工序。

[0149] 工序(I)的反应由下式(12)所表示。

[0150] [化11]



[0152] 式中,R表示有机基团。

[0153] 需要说明的是,在上述式(11)中,记述了使用单官能的有机伯胺的情况下的反应,但对于本领域技术人员来说能够容易理解的是,即使在使用多官能的有机伯胺的情况下也可进行同样的反应。

[0154] 上述式(12)所表示的反应为将上述式(10)和式(11)所表示的反应组合的方法,或者也可以为同时进行上述式(10)和式(11)所表示的反应的不同方法,可通过在上述式(11)所表示的具有硫脲基的化合物发生分解反应的温度下进行有机伯胺与硫脲的反应、并且将与异硫氰酸酯一同生成的氨从反应体系中抽出来实施。

[0155] 硫脲的量相对于有机伯胺的氨基以化学计量比计可以为1倍~100倍的范围。硫脲的用量少的情况下,容易生成复杂取代的硫代羰基化合物等,因而优选使用过量的硫脲;但若是使用太过量的硫脲,则反而变得容易生成复杂取代的硫代羰基化合物,或者有未反应的硫脲残留,在硫脲的分离回收(后述)中可能会需要很大的工作量。因此,硫脲的量相对于有机伯胺的氨基以化学计量比计优选为1.1倍~10倍、更优选为1.5倍~5倍的范围。

[0156] 反应温度根据所使用的化合物的反应性而不同,优选为150℃~350℃的范围。在低于150℃的温度下,反应迟缓、或几乎不发生反应。另一方面,在高于350℃的温度下,可能会发生改性反应。从这样的方面考虑,更优选的温度为170℃~320℃的范围、进一步优选为190℃~300℃的范围。

[0157] 反应压力根据反应体系的组成、反应温度、氨的除去方法、反应装置等的不同而不同,可以在减压、常压、加压下进行,通常优选在0.01kPa~10MPa(绝对压)的范围实施反应。此外,由于该反应是通过将所生成的氨从反应体系中抽出而达成的,因而假设在通过蒸馏进行氨的除去时,优选减压、常压,更优选减压。具体地说,反应压力为0.1kPa~80kPa(绝对压)、更优选为1kPa~50kPa的范围。

[0158] 该工序(I)的反应优选在液相中进行,但是,硫脲的熔点为185℃,在所设定的反应

条件下,仅有机伯胺与硫脲有时是不能形成液相的。在这样的情况下,优选使用溶剂。

[0159] 作为优选使用的溶剂,例如可以举出:戊烷(各异构体)、己烷(各异构体)、庚烷(各异构体)、辛烷(各异构体)、壬烷(各异构体)、癸烷(各异构体)等烷烃类;苯、甲苯、二甲苯(各异构体)、乙苯、二异丙苯(各异构体)、二丁苯(各异构体)、萘等芳香族烃和烷基取代芳香族烃类;乙腈、苯甲腈等腈化合物;氯苯、二氯苯(各异构体)、溴苯、二溴苯(各异构体)、氯萘、溴萘、硝基苯、硝基萘等带有卤素或硝基取代的芳香族化合物类;联苯、取代联苯、二苯基甲烷、三联苯、蒽、二苄基甲苯(各异构体)等多环烃化合物类;环己烷、环戊烷、环辛烷、乙基环己烷等脂肪族烃类;甲基乙基酮、苯乙酮等酮类;邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二己酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸苄基丁酯等酯类;四氢呋喃、1,4-二氧六环、1,2-二甲氧基乙烷、二苯基醚、二苯硫醚等醚类和硫醚类;丙酮、甲基乙基酮等酮化合物;乙酸乙酯、苯甲酸乙酯等酯化合物;二甲基亚砆、二苯基亚砆等亚砆类等。此外还优选使用上述的羟基化合物(醇、芳香族羟基化合物)作为反应溶剂。

[0160] 对实施该反应时所使用的反应器没有特别限制,可以使用公知的反应器,优选使用槽型和/或塔型的反应器。

[0161] 具体地说,可以将搅拌槽、加压式搅拌槽、减压式搅拌槽、塔型反应器、蒸馏塔、填充塔、薄膜蒸馏器等现有公知的反应器适当组合来使用。

[0162] 对反应器的材质也没有特别限制,可以使用公知的材质。例如,还可以使用玻璃制、不锈钢制、碳钢制、哈斯特洛伊镍基耐蚀耐热合金制、基材施以玻璃衬层的材质、或进行了特氟龙(注册商标)涂布的材质。SUS304、SUS316或SUS316L的成本低,可以优选使用。根据需要,可以附加流量计、温度计等仪器仪表、重沸器、泵、冷凝器等公知的工艺装置,加热可以为蒸气、加热器等公知的方法,冷却也可以使用自然冷却、冷却水、载冷剂冷却等公知的方法。还可以根据需要附加工序。例如,可以附加除去所生成的氨的工序(后述)、对有机伯胺进行精制的工序、将硫脲溶解在溶剂中的工序、将溶剂分离的工序、焚烧或废弃副产物等的工序等本领域技术人员、本领域工程师能够设想的范围的工序和装置。

[0163] <第3方法>

[0164] 第3方法为包括下述工序(A)~工序(C)的方法。

[0165] 工序(A):使有机伯胺与硫脲发生反应,制造具有硫脲基的化合物和氨的工序。

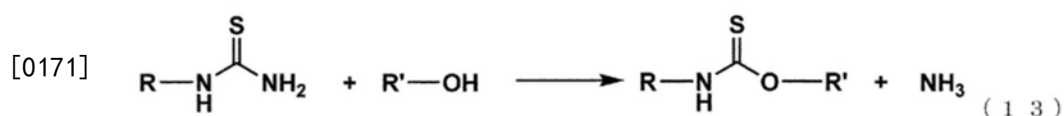
[0166] 工序(B):使该具有硫脲基的化合物与羟基化合物发生反应,制造N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯和氨并分离该氨的工序。

[0167] 工序(C):对该N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯进行热分解,制造异硫氰酸酯的工序。

[0168] 工序(A)为使有机伯胺与硫脲发生反应来制造具有硫脲基的化合物和氨的工序,为与上述工序(1)同样的反应。

[0169] 工序(B)为使工序(A)的具有硫脲基的化合物与羟基化合物发生反应,制造N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯和氨并分离该氨的工序,为进行下式(13)所表示的反应的工序。

[0170] [化12]



[0172] 式中,R和R'各自独立地表示有机基团。

[0173] 需要说明的是,在上述式(13)中,记述了使用具有来源于单官能的有机伯胺的硫脲基的化合物和单官能的羟基化合物的情况下的反应,但对于本领域技术人员来说能够容易理解的是,即使在使用具有多官能的硫脲基的化合物和/或多官能的羟基化合物的情况下也可进行同样的反应。

[0174] 羟基化合物的量相对于具有硫脲基的化合物的硫脲基以化学计量比计可以为1倍~100倍的范围。羟基化合物的用量少的情况下,难以进行目的反应、产生副反应的倾向增大,因而优选使用过量的羟基化合物;但若是使用太过量的羟基化合物,则反应器增大、或所需要的热量变大,可能会招致生产效率的降低。因此,羟基化合物的量相对于具有硫脲基的化合物的硫脲基以化学计量比计优选为2倍~80倍、更优选为3倍~50倍的范围。

[0175] 该羟基化合物可以直接使用在工序(A)中被用作溶剂的羟基化合物,在工序(A)中使用其他溶剂的情况下,可以在除去该溶剂后、或者在不除去该溶剂的情况下重新添加羟基化合物。

[0176] 反应温度根据所使用的化合物而不同,优选为100℃~300℃的范围。在低于100℃的温度下,反应迟缓、或几乎不发生反应。另一方面,在高于300℃的温度下,具有硫脲基的化合物发生改性反应的倾向变大。从这样的方面考虑,更优选的温度为120℃~280℃的范围、进一步优选为140℃~250℃的范围。

[0177] 在通过该工序进行的反应(上述反应(13))中,与目的N-取代-O-取代氨基甲酸酯一起副生成氨,该氨与N-取代-O-取代氨基甲酸酯的反应性高。因此,为了提高N-取代-O-取代氨基甲酸酯的收率,需要一边尽可能地将副生成的氨排出到体系外一边进行反应。优选进行氨的除去,以使得反应液中的氨浓度为1000ppm以下、更优选为300ppm以下、进一步优选为100ppm以下、最优选为10ppm以下。作为其方法,可以进行反应蒸馏法、基于惰性气体的方法、基于膜分离的方法、基于吸附分离的方法等。例如,反应蒸馏法是指将反应下逐步生成的氨通过蒸馏以气态进行分离的方法。为了提高氨的蒸馏效率,也可以在溶剂或羟基化合物的沸腾下进行蒸馏。此外,基于惰性气体的方法是将反应下逐步生成的氨随着惰性气体以气态从反应体系中分离出去的方法。作为惰性气体,例如可以单独或混合使用氮、氩、氦、二氧化碳、甲烷、乙烷、丙烷等,优选将该惰性气体导入到反应体系中的方法。作为进行吸附分离的方法中使用的吸附剂,例如可以举出二氧化硅、氧化铝、各种沸石类、硅藻土类等能够在实施该反应的温度条件下进行使用的吸附剂。这些将氨排出到体系外的方法可以单独实施,也可以将两种以上的方法组合实施。

[0178] 反应压力根据反应体系的组成、反应温度、氨的除去方法、反应装置等的不同而不同,可以在减压、常压、加压下进行,通常优选在0.01kPa~10MPa(绝对压)的范围实施反应。考虑到工业实施的容易性,优选减压、常压,优选0.1kPa~1.5MPa(绝对压)的范围。

[0179] 该反应中也可以使用溶剂。作为优选使用的溶剂,例如可以举出:戊烷(各异构体)、己烷(各异构体)、庚烷(各异构体)、辛烷(各异构体)、壬烷(各异构体)、癸烷(各异构体)等烷烃类;苯、甲苯、二甲苯(各异构体)、乙苯、二异丙苯(各异构体)、二丁苯(各异构体)、萘等芳香族烃和烷基取代芳香族烃类;乙腈、苯甲腈等腈化合物;氯苯、二氯苯(各异构体)、溴苯、二溴苯(各异构体)、氯萘、溴萘、硝基苯、硝基萘等带有卤素或硝基取代的芳香族化合物类;联苯、取代联苯、二苯基甲烷、三联苯、蒽、二苄基甲苯(各异构体)等多环烃化合

物类;环己烷、环戊烷、环辛烷、乙基环己烷等脂肪族烃类;甲基乙基酮、苯乙酮等酮类;邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二己酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸苄基丁酯等酯类;四氢呋喃、1,4-二氧六环、1,2-二甲氧基乙烷、二苯基醚、二苯硫醚等醚类和硫醚类;丙酮、甲基乙基酮等酮化合物;乙酸乙酯、苯甲酸乙酯等酯化合物;二甲基亚砷、二苯基亚砷等亚砷类等。此外还优选将过量使用的羟基化合物用作反应溶剂。

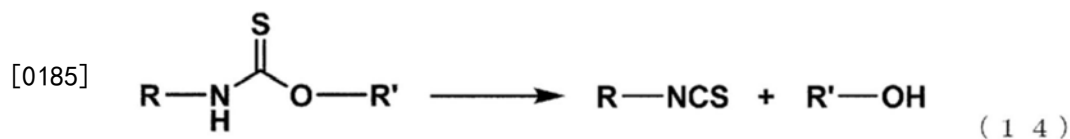
[0180] 对实施该反应时所使用的反应器没有特别限制,可以使用公知的反应器,优选使用槽型和/或塔型的反应器。

[0181] 具体地说,可将搅拌槽、加压式搅拌槽、减压式搅拌槽、塔型反应器、蒸馏塔、填充塔、薄膜蒸馏器等现有公知的反应器适当组合来使用。

[0182] 对反应器的材质也没有特别限制,可以使用公知的材质。例如,还可以使用玻璃制、不锈钢制、碳钢制、哈斯特洛伊镍基耐蚀耐热合金制、基材施以玻璃衬层的材质、或进行了特氟龙(注册商标)涂布的材质。SUS304、SUS316或SUS316L的成本低,可以优选使用。根据需要,可以附加流量计、温度计等仪器仪表、重沸器、泵、冷凝器等公知的工艺装置,加热可以为蒸气、加热器等公知的方法,冷却也可以使用自然冷却、冷却水、载冷剂冷却等公知的方法。还可以根据需要附加工序。

[0183] 工序(C)为对工序(B)的N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯进行热分解来制造异硫氰酸酯的工序,是进行下式(14)所表示的反应的工序。

[0184] [化13]



[0186] 式中,R和R'各自独立地表示有机基团。

[0187] 需要说明的是,在上述式(13)中,记述了来源于单官能的有机伯胺的N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的反应,但对于本领域技术人员来说能够容易理解的是,即使在使用多官能的N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的情况下也可进行同样的反应。

[0188] 反应温度根据所使用的N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的热分解反应性而不同,优选为150℃~350℃的范围。在低于150℃的温度下,反应迟缓、或几乎不发生反应。另一方面,在高于350℃的温度下,N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯可能会发生改性反应。从这样的方面考虑,更优选的温度为170℃~320℃的范围,进一步优选为190℃~300℃的范围。

[0189] 反应压力根据反应体系的组成、反应温度、反应装置等的不同而不同,可以在减压、常压、加压下进行,通常优选在0.01kPa~10MPa(绝对压)的范围实施反应。此外,在该反应中,由于所生成的羟基化合物与异硫氰酸酯的反应速度快,因而优选将所生成的羟基化合物迅速排出到体系外,假设在通过蒸馏进行羟基化合物的除去时,优选减压、常压,更优选减压。具体地说,反应压力为0.1kPa~80kPa(绝对压)、进一步优选为1kPa~50kPa的范围。

[0190] 对实施该反应时所使用的反应器没有特别限制,可以使用公知的反应器,优选使用槽型和/或塔型的反应器。

[0191] 具体地说,可将搅拌槽、加压式搅拌槽、减压式搅拌槽、塔型反应器、蒸馏塔、填充塔、薄膜蒸馏器等现有公知的反应器适当组合来使用。

[0192] 对反应器的材质也没有特别限制,可以使用公知的材质。例如,还可以使用玻璃制、不锈钢制、碳钢制、哈斯特洛伊镍基耐蚀耐热合金制、基材施以玻璃衬层的材质、或进行了特氟龙(注册商标)涂布的材质。SUS304、SUS316或SUS316L的成本低,可以优选使用。根据需要,可以附加流量计、温度计等仪器仪表、重沸器、泵、冷凝器等公知的工艺装置,加热可以为蒸气、加热器等公知的方法,冷却也可以使用自然冷却、冷却水、载冷剂冷却等公知的方法。还可以根据需要附加工序。

[0193] <第4方法>

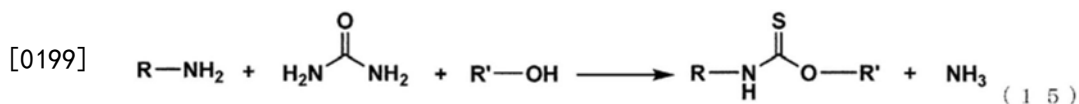
[0194] 第4方法为包括下述工序(a)和工序(b)的方法。

[0195] 工序(a):使有机伯胺与硫脲和羟基化合物发生反应来制造N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯和氨、并分离出该氨的工序。

[0196] 工序(b):对该N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯进行热分解来制造异硫氰酸酯的工序。

[0197] 工序(a)为使有机伯胺与硫脲和羟基化合物发生反应来制造N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯和氨、并分离出该氨的工序,是进行下式(15)所表示的反应的工序。

[0198] [化14]



[0200] 式中,R和R'各自独立地表示有机基团。

[0201] 需要说明的是,在上述式(15)中,记述了使用单官能的有机伯胺与单官能的羟基化合物的情况下的反应,但对于本领域技术人员来说能够容易理解的是,即使在使用多官能的有机伯胺和/或多官能的羟基化合物的情况下也可进行同样的反应。

[0202] 硫脲的量相对于有机伯胺的氨基以化学计量比计可以为1倍~100倍的范围。硫脲的用量少的情况下,容易生成复杂取代的硫代羰基化合物等,因而优选使用过量的硫脲;但若是使用太过量的硫脲,则反而变得容易生成复杂取代的硫代羰基化合物,或者有未反应的硫脲残留,在硫脲的分离回收(后述)中可能会需要很大的工作量。因此,硫脲的量相对于有机伯胺的氨基以化学计量比计优选为1.1倍~10倍、更优选为1.5倍~5倍的范围。

[0203] 羟基化合物的量相对于有机伯胺的氨基以化学计量比计可以为1倍~100倍的范围。羟基化合物的用量少的情况下,难以进行目的反应、产生副反应的倾向增大,因而优选使用过量的羟基化合物;但若是使用太过量的羟基化合物,则反应器增大、或所需要的热量变大,可能会招致生产效率的降低。因此,羟基化合物的量相对于有机伯胺的氨基以化学计量比计优选为2倍~80倍、更优选为3倍~50倍的范围。

[0204] 反应温度根据所使用的化合物而不同,优选为100℃~300℃的范围。在低于100℃的温度下,反应迟缓、或几乎不发生反应。另一方面,在高于300℃的温度下,具有硫脲基的化合物发生改性反应的倾向变大。从这样的方面考虑,更优选的温度为120℃~280℃的范围、进一步优选为140℃~250℃的范围。

[0205] 在通过该工序进行的反应中,与目的N-取代-O-取代氨基甲酸酯一起副生成氨,该氨与N-取代-O-取代氨基甲酸酯的反应性。因此,为了提高N-取代-O-取代氨基甲酸酯的收率,需要一边尽可能地将副生成的氨排出到体系外一边进行反应。优选进行氨的除去,以使

得反应液中的氨浓度为1000ppm以下、更优选为300ppm以下、进一步优选为100ppm以下、最优选为10ppm以下。作为其方法,可以进行反应蒸馏法、基于惰性气体的方法、基于膜分离的方法、基于吸附分离的方法等。例如,反应蒸馏法是指将反应下逐步生成的氨通过蒸馏以气态进行分离的方法。为了提高氨的蒸馏效率,也可以在溶剂或羟基化合物的沸腾下进行蒸馏。此外,基于惰性气体的方法是将反应下逐步生成的氨随着惰性气体以气态从反应体系中分离出去的方法。作为惰性气体,例如可以单独或混合使用氮、氦、氩、二氧化碳、甲烷、乙烷、丙烷等,优选将该惰性气体导入到反应体系中的方法。作为进行吸附分离的方法中使用的吸附剂,例如可以举出二氧化硅、氧化铝、各种沸石类、硅藻土类等能够在实施该反应的温度条件下进行使用的吸附剂。这些将氨排出到体系外的方法可以单独实施,也可以将两种以上的方法组合实施。

[0206] 反应压力根据反应体系的组成、反应温度、氨的除去方法、反应装置等的不同而不同,可以在减压、常压、加压下进行,通常优选在0.01kPa~10MPa(绝对压)的范围实施反应。考虑到工业实施的容易性,优选减压、常压,优选0.1kPa~1.5MPa(绝对压)的范围。

[0207] 该反应中也可以使用溶剂。作为优选使用的溶剂,例如可以举出:戊烷(各异构体)、己烷(各异构体)、庚烷(各异构体)、辛烷(各异构体)、壬烷(各异构体)、癸烷(各异构体)等烷烃类;苯、甲苯、二甲苯(各异构体)、乙苯、二异丙苯(各异构体)、二丁苯(各异构体)、萘等芳香族烃和烷基取代芳香族烃类;乙腈、苯甲腈等腈化合物;氯苯、二氯苯(各异构体)、溴苯、二溴苯(各异构体)、氯萘、溴萘、硝基苯、硝基萘等带有卤素或硝基取代的芳香族化合物类;联苯、取代联苯、二苯基甲烷、三联苯、蒽、二苄基甲苯(各异构体)等多环烃化合物类;环己烷、环戊烷、环辛烷、乙基环己烷等脂肪族烃类;甲基乙基酮、苯乙酮等酮类;邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二己酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸苄基丁酯等酯类;四氢呋喃、1,4-二氧六环、1,2-二甲氧基乙烷、二苯基醚、二苯硫醚等醚类和硫醚类;丙酮、甲基乙基酮等酮化合物;乙酸乙酯、苯甲酸乙酯等酯化合物;二甲基亚砷、二苯基亚砷等亚砷类等。此外还优选将过量使用的羟基化合物用作反应溶剂。

[0208] 对实施该反应时所使用的反应器没有特别限制,可以使用公知的反应器,优选使用槽型和/或塔型的反应器。

[0209] 具体地说,可将搅拌槽、加压式搅拌槽、减压式搅拌槽、塔型反应器、蒸馏塔、填充塔、薄膜蒸馏器等现有公知的反应器适当组合来使用。

[0210] 对反应器的材质也没有特别限制,可以使用公知的材质。例如,还可以使用玻璃制、不锈钢制、碳钢制、哈斯特洛伊镍基耐蚀耐热合金制、基材施以玻璃衬层的材质、或进行了特氟龙(注册商标)涂布的材质。SUS304、SUS316或SUS316L的成本低,可以优选使用。根据需要,可以附加流量计、温度计等仪器仪表、重沸器、泵、冷凝器等公知的工艺装置,加热可以为蒸气、加热器等公知的方法,冷却也可以使用自然冷却、冷却水、载冷剂冷却等公知的方法。还可以根据需要附加工序。

[0211] 工序(b)为与上述的工序(C)相同的方法。

[0212] <N-取代-O-取代氨基甲酸酯制造时的氨的回收>

[0213] 在第2方法的工序(B)和第3方法的工序(a)中,分离出副生成的氨,对其方法进行说明。

[0214] 在工序(B)和工序(a)中,将羟基化合物的一部分或全部以及除N-取代-O-取代硫

代氨基甲酸酯以外的具有硫代羰基的化合物的一部分或全部与氨一起以气相成分的形式进行分离,使用该气相成分进行下述工序(Y)。

[0215] 工序(Y):将含有氨、羟基化合物和具有硫代羰基的化合物的气相成分导入到冷凝器中,将羟基化合物和具有硫代羰基的化合物冷凝的工序。

[0216] 在该工序中,将含有羟基化合物、除N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯以外的具有硫代羰基的化合物(在本实施方式中,简称为“具有硫代羰基的化合物”)和反应中副生成的氨的气相成分导入到冷凝器中,将羟基化合物的一部分或全部与具有硫代羰基的化合物的一部分或全部冷凝。

[0217] 在本实施方式中,经冷凝器冷凝的“具有硫代羰基的化合物”是指在工序(B)和工序(a)的反应中使用或生成的具有硫代羰基的化合物,其是除目标化合物N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯以外的化合物,包括:作为原料使用的硫脲本身(未反应物和/或在相对于有机伯胺过量使用的情况下的过量部分)、硫脲与羟基化合物反应得到的化合物、同种或异种硫脲反应得到的化合物。关于具有硫代羰基的化合物,难以对其全部进行鉴定,作为具体的化合物,可以举出:作为原料使用的硫脲、硫代氨基甲酸酯、异硫氰酸、二硫代缩二脲、三硫代三聚氰酸等。具有硫代羰基的化合物可利用红外分光法、近红外分光法、拉曼分光法、紫外分光法等方法检测出该化合物中含有的硫代羰基,通过该检测硫代羰基的方法来进行定量;也可利用气相色谱、液相色谱、NMR 等方法对所生成的化合物进行具体分析,通过该具体分析的方法进行定量。它们之中,具有硫代羰基的化合物多数熔点较高,具有容易析出的倾向。

[0218] 在工序(Y)中,待冷凝的羟基化合物的量(H)相对于待冷凝的具有硫代羰基的化合物的量(T)之比(H/T)优选为1以上。待冷凝的具有硫代羰基的化合物的量(T)表示该待冷凝的具有硫代羰基的化合物中所含有的硫代羰基数的合计,待冷凝的羟基化合物的量(H)表示该待冷凝的羟基化合物数(H)。即,比(H/T)换言之是指硫代羰基与羟基化合物的化学计量比。

[0219] 作为对待冷凝的具有硫代羰基的化合物以及待冷凝的羟基化合物进行定量的方法,可以利用公知的各种方法对冷凝前的气体成分、或者冷凝后的液体进行分析,可以使用气体成分的分析值和/或冷凝液的分析值的任一个。例如,可以使用气相色谱、液相色谱、NMR、(近)红外分光法、紫外分光法等方法。在冷凝后的液体中,有时还含有在该冷凝过程中异硫氰酸酯基与羟基化合物反应得到的成分,例如可以举出N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯。在这样的情况下,构成该N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的氨基甲酸酯基作为由硫代羰基与羟基化合物形成的基团分别加在上述量中进行计算。

[0220] 在冷凝操作中,通过使待冷凝的羟基化合物的量相对于该待冷凝的具有硫代羰基的化合物的量为1以上,能够在冷凝器中将这些的混合物制成均匀的液体混合物。进行冷凝得到的混合物的处理变得容易,不仅如此,还能够避免固体成分在冷凝器上的附着・蓄积等问题的发生。此外,如下文所述,对于使从冷凝器回收的氨中所含有的具有硫代羰基的化合物为特定量以下也是有效的。关于待冷凝的羟基化合物相对于待冷凝的具有硫代羰基的化合物的量,更优选H/T为2以上、进一步优选为3以上。为了使待冷凝的羟基化合物相对于待冷凝的具有硫代羰基的化合物的量处于上述范围,可通过温度或压力的控制来调整羟基化合物的蒸发量,并且可通过控制冷凝器的温度来调整羟基化合物的冷凝量。此外,为了将

该冷凝液以液相成分的形式进行处置,优选保持在该羟基化合物不会固化的温度。

[0221] 此外,待冷凝的羟基化合物的量相对于具有硫代羰基的化合物的量之比(H/T)没有特别限制,例如可以为100以下、也可以为50以下。在这种情况下,也可充分发挥出本发明的效果。

[0222] 利用冷凝器对作为未冷凝成分的含有氨的混合气体进行回收,该混合气体中所含有的具有硫代羰基的化合物为特定量以下。具体地说,该氨中含有的具有硫代羰基的化合物所含有的硫代羰基($-C(=S)-$)数相对于氨分子数之比为1以下、优选为0.5以下、更优选为0.1以下、进一步优选为0.02以下。使该氨中含有的具有硫代羰基的化合物的量为特定范围的理由是为了避免用于由该冷凝器输送该氨的管线中的固体成分的附着和蓄积。

[0223] 在输送氨的管线中附着和蓄积的固体成分虽无法全部进行鉴定,但本发明人的研究表明,其多数为具有硫代羰基的化合物。作为避免这样的固体成分的附着和蓄积的方法,认为有对输送氨的管线进行加热、将具有硫代羰基的化合物分解的方法,但根据本发明人的研究可知,在仅进行加热时,多数情况下分解生成物(例如异氰酸)发生聚合、或者该分解生成物与其他具有硫代羰基的化合物发生反应,难以完全避免固体成分的附着和蓄积。另外,在仅对管线进行加热的情况下,特别是在输送氨的管线的出口处(与大气等接触的部分),该氨中所含有的具有硫代羰基的化合物或它们的分解生成物急剧受冷而发生固化,固体成分的附着和蓄积多变得显著。本发明人对于该课题进行了深入研究,结果令人吃惊地发现,通过使该氨中所含有的具有硫代羰基的化合物为上述特定量以下,能够解决固体成分的附着和蓄积的问题,从而完成了本发明。发挥出这样的效果的机理尚不明确,本发明人推测,在管线中的附着和蓄积是由具有硫代羰基的化合物本身、或该具有硫代羰基的化合物的分解和/或聚合生成物而引起的,认为原因如下:通过使具有硫代羰基的化合物所含有的硫代羰基为特定的浓度以下,可显著降低该具有硫代羰基的化合物本身的附着以及该化合物的分解和/或聚合反应速度。

[0224] “具有硫代羰基的化合物”是指具有有机伯胺与硫脲和羟基化合物的反应中使用的硫代羰基的化合物,其包括:作为原料使用的该硫脲本身(未反应物和/或相对于有机伯胺过量使用情况下的过量部分)、该硫脲与羟基化合物反应得到的化合物、同种或异种硫脲反应得到的化合物。关于具有硫代羰基的化合物,难以对其全部进行鉴定,作为具体的化合物,可以举出:作为原料使用的硫脲、硫代氨基甲酸酯、副生成的异硫氰酸、二硫代缩二脲、三硫代三聚氰酸等。尽管也取决于N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的制造条件,但上述化合物中,硫脲、异硫氰酸和硫代氨基甲酸酯在氨中含有的情况多量也大,因而需要注意。本发明人的研究表明,若将氨中的这些化合物的量控制在上述的优选范围内,则基本上可避免固体成分在输送氨的管线中的附着和蓄积的问题。

[0225] 作为对氨中的具有硫代羰基的化合物进行定量的方法,可以进行公知的各种方法,可以使用气相色谱、液相色谱、NMR、(近)红外分光法、紫外分光法等方法。具体地说,例如,可以将该氨保持气体状态导入到气相色谱中进行测定(可以将输送氨的管线与气相色谱直接连接进行测定,例如可以将捕集到TEDLAR袋等用于捕集气体的袋或容器中的氨气利用例如气密注射器等注入到气相色谱中进行测定)。另外,例如还可使该氨中所含有的具有硫代羰基的化合物(A)吸收于水、有机溶剂等中,之后利用气相色谱、液相色谱、NMR、(近)红外分光法、紫外分光法等方法进行测定。在这些方法中,优选实施下述方法:将该氨保持气

体状态导入到具备质谱仪的气相色谱中,对具有硫代羰基的化合物进行鉴定,将该具有硫代羰基的化合物的量与该具有硫代羰基的化合物中所含有的硫代羰基数之积的总和作为该氨所含有的具有硫代羰基的化合物的量。

[0226] 此处例示出的方法中,以定量极限以下的量含有的具有硫代羰基的化合物在氨中的浓度极低,因而几乎不影响固体成分分子该氨的输送管线中的附着和蓄积,因此即使不计入到该“具有硫代羰基的化合物的量”中也没有影响,可以忽视。

[0227] 上述经冷凝器冷凝的羟基化合物与具有硫代羰基的化合物的混合物可以在反应器的内部循环,在工序(B)或工序(a)的反应中进行再利用,也可以将该混合物回收,将羟基化合物和/或具有硫代羰基的化合物在工序(A)、工序(B)或工序(a)的反应中进行再利用。

[0228] 在进行冷凝成分的再利用时,羟基化合物与具有硫代羰基的化合物中所含有的氨量优选为5000ppm以下。即使含有高于5000ppm的氨也可以进行再利用,但如上所述,工序(B)和工序(a)的反应是副生成氨的平衡反应,为了使该反应有效地进行,需要将作为生成物的氨去除到体系外。进行再利用的羟基化合物与具有硫代羰基的化合物中含有的氨若太多,则该反应中氨的抽出量增多,超过了每单位时间能够抽出的氨量(依赖于该反应器的能力、反应条件等),氨被导入,无法使反应液中的氨浓度降低至优选的范围(上述范围),可能会降低N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的收率。因此,优选在该反应中进行再利用的羟基化合物与具有硫代羰基的化合物中所含有的氨量少,但要使该氨量减少至极限量则需要花费大量的劳力。从这样的方面考虑,羟基化合物与具有硫代羰基的化合物中所含有的氨量更优选为3000ppm以下、进一步优选为2000ppm以下。

[0229] 如上所述,有时会对作为具有硫代羰基的化合物的各种化合物进行回收,而羟基化合物与具有硫代羰基的化合物的混合物即使含有这些化合物,也不影响该冷凝成分的再利用。

[0230] <进行具有硫脲基的反应的工序中的氨的分离>

[0231] 上述的工序(1)和工序(A)为使有机伯胺与硫脲发生反应来制造硫脲基的工序,但在该工序中副生成氨。根据本发明人的研究,上述反应(7)中,平衡向生成侧的偏移大,即使不进行氨的除去,也能够高收率地得到作为该工序的目标化合物的具有硫脲基的化合物。但是,接下来的工序(在工序(1)的情况下为工序(2)、在工序(A)的情况下为工序(B))是需要进行氨的除去的工序,因而从降低接下来的工序中的氨除去量的方面考虑,优选在该工序(工序(1)或工序(A))中进行除去氨的工序(工序(X))。

[0232] 工序(X):将具有硫脲基的化合物与氨分离的工序。

[0233] 该工序(X)可以与工序(1)或工序(A)同时进行,也可以在工序(1)、工序(A)之后进行;可以与工序(1)或工序(A)同时进行,也可以在工序(1)或工序(A)之后进行。

[0234] 对除去氨的方法没有特别限定,可以进行反应蒸馏法、基于惰性气体的方法、基于膜分离的方法、基于吸附分离的方法等。例如,反应蒸馏法是将反应下逐步生成的氨通过蒸馏以气态进行分离的方法。为了提高氨的蒸馏效率,也可以在溶剂或羟基化合物的沸腾下进行蒸馏。此外,基于惰性气体的方法是将反应下逐步生成的氨随着惰性气体以气态从反应体系中分离出的方法。作为惰性气体,例如可以单独或混合使用氮、氩、氦、二氧化碳、甲烷、乙烷、丙烷等,优选将该惰性气体导入到反应体系中的方法。作为进行吸附分离的方法中使用的吸附剂,例如可以举出二氧化硅、氧化铝、各种沸石类、硅藻土类等能够在实施该

反应的温度条件下进行使用的吸附剂。这些将氨去除到体系外的方法可以单独实施,也可以将两种以上的方法组合实施。

[0235] [N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的输送用和储藏用组合物]

[0236] 本实施方式的输送用和储藏用组合物含有N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯和羟基化合物,羟基化合物的羟基当量相对于该N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的氨基甲酸酯基当量之比为1~100的范围。

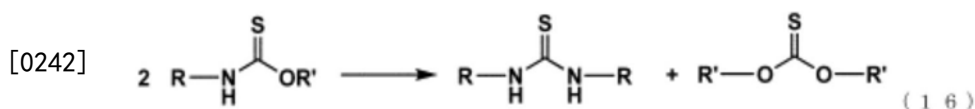
[0237] 通常,N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯通过构成N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的氨基甲酸酯基而容易在分子间形成氢键。因此,N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯多数情况下具有高熔点。在输送这样的N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的情况下,例如可以采用下述方法:将固体的N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯粉碎或加工成粒状等,对进行了该赋形化处理的物质进行输送的方法;或者将N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯加热至高于熔点的温度,将该N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯以液态形式进行输送的方法。

[0238] 在对进行了赋形化处理的物质进行输送的情况下,N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的形状波动较大,因而可能会招致输送管线的堵塞。因此,多数情况下,为了将一定量的N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯稳定地输送,需要复杂的装置,或者需要进行将该N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的形状统一成一定范围的工序。

[0239] 另一方面,在将N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯以液态形式进行输送的情况下,考虑到防止输送中的固化,也需要将N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯加热到高于熔点的温度。在这样的高温下保持N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的情况下,多数情况下会在不期望的地方发生N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的热分解反应而生成异硫氰酸酯,或者会发生N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的热改性反应。特别是例如该N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的热分解温度低于N-取代-O-取代氨基甲酸酯的情况,因而容易通过该N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的热分解生成异硫氰酸酯基。

[0240] 本实施方式的组合物解决了上述那样的问题,在输送或储藏该组合物时,可抑制组合物中的N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的热改性反应,发挥出了能够稳定地保持 N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯这样的效果。该组合物发挥出可抑制N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的热改性反应的效果的机理尚不明确,但本发明人推测或许是由于下述原因:构成该组合物的羟基化合物与N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的硫代氨基甲酸酯键(-NHC(=S)-O-)形成氢键,从而形成硫代氨基甲酸酯键彼此不易靠近的状态,因而不产生例如下式(16)所表示的形成具有亚硫脲基的化合物的反应。

[0241] [化15]



[0243] 式中,R和R'各自独立地表示有机基团。

[0244] 需要说明的是,上述式(16)中记述了单官能的N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的反应,但对于本领域技术人员来说,能够容易理解的是,即使是多官能的N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的情况下也可进行同样的反应。

[0245] 构成本实施方式的组合物的成分以及各成分的构成比如下。

[0246] (羟基化合物)

[0247] 羟基化合物包含醇或芳香族羟基化合物。作为优选的醇,可以使用上述式(4)所表示的化合物。此外,作为优选的芳香族羟基化合物,可以使用上述式(5)所表示的化合物。

[0248] (N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯)

[0249] 本实施方式的组合物中的N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯为上述式(7)和(8)所表示的化合物。

[0250] 对本实施方式的N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的制造方法没有特别限定,可以使用各种公知方法。作为N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的优选制造方法之一,可以举出使用有机伯胺与硫脲和羟基化合物发生反应得到的N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯,优选使用利用上述各种N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的制造方法(第3方法的工序(A)和工序(B)、第4方法的工序(a))得到的N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯。

[0251] 此外,除了利用上述方法制造的N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯以外,例如还可使N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯与羟基化合物发生反应,将该N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的酯基转换为来自该羟基化合物的酯基,使用进行该酯交换反应而制造出的N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯。

[0252] (硫脲衍生物类)

[0253] 本实施方式的组合物可以进一步含有选自硫脲($\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{S})-\text{NH}_2$)、N-无取代-O-取代硫代氨基甲酸酯、硫代碳酸酯、具有硫脲基的化合物、二硫代缩二脲($\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{S})-\text{NH}-\text{C}(=\text{S})-\text{NH}_2$)和二硫代缩二脲衍生物(在末端具有二硫代缩二脲基($-\text{NHCSNHCSNH}_2$)的化合物)中的至少一种化合物(以下称为“硫脲衍生物类”)。

[0254] 此处,在N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯是使有机伯胺与硫脲和羟基化合物发生反应而得到的情况下,二硫代缩二脲衍生物是在有机伯胺与硫脲和羟基化合物的反应中生成的来自有机伯胺的化合物。

[0255] 如上所述,具有硫脲基的化合物可以是在由有机伯胺与硫脲和羟基化合物制造N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯时通过有机伯胺与硫脲的反应而制造出的化合物(第3方法的工序(A))。具体地说,为上述式(4)所表示的化合物。

[0256] 通常,在输送用和储藏用组合物含有硫脲衍生物类的情况下,由于这些化合物具有活性氢,因而会产生与N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的热分解时所生成的异硫氰酸酯发生反应、生成高分子量体附着于反应器或发生固化的问题。此外,这些硫脲衍生物类会通过其自身的热分解反应而产生氨或异硫氰酸等热分解生成物,还可能通过与异硫氰酸酯的反应而生成不溶性的高分子量体。

[0257] 但是,本发明人发现,含有特定量的硫脲衍生物类的组合物在输送和储藏时有助于抑制N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的改性反应。本发明人还发现,在使用该组合物制造异硫氰酸酯时,具有提高异硫氰酸酯的收率的效果。这样的效果目前为止尚不为人所知,是令人吃惊的。表现出这样的效果的机理尚不明确,本发明人推测或许是由于,在对该组合物进行输送时和进行储藏时,硫脲衍生物类捕获微量混入的水或氧而抑制N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的改性反应。本发明人进一步推测或许是由于,在使用该组合物制造异硫氰酸酯时,硫脲衍生物类作为N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的热分解催化剂而发挥作用。

[0258] 因此,作为本实施方式的N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的输送用和储藏用组合

物的优选方式,N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯为由有机伯胺与硫脲和羟基化合物制造的N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯,该组合物除了含有N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯和羟基化合物以外,还可以进一步含有选自硫脲、硫代碳酸酯、N-无取代-O-取代硫代氨基甲酸酯、具有硫脲基的化合物、二硫代缩二脲和二硫代缩二脲衍生物中的至少一种。

[0259] 在本实施方式的组合物中,羟基化合物的羟基当量相对于N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的氨基甲酸酯基当量的比例为1~100的范围。在推测为上述那样的机理的情况下,由于优选该组合物中含有的N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯和硫脲衍生物类的浓度低,因而优选羟基相对于氨基甲酸酯基大大过量;而另一方面,在使用过度过量的羟基化合物时,N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的输送效率可能会降低、或者储藏时的贮槽可能会变得过大。另外,在使用该组合物进行异硫氰酸酯的制造时,大大过量存在的羟基化合物容易与所生成的异硫氰酸酯发生逆反应,也可能会降低异硫氰酸酯的生成效率。考虑到以上方面,羟基相对于氨基甲酸酯基之比更优选为1.5~50、进一步优选为3~20。

[0260] N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯为使有机伯胺与硫脲和芳香族羟基化合物发生反应而得到的N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的情况下,本实施方式的组合物所含有的硫脲衍生物的量也即硫脲的分子数V、N-无取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的分子数W、硫代碳酸酯的分子数X、二硫代缩二脲的分子数Y和二硫代缩二脲衍生物的末端二硫代缩二脲基数Z的合计数($V+W+X+Y+Z$)相对于N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的氨基甲酸酯基数优选为0.0001~0.05。

[0261] 如上所述,为了进行N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的稳定化或提高异硫氰酸酯的收率,该组合物中优选含有一定程度量的硫脲衍生物类。但是,另一方面,若含有过多的硫脲衍生物类,则通过其与热分解时生成的异硫氰酸酯的反应而生成高分子量体,可能附着于反应器、或发生固化。因此,上述合计数($V+W+X+Y+Z$)相对于N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯优选为0.0001~0.03、更优选为0.0001~0.01的范围。上述合计数($V+W+X+Y+Z$)可利用公知的方法求得。例如,可利用气相色谱或液相色谱等方法分析该组合物,对于该组合物中含有的成分进行鉴定、定量来求得。需要说明的是,范围的下限为0.0001,这是本发明人将使用气相色谱和液相色谱来求出上述合计数($V+W+X+Y+Z$)时的检测下限作为基准来设定的。

[0262] 在本实施方式的组合物中,可以含有上述化合物(N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯、羟基化合物、硫脲衍生物类)以外的成分。这样的成分为在分子链中具有亚硫脲基($-NHCSNH-$)的化合物、N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的Fries重排体(限于氨基甲酸酯基为来自芳香族羟基化合物的基团的情况)、水、醇、惰性气体(例如,氮气、二氧化碳气体、氩气、氦气等)等。

[0263] 需要说明的是,在本实施方式的说明中,有时将亚硫脲基($-NHCSNH-$)称为亚硫代脲基。

[0264] 对这些成分的含量没有特别限制,只要根据储藏温度等不会产生不期望的副反应即可,优选随时对其量进行调整。需要特别注意的成分为氧、氨、水、氧化性物质、还原性物质。本实施方式的储藏用组合物含有含氮原子的化合物,并且芳香族羟基化合物可以通过氧进行氧化而改性,多数情况下会发现有着色等现象。此外,该组合物大体上为易燃性组合物,因而可以与该技术领域中通常进行的有机化学物质的保存・储藏同样地利用公知的方

法进行氧气的管理。例如利用氮气吹扫等方法对贮槽的气相氧浓度进行管理,例如使氧浓度为10%以下、优选为1%以下、进一步优选为100ppm以下。在气相部利用氮等惰性气体进行流通的情况下,将惰性气体中的氧浓度管理至10ppm以下。

[0265] 本实施方式的组合物中,氮优选含有1~1000ppm、更优选含有1~300ppm、进一步优选含有1~100ppm、更进一步优选含有1~50ppm、最优选含有1~10ppm。

[0266] 本实施方式的组合物中优选不含有来源于催化剂等的金属成分。本发明人进行了研究,结果发现,该金属成分容易引起N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯发生改性的反应。因此,该金属成分优选为2000ppm以下、更优选为600ppm以下、进一步优选为200ppm以下、最优选为20ppm以下。

[0267] 关于氮,若考虑到平衡,则如现有技术中所知那样,优选氮的量少;而令人吃惊的是,在氮的少量存在下,发挥出了可抑制在组合物中的金属成分等的作用下该N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯发生改性的反应的效果。

[0268] 上述氮量为输送和储藏开始时的氮量,如上文所说明,在输送和储藏中,该氮量有时通过抑制该催化剂成分的效果而被消耗。在对该输送和储藏用组合物进行制造时、或者在对其进行调整时、或者在装入到储藏槽中时、或者在开始输送时,优选为上述氮量的输送用和储藏用组合物。氮量的调整方法可利用向液相中通入氮等惰性气体等的公知方法来进行。

[0269] 进而,如上所述,该组合物中所含有的金属成分可以为如下所示的来源于催化剂成分的金属成分。作为金属成分,可以举出路易斯酸和生成路易斯酸的过渡金属化合物、有机锡化合物、铜族金属、锌、铁族金属的化合物。具体地说,为下述成分: AlX_3 、 TiX_3 、 TiX_4 、 VOX_3 、 VX_5 、 ZnX_2 、 FeX_3 、 SnX_4 (此处的X为卤素、乙酰氧基、烷氧基、芳氧基) 所表示的路易斯酸和生成路易斯酸的过渡金属化合物; $(CH_3)_3SnOCOCH_3$ 、 $(C_2H_5)_3SnOCOCH_3$ 、 $Bu_3SnOCOCH_3$ 、 $Ph_3SnOCOCH_3$ 、 $Bu_2Sn(OCOCH_3)_2$ 、 $Bu_2Sn(OCOC_{11}H_{23})_2$ 、 Ph_3SnOCH_3 、 $(C_2H_5)_3SnOCH_3$ 、 $Bu_2Sn(OCH_3)_2$ 、 $Bu_2Sn(OC_2H_5)_2$ 、 $Bu_2Sn(OPh)_2$ 、 $Ph_2Sn(CH_3)_2$ 、 $(C_2H_5)_3SnOH$ 、 $PhSnOH$ 、 Bu_2SnO 、 $(C_8H_{17})_2SnO$ 、 Bu_2SnCl_2 、 $BuSnO(OH)$ 等所表示的有机锡化合物; $CuCl$ 、 $CuCl_2$ 、 $CuBr$ 、 $CuBr_2$ 、 CuI 、 CuI_2 、 $Cu(OAc)_2$ 、 $Cu(acac)_2$ 、烯炔酸铜、 Bu_2Cu 、 $(CH_3O)_2Cu$ 、 $AgNO_3$ 、 $AgBr$ 、苦味酸银、 $AgC_6H_6ClO_4$ 等铜族金属化合物; $Zn(acac)_2$ 等锌化合物; $Fe(C_{10}H_8)(CO)_5$ 、 $Fe(CO)_5$ 、 $Fe(C_4H_6)(CO)_3$ 、 $Co(三甲苯)_2$ (PEt_2Ph_2)、 $CoC_5F_5(CO)_7$ 、二茂铁等铁族金属的化合物等。Bu表示丁基、Ph表示苯基、acac表示乙酰丙酮螯合配位体。

[0270] 关于水浓度,由于在水分多的情况下可能会引起该组合物变得不均匀的现象,因而尽管也取决于组合物的组成,但在该组合物中为10质量%以下、优选为1质量%以下,在将该组合物用作N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的原料的情况下,若水大量存在,则可能会产生来源于水的副反应,因而进一步优选将水浓度管理为100ppm以下。关于水的管理方法,可以利用使用脱水剂、干燥剂在减压、加压或常压下进行蒸馏、或者向液相中通入惰性气体将水随着惰性气体一起抽出等公知的方法来进行。在存在氧化性物质、还原性物质时,可能会引起羟基化合物的改性,因而可利用公知的羟基化合物的管理方法对这些物质进行管理。氧化性物质是指有机酸、无机酸等布朗斯台德酸、路易斯酸,还原性物质是指有机碱、无机碱等布朗斯台德碱、路易斯碱、氢气。还原性物质不包括上述的氮或硫脲、构成该组合物的化合物等来源于该组合物的化合物。

[0271] 对储藏和输送本实施方式的组合物的条件没有特别限制,然而在高温下可能会成为N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯非常容易发生热分解反应的条件。虽也取决于储藏期间,温度在储藏时为负40℃~280℃的范围,在流动性和稳定性会受到损害的情况下,为0℃~260℃、进一步优选为40℃~260℃,可根据该组合物的使用用途、储藏期间、组合物的处理性进行管理。关于输送时的温度,也在储藏时的温度范围内进行,但在将该组合物用作异硫氰酸酯制造用的原料并输送到N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的热分解反应器中时,通常是预热至反应温度后输送到该热分解反应器中的,因而只要确认到可利用该热分解反应工序的条件或利用该热分解反应器所附带的设备安全地进行输送后实施输送即可。通常为-40℃~280℃的范围,在流动性和稳定性会受到损害的情况下为0℃~260℃、进一步优选为40℃~260℃。可以像上述那样根据该组合物的使用用途、输送时间、组合物的处理性进行管理。对输送时的压力也没有特别限制,可以在从减压条件至加压条件下进行储藏。在减压下保存时,羟基化合物可能被蒸馏除去,因而按照组合物中的N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯与羟基化合物的比例为上述范围的方式进行管理。对于储藏和输送时的储藏容器、配管等也没有特别限制。考虑到为可燃性有机物,注意进行处理的该组合物的闪点,按照进行处理的地域的法规来选择容器。对于材质也没有特别限制,可以使用公知的材质。例如可以使用玻璃制、不锈钢制、碳钢制、哈斯特洛伊镍基耐蚀耐热合金制、基材施以玻璃衬层的材质、或进行了特氟龙(注册商标)涂布的材质。该组合物的贮槽或输送用设备可以根据需要附带其他泵类、调温设备、计测设备等公知的设备。

[0272] 本实施方式的N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的输送用和储藏用组合物可以将N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯与羟基化合物和硫脲衍生物类按照上述范围的组成进行混合来制备,也可以以在N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的制造中得到的含有N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的组合物为基础,添加和/或除去羟基化合物或硫脲衍生物类,使其为上述组成,来进行制备。

[0273] 本实施方式的输送用和储藏用组合物能够特别适宜地用于异硫氰酸酯的制造。具体地说,可以将输送用和储藏用组合物输送到热分解反应器中,使该组合物中含有的N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯进行热分解反应,来制造异硫氰酸酯。

[0274] (异硫氰酸酯的制造方法)

[0275] 本实施方式的异硫氰酸酯的制造方法具备对上述的输送用和储藏用组合物所含有的N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯进行热分解反应来得到异硫氰酸酯的工序。对于使N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯进行热分解反应的方法、反应条件等没有特别限定,例如可以使用日本专利第2089657号公报所述的方法。此外还优选使用与上述的工序(C)和工序(b)相同的方法。

[0276] <具有硫脲基的化合物的输送用和储藏用组合物>

[0277] 本实施方式的具有硫脲基的化合物的输送用和储藏用组合物是含有具有硫脲基的化合物和羟基化合物、羟基化合物的羟基当量相对于该具有硫脲基的化合物的硫脲基当量之比为1~100的范围的具有硫脲基的化合物的输送用和储藏用组合物。

[0278] 通常,具有硫脲基的化合物容易通过硫脲基而在分子间形成氢键。因此,具有硫脲基的化合物多数情况下具有高熔点。在输送这样的具有硫脲基的化合物的情况下,例如可以采用下述方法:将固体的具有硫脲基的化合物粉碎或加工成粒状等,对进行了该赋形化

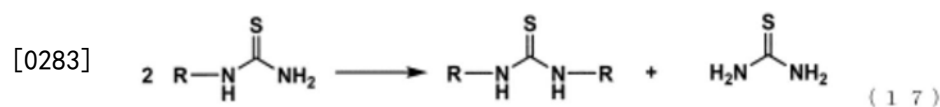
处理的物质进行输送的方法;或者将具有硫脲基的化合物加热至高于熔点的温度,将该具有硫脲基的化合物以液态形式进行输送的方法。

[0279] 在对进行了赋形化处理的物质进行输送的情况下,具有硫脲基的化合物的形状波动较大,因而可能会招致输送管线的堵塞。因此,多数情况下,为了将一定量的具有硫脲基的化合物稳定地输送,需要复杂的装置,或者需要进行将该具有硫脲基的化合物的形状统一成一定范围的工序。

[0280] 另一方面,在将具有硫脲基的化合物以液态形式进行输送的情况下,考虑到防止输送中的固化,也需要将具有硫脲基的化合物加热到高于熔点的温度。在这样的高温下保持具有硫脲基的化合物的情况下,多数情况下会在不期望的地方发生具有硫脲基的化合物的热分解反应而生成异硫氰酸酯、氨,或者会发生硫脲基彼此缩合而生成亚硫脲基等所不期望的具有硫脲基的化合物的热改性反应。

[0281] 本实施方式的组合物解决了上述那样的问题,在输送或储藏该组合物时,可抑制组合物中的具有硫脲基的化合物的热改性反应,发挥出了能够稳定地保持具有硫脲基的化合物这样的效果。该组合物发挥出可抑制具有硫脲基的化合物的热改性反应的效果的机理尚不明确,但本发明人推测或许是由于下述原因:构成该组合物的羟基化合物与具有硫脲基的化合物的硫脲基形成氢键,从而形成硫脲基彼此不易靠近的状态,因而例如不易产生下式(17)所表示的形成具有硫脲基的化合物的反应。

[0282] [化16]



[0284] 式中,R和R'各自独立地表示有机基团。

[0285] 需要说明的是,上述式(17)中记述了单官能的具有硫脲基的化合物的反应,但对于本领域技术人员来说,能够容易理解的是,即使在多官能的情况下也可进行同样的反应。

[0286] 构成本实施方式的组合物的成分以及各成分的构成比如下。

[0287] (羟基化合物)

[0288] 羟基化合物包含醇或芳香族羟基化合物。作为优选的醇,可以使用上述式(4)所表示的化合物。此外,作为优选的芳香族羟基化合物,可以使用上述式(5)所表示的化合物。

[0289] (具有硫脲基的化合物)

[0290] 本实施方式的组合物中的具有硫脲基的化合物为上述式(6)所表示的化合物。

[0291] 对本实施方式的具有硫脲基的化合物的制造方法没有特别限定,可以使用各种公知方法。作为具有硫脲基的化合物的优选制造方法之一,可以举出使有机伯胺与硫脲发生反应得到的具有硫脲基的化合物,优选使用利用上述各种具有硫脲基的化合物的制造方法(第1方法的工序(1)、第3方法的工序(A))得到的具有硫脲基的化合物。

[0292] 除了利用上述方法制造的具有硫脲基的化合物以外,例如还可以使具有亚硫脲基的化合物与硫脲发生反应,将亚硫脲基转换为硫脲基,使用通过进行该反应而制造出的化合物。

[0293] 在这些方法中,例如在羟基化合物存在下进行有机伯胺与硫脲的反应的情况下等,根据反应条件或所使用的化合物的不同,除了具有硫脲基的化合物以外,有时还会生成

N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯,本实施方式的组合物中也可以含有N-取代 -O-取代硫代氨基甲酸酯。

[0294] (硫脲衍生物类)

[0295] 本实施方式的组合物可以进一步含有选自硫脲($\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{S})-\text{NH}_2$)、N-无取代-O-取代硫代氨基甲酸酯、硫代碳酸酯、二硫代缩二脲($\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{S})-\text{NH}-\text{C}(=\text{S})-\text{NH}_2$)和二硫代缩二脲衍生物(在末端具有二硫代缩二脲基($-\text{NHCSNHCSNH}_2$)的化合物)中的至少一种化合物(以下称为“硫脲衍生物类”)。

[0296] 此处,在具有硫脲基的化合物是使有机伯胺与硫脲发生反应而得到的情况下,二硫代缩二脲衍生物是在该反应中生成的来自有机伯胺的化合物。

[0297] 通常,在该输送用和储藏用组合物含有硫脲衍生物类的情况下,由于这些化合物具有活性氢,因而会产生与具有硫脲基的化合物发生反应、生成高分子量体附着于反应器或发生固化的问题。此外,这些硫脲衍生物类有时也会通过其自身的热分解反应而产生氨或异硫氰酸等热分解生成物,生成不溶性的高分子量体。

[0298] 但是,本发明人发现,含有特定量的硫脲衍生物类的组合物在输送和储藏时有助于抑制与具有脲基的化合物的改性反应。本发明人还发现,在使用该组合物制造N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯时,具有提高N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的收率的效果。这样的效果目前为止尚不为人所知,是令人吃惊的。表现出这样的效果的机理尚不明确,本发明人推测或许是由于,在对该组合物进行输送时和进行储藏时,硫脲衍生物类捕获微量混入的水或氧而抑制具有硫脲基的化合物的改性反应。

[0299] 因此,作为本实施方式的具有硫脲基的化合物的输送用和储藏用组合物的优选方式,具有硫脲基的化合物为由有机伯胺与硫脲制造的具有硫脲基的化合物,该组合物除了含有具有硫脲基的化合物和羟基化合物以外,还可以进一步含有选自硫脲、硫代碳酸酯、N-无取代-O-取代硫代氨基甲酸酯、二硫代缩二脲和二硫代缩二脲衍生物中的至少一种。

[0300] 在本实施方式的组合物中,羟基化合物的羟基当量相对于具有硫脲基的化合物的硫脲基当量的比例为1~100的范围。在推测为上述那样的机理的情况下,由于优选该组合物中含有的具有硫脲基的化合物和硫脲衍生物类的浓度低,因而优选羟基相对于硫脲基大大过量;而另一方面,在使用过度过量的羟基化合物时,具有硫脲基的化合物的输送效率可能会降低、或者储藏时的贮槽可能会变得过大。考虑到以上方面,羟基相对于硫脲基之比更优选为1.5~50、进一步优选为3~20。

[0301] 具有硫脲基的化合物为使有机伯胺与硫脲发生反应而得到的具有硫脲基的化合物的情况下,本实施方式的组合物所含有的硫脲衍生物的量也即硫脲的分子数V、N-无取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的分子数W、硫代碳酸酯的分子数X、二硫代缩二脲的分子数Y和二硫代缩二脲衍生物的末端二硫代缩二脲基数Z的合计数($V+W+X+Y+Z$)相对于N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的氨基甲酸酯基数优选为0.0001~0.05。

[0302] 如上所述,为了进行具有硫脲基的化合物的稳定化或提高异硫氰酸酯的收率,该组合物中优选含有一定程度量的硫脲衍生物类。但是,另一方面,若含有过多的硫脲衍生物类,则通过其与热分解时生成的异硫氰酸酯的反应而生成高分子量体,可能附着于反应器或发生固化。因此,上述合计数($V+W+X+Y+Z$)相对于具有硫脲基的化合物优选为0.0001~0.03、更优选为0.0001~0.01的范围。上述合计数($V+W+X+Y+Z$)可利用公知的方法求得。例

如,可利用气相色谱或液相色谱等方法分析该组合物,对该组合物中含有的成分进行鉴定、定量来求得。需要说明的是,范围的下限为0.0001,这是本发明人将使用气相色谱和液相色谱来求出上述合计数(V+W+X+Y+Z)时的检测下限作为基准来设定的。

[0303] 在本实施方式的组合物中,可以含有上述化合物(具有硫脲基的化合物、羟基化合物、硫脲衍生物类)以外的成分。这样的成分为在分子链中具有亚硫脲基(-NHCSNH-)的化合物、N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的Fries重排体(限于氨基甲酸酯基为来自芳香族羟基化合物的基团的情况)、水、醇、惰性气体(例如,氮气、二氧化碳气体、氩气、氦气等)等。

[0304] 需要说明的是,在本实施方式的说明中,有时将亚硫脲基(-NHCSNH-)称为亚硫代脲基。

[0305] 对这些成分的含量没有特别限制,只要根据储藏温度等不会产生不期望的副反应即可,优选随时对其量进行调整。需要特别注意的成分为氧、氮、水、氧化性物质、还原性物质。本实施方式的储藏用组合物含有含氮原子的化合物,并且芳香族羟基化合物可以通过氧进行氧化而改性,多数情况下会发现有着色等现象。此外,该组合物大体上为易燃性组合物,因而可以与该技术领域中通常进行的有机化学物质的保存・储藏同样地利用公知的方法进行氧气的管理。例如利用氮气吹扫等方法对贮槽的气相氧浓度进行管理,例如使氧浓度为10%以下、优选为1%以下、进一步优选为100ppm以下。在气相部利用氮等惰性气体进行流通的情况下,将惰性气体中的氧浓度管理至10ppm以下。

[0306] 本实施方式的组合物中,氮优选含有1~1000ppm、更优选含有1~300ppm、进一步优选含有1~100ppm、更进一步优选含有1~50ppm、最优选含有1~10ppm。

[0307] 本实施方式的组合物优选不含有来源于催化剂等的金属成分。本发明人进行了研究,结果发现,该金属成分具有容易引起N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯发生改性的反应的效果。因此,该金属成分优选为2000ppm以下、更优选为600ppm以下、进一步优选为200ppm以下、最优选为20ppm以下。

[0308] 关于氮,若考虑到平衡,则如现有技术中所知那样,优选氮的量少;而令人吃惊的是,在氮的少量存在下,发挥出了可抑制在组合物中的金属成分等的作用下该N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯发生改性的反应这样的效果。

[0309] 上述氮量为输送和储藏开始时的氮量,如上文所说明,在输送和储藏中,该氮量有时通过抑制该催化剂成分的效果而被消耗。在对该输送和储藏用组合物进行制造时、或者在对其进行调整时、或者在装入到储藏槽中时、或者在开始输送时,优选为上述氮量的输送用和储藏用组合物。氮量的调整方法可利用向液相中通入氮等惰性气体等的公知方法来进行。

[0310] 进而,如上所述,该组合物中所含有的金属成分可以为如下所示的来源于催化剂成分的金属成分。作为金属成分,可以举出路易斯酸和生成路易斯酸的过渡金属化合物、有机锡化合物、铜族金属、锌、铁族金属的化合物。具体地说,为下述成分: AlX_3 、 TiX_3 、 TiX_4 、 VOX_3 、 VX_5 、 ZnX_2 、 FeX_3 、 SnX_4 (此处的X为卤素、乙酰氧基、烷氧基、芳氧基) 所表示的路易斯酸和生成路易斯酸的过渡金属化合物; $(CH_3)_3SnOCOCCH_3$ 、 $(C_2H_5)_3SnOCOC_6H_5$ 、 $Bu_3SnOCOCCH_3$ 、 $Ph_3SnOCOCCH_3$ 、 $Bu_2Sn(OCOCCH_3)_2$ 、 $Bu_2Sn(OCOC_{11}H_{23})_2$ 、 Ph_3SnOCH_3 、 $(C_2H_5)_3SnOPh$ 、 $Bu_2Sn(OCH_3)_2$ 、 $Bu_2Sn(OC_2H_5)_2$ 、 $Bu_2Sn(OPh)_2$ 、 $Ph_2Sn(CH_3)_2$ 、 $(C_2H_5)_3SnOH$ 、 $PhSnOH$ 、 Bu_2SnO 、 $(C_8H_{17})_2SnO$ 、 Bu_2SnCl_2 、 $BuSnO(OH)$ 等所表示的有机锡化合物; $CuCl$ 、 $CuCl_2$ 、 $CuBr$ 、 $CuBr_2$ 、 CuI 、 CuI_2 、 Cu

(OAc)₂、Cu(acac)₂、烯炔酸铜、Bu₂Cu、(CH₃O)₂Cu、AgNO₃、AgBr、苦味酸银、AgC₆H₆ClO₄等铜族金属化合物；Zn(acac)₂等锌化合物；Fe(C₁₀H₈)(CO)₅、Fe(CO)₅、Fe(C₄H₆)(CO)₃、Co(三甲苯)₂(PEt₂Ph₂)、CoC₅F₅(CO)₇、二茂铁等铁族金属化合物等。Bu表示丁基、Ph表示苯基、acac表示乙酰丙酮螯合物配位体。

[0311] 关于水浓度，由于在水分多的情况下可能会引起该组合物变得不均匀的现象，因而尽管也取决于组合物的组成，但在该组合物中为10质量%以下、优选为1质量%以下，在将该组合物用作N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的原料的情况下，若水大量存在，则可能会产生来源于水的副反应，因而进一步优选将水浓度管理为100ppm以下。关于水的管理方法，可以利用使用脱水剂、干燥剂在减压、加压或常压下进行蒸馏、或者向液相中通入惰性气体将水随着惰性气体一起抽出等公知的方法来进行。在存在氧化性物质、还原性物质时，可能会引起羟基化合物的改性，因而可利用公知的羟基化合物的管理方法对这些物质进行管理。氧化性物质是指有机酸、无机酸等布朗斯台德酸、路易斯酸，还原性物质是指有机碱、无机碱等布朗斯台德碱、路易斯碱、氢气。还原性物质不包括上述的氨或硫脲、构成该组合物的化合物等来源于该组合物的化合物。

[0312] 对储藏和输送本实施方式的组合物的条件没有特别限制，然而在高温下可能会成为具有硫脲基的化合物非常容易发生热分解反应的条件。虽也取决于储藏期间，温度在储藏时为负40℃～280℃的范围，在流动性和稳定性会受到损害的情况下，为0℃～260℃、进一步优选为40℃～260℃，可根据该组合物的使用用途、储藏期间、组合物的处理性进行管理。关于输送时的温度，也在储藏时的温度范围内进行，但在将该组合物用作N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯制造用的原料并输送到制造N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的反应器中时，通常是预热至反应温度后输送到该反应器中的，因而只要确认到可利用该反应工序的条件或利用该热分解反应器所附带的设备安全地进行输送后实施输送即可。通常为-40℃～280℃的范围，在流动性和稳定性会受到损害的情况下为0℃～260℃、进一步优选为40℃～260℃。可以像上述那样根据该组合物的使用用途、输送时间、组合物的处理性进行管理。对输送时的压力也没有特别限制，可以在从减压条件至加压条件下进行储藏。在减压下保存时，羟基化合物可能被蒸馏除去，因而按照组合物中的具有硫脲基的化合物与羟基化合物的比例为上述范围的方式进行管理。对于储藏和输送时的储藏容器、配管等也没有特别限制。考虑到为可燃性有机物，注意进行处理的该组合物的闪点，按照进行处理的地域的法规来选择容器。对于材质也没有特别限制，可以使用公知的材质。例如可以使用玻璃制、不锈钢制、碳钢制、哈斯特洛伊镍基耐蚀耐热合金制、基材施以玻璃衬层的材质、或进行了特氟龙(注册商标)涂布的材质。该组合物的贮槽或输送用设备可以根据需要附带其他泵类、调温设备、计测设备等公知的设备。

[0313] 本实施方式的具有硫脲基的化合物的输送用和储藏用组合物可以将具有硫脲基的化合物与羟基化合物和硫脲衍生物类按照上述范围的组成进行混合来制备，也可以在具有硫脲基的化合物的制造中得到的含有具有硫脲基的化合物的组合物为基础，添加和/或除去羟基化合物或硫脲衍生物类，使其为上述组成，来进行制备。

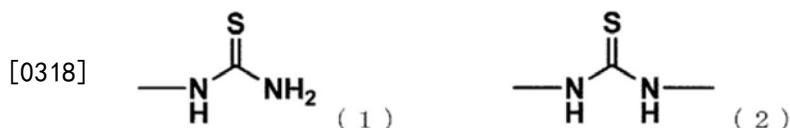
[0314] 本实施方式的输送用和储藏用组合物能够特别适宜地用于N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的制造和基于该具有硫脲基的化合物的热分解的异硫氰酸酯的制造。具体地说，可以将输送用和储藏用组合物输送到制造N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的反应器中，进

行与羟基化合物的反应,从而制造N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯;或者可以将该组合物输送到热分解反应器中,使该组合物中含有的具有脲基的化合物进行热分解反应,来制造异硫氰酸酯。

[0315] [异硫氰酸酯组合物]

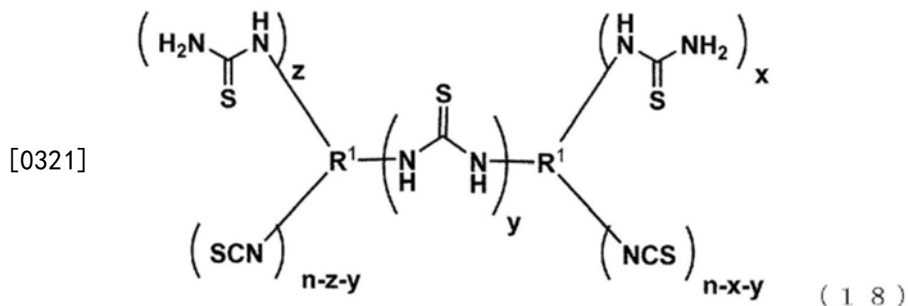
[0316] 本实施方式的异硫氰酸酯组合物含有异硫氰酸酯、以及具有选自由下式(1)和式(2)所表示的基团组成的组中的至少一种官能团的化合物。

[0317] [化17]



[0319] 具有上述式(1)和(2)所表示的基团的化合物难以全部列举出,优选与来自该组合
物所含有的异硫氰酸酯的化合物为同种的化合物。上述异硫氰酸酯是不具有上述式(1)和
(2)所表示的基团的化合物。例如,在异硫氰酸酯为上述式(9)所表示的化合物的情况下,具
有上述式(1)和(2)所表示的基团的化合物可以为下式(18)所表示的化合物。

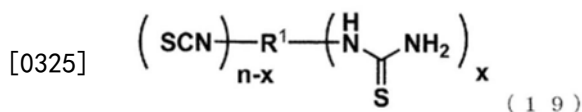
[0320] [化18]



[0322] 式中, R^1 表示上述式(3)中定义的基团, n 表示上述式(3)中定义的数, x 、 y 、 z 各自独立地表示0至 n 的整数, $n-z-y$ 、 $n-x-y$ 均为0以上的数。

[0323] 需要说明的是,在上述式(18)中,在y为0的情况下,其表示下式(19)所表示的化合物。

[0324] [化19]



[0326] 式中, R^1 表示上述式(3)中定义的基团, n 表示上述式(3)中定义的数, x 表示上述式(18)中定义的数。

[0327] 本发明人令人吃惊地发现,含有具有上述式(1)或(2)所表示的基团的化合物的异硫氰酸酯组合物在储藏稳定性方面优异,从而完成了本发明。上述式(1)或(2)所表示的化合物发挥出这样的效果的机理尚不明确,但本发明人推测或许是由于下述原因:上述式(1)或(2)所表示的化合物所含有的活性氢(此处是与氮原子键合的氢原子)捕获在储藏中少量混入的水、氧、二氧化碳等,从而防止这些化合物所致的异硫氰酸酯的劣化。

[0328] 含有这些化合物的优选的异硫氰酸酯组合物为下述的异硫氰酸酯组合物:以异硫氰酸酯组合物的总质量为基准,其含有97重量%以上的异硫氰酸酯;上述式(1)和(2)所表

示的基团的合计相对于该组合物所含有的异硫氰酸酯基的总量为0.1摩尔ppm以上 1.0×10^4 摩尔ppm以下。

[0329] 如上所述,为了排除在储藏中混入的水、氧等的影响,具有上述式(1)和(2)所表示的基团的化合物优选在该组合物中大量含有;而另一方面,若具有上述式(1)和(2)所表示的基团的化合物在该组合物中含有过多,则该基团本身与异硫氰酸酯基发生作用,反而可能会成为降低该组合物的稳定性的原因。从这样的方面考虑,上述式(1)和(2)所表示的基团的合计优选为0.1摩尔ppm以上 1.0×10^4 摩尔ppm以下、更优选为0.3摩尔ppm以上 5.0×10^3 摩尔ppm以下、进一步优选为0.5摩尔ppm以上 3.0×10^3 摩尔ppm以下、更进一步优选为1.0摩尔ppm以上 1.0×10^3 摩尔ppm以下。

[0330] 此外,从与氮原子键合的氢原子可发挥出效果的方面考虑,硫代氨基甲酸酯基多数情况下也可发挥出同样的效果。在含有具有硫代氨基甲酸酯基的化合物的情况下,该硫代氨基甲酸酯基相对于该组合物所含有的异硫氰酸酯基的总量优选为0.1摩尔ppm以上 1.0×10^4 摩尔ppm以下。

[0331] 该组合物中含有的基团可利用公知的方法进行定量,例如可以使用下述方法:利用红外线分光光度计、近红外分光光度计、 ^1H -NMR(例如,由相当于与异硫氰酸酯基、上述式(1)或(2)所表示的基团相邻的亚甲基链等的氢原子的峰的积分比进行计算)、 ^{13}C -NMR(例如,由相当于与异硫氰酸酯基、上述式(1)或(2)所表示的基团的硫原子键合的硫代羰基的碳的峰的积分比进行计算)等直接或间接地对官能团进行定量的方法;利用高效液相色谱或气相色谱分别对该组合物中含有的化合物进行定量,以该量比为基础计算出官能团的比例的方法。

[0332] 需要说明的是,本实施方式的异硫氰酸酯组合物可以含有不脱离本发明宗旨的程度的溶剂,也可以含有公知的稳定剂、催化剂等。

[0333] 本实施方式的异硫氰酸酯组合物的储藏稳定性优异,发挥出了例如在高温多湿的环境下保存时的以往未达到的效果。

[0334] 上文示出的本实施方式的异硫氰酸酯的制造方法、异硫氰酸酯的制造用组合物在简便制造异硫氰酸酯方面发挥出了效果,并且本实施方式的异硫氰酸酯组合物的储藏稳定性优异。

[0335] 实施例

[0336] 以下基于实施例对本发明进行具体说明,但本发明的范围并不受这些实施例的限制。

[0337] <分析方法>

[0338] (1) 高效液相色谱分析方法

[0339] (i) 分析条件

[0340] 装置:高效液相色谱LC-10AT(日本、岛津社制造)

[0341] 柱:Inertsil-ODS、粒径 $5\mu\text{m}$ 、柱径4.6mm、长度150mm(日本、GL Sciences社制造)

[0342] 温度:40°C

[0343] 洗脱液:A液乙腈、B液0.3重量%磷酸水溶液

[0344] 流量:A液与B液之和为1.0mL/分钟

[0345] 梯度:

- [0346] 测定开始时,A液:5体积%/B液:95体积%
- [0347] 测定开始15分钟后,A液:15体积%/B液:85体积%
- [0348] 测定开始20分钟后,A液:15体积%/B液:85体积%
- [0349] 其中,从测定开始时到测定开始15分钟后为止,A液每分钟增加10/15体积%,B液每分钟减少10/15体积%。
- [0350] 检测器:紫外线检测器(测定波长:210nm)
- [0351] 分析试样注入量:10 μ L
- [0352] (ii) 高效液相色谱分析试样
- [0353] 将样品100mg与作为内标物质的1,1-二乙基脲10mg溶解在1.5g的乙酸中,制成分析试样。
- [0354] (2) 气相色谱分析方法
- [0355] 装置:日本、岛津制作所社制造,GC-14B
- [0356] 柱:Porapak N
- [0357] 直径3mm、长度3m、SUS制
- [0358] 柱温度:60 $^{\circ}$ C
- [0359] 注入口温度:120 $^{\circ}$ C
- [0360] 载气:氮
- [0361] 载气流量:40mL/分钟
- [0362] 检测器:TCD(热导率检测器)
- [0363] (i) 气相色谱分析样品
- [0364] 将捕集到TEDLAR袋中的气体样品利用气密注射器进行气体的采集、注入。
- [0365] (ii) 定量分析法
- [0366] 对于各标准物质实施分析,以所制作的校正曲线为基准,实施分析样品溶液的定量分析。
- [0367] (3) GC-MS分析方法
- [0368] 装置:日本、岛津制作所社制造GC17A与GCMS-QP5050A连接而成的装置
- [0369] 柱:美国、Agilent Technologies社制造DB-1
- [0370] 长度30m、内径0.250mm、膜厚1.00 μ m
- [0371] 柱温度:在50 $^{\circ}$ C保持5分钟后,以升温速度10 $^{\circ}$ C/分钟升温至200 $^{\circ}$ C
- [0372] 在200 $^{\circ}$ C保持5分钟后,以升温速度10 $^{\circ}$ C/分钟升温至300 $^{\circ}$ C
- [0373] 注入口温度:300 $^{\circ}$ C
- [0374] 接口温度:300 $^{\circ}$ C
- [0375] (i) GC-MS分析样品
- [0376] 将捕集到TEDLAR袋中的气体样品利用气密注射器进行气体的采集、注入。
- [0377] (ii) 定量分析法
- [0378] 对于各标准物质实施分析,以所制作的校正曲线为基准,实施分析样品溶液的定量分析。需要说明的是,检测下限换算成样品中的浓度为约1ppm。
- [0379] 在下文中提到了“氮中含有的、具有硫代羰基的化合物所含有的羰基”的量,该量为按照以下过程计算出的量。

[0380] i) 对于该含有氨的气体,按照上述方法进行GC-MS分析。

[0381] ii) 求出利用GC-MS检测出的化合物1分子中所含有的硫代羰基的个数。

[0382] iii) 计算出利用GC-MS检测出的各化合物的量(单位为mmol)与该化合物中含有的硫代羰基数的乘积的总和(单位为mmol),将该总和作为“氨中含有的、具有硫代羰基的化合物所含有的硫代羰基”的量。由此,在该量中并未算入为GC-MS中的检测下限以下的量的具有硫代羰基的化合物所含有的硫代羰基的量,但由于这些未算入的硫代羰基的总量为极少量,因而本实施例中的关于“在氨中含有的、具有硫代羰基的化合物所含有的硫代羰基”与氨的量比的说法并无任何障碍。

[0383] [实施例1]基于第1方法的辛基异硫氰酸酯的制造

[0384] 工序(1-1):具有硫脲基的化合物的制造

[0385] 将辛胺3.9g与硫脲4.6g和三甲苯140g投入到内容积为500mL的烧瓶中,使内部为氮气气氛。将该烧瓶浸渍在加热至110℃的油浴中,在搅拌下进行内容物的加热。加热12小时后,采集溶液利用高效液相色谱进行分析,结果相对于辛胺以收率95%生成了辛基硫脲。溶液中的氨浓度为15ppm。

[0386] 工序(1-2):具有硫脲基的化合物的热分解

[0387] 将工序(1-1)中得到的反应液装入到具备捕集球的玻璃管中,将内部减压至20kPa,利用预先加热至250℃的试管炉进行加热。利用高效液相色谱对回收在捕集球中的液体进行分析,结果相对于辛胺以收率83%得到了辛基异硫氰酸酯。

[0388] [实施例2]

[0389] 工序(2-1):具有硫脲基的化合物的制造

[0390] 将1,6-己二胺5.3g与硫脲13.9g和苄基醚320g装入到内容积为1L的烧瓶中,使内部为氮气气氛,除此以外,进行与实施例1的工序(1-1)相同的方法。相对于1,6-己二胺,以收率93%生成了六亚甲基二硫脲。溶液中的氨浓度为10ppm。

[0391] 工序(2-2):具有硫脲基的化合物的热分解

[0392] 使用工序(2-1)中得到的反应液,进行与实施例1的工序(1-2)相同的方法。利用高效液相色谱对回收在捕集球中的液体进行分析,结果相对于1,6-己二胺以收率80%得到了六亚甲基二异硫氰酸酯。

[0393] [实施例3]

[0394] 工序(3-1):具有硫脲基的化合物的制造

[0395] 将异佛尔酮二胺22.5g与硫脲63.5g和苯酚1260g装入到内容积为3L的烧瓶中,使内部为氮气气氛,除此以外,进行与实施例1的工序(1-1)相同的方法。相对于异佛尔酮二胺,以收率88%生成了异佛尔酮二硫脲。溶液中的氨浓度为3250ppm。

[0396] 工序(3-2):氨的除去

[0397] 在工序(3-1)的反应后,将真空泵与该烧瓶连接,使该烧瓶内成为1kPa。将该烧瓶浸渍在50℃的油浴中加热1小时,结果溶液中的氨浓度为5ppm。

[0398] • 工序(3-3):具有硫脲基的化合物的热分解

[0399] 除了使用工序(3-2)中得到的反应液以外,进行与实施例1的工序(1-3)相同的方法。利用高效液相色谱对回收在捕集球中的液体进行分析,结果相对于异佛尔酮二胺以收率78%得到了异佛尔酮二异硫氰酸酯。

[0400] [实施例4]

[0401] 工序(4-1):具有硫脲基的化合物的制造

[0402] 将苯胺90.5g与硫脲236g和二苄基醚2460g装入到内容积为5L的烧瓶中,使内部为氮气气氛,除此以外,进行与实施例1的工序(1-1)相同的方法。相对于苯胺以收率91%生成了苯基硫脲。溶液中的氨浓度为20ppm。

[0403] • 工序(4-2):具有硫脲基的化合物的热分解

[0404] 使250℃的油在薄膜蒸发器(KOBELCO ECO-SOLUTIONS制造,传热面积0.1m²)的油夹套中循环,将内部减压至1kPa。将工序(4-1)中得到的反应液供给至该薄膜蒸发器中进行热分解。利用高效液相色谱对回收在捕集球中的液体进行分析,结果相对于异佛尔酮二胺以收率81%得到了异佛尔酮二异硫氰酸酯。

[0405] [实施例5]基于第2方法的辛基异硫氰酸酯的制造

[0406] 工序(5-1):异硫氰酸酯的制造

[0407] 将辛胺3.9g与硫脲4.6g和三甲苯123g投入到内容积为500mL的烧瓶中,使内部为氮气气氛,在该烧瓶上安装Dimroth冷凝管。使约5℃的冷却水在该冷凝管中循环。一边对内容物进行搅拌一边将该烧瓶浸渍到加热至180℃的油浴中,开始回流。在该状态下进行3小时加热,利用高效液相色谱对反应液进行分析,结果相对于辛胺以收率75%得到了辛基异硫氰酸酯。

[0408] [实施例6]

[0409] 工序(6-1):异硫氰酸酯的制造

[0410] 将烯丙基胺盐酸盐5.8g与硫脲7.0g和苯甲醚310g装入到内容积为1L的烧瓶中,使内部为氮气气氛,在该烧瓶上安装Dimroth冷凝管。使约5℃的冷却水在该冷凝管中循环。一边对内容物进行搅拌一边将该烧瓶浸渍到加热至180℃的油浴中,开始回流。在该状态下进行3小时加热,利用高效液相色谱对反应液进行分析,结果相对于烯丙基胺盐酸盐以收率72%得到了烯丙基异硫氰酸酯。

[0411] [实施例7]

[0412] 工序(7-1):异硫氰酸酯的制造

[0413] 除了使用4,4'-二环己基甲烷二胺7.8g与硫脲10.2g和三甲苯210g以外,进行与实施例5的工序(5-1)相同的方法。利用高效液相色谱对反应液进行分析,结果相对于4,4'-二环己基甲烷二胺以收率70%得到了4,4'-二环己基甲烷二异硫氰酸酯。

[0414] [实施例8]基于第3方法的辛基异硫氰酸酯的制造方法

[0415] 工序(8-1):具有硫脲基的化合物的制造

[0416] 将辛胺3.9g与硫脲4.6g和2-乙基己基醇30g投入到内容积为100mL的烧瓶中,使内部为氮气气氛。将该烧瓶浸渍在预先加热至150℃的油浴中,在搅拌下进行5小时加热。利用高效液相色谱对反应液进行分析,结果相对于辛胺以收率95%得到了辛基硫脲。溶液中的氨浓度为20ppm。

[0417] 工序(8-2):N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的制造

[0418] 在工序(8-1)中得到的反应液中进一步加入2-乙基己醇90g,在该烧瓶上安装Dimroth冷凝管,使约5℃的冷却水在该冷凝管中循环。一边对该烧瓶的内容物进行搅拌一边浸渍在预先加热至200℃的油浴中,开始回流。在该状态下进行5小时加热。利用高效液相

色谱对反应液进行分析,结果相对于辛胺以收率83%得到了N-辛基硫代氨基甲酸2-乙基己酯,相对于辛胺以收率8%生成了辛基异硫氰酸酯。

[0419] 工序(8-3):辛基异硫氰酸酯的制造

[0420] 利用旋转蒸发器对工序(8-2)的反应液进行减压蒸馏,蒸馏除去2-乙基己醇。在具备捕集球的玻璃管中加入残留液,将内部减压至10kPa,利用加热至250℃的试管炉进行加热。利用高效液相色谱对回收到捕集球中的液体进行分析,结果相对于辛胺以收率51%得到了辛基异硫氰酸酯,以收率22%回收了N-辛基硫代氨基甲酸2-乙基己酯。

[0421] [实施例9]

[0422] 工序(9-1):具有硫脲基的化合物的制造

[0423] 使用图1所示的装置。将1,6-己二胺5.3kg与硫脲13.9kg和4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚133.0kg投入到搅拌槽101中,使内部为氮气气氛。将搅拌槽101在150℃加热5小时。利用高效液相色谱对反应液进行分析,结果相对于1,6-己二胺以收率93%得到了六亚甲基二硫脲。溶液中的氨浓度为4500ppm。

[0424] 工序(9-2):氨的除去

[0425] 使搅拌槽101为100℃,利用真空泵将内部减压至2kPa。3小时后,溶液中的氨浓度为20ppm。

[0426] • 工序(9-3):N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的制造

[0427] 利用4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚使填充有亥里-派克(Heli-Pack)填料No.3的蒸馏塔102的内部处于全回流状态。蒸馏塔上部的温度为240℃、冷凝器103的温度为100℃。关闭管线14同时通过管线10供给工序(9-3)的反应液。为了对浓度进行调整,由管线11供给4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚。

[0428] 利用冷凝器103冷凝,对回收到贮槽104中的冷凝液进行分析,结果该冷凝液含有硫脲、硫代缩二脲、氨、4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚,4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚量相对于具有硫代羰基的化合物量之比为5。

[0429] 对于由管线12回收的含有氨的气体进行分析,结果该氨含有硫脲与异硫氰酸,硫代羰基数相对于氨分子数之比为0.5。

[0430] 利用高效液相色谱对回收到贮槽106中的反应液进行分析,结果相对于六亚甲基胺以收率81%得到了N,N'-己二基-二(硫代氨基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酯),相对于1,6-己二胺以收率3%生成了六亚甲基二异硫氰酸酯。

[0431] 工序(9-4):六亚甲基二异硫氰酸酯的制造

[0432] 将薄膜蒸发器107(KOBELCO ECO-SOLUTIONS社制造,传热面积0.1m²)预先加热至280℃,经由管线16供给回收到贮槽106中的反应液。通过管线18将所生成的气体成分供给至蒸馏塔108,利用该蒸馏塔108进行蒸馏分离。由设于蒸馏塔108中段的管线22抽出六亚甲基二异硫氰酸酯,回收到贮槽112中。

[0433] 对回收到贮槽112中的六亚甲基二异硫氰酸酯进行分析,结果为含有六亚甲基二异硫氰酸酯与氨基己基硫脲、4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚的组合物,氨基己基硫脲的浓度为15摩尔ppm、4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚的浓度为150wtppm。六亚甲基二异硫氰酸酯相对于1,6-己二胺的收率为75%。

[0434] 使上述工序(9-1)~工序(9-4)反复连续运转100天后,进行管线12的开放检查,结

果未观察到在管线12内部的附着。

[0435] [实施例10]

[0436] 工序(10-1):具有硫脲基的化合物的制造

[0437] 进行与实施例(9-1)相同的方法。

[0438] 工序(10-2):氨的除去

[0439] 进行与实施例(9-2)相同的方法。

[0440] 工序(10-3):N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的制造

[0441] 利用4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚使填充有亥里-派克填料No.3的蒸馏塔102的内部处于全回流状态。蒸馏塔上部的温度为210℃、冷凝器103的温度为100℃。关闭管线14同时通过管线10供给工序(10-2)的反应液。为了对浓度进行调整,由管线11供给4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚。

[0442] 利用冷凝器103冷凝,对回收到贮槽104中的冷凝液进行分析,结果该冷凝液含有硫脲、硫代缩二脲、氨、4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚,4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚量相对于具有硫代羰基的化合物量之比为4.5。

[0443] 对于由管线12回收的含有氨的气体进行分析,结果该氨含有硫脲与异硫氰酸,硫代羰基数相对于氨分子数之比为1.2。

[0444] 利用高效液相色谱对回收到贮槽106中的反应液进行分析,结果相对于六亚甲基胺以收率81%得到了N,N'-己二基-二(硫代氨基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酯),相对于1,6-己二胺以收率3%生成了六亚甲基二异硫氰酸酯。

[0445] 工序(10-4):六亚甲基二异硫氰酸酯的制造

[0446] 将薄膜蒸发器107预先加热至280℃,经由管线16供给回收到贮槽106中的反应液。将所生成的气体成分通过管线18供给至蒸馏塔108,利用该蒸馏塔108进行蒸馏分离。由设于蒸馏塔108中段的管线22抽出六亚甲基二异硫氰酸酯,回收到贮槽112中。

[0447] 对回收到贮槽112中的六亚甲基二异硫氰酸酯进行分析,结果为含有六亚甲基二异硫氰酸酯与氨基己基硫脲、4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚的组合物,氨基己基硫脲的浓度小于0.1摩尔ppm(低于分析装置的检测极限)、4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚的浓度为90wtppm。六亚甲基二异硫氰酸酯相对于1,6-己二胺的收率为68%。

[0448] 使上述工序(10-1)~工序(10-4)反复连续运转,结果在第88天管线12堵塞。

[0449] [实施例11]

[0450] 工序(11-1):具有硫脲基的化合物的制造

[0451] 进行与实施例(9-1)相同的方法。

[0452] 工序(11-2):氨的除去

[0453] 进行与实施例(9-2)相同的方法。

[0454] 工序(11-3):N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的制造

[0455] 利用4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚使填充有亥里-派克填料No.3的蒸馏塔102的内部处于全回流状态。蒸馏塔上部的温度为240℃、冷凝器103的温度为100℃。关闭管线14同时通过管线10供给工序(11-2)的反应液。

[0456] 利用冷凝器103冷凝,对回收到贮槽104中的冷凝液进行分析,结果该冷凝液含有硫脲、硫代缩二脲、氨、4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚,4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚量相

对于具有硫代羰基的化合物量之比为0.9。

[0457] 对于由管线12回收的含有氨的气体进行分析,结果该氨含有硫脲与异硫氰酸,硫代羰基数相对于氨分子数之比为1.2。

[0458] 利用高效液相色谱对回收到贮槽106中的反应液进行分析,结果相对于六亚甲基胺以收率81%得到了N,N'-己二基-二(硫代氨基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酯)),相对于1,6-己二胺以收率3%生成了六亚甲基二异硫氰酸酯。

[0459] 工序(11-4):六亚甲基二异硫氰酸酯的制造

[0460] 将薄膜蒸发器107预先加热至280℃,经由管线16供给回收到贮槽106中的反应液。将所生成的气体成分通过管线18供给至蒸馏塔108,利用该蒸馏塔108进行蒸馏分离。由设于蒸馏塔108中段的管线22抽出六亚甲基二异硫氰酸酯,回收到贮槽112中。

[0461] 对回收到贮槽112中的六亚甲基二异硫氰酸酯进行分析,结果为含有六亚甲基二异硫氰酸酯与氨基己基硫脲、4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚的组合物,氨基己基硫脲的浓度为1.2摩尔%、4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚的浓度为650ppm。六亚甲基二异硫氰酸酯的收率相对于1,6-己二胺为80%。

[0462] 将上述工序(11-1)~工序(11-4)反复连续运转,结果第30天冷凝器103堵塞。

[0463] [实施例12]

[0464] 工序(12-1):具有硫脲基的化合物的制造

[0465] 使用图1所示的装置。除了使用2,4-甲苯二胺3.8kg与硫脲9.5kg和2-苯基乙醇63.0kg以外,进行与实施例9的工序(9-1)相同的方法。利用高效液相色谱对反应液进行分析,结果相对于2,4-甲苯二胺以收率95%得到了2,4-甲苯二脲。溶液中的氨浓度为53ppm。

[0466] 工序(12-2):N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的制造

[0467] 利用2-苯基乙醇使蒸馏塔102的内部处于全回流状态。蒸馏塔上部的温度为200℃、冷凝器103的温度为50℃。关闭管线14同时通过管线10供给工序(12-1)的反应液。为了对浓度进行调整,由管线11供给2-苯基乙醇。

[0468] 利用冷凝器103冷凝,对回收到贮槽104中的冷凝液进行分析,结果该冷凝液含有硫脲、硫代缩二脲、氨、2-苯基乙醇,2-苯基乙醇量相对于具有硫代羰基的化合物量之比为15。

[0469] 对于由管线12回收的含有氨的气体进行分析,结果该氨含有硫脲与异硫氰酸,硫代羰基数相对于氨分子数之比为0.05。

[0470] 利用高效液相色谱对回收到贮槽106中的反应液进行分析,结果相对于2,4-甲苯二胺以收率82%得到了2,4-甲苯二(硫代氨基甲酸(2-乙基苯酯))。

[0471] 工序(12-3):2,4-甲苯二异硫氰酸酯的制造

[0472] 将薄膜蒸发器107预先加热至280℃,经由管线16供给回收到贮槽106中的反应液。将所生成的气体成分通过管线18供给至蒸馏塔108,利用该蒸馏塔108进行蒸馏分离。由设于蒸馏塔108中段的管线22抽出2,4-甲苯二异硫氰酸酯,回收到贮槽112中。2,4-甲苯二异硫氰酸酯的收率相对于2,4-甲苯二胺为72%。

[0473] 将上述工序(12-1)~工序(12-3)反复连续运转120天后,进行管线12的开放检查,结果未观察到在管线12内部的附着。

[0474] [实施例13]基于第4方法的辛基异硫氰酸酯的制造方法

[0475] 工序(13-1):N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的制造

[0476] 将辛胺3.9g与硫脲4.6g和2-乙基己醇120g投入到内容积为500mL的烧瓶中,使内部为氮气气氛。在该烧瓶上安装Dimroth冷凝管,使约5℃的冷却水在该冷凝管中循环。一边对该烧瓶的内容物进行搅拌一边浸渍在预先加热至200℃的油浴中,开始回流。在该状态下进行5小时加热。利用高效液相色谱对反应液进行分析,结果相对于辛胺以收率75%得到了N-辛基硫代氨基甲酸2-乙基己酯,相对于辛胺以收率8%生成了辛基异硫氰酸酯。

[0477] 工序(13-2):辛基异硫氰酸酯的制造

[0478] 利用旋转蒸发器对工序(13-1)的反应液进行减压蒸馏,蒸馏除去2-乙醇。在具备捕集球的玻璃管中加入残留液,将内部减压至10kPa,利用加热至250℃的试管炉进行加热。利用高效液相色谱对回收到捕集球中的液体进行分析,结果相对于辛胺以收率45%得到了辛基异硫氰酸酯,以收率20%回收了N-辛基硫代氨基甲酸2-乙基己酯。

[0479] [实施例14]

[0480] 工序(14-1):N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的制造

[0481] 使用图1所示的装置。将异佛尔酮二胺4.1kg与硫脲7.3kg和2,6-二甲苯酚72.0kg投入到搅拌槽101中,使内部为氮气气氛,在50℃进行混合,制成均匀溶液。

[0482] 利用2,6-二甲苯酚使蒸馏塔102的内部处于全回流状态。蒸馏塔上部的温度为200℃、冷凝器103的温度为50℃。关闭管线14的同时通过管线10供给搅拌槽101的混合液。为了对浓度进行调整,由管线11供给2,6-二甲苯酚。

[0483] 利用冷凝器103冷凝,对回收到贮槽104中的冷凝液进行分析,结果该冷凝液含有硫脲、硫代缩二脲、氨、2,6-二甲苯酚,2,6-二甲苯酚量相对于具有硫代羰基的化合物量之比为7。

[0484] 对于由管线12回收的含有氨的气体进行分析,结果该氨含有硫脲与异硫氰酸,硫代羰基数相对于氨分子数之比为0.3。

[0485] 利用高效液相色谱对回收到贮槽106中的反应液进行分析,结果相对于异佛尔酮胺以收率77%得到了3-((2,6-二甲基苯氧基)硫代羰基氨基-甲基)-3,5,5-三甲基环己基氨基甲酸(2,6-二甲基苯基)酯,相对于异佛尔酮二胺以收率1%生成了异佛尔酮二异硫氰酸酯。

[0486] 工序(14-2):异佛尔酮二异硫氰酸酯的制造

[0487] 将薄膜蒸发器107预先加热至280℃,经由管线16供给回收到贮槽106中的反应液。将所生成的气体成分通过管线18供给至蒸馏塔108,利用该蒸馏塔108进行蒸馏分离。由设于蒸馏塔108中段的管线22抽出异佛尔酮二异硫氰酸酯,回收到贮槽112中。

[0488] 对回收到贮槽112中的异佛尔酮二异硫氰酸酯进行分析,结果为含有异佛尔酮二异硫氰酸酯与3-(氨基硫代羰基氨基-甲基)-3,5,5-三甲基环己胺、2,6-二甲苯酚的组合物,3-(氨基硫代羰基氨基-甲基)-3,5,5-三甲基环己胺的浓度为8摩尔ppm、2,6-二甲苯酚的浓度为100wtppm。异佛尔酮二异硫氰酸酯的收率相对于异佛尔酮二胺为72%。

[0489] 使上述工序(14-1)~工序(14-2)反复连续运转120天后,进行管线12的开放检查,结果未观察到在管线12内部的附着。

[0490] [实施例15]

[0491] 工序(15-1):N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的制造

[0492] 除了使蒸馏塔上部的温度为180℃以外,进行与实施例14的工序(14-1)相同的方法。

[0493] 利用冷凝器103冷凝,对回收到贮槽104中的冷凝液进行分析,结果该冷凝液含有硫脲、硫代缩二脲、氨、2,6-二甲苯酚,2,6-二甲苯酚量相对于具有硫代羰基的化合物量之比为7.2。

[0494] 对于由管线12回收的含有氨的气体进行分析,结果该氨含有硫脲与异硫氰酸,硫代羰基数相对于氨分子数之比为1.1。

[0495] 利用高效液相色谱对回收到贮槽106中的反应液进行分析,结果相对于异佛尔酮胺以收率77%得到了3-((2,6-二甲基苯氧基)硫代羰基氨基-甲基)-3,5,5-三甲基环己基氨基甲酸(2,6-二甲基苯基)酯,相对于异佛尔酮二胺以收率1%生成了异佛尔酮二异硫氰酸酯。

[0496] 工序(15-2):异佛尔酮二异硫氰酸酯的制造

[0497] 除了不使用工序(14-1)中得到的反应液而使用工序(15-1)中得到的反应液以外,进行与实施例14的工序(14-2)相同的方法。

[0498] 对回收到贮槽112中的异佛尔酮二异硫氰酸酯进行分析,结果为含有异佛尔酮二异硫氰酸酯与3-(氨基硫代羰基氨基-甲基)-3,5,5-三甲基环己胺、2,6-二甲苯酚的组合物,3-(氨基硫代羰基氨基-甲基)-3,5,5-三甲基环己胺的浓度为8摩尔ppm、2,6-二甲苯酚的浓度为100wtppm。异佛尔酮二异硫氰酸酯的收率相对于异佛尔酮二胺为72%。

[0499] 将上述工序(15-1)~工序(15-2)反复连续运转,结果在第35天管线12堵塞。

[0500] [实施例16]

[0501] 工序(16-1):N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的制造

[0502] 除了不通过管线11供给2,6-二甲苯酚以外,进行与实施例14的工序(14-1)相同的方法。

[0503] 利用冷凝器103冷凝,对回收到贮槽104中的冷凝液进行分析,结果该冷凝液含有硫脲、硫代缩二脲、氨、2,6-二甲苯酚,2,6-二甲苯酚量相对于具有硫代羰基的化合物量之比为0.9。

[0504] 对于由管线12回收的含有氨的气体进行分析,结果该氨含有硫脲与异硫氰酸,硫代羰基数相对于氨分子数之比为0.4。

[0505] 利用高效液相色谱对回收到贮槽106中的反应液进行分析,结果相对于异佛尔酮胺以收率77%得到了3-((2,6-二甲基苯氧基)硫代羰基氨基-甲基)-3,5,5-三甲基环己基氨基甲酸(2,6-二甲基苯基)酯,相对于异佛尔酮二胺以收率1%生成了异佛尔酮二异硫氰酸酯。

[0506] 工序(16-2):异佛尔酮二异硫氰酸酯的制造

[0507] 除了不使用工序(14-1)中得到的反应液而使用工序(16-1)中得到的反应液以外,进行与实施例14的工序(14-2)相同的方法。

[0508] 对回收到贮槽112中的异佛尔酮二异硫氰酸酯进行分析,结果为含有异佛尔酮二异硫氰酸酯与3-(氨基硫代羰基氨基-甲基)-3,5,5-三甲基环己胺、2,6-二甲苯酚的组合物,3-(氨基硫代羰基氨基-甲基)-3,5,5-三甲基环己胺的浓度为8摩尔ppm、2,6-二甲苯酚的浓度为100wtppm。异佛尔酮二异硫氰酸酯的收率相对于异佛尔酮二胺为72%。

[0509] 将上述工序(16-1)～工序(16-2)反复连续运转,在第34天冷凝器103堵塞。

[0510] [实施例17]

[0511] 工序(17-1):N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的制造

[0512] 使用图1所示的装置。除了使用2,4-甲苯二胺3.8kg与硫脲9.5kg和2-苯基乙醇63.0kg以外,进行与实施例14的工序(14-1)相同的方法。

[0513] 利用冷凝器103冷凝,对回收到贮槽104中的冷凝液进行分析,结果该冷凝液含有硫脲、硫代缩二脲、氨、2-苯基乙醇,2-苯基乙醇量相对于具有硫代羰基的化合物量之比为13。

[0514] 对于由管线12回收的含有氨的气体进行分析,结果该氨含有硫脲与异硫氰酸,硫代羰基数相对于氨分子数之比为0.1。

[0515] 利用高效液相色谱对回收到贮槽106中的反应液进行分析,结果相对于2,4-甲苯二胺以收率78%得到了2,4-甲苯二(硫代氨基甲酸(2-乙基苯基))酯。

[0516] 工序(17-2):2,4-甲苯二异硫氰酸酯的制造

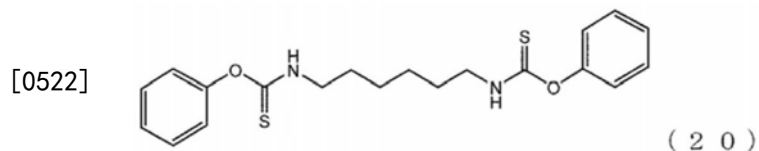
[0517] 将薄膜蒸发器107预先加热至280℃,经由管线16供给回收到贮槽106中的反应液。将所生成的气体成分通过管线18供给至蒸馏塔108,利用该蒸馏塔108进行蒸馏分离。由设于蒸馏塔108中段的管线22抽出2,4-甲苯二异硫氰酸酯,回收到贮槽112中。2,4-甲苯二异硫氰酸酯的收率相对于2,4-甲苯二胺为70%。

[0518] 将上述工序(17-1)～工序(17-2)反复连续运转90天后,进行管线12的开放检查,结果未观察到在管线12内部的附着。

[0519] [实施例18]

[0520] 将含有下式(20)所表示的N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯与苯酚的组合物(苯酚的羟基当量相对于N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的氨基甲酸酯当量之比为50)在10L的SUS制储藏容器中装入约容量的1/2左右,进行氮气置换,在日本冈山县仓敷市儿岛地区的储藏环境下储藏800天。在储藏期间,该容器利用约40℃(大致控制在30℃～50℃)的温水循环夹套保温。储藏后,对该组合物进行分析,结果该N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯相对于储藏前含有98mol%。另外使用该储藏物进行了N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的热分解反应,结果相对于热分解反应前的N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯以收率92%得到了六亚甲基二异硫氰酸酯。

[0521] [化20]



[0523] [实施例19～38、比较例1～2]

[0524] 利用与实施例18相同的方法进行储藏,结果列于表1和2。

[0525] 表中,“N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯”表示该组合物中含有的N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯,“ROH”表示该组合物中含有的羟基化合物,“当量比”表示羟基化合物的羟基当量相对于N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的氨基甲酸酯当量之比,“储藏收率”表示N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯相对于储藏前的收率(mol%),“NCS 收率”表示在通过该N-取

代-O-取代硫代氨基甲酸酯的热分解制造异硫氰酸酯时的、异硫氰酸酯相对于热分解前的N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的收率。另外,在含有硫脲、N-无取代-O-取代硫代氨基甲酸酯等的情况下,在“其它”一栏中示出,该栏中记载的数值表示该化合物的当量相对于N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的氨基甲酸酯当量之比。

[0526] 需要说明的是,比较例2中,不使用羟基化合物而使用脛,表示其量相对于N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的硫代氨基甲酸酯基为50当量。

[0527] [表1]

	N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯	ROH	当量比	其它	储藏收率	NCS 收率
实施例18			50		98	92
实施例19			95		90	78
实施例20			83		90	76
实施例21			83	0.03	98	85
实施例22			83	0.01	97	88
实施例23			83	5	97	89
实施例24		 	10 10		96	90
实施例25			30	0.03	95	92
实施例26			64		93	92
实施例27			60	0.04	90	89
实施例28			50		88	78

[0529] [表2]

[0530]

	N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯	ROH	当量比	其它	储藏收率	NCS 收率
实施例29			48	 0.01	92	88
实施例30			15		78	76
实施例31		 	10 10		81	80
实施例32			3		68	65
比较例1			0.5		42	60
实施例34			72		75	78
实施例35			73		73	77
实施例36			60		67	73
比较例2			50		35	60

[0531] [实施例39]

[0532] 对实施例9的工序(9-3)中得到的反应液进行分析,结果该反应液中含有的 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚的羟基相对于N,N'-己二基-二(硫代氨基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯)的硫代氨基甲酸酯基为16当量、异硫氰酸酯基为0.03当量。将该反应液利用与实施例18相同的方法储藏。储藏后对该组合物进行分析,结果该N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯相对于储藏前含有95mol%。另外使用该储藏物进行N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的热分解反应,结果相对于热分解反应前的N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯以收率91%得到了六亚甲基二异硫氰酸酯。

[0533] [实施例40]

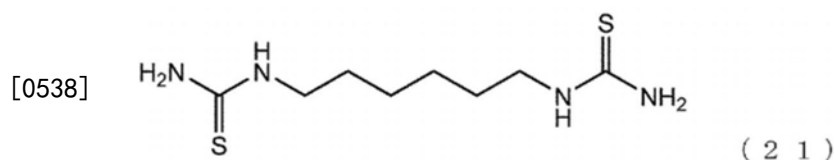
[0534] 对实施例14的工序(14-1)中得到的反应液进行分析,结果该反应液中含有的2,6-

二甲苯酚的羟基相对于3-((2,6-二甲基苯氧基)硫代羰基氨基-甲基)-3,5,5-三甲基环己基氨基甲酸(2,6-二甲基苯基)酯的硫代氨基甲酸酯基为16当量,异硫氰酸酯基为0.013当量。将该反应液利用与实施例18相同的方法储藏。储藏后对该组合物进行分析,结果该N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯相对于储藏前含有98mol%。另外使用该储藏物进行N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的热分解反应,结果相对于热分解反应前的N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯以收率90%得到了异佛尔酮二异硫氰酸酯。

[0535] [实施例41]

[0536] 将含有下式(21)所表示的具有硫脲基的化合物与苯酚的组合物(苯酚的羟基当量相对于具有硫脲基的化合物的硫脲基量之比为55)在10L的SUS制储藏容器中装入约容量的1/2左右,进行氮气置换,在日本冈山县仓敷市儿岛地区的储藏环境下储藏800天。在储藏期间,该容器利用约40℃(大致控制在30℃~50℃)的温水循环夹套保温。储藏后,对该组合物进行分析,结果该硫脲基相对于储藏前含有95mol%。

[0537] [化21]



[0539] [实施例42~59、比较例3~4]

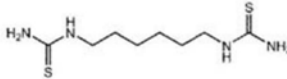
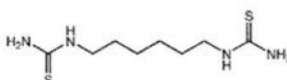
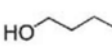
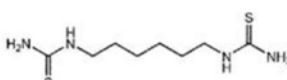
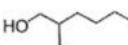
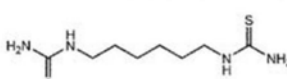
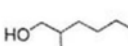
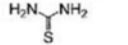
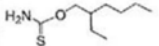
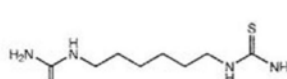
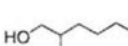
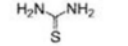
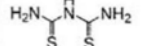
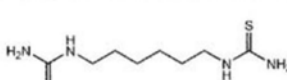
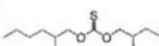
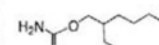
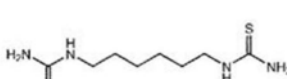
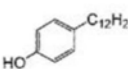
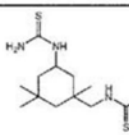
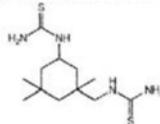
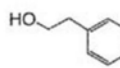
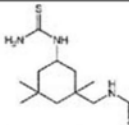
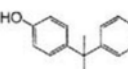
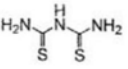
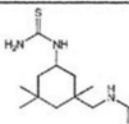
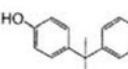
[0540] 利用与实施例41相同的方法进行储藏,结果列于表3和4。

[0541] 表中,“具有硫脲基的化合物”表示该组合物中含有的具有硫脲基的化合物,“ROH”表示该组合物中含有的羟基化合物,“当量比”表示羟基化合物的羟基当量相对于具有硫脲基的化合物的硫脲基当量之比,“储藏收率”表示具有硫脲基的化合物相对于储藏前的收率(mol%)。另外,在含有硫脲、N-无取代-O-取代硫代氨基甲酸酯等的情况下,在“其它”一栏中示出,该栏中记载的数值表示该化合物的当量相对于具有硫脲基的化合物的硫脲基当量之比。

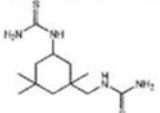
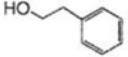
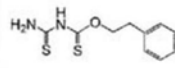
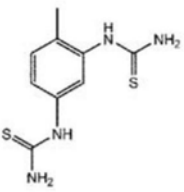
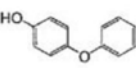
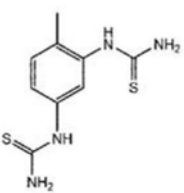
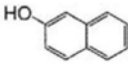
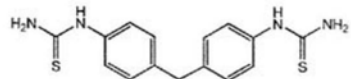
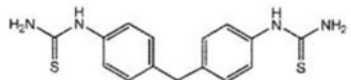
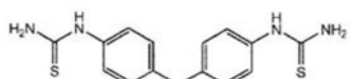
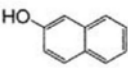
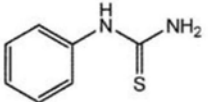
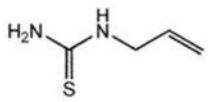
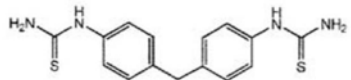
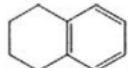
[0542] 需要说明的是,比较例4中,不使用羟基化合物而使用四氢化萘,表示其量相对于具有硫脲基的化合物的硫脲基为70当量。

[0543] [表3]

[0544]

	具有硫脲基的化合物	ROH	当量比	其它	储藏收率
实施例 41			58		95
实施例 42			81		90
实施例 43			36		77
实施例 44			37	 0.01  0.01	93
实施例 45			36	 0.01  0.03	93
实施例 46			83	 0.05  0.01	92
实施例 47		 20  15			94
实施例 48			30		95
实施例 49			84		86
实施例 50			22	 0.04	79
实施例 51			24		88

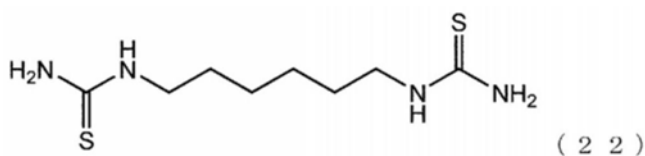
[0545] [表4]

	具有硫脲基的化合物	ROH	当量比	其它	储藏收率
实施例 52			82	 0.01	92
实施例 53			20		81
实施例 54		 	11 5		77
实施例 55			1.5		65
比较例 3			0.4		33
实施例 57			70		79
实施例 58			29		74
实施例 59			68		76
比较例 4			70		34

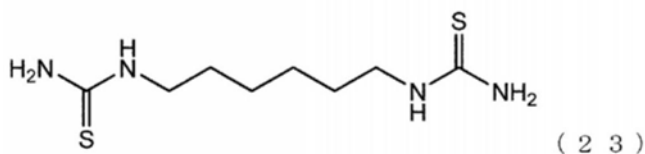
[0547] [实施例60]

[0548] 将下式 (22) 所表示的异硫氰酸酯与下式 (23) 所表示的化合物混合, 在10L的SUS制储藏容器中装入约容量的1/2左右, 进行氮气置换, 在日本冈山县仓敷市儿岛地区的储藏环境下储藏800天。在储藏期间, 该容器利用约40℃ (大致控制在30℃~50℃) 的温水循环夹套保温。储藏后, 对该组合物进行分析, 结果该硫脲基相对于储藏前含有90mol%。

[0549] [化22]



[0550]



[0551] [实施例60~66、比较例5]

[0552] 利用与实施例60相同的方法进行储藏,结果列于表5。

[0553] 表中,“储藏收率”表示异硫氰酸酯相对于储藏前的收率(mol%)。

[0554] [表5]

	异硫氰酸酯	含量	该组合物中含有的异硫氰酸酯以外的化合物	由式(1)、(2)表示的量 (相对于全部异硫氰酸酯基)	储藏收率
实施例60		98.3wt%		0.96×10^4 摩尔ppm	90
实施例61		99.3wt%		0.48×10^4 摩尔ppm	92
实施例62		98.9wt%		0.22×10^4 摩尔ppm	92
实施例63		98.9wt%		0.45×10^4 摩尔ppm	93
[0555] 实施例64		99.5wt%		0.28×10^4 摩尔ppm	92
实施例65		99.7wt%		2.1×10^2 摩尔ppm	94
实施例66		99.5wt%		16 摩尔ppm	96
比较例5		98.0wt%		1.1×10^4 摩尔ppm	73

[0556] [实施例67]

[0557] 工序(67-1):N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的制造

[0558] 利用图2所示那样的反应装置进行N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的制造。

[0559] 将1,6-己二胺330g与4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚8510g和硫脲463g混合,制备原料溶液。将填充有填充材料(亥里-派克填料No.3)的内径20mm的填充塔(反应器)202 加

热至240℃,使内部压力为约20kPa。由填充塔202的上部所具备的管线1导入与原料溶液相同组成的混合液,在运转条件稳定后,以约1.0g/min导入原料溶液,经由填充塔202的最底部所具备的管线4将反应液回收至贮槽205中。由填充塔202的最上部所具备的管线2回收气相成分,将利用保持在约85℃的冷凝器203冷凝得到的成分回收至贮槽204中。回收至贮槽205中的反应液为4.69kg。将该反应液利用液相色谱和¹H-NMR进行分析,结果该反应液含有N,N'-己二基-二(硫代氨基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯),相对于1,6-己二胺的收率为约85%。

[0560] 另一方面,对于回收至贮槽204中的成分进行¹H-NMR和¹³C-NMR测定,结果为4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚与硫脲的混合物,硫脲的含量为约286g(3.77mol)、4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚的含量为4.05kg(19.6mol)。另外由贮槽204的上部所具备的管线5排出含有氨的气体。将该气体回收至TEDLAR袋中,利用气密注射器将该气体注入到气相色谱中,进行该气体成分的分析。其结果,每100分钟的氨回收量为0.871g(51mmol)。另外利用GC-MS对该气体进行分析,结果该氨中含有的具有羰基的化合物所含有的羰基量为0.002mmol。

[0561] 继续进行上述工序(67-1),结果即使在运转时间超过380天时也未观察到氨排出管线的堵塞。

[0562] 工序(67-2):基于N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的热分解进行的异硫氰酸酯的制造

[0563] 使用图3所示的装置进行异硫氰酸酯的制造。

[0564] 将薄膜蒸馏装置302加热至300℃,使该薄膜蒸馏装置内的压力为约1.3kPa。将在实施例67中回收至贮槽205中的反应液投入到贮槽301中,藉由管线30以约1800g/hr供给到该薄膜蒸馏装置中。由该薄膜蒸馏装置302的底部所具备的管线32抽出液体成分,回收至贮槽303中。将回收至贮槽203中的液体成分经由管线33再次供给到薄膜蒸馏装置302中。由薄膜蒸馏装置302的上部所具备的管线31抽出含有六亚甲基二异硫氰酸酯和4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚的气体成分。将该气体成分导入到蒸馏塔204中,进行六亚甲基二异硫氰酸酯与4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚的蒸馏分离。含有4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚的高沸成分的一部分经由蒸馏塔304的底部所具备的管线36返回到贮槽303中,一部分经重沸器308再次供给到蒸馏塔304中,余下的回收至贮槽309。从蒸馏塔304的塔顶部藉由管线34抽出含有六亚甲基二异硫氰酸酯的气相成分,经冷凝器305冷凝,该冷凝液的一部分返回到蒸馏塔304中。在贮槽307中得到冷凝液。利用¹H-NMR和气相色谱对该冷凝液进行分析,结果该冷凝液为含有99wt%六亚甲基二异硫氰酸酯的溶液。六亚甲基二异硫氰酸酯相对于1,6-己二胺的收率为78%。

[0565] [实施例68]

[0566] 工序(68-1):N-取代硫代氨基甲酸酯的制造

[0567] 将2,4-甲苯二胺210g与4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚9220g和硫脲325g混合,制成原料溶液;将填充塔202加热至240℃;使内部的压力为约52kPa;将冷凝器保持在120℃;将原料溶液以约1.0g/min进行导入;除此以外,进行与实施例67的工序(67-1)相同的方法。对于所得到的反应液利用液相色谱和¹H-NMR进行分析,结果该反应液含有甲苯-2,4-二(硫代氨基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯),相对于2,4-甲苯二胺的收率为约83%。

[0568] 由贮槽204的上部所具备的管线25排出含有氨的气体。将该气体回收到TEDLAR袋中,利用气密注射器将该气体注入到气相色谱中,进行该气体成分的分析。其结果,每100分钟的氨回收量为0.624g (38mmol)。利用GC-MS对该气体进行分析,结果该氨中含有的具有羰基的化合物所含有的羰基量为0.02mmol。

[0569] 继续进行上述工序(68-1),结果即使在运转时间超过380天时也未观察到氨排出管线的堵塞。

[0570] [实施例69]

[0571] 工序(69-1):N-取代硫代氨基甲酸酯的制造

[0572] 将3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己胺350g与4-苯基苯酚3100g和硫脲391g混合,制成原料溶液;将填充塔202加热至240℃;使内部的压力为约26kPa;将冷凝器保持在约150℃;将原料溶液以约1.2g/min进行导入;除此以外,进行与实施例67的工序(67-1)相同的方法。利用液相色谱和¹H-NMR对所得到的反应液进行分析,结果该反应液为含有3-((4-苯基苯氧基)硫代羰基氨基-甲基)-3,5,5-三甲基环己基硫代氨基甲酸(4-苯基苯基)酯的溶液,相对于3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己胺的收率为约83%。

[0573] 另外,由贮槽204的上部所具备的管线25排出含有氨的气体。将该气体回收到TEDLAR袋中,利用气密注射器将该气体注入到气相色谱中,进行该气体成分的分析。其结果,每100分钟的氨回收量为1.8g (106mmol)。利用GC-MS对该气体进行分析,结果该氨中含有的具有羰基的化合物所含有的羰基量为0.51mmol。

[0574] 继续进行上述工序(69-1),结果即使在运转时间超过380天时也未观察到氨排出管线的堵塞。

[0575] 工序(69-2):基于N-取代硫代氨基甲酸酯的热分解进行的异硫氰酸酯的制造

[0576] 将薄膜蒸馏装置202加热到220℃;使该薄膜蒸馏装置内的压力为约1.3kPa;不使用在实施例67中回收到贮槽205中的反应液而使用在实施例69的工序(69-1)中回收到贮槽205中的反应液,将该反应液以约660g/hr供给到该薄膜蒸馏装置中;除此以外,进行与实施例67的工序(67-2)相同的方法。

[0577] 利用¹H-NMR和气相色谱对于贮槽307中得到的冷凝液进行分析,结果该冷凝液为含有99wt%异佛尔酮二异硫氰酸酯的溶液,异佛尔酮二异硫氰酸酯相对于3-(氨基甲基)-3,3,5-三甲基环己胺的收率为73%。

[0578] [实施例70]

[0579] 工序(70-1):硫代氨基甲酸酯的制造

[0580] 在工序(70-1)中,使用图4所示的反应装置。

[0581] 将硫脲3.48kg与4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚48.5kg的混合液投入到贮槽401中。将填充有填充材料(亥里-派克填料No.3)的、内径20mm的填充塔402加热到150℃,使内部的压力为30kPa。将硫脲与4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚的混合物由贮槽401供给到填充塔402中,将反应液经由填充塔402的最底部所具备的管线42回收到贮槽406中。将气相成分从填充塔402的塔顶部经由管线41导入到冷凝器403中,将冷凝液回流到填充塔402中,将气体的氨由管线43排出。利用液相色谱对回收到贮槽406中的反应物进行分析,结果该反应物为含有21wt%硫代氨基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯的混合物。

[0582] 工序(70-2):具有硫脲基的化合物的制造

[0583] 在工序(70-2)中继续使用图4所示的装置。

[0584] 在管线46关闭的状态下,将贮槽406的混合物投入到加热至120℃的搅拌槽409中。在对搅拌槽409进行搅拌的状态下,将1,6-己二胺1.83kg从贮槽407经由管线45以约20g/min的速度供给到搅拌槽409中。1,6-己二胺的供给终止后,搅拌约10小时,对反应液进行采样。利用液相色谱对该反应液进行分析,结果含有1,6-六亚甲基二硫脲,相对于1,6-己二胺的收率为95%。开通管线47,将该反应液经由管线47输送到贮槽410中。

[0585] 工序(70-3):N-取代硫代氨基甲酸酯的制造

[0586] 在工序(70-3)中继续使用图4所示的装置。

[0587] 将填充有填充材料(亥里-派克填料No.3)的内径40mm的填充塔411加热至240℃,使内部的压力为26kPa,将冷凝器保持在90℃。将工序(70-2)中得到的反应液以约5g/分钟由填充塔411中具备的管线48投入。由于反应初期为非稳态的,因而将样品废弃。处于稳态后所投入的反应液为约43.3kg。经由填充塔411的最底部所具备管线51回收得到贮槽416中。经由填充塔411的最上部所具备的管线49将气相成分利用保持在约85℃的冷凝器413冷凝,将所得到的液相成分经由气液分离器413回收得到贮槽414中。利用液相色谱和¹H-NMR对回收得到贮槽416中的反应液进行分析,结果该反应液为含有N,N'-己二基-二(硫代氨基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯)的组合物。另外,N,N'-己二基-二(氨基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯)相对于1,6-己二胺的收率为约83%。另一方面,对于回收得到贮槽414中的成分进行¹H-NMR和¹³C-NMR测定,结果为4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚与硫脲和硫代氨基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯的混合物,4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚的含量为1.57kg(7.67mol)、硫脲的含量为约41.9g(0.55mol)、硫代氨基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯的含量为1.33kg(5.33mol)。

[0588] 将所排出的氨从气液分离器413经由管线50回收得到TEDLAR袋中,利用气密注射器将该气体注入到气相色谱中,进行该气体成分的分析。其结果,每100分钟的氨回收量为2.07g(0.12mol)。另外,利用GC-MS对该气体进行分析,结果该氨中含有的具有羰基的化合物所含有的羰基量为0.032mmol。

[0589] 继续进行上述工序(70-1)~工序(70-3),结果即使在运转时间超过380天时也未观察到氨排出管线的堵塞。

[0590] [实施例71]

[0591] 工序(71-1):具有脲基的化合物的制造

[0592] 在工序(71-1)中,使用图5所示的装置。

[0593] 在管线63关闭的状态下,将2,4-二叔戊基苯酚31.3kg与硫脲4.36kg在加热至120℃的贮槽601中混合,将该混合液输送到加热至120℃的搅拌槽603(内容积80L、带导流板)中。在对搅拌槽603进行搅拌的状态下,将1,6-己二胺1.66kg从贮槽602经由管线62以约20g/min的速度供给到搅拌槽603中。在1,6-己二胺的供给终止后,搅拌约10小时。开通管线63,将反应液经由管线63输送到贮槽604中。利用液相色谱对该反应液进行分析,结果含有1,6-己二硫脲,相对于1,6-己二胺的收率为约84%。

[0594] 工序(71-2):N-取代硫代氨基甲酸酯的制造

[0595] 工序(71-2)中继续使用图5所示的装置。

[0596] 将填充有填充材料(亥里-派克填料No.3)的、内径40mm、高度4000mm的填充塔605

加热至240℃,使内部的压力为26kPa。将工序(71-1)中得到的反应液以约3.5g/分钟从填充塔605所具备的管线64投入。由于反应初期为非稳态的,因而将样品废弃。处于稳态后所投入的反应液为约30.8kg。经由填充塔605的最底部所具备的管线66回收到贮槽610中。经由填充塔605的最上部所具备的管线65将气相成分利用保持在约60℃的冷凝器606冷凝,将所得到的液相成分经由气液分离器608回收到贮槽609中。利用液相色谱和¹H-NMR对所得到的反应液进行分析,结果该反应液为含有N,N'-己二基-二(硫代氨基甲酸(2,4-二叔戊基苯基)酯)的组合物,N,N'-己二基-二(硫代氨基甲酸(2,4-二叔戊基苯基)酯)相对于1,6-己二胺的收率为约74%。另一方面,对于回收到贮槽609中的成分进行¹H-NMR和¹³C-NMR测定,结果为2,4-二叔戊基苯酚与硫脲和硫代氨基甲酸(2,4-二叔戊基苯基)酯的混合物,2,4-二叔戊基苯酚的含量为约4.23kg(18.1mol)、硫脲的含量为约0.55kg(7.2mol)、硫代氨基甲酸(2,4-二叔戊基苯基)酯的含量为约0.58kg(2.1mol)。另外,将含有氨的气体从气液分离器608经由管线67排出。将该气体回收到TEDLAR袋中,利用气密注射器将该气体注入到气相色谱中,进行该气体成分的分析。其结果,每100分钟的氨回收量为4.56g(0.268mol)。另外利用GC-MS对该气体进行分析,结果该氨中含有的具有羰基的化合物所含有的羰基量为0.053mmol。

[0597] 继续进行上述工序(71-1)~工序(71-2),结果即使在运转时间超过380天时也未观察到氨排出管线的堵塞。

[0598] [比较例6]

[0599] 工序(F-1):N-取代硫代氨基甲酸酯的制造

[0600] 在工序(F-1)中,使用图2所示那样的反应器。

[0601] 将1,6-己二胺1.21kg与4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚42.9kg和硫脲2.94kg混合,制备原料溶液。将填充塔202加热至240℃,使内部的压力为40kPa。重沸器的温度为260℃。由填充塔202的上部所具备的管线1导入与原料溶液相同组成的混合液,在运转条件稳定后,以约1.6g/分钟导入原料溶液,将反应液经由填充塔202的最底部所具备的管线4回收到贮槽205中。由填充塔202的最上部所具备的管线2回收气相成分,利用保持在约190℃的冷凝器203冷凝,将所得到的成分回收到贮槽204中。在运转条件稳定后超过10小时的时候,对回收到贮槽204的成分进行采集,进行¹H-NMR和¹³C-NMR测定,结果为4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚与硫脲的混合物,硫脲的含量为约25.5g(0.42mol)、4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚的含量为83.1g(0.40mol)。将含有氨的气体由贮槽204的上部所具备的管线5排出。将该气体回收到TEDLAR袋中,利用气密注射器将该气体注入到气相色谱中,进行该气体成分的分析。其结果,每10分钟的氨回收量为0.24g(14.4mmol)。另外,利用GC-MS对该气体进行分析,结果该氨中含有的具有硫代羰基的化合物所含有的硫代羰基量为16.2mmol。贮槽205中得到的反应液含有N,N'-己二基-二(硫代氨基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯),N,N'-己二基-二(硫代氨基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯)相对于1,6-己二胺的收率为约78%。继续进行该反应,结果在运转条件稳定后超过34天的时候管线5堵塞,无法进行N-取代硫代氨基甲酸酯的制造。

[0602] [比较例7]

[0603] 工序(G-1):N-取代硫代氨基甲酸酯的制造

[0604] 除了使重沸器的温度为255℃以外,进行与比较例6的工序(F-1)相同的方法。在运

转条件稳定后超过10小时的时候,对贮槽204中回收的成分进行采集,进行¹H-NMR和¹³C-NMR测定,结果为4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚与硫脲的混合物,硫脲的含量为约25.5g(0.42mol)、4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚的含量为72.1g(0.35mol)。将含有氨的气体由贮槽104的上部所具备的管线5排出。将该气体回收至TEDLAR袋中,利用气密注射器将该气体注入到气相色谱中,进行该气体成分的分析。其结果,每10分钟的氨回收量为0.24g(14.4mmol)。另外,利用GC-MS对该气体进行分析,结果该氨中含有的具有硫代羰基的化合物所含有的硫代羰基量为12.1mmol。贮槽205中得到的反应液含有N,N'-己二基-二(硫代氨基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯),N,N'-己二基-二(硫代氨基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯)相对于1,6-己二胺的收率为约78%。继续进行该反应,结果在运转条件稳定后超过70日的时候,冷凝器203堵塞,无法进行N-取代硫代氨基甲酸酯的制造。

[0605] [实施例71] 2-异硫氰酸根合乙基甲基丙烯酸酯

[0606] 工序(71-1)

[0607] 将2-氨基乙醇1.8g与硫脲4.6g和2-乙基己基醇120g投入到内容积为500mL的烧瓶中,使内部为氮气气氛。在该烧瓶上安装Dimroth冷凝管,使约5℃的冷却水在该冷凝管中循环。一边对该烧瓶的内容物进行搅拌一边浸渍在预先加热至200℃的油浴中,开始回流。在该状态下进行5小时加热。

[0608] 工序(71-2):异硫氰酸酯的制造

[0609] 利用旋转蒸发器对工序(71-1)的反应液进行减压蒸馏,蒸馏除去2-乙基己醇。在具备捕集球的玻璃管中加入残留液,将内部减压至10kPa,利用加热至250℃的试管炉进行加热。利用高效液相色谱对回收至捕集球中的液体进行分析,结果相对于2-氨基乙醇以收率40%得到了2-羟基乙基异硫氰酸酯。

[0610] [实施例72]

[0611] 工序(72-1) 2-异硫氰酸根合乙基甲基丙烯酸酯的制造方法

[0612] 将2-羟基乙醇乙基甲基丙烯酸酯1.0g与四氢呋喃100g投入到内容积200mL的烧瓶中,使内部为氮气气氛。将该烧瓶浸渍在冰浴中,一边进行搅拌一边在冷却后加入甲基丙烯酸酰氯1.3g与三乙胺1.2g。其后于室温搅拌2小时,之后将该烧瓶的内容物转移到分液漏斗中,利用碳酸氢钠水溶液与1N盐酸和水进行清洗,将有机层用硫酸钠干燥后,利用旋转蒸发器减压蒸馏。利用高效液相色谱对浓缩物进行分析,结果相对于2-羟基乙基异硫氰酸酯以收率97%得到了2-异硫氰酸根合乙基甲基丙烯酸酯。

[0613] [实施例73]

[0614] 工序(73-1):N-取代-O-取代硫代氨基甲酸酯的制造

[0615] 将三(2-氨基乙基)胺2.2g与硫脲6.9g和2-丁氧基乙醇160g投入到内容积为500mL的烧瓶中,使内部为氮气气氛。在该烧瓶上安装Dimroth冷凝管,使约5℃的冷却水在该冷凝管中循环。一边对该烧瓶的内容物进行搅拌一边浸渍在预先加热至200℃的油浴中,开始回流。在该状态下进行8小时加热。利用高效液相色谱对反应液进行分析,结果相对于三(2-氨基乙基)胺以收率70%得到了三[O-(2-丁氧基乙基)-N-乙基硫代氨基甲酸]胺。

[0616] 工序(73-2):三(2-异硫氰酸根合乙基)胺的制造

[0617] 利用旋转蒸发器对工序(73-1)的反应液进行减压蒸馏,蒸馏除去2-乙醇。在具备捕集球的玻璃管中加入残留液,将内部减压至10kPa,利用加热至250℃的试管炉进行加热。

利用高效液相色谱对回收到捕集球中的液体进行分析,结果相对于三(2-氨基乙基)胺以收率40%得到了三(2-异硫氰酸根合乙基)胺。

[0618] 工业实用性

[0619] 利用本发明能够提供异硫氰酸酯的制造方法,该方法使用容易处理的化合物,可简便地制造异硫氰酸酯而不会副生成有毒的化合物。

[0620] 符号的说明

[0621] 101…搅拌槽、102,108…蒸馏塔、103,109…冷凝器、104,106,110,112…贮槽、105、111…重沸器、107…薄膜蒸发器、10,11,12,13,14,15,16,17,18,19,20,21,22,23…管线、201,204,205…贮槽、202…填充塔、203…冷凝器、206…重沸器、1,2,3,4,5…管线、301,303,307,309…贮槽、302…薄膜蒸馏装置、304…蒸馏塔、306…气液分离器、305…冷凝器、308…重沸器、30,31,32,34,35,36…管线、401,406,407,408,410,414,416…贮槽、402,411…填充塔、403,412…冷凝器、404,413…气液分离器、405,415:重沸器、409…搅拌槽、40,41,42,43,44,45,46,47,48,49,50,51…管线、600,601,602,604,609,610,613…贮槽、603…搅拌槽、605…蒸馏塔、606,611…冷凝器、607…重沸器、608,612…气液分离器、60,61,62,63,64,65,66,67,68,69:管线。

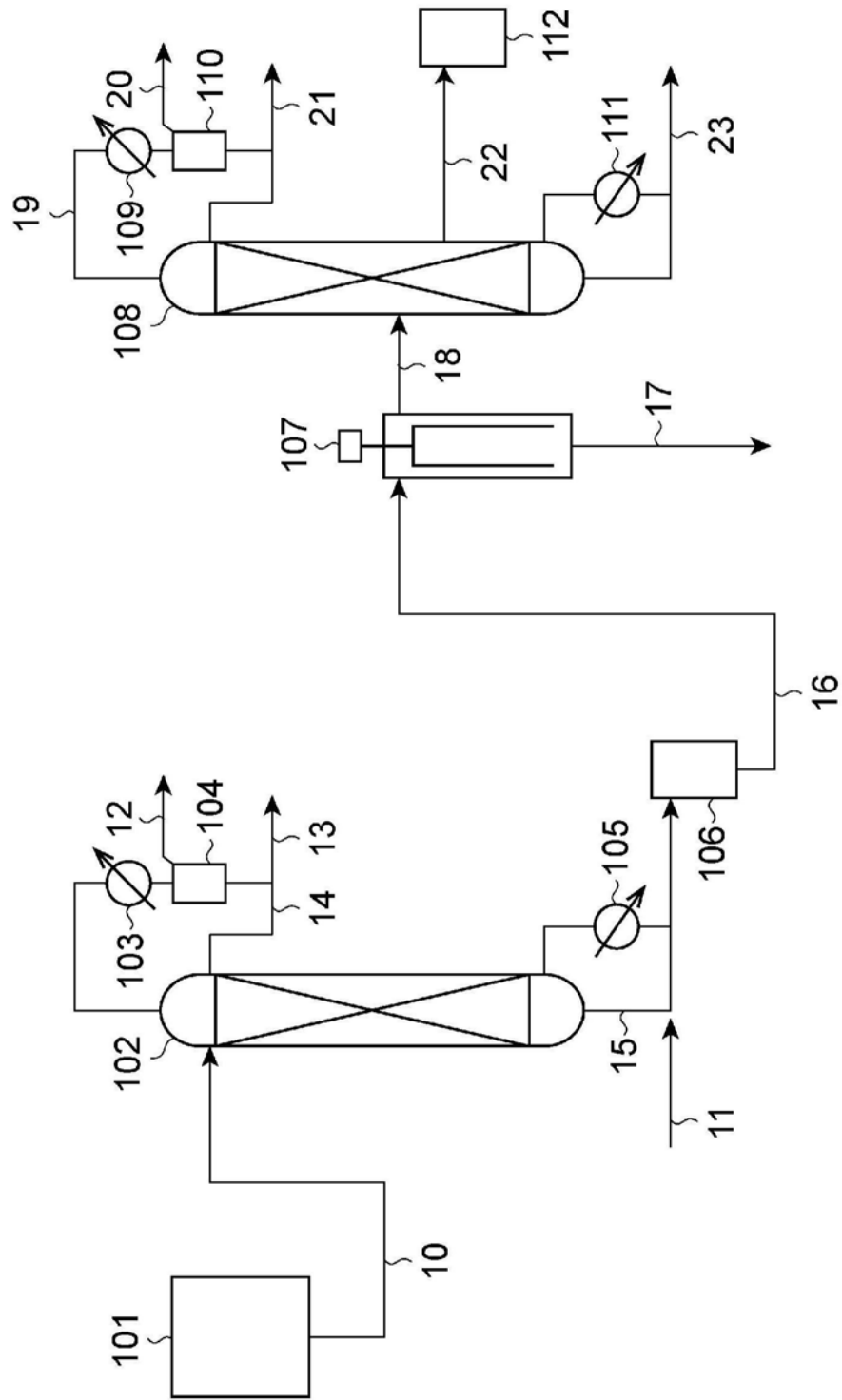


图1

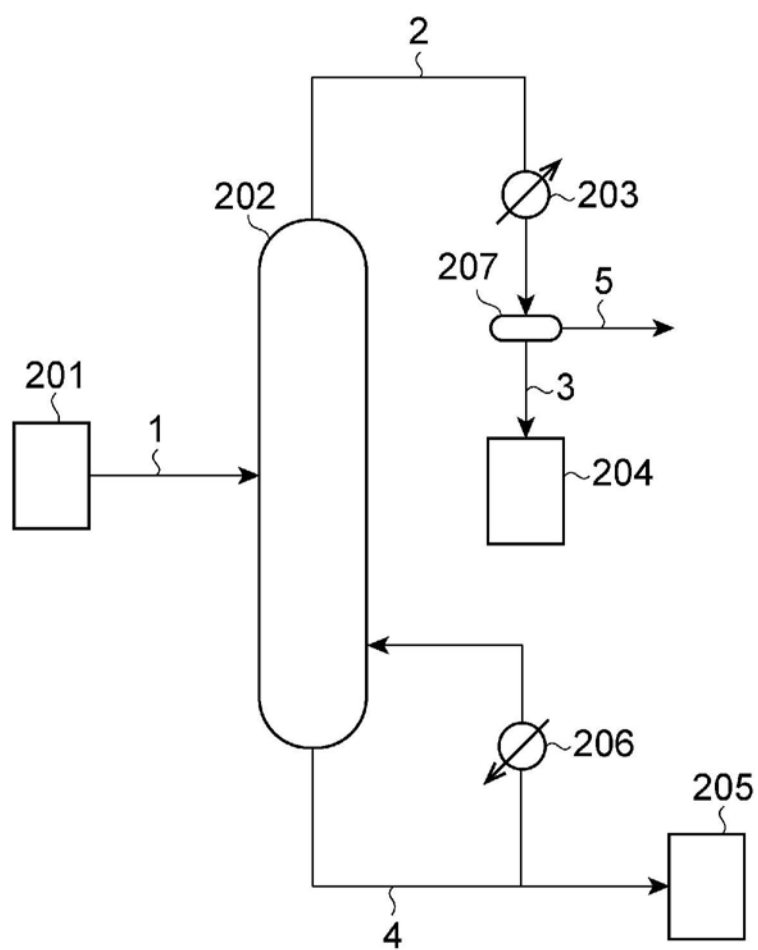


图2

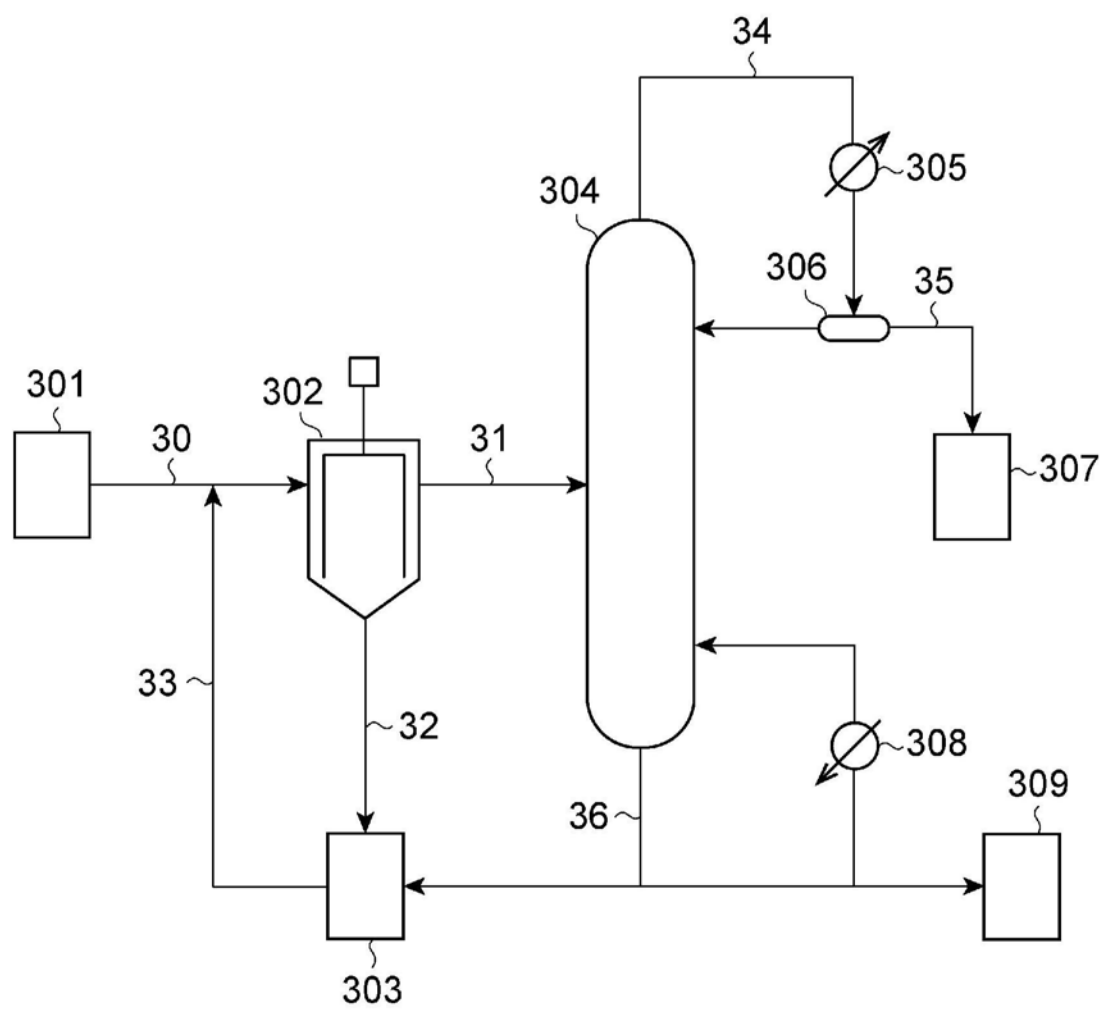


图3

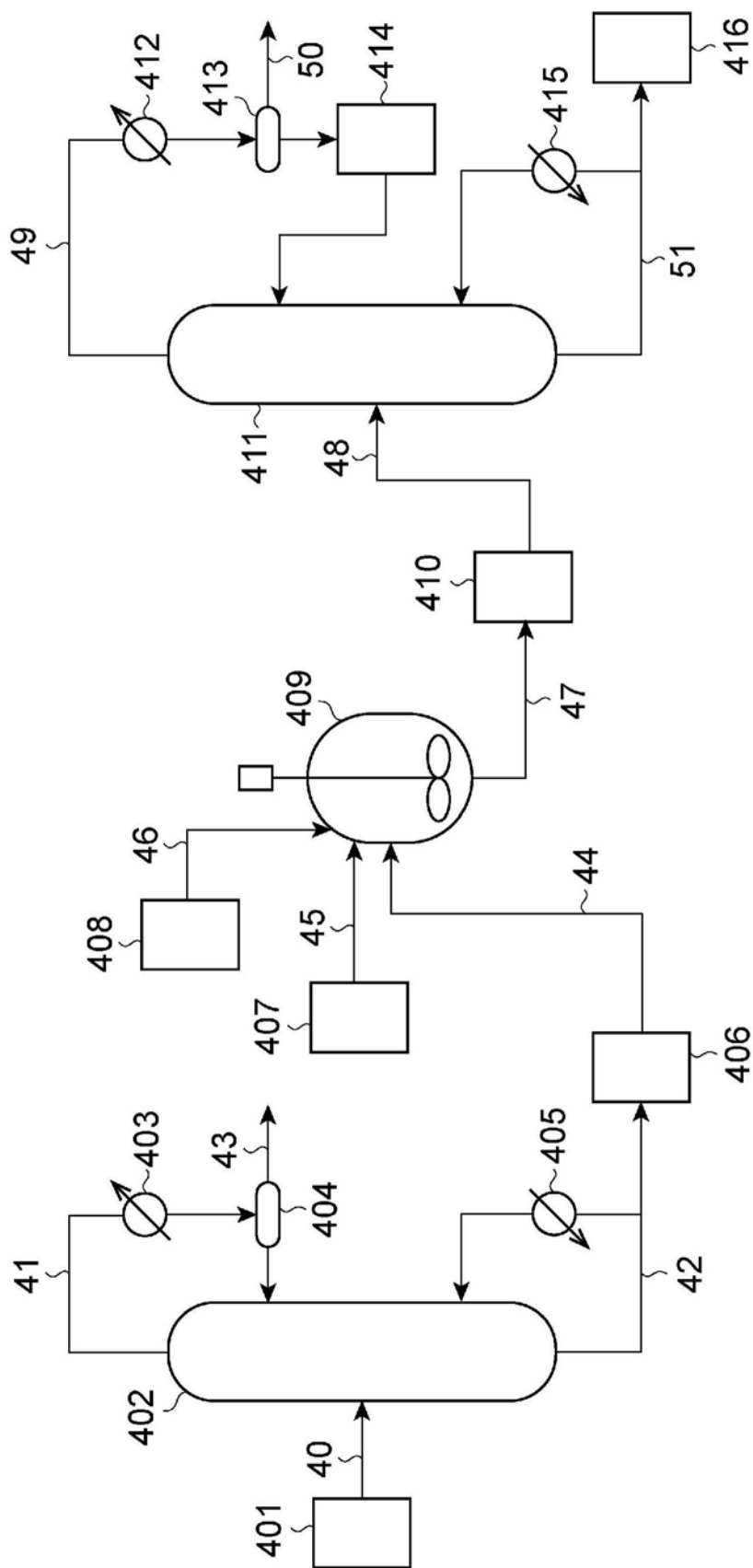


图4

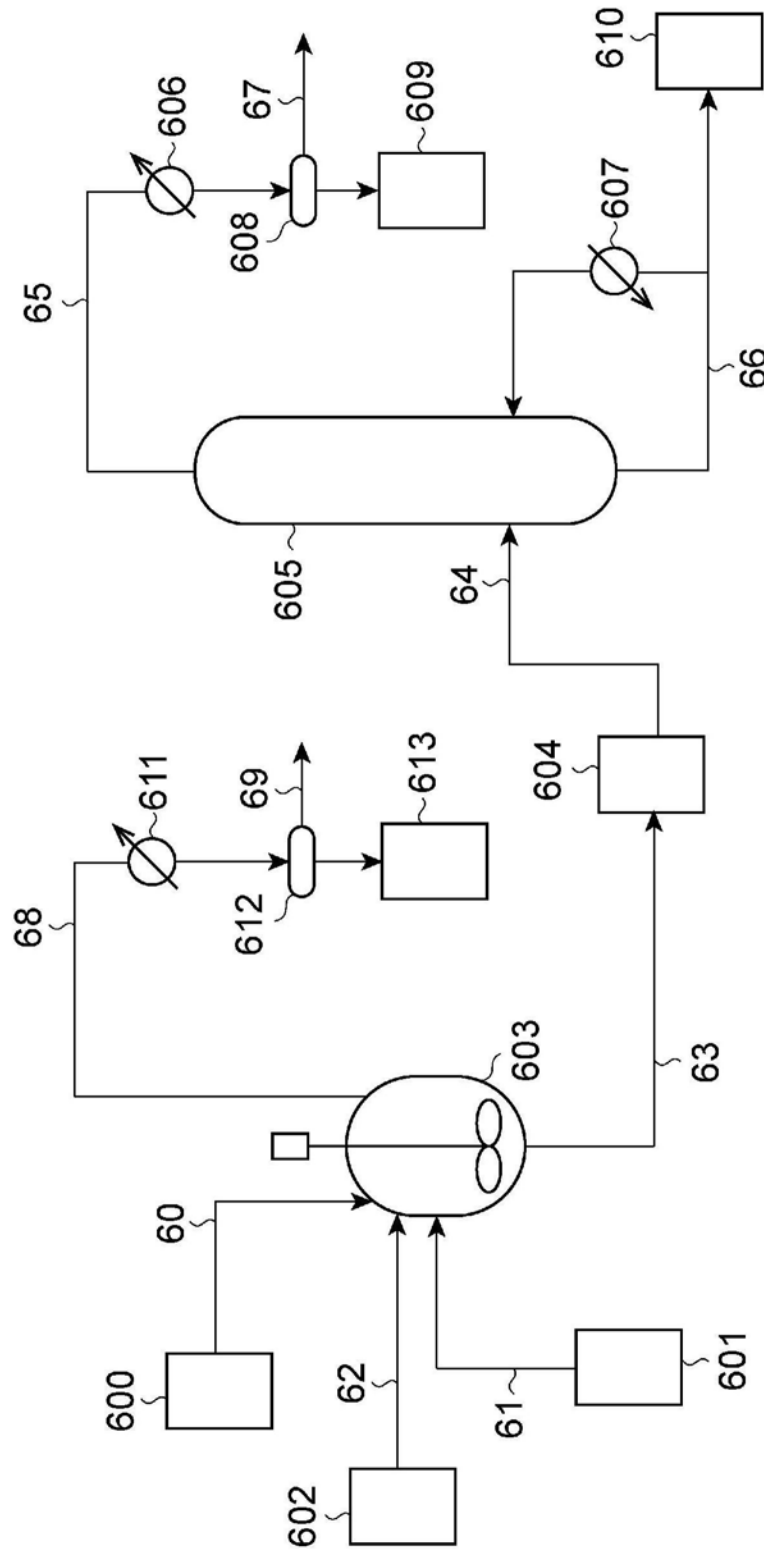


图5