

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4306192号
(P4306192)

(45) 発行日 平成21年7月29日(2009.7.29)

(24) 登録日 平成21年5月15日(2009.5.15)

(51) Int. Cl.		F I	
C O 7 C 227/02	(2006.01)	C O 7 C 227/02	
C O 7 C 229/12	(2006.01)	C O 7 C 229/12	
C O 7 D 295/10	(2006.01)	C O 7 D 295/10	Z
C O 7 C 253/30	(2006.01)	C O 7 C 253/30	
C O 7 C 255/24	(2006.01)	C O 7 C 255/24	

請求項の数 11 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-190861 (P2002-190861)	(73) 特許権者	000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
(22) 出願日	平成14年6月28日(2002.6.28)	(74) 代理人	100118740 弁理士 柿沼 伸司
(65) 公開番号	特開2003-176261 (P2003-176261A)	(72) 発明者	植田 隆 神奈川県川崎市川崎区千鳥町2番3号 昭和電工株式会社内
(43) 公開日	平成15年6月24日(2003.6.24)	(72) 発明者	齋藤 信 神奈川県川崎市川崎区千鳥町2番3号 昭和電工株式会社内
審査請求日	平成17年2月8日(2005.2.8)	審査官	関 美祝
(31) 優先権主張番号	特願2001-310473 (P2001-310473)		
(32) 優先日	平成13年10月5日(2001.10.5)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 グリシン誘導体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

相互に結合していてもよい2ヶのC1~C6アルキル基を有する、あるいは水酸基を有する1ヶまたは2ヶのC1~C6アルキル基を有するアミンとグリコロニトリルを反応させて得られたアミノアセトニトリル反応液をアルカリ金属水酸化物水溶液で加水分解反応させることによって得られたグリシンアルカリ金属塩水溶液に対して、(1)硫酸で中和する工程、(2)水分を除去、濃縮する工程および(3)グリシン誘導体水溶液と硫酸アルカリ金属塩のスラリーから析出した硫酸アルカリ金属塩を固液分離する工程を含むことを特徴とするグリシン誘導体またはその水溶液の製造方法。

【請求項2】

前記アミンが、N,N-ジ(C1~C6アルキル)アミンである、請求項1に記載のグリシン誘導体またはその水溶液の製造方法。

【請求項3】

前記アミンが、N-(C1~C6アルカノール)アミンまたはN,N-ジ(C1~C6アルカノール)アミンである請求項1に記載のグリシン誘導体またはその水溶液の製造方法。

【請求項4】

アミノアセトニトリルが、N,N-ジメチルアミノアセトニトリル、N,N-ジエチルアミノアセトニトリル、N,N-ジ(n-プロピル)アミノアセトニトリル、N,N-ジ(i-プロピル)アミノアセトニトリル、N-ヒドロキシメチルアミノアセトニトリル、N

- (2 - ヒドロキシエチル) アミノアセトニトリル、N, N - ビス(ヒドロキシメチル) アミノアセトニトリル、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル) アミノアセトニトリル、N - シアノメチルピペリジンからなる群より選ばれる化合物である請求項 1 に記載のグリシン誘導体またはその水溶液の製造方法。

【請求項 5】

空気又は窒素で反応液をバブリングし、加水分解反応で発生するアンモニアをストリッピングすることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載のグリシン誘導体またはその水溶液の製造方法。

【請求項 6】

グリシンアルカリ金属塩が、N, N - ジメチルグリシン、N, N - ジエチルグリシン、N, N - ジ(n - プロピル)グリシン、N, N - ジ(i - プロピル)グリシン、N - ヒドロキシメチルグリシン、N - (2 - ヒドロキシエチル)グリシン、N, N - ビス(ヒドロキシメチル)グリシン、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル)グリシンまたはN - カルボキシメチルピペリジンのアルカリ金属塩である請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載のグリシン誘導体またはその水溶液の製造方法。

10

【請求項 7】

(1) および(2)の工程を実施し、グリシン誘導体水溶液と硫酸アルカリ金属塩のスラリーを得た後、(3)の工程を実施することを特徴とする請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載のグリシン誘導体またはその水溶液の製造方法。

【請求項 8】

(1)の工程の中和のpHが3～9であることを特徴とする請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載のグリシン誘導体またはその水溶液の製造方法。

20

【請求項 9】

分離した硫酸アルカリ金属塩を水で洗浄し、硫酸アルカリ金属塩に付着したグリシン誘導体を回収することを特徴とする請求項 1 ないし 8 のいずれかに記載のグリシン誘導体またはその水溶液の製造方法。

【請求項 10】

硫酸アルカリ金属塩を洗浄した水を(1)および/または(2)の工程を実施する前の溶液またはスラリーに加えることにより硫酸アルカリ金属塩に付着したグリシン誘導体を回収し、高濃度グリシン誘導体水溶液を得ることを特徴とする請求項 9 に記載のグリシン誘導体またはその水溶液の製造方法。

30

【請求項 11】

硫酸アルカリ金属塩が硫酸ナトリウムである請求項 1 ないし 10 のいずれかに記載のグリシン誘導体またはその水溶液の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、界面活性剤とその中間体、医農薬中間体等として有用なN, N - ジメチルグリシンナトリウム塩等のジ置換(C1～C6アルキル)グリシンアルカリ金属塩あるいは、モノ置換またはジ置換の(C1～C6アルカノール)グリシンアルカリ金属塩、N, N - ジメチルグリシン等のジ置換(C1～C6アルキル)グリシン、及びモノ置換またはジ置換の(C1～C6アルカノール)グリシンまたはその水溶液等の製造方法を提供する。

40

【0002】

また、上記ジ置換(C1～C6アルキル)グリシン、モノ置換またはジ置換(C1～C6アルカノール)グリシン等を製造する中間体としての、N, N - ジメチルアミノアセトニトリル等のジ置換(C1～C6アルキル)アミノアセトニトリル、及びモノ置換またはジ置換の(C1～C6アルカノール)アミノアセトニトリル等の製造方法を提供する。

【0003】

【従来の技術】

プロモ酢酸とジメチルアミンを反応させてジメチルグリシンナトリウム塩を製造する方

50

法は、特公昭58-34478号公報などに記載されているが、この方法は収率が低く、また装置材質に制限があり安価な製造はできなかった。US4968839号公報では、ホルマリン、シアン化ナトリウム、ジメチルアミンを亜硫酸水素ナトリウム存在下で反応させ、ジメチルグリシンナトリウム塩の中間体であるジメチルアセトニトリルを製造する方法が記載されているが反応液の着色や不純物が多く生成するためジメチルアセトニトリルを蒸留する必要があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、蒸留の様な精製を必要とせず、相互に結合していてもよい2ヶのC1~C6アルキル基を有するグリシンアルカリ金属塩、あるいは水酸基を有する1ヶまたは2ヶのC1~C6アルキル基を有するグリシンアルカリ金属塩等を製造するために使用できる、相互に結合していてもよい2ヶのC1~C6アルキル基を有するアミノアセトニトリル、あるいは水酸基を有する1ヶまたは2ヶのC1~C6アルキル基を有するアミノアセトニトリル等を製造する方法を提供することを課題の一つとする。

10

【0005】

また、それらのアミノアセトニトリルを用いて、高純度な、対応するグリシンアルカリ金属塩を、またはそれを用いてグリシン誘導体またはその水溶液等を安価に製造する方法を提供することを課題の一つとする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、相互に結合していてもよい2ヶのC1~C6アルキル基を有するアミン、あるいは水酸基を有する1ヶまたは2ヶのC1~C6アルキル基を有するアミンと、ジメチルアミンとグリコロニトリルを反応させることにより、高純度、高収率で相互に結合していてもよい2ヶのC1~C6アルキル基を有するアミノアセトニトリル、あるいは水酸基を有する1ヶまたは2ヶのC1~C6アルキル基を有するアミノアセトニトリルを製造できることを見出した。

20

【0007】

さらに、その方法で製造したアミノアセトニトリルを使用し、加水分解することにより、特に精製せずとも高純度の対応するグリシンアルカリ金属塩及びグリシン誘導体またはその水溶液を製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

30

【0008】

また、本発明者らは、上記グリシン誘導体のうち、特にジメチルグリシン等の水に対する溶解度が非常に高いことを見出し、ジメチルグリシンアルカリ金属塩水溶液を硫酸で中和した液を濃縮することにより、ジメチルグリシンの大部分を溶解させたまま、硫酸アルカリ金属塩を析出、分離するというグリシン誘導体水溶液の製造方法を完成するに至った。

【0009】

すなわち、本発明は以下の項目に関する。

[1] 相互に結合していてもよい2ヶのC1~C6アルキル基を有する、あるいは水酸基を有する1ヶまたは2ヶのC1~C6アルキル基を有するアミンとグリコロニトリルを反応させて得られたアミノアセトニトリル反応液をアルカリ金属水酸化物水溶液で加水分解反応させることによって得られたグリシンアルカリ金属塩水溶液に対して、(1)硫酸で中和する工程、(2)水分を除去、濃縮する工程および(3)グリシン誘導体水溶液と硫酸アルカリ金属塩のスラリーから析出した硫酸アルカリ金属塩を固液分離する工程を含むことを特徴とするグリシン誘導体またはその水溶液の製造方法。

40

[2] 前記アミンが、N,N-ジ(C1~C6アルキル)アミンである、上記[1]に記載のグリシン誘導体またはその水溶液の製造方法。

【0010】

[3] 前記アミンが、N-(C1~C6アルカノール)アミンまたはN,N-ジ(C1~C6アルカノール)アミンである上記[1]に記載のグリシン誘導体またはその水溶液の

50

製造方法。

[4] アミノアセトニトリルが、N, N - ジメチルアミノアセトニトリル、N, N - ジエチルアミノアセトニトリル、N, N - ジ(n - プロピル) アミノアセトニトリル、N, N - ジ(i - プロピル) アミノアセトニトリル、N - ヒドロキシメチルアミノアセトニトリル、N - (2 - ヒドロキシエチル) アミノアセトニトリル、N, N - ビス(ヒドロキシメチル) アミノアセトニトリル、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル) アミノアセトニトリル、N - シアノメチルピペリジンからなる群より選ばれる化合物である上記 [1] に記載の グリシン誘導体またはその水溶液 の製造方法。

【 0 0 1 1 】

[5] 空気又は窒素で反応液をバブリングし、加水分解反応で発生するアンモニアをストリップングすることを特徴とする上記 [1] ないし [4] のいずれかに記載の グリシン誘導体またはその水溶液 の製造方法。

10

[6] グリシンアルカリ金属塩が、N, N - ジメチルグリシン、N, N - ジエチルグリシン、N, N - ジ(n - プロピル) グリシン、N, N - ジ(i - プロピル) グリシン、N - ヒドロキシメチルグリシン、N - (2 - ヒドロキシエチル) グリシン、N, N - ビス(ヒドロキシメチル) グリシン、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル) グリシンまたは N - カルボキシメチルピペリジンのアルカリ金属塩である上記 [1] ないし [5] のいずれかに記載の グリシン誘導体またはその水溶液 の製造方法。

【 0 0 1 2 】

[7] (1) および (2) の工程を実施し、グリシン誘導体水溶液と硫酸アルカリ金属塩のスラリーを得た後、(3) の工程を実施することを特徴とする上記 [1] ないし [6] のいずれかに記載の グリシン誘導体またはその水溶液 の製造方法。

20

[8] (1) の工程の中和の pH が 3 ~ 9 であることを特徴とする上記 [1] ないし [7] のいずれかに記載の グリシン誘導体またはその水溶液 の製造方法。

【 0 0 1 3 】

[9] 分離した硫酸アルカリ金属塩を水で洗浄し、硫酸アルカリ金属塩に付着したグリシン誘導体を回収することを特徴とする上記 [1] ないし [8] のいずれかに記載の グリシン誘導体またはその水溶液 の製造方法。

[1 0] 硫酸アルカリ金属塩を洗浄した水を (1) および / または (2) の工程を実施する前の溶液またはスラリーに加えることにより硫酸アルカリ金属塩に付着したグリシン誘導体を回収し、高濃度グリシン誘導体水溶液を得ることを特徴とする上記 [9] に記載の グリシン誘導体またはその水溶液 の製造方法。

30

[1 1] 硫酸アルカリ金属塩が硫酸ナトリウムである上記 [1] ないし [1 0] のいずれかに記載の グリシン誘導体またはその水溶液 の製造方法。

【 0 0 1 4 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について、詳細に説明する。まず、相互に結合していてもよい 2 ヶの C 1 ~ C 6 アルキル基を有するアミノアセトニトリル、あるいは水酸基を有する 1 ヶまたは 2 ヶの C 1 ~ C 6 アルキル基を有するアミノアセトニトリルの製造方法について説明する。

【 0 0 1 5 】

本発明の一つは、相互に結合していてもよい 2 ヶの C 1 ~ C 6 アルキル基を有する、あるいは水酸基を有する 1 ヶまたは 2 ヶの C 1 ~ C 6 アルキル基を有するグリシンナトリウム塩の中間体である前記アミノアセトニトリルを、相互に結合していてもよい 2 ヶの C 1 ~ C 6 アルキル基を有する、あるいは水酸基を有する 1 ヶまたは 2 ヶの C 1 ~ C 6 アルキル基を有するアミンとグリコロニトリルを反応させることにより製造するというものである。これまでのこの様な反応で、本発明のアミノアセトニトリルを製造した例は知られていない。

40

【 0 0 1 6 】

前記アミンとグリコロニトリルの反応に際しては、副反応を抑え、生成物の着色を抑制するという観点から、前記アミンにグリコロニトリルを滴下して反応させるか、ピストン

50

フロー方式で連続的に反応させることが望ましい。

【0017】

ピストンフロー方式とは、管状の反応槽等を用いることでアミンとグリコロニトリルを混合した反応液が部分的に混合しにくい状態で反応させるものである。管状の反応槽に入る前にアミンとグリコロニトリルを全て混合しても良いし、管状反応槽に分割してグリコロニトリルを添加しても良い。滞留時間は反応槽の容積を反応液の流量で割ることにより得られる。

【0018】

前記アミンにグリコロニトリルを反応させる場合は、反応時間は10分～120分が好ましい。特に好ましくは、30分～60分である。反応時間が短いと反応は完結せず、長すぎると生成したアミノアセトニトリルの分解が起こり、収率が低下する。ピストンフロー方式で反応させる場合には滞留時間が1分～60分であることが望ましい。

10

【0019】

前記アセトニトリルを本発明の方法で製造するには、反応温度が10～50であることが好ましく、より好ましくは30～40である。反応温度が低すぎると反応時間の長時間化、収率の低下が起こり、アセトニトリルの分解が起こる。

【0020】

グリコロニトリルに対する前記アミンのモル比は、0.9～1.3であることが好ましい。特に好ましいモル比は1.0～1.1である。モル比が低すぎると収率が低下し、モル比が高すぎるとグリコロニトリル基準の収率は変わらないが、経済的に好ましくない。

20

【0021】

反応には、相互に結合していてもよい2ケのC1～C6アルキル基を有するアミン、あるいは水酸基を有する1ケまたは2ケのC1～C6アルキル基を有するアミン、グリコロニトリルすべて水溶液として用いる。この水溶液は反応に支障のない限り、他の有機溶媒を含んでいてもかまわない。

【0022】

反応の際の濃度は、特に制限はないが、前記アミン水溶液の濃度を30質量%～60質量%で用い、グリコロニトリル水溶液の濃度を30質量%～70質量%で用いることが望ましい。

【0023】

本発明の製造方法で得られる前記アミノアセトニトリル水溶液は、純度が高く、着色も少ないため、特に精製操作を加えることなく、そのまま次の加水分解に用いることができる。

30

【0024】

次に、前記アミノアセトニトリルを加水分解し、対応するグリシナルカリ金属塩を製造する方法について説明する。本発明のグリシナルカリ金属塩の製造方法は、アルカリ金属水酸化物水溶液に本発明で製造した前記アセトニトリル水溶液を滴下して反応させるというものである。

【0025】

前記アセトニトリルの水溶液にアルカリ金属水酸化物水溶液を添加するとニトリルの水と反応が急激に進行し、反応が暴走し制御不能になり場合によっては反応液が激しく突沸する。

40

【0026】

本発明のグリシナルカリ金属塩の製造方法における反応時間は、反応の完結と生産性の観点から適宜選定される。特に1時間～4時間であることが好ましく、より好ましくは2時間～3時間である。反応時間が短すぎると反応が完結しておらず、反応時間が長すぎると生産性が低下する。

【0027】

加水分解に用いるアルカリ金属水酸化物の量は、加水分解を完結させ、経済的な観点から選ばれる。用いるアミノアセトニトリルに対して、モル比が0.9～1.5であること

50

が好ましい。特に好ましくはモル比 1.0 ~ 1.2 である。モル比が低すぎると収率が低下し、モル比が高すぎると得られるアセトニトリル基準の収率は変わらないが、経済的に好ましくない。

【0028】

アルカリ金属水酸化物の濃度は特に制限されないが、反応性と経済性の観点から 20 質量% ~ 50 質量% が好ましい。反応温度は、反応速度と副反応抑制の観点から選ばれる。

【0029】

特に 60 ~ 90 であることが好ましい。反応温度が低すぎると反応時間の長時間化、収率の低下が起こり、反応温度が高すぎるとグリコール酸などの生成が増加し、得られるグリシナルカリ金属塩の収率が低下する。

【0030】

本発明のグリシナルカリ金属塩の製造方法において、空気又は窒素で反応液をバブリングし、反応で発生するアンモニアを効率的にストリッピングすることにより、副反応をより抑制することができる。アンモニアのストリッピングは、減圧にして行ってもよい。

【0031】

この時の圧力は、ゲージ圧で -5 kPa ~ -80 kPa にすることが好ましく、特に -10 kPa ~ -50 kPa がより好ましい。減圧不足の場合はストリッピング不足になりニトリロトリ酢酸などの不純物が増加し、減圧しすぎの場合は反応温度が維持できなくなり得られるグリシナルカリ金属塩の収率低下を招く。ストリッピングに際して、ストリッピングにより、除かれるアンモニア水溶液と同重量の水を反応槽に連続的に添加する方法をとることもできる。

【0032】

加水分解の後、遊離シアンが残存する。遊離シアンは、反応終了後にホルマリン水溶液を加えて反応させることにより分解できる。ホルマリンが少なすぎると遊離シアンの分解が不完全になり、ホルマリンが多すぎると遊離のホルマリンが発生する。実用的には 1.0 倍 ~ 1.3 倍が好ましい。本発明においては、アルカリ金属水酸化物のうち、入手の容易さ等の観点から水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムが好ましく用いられるが、より好ましくは水酸化ナトリウムである。

【0033】

次に相互に結合していてもよい 2 々の C1 ~ C6 アルキル基を有するグリシン誘導体またはその水溶液、あるいは水酸基を有する 1 々または 2 々の C1 ~ C6 アルキル基を有するグリシン誘導体またはその水溶液の製造方法について説明する。本発明は、先ず、原料としての前記グリシナルカリ金属塩水溶液に対して、酸で中和することによりグリシン誘導体またはその水溶液を得ることができる。

【0034】

さらに本発明のグリシン誘導体またはその水溶液の製造方法においては、前記グリシナルカリ金属塩から前記グリシン誘導体を単離することなく、高濃度のグリシン誘導体水溶液を製造することもできる。

【0035】

本発明の製造方法により得られる相互に結合していてもよい 2 々の C1 ~ C6 アルキル基を有するグリシン誘導体水溶液、あるいは水酸基を有する 1 々または 2 々の C1 ~ C6 アルキル基を有するグリシン誘導体水溶液は、溶解度が高く、中性付近では、80 質量% 以上の高濃度の水溶液とすることができる。

【0036】

ただし、グリシン誘導体の濃度が 80 質量% を越えると粘度が高くなり、実質的に使用しづらくなる。また、30 質量% 以下の水溶液は、前記グリシン誘導体を原料として、引き続き有機化学反応に用いるときに、水を除去するのが困難となる。

【0037】

前記グリシン誘導体の濃度を 30 質量% 以下とした場合、硫酸ナトリウム等の硫酸アルカリ金属塩や不純物の溶解度が高くなるため、純度の高いグリシン誘導体水溶液を得るこ

10

20

30

40

50

とができない。従って、本発明におけるグリシン誘導体水溶液の濃度は、30質量%～80質量%が好ましく、次の反応への利用や取り扱い易さを考えると50質量%～80質量%がより望ましい。

【0038】

さらに本発明は、原料としての前記グリシンアルカリ金属塩水溶液に対して、(1)硫酸で中和する工程、(2)水分を除去、濃縮する工程を行う。(1)、(2)の工程は、通常この順番で行うことが好ましいが、(2)の工程を先に実施し、その後(1)の工程を実施してもよいし、(1)、(2)の工程を繰り返し実施してもよい。

【0039】

この様にグリシンアルカリ金属塩水溶液に対して、(1)、(2)の工程を実施することにより、グリシン誘導体水溶液と硫酸アルカリ金属塩のスラリーが得られるが、本発明は次に(3)グリシン誘導体水溶液と硫酸アルカリ金属塩のスラリーから析出した硫酸アルカリ金属塩を固液分離する工程を行うことにより高濃度グリシン水溶液を得ることができる。なお、この(3)の工程の後に必要により、更に(1)、(2)、(3)の工程を繰り返し実施してもよい。

10

【0040】

(1)の工程の中和は、pHが3～9の範囲が好ましい。pHが高すぎると濃縮の際にグリシンアルカリ金属塩が析出する。一方、pHが低すぎると硫酸アルカリ金属塩の一部が溶解度の高い硫酸水素アルカリ金属となりグリシン誘導体水溶液の品質が低下する。より好ましくは、pHは5～8が望ましい。また、(1)、(2)の工程を繰り返して実施

20

【0041】

(2)の工程における水の除去、濃縮は、通常知られているどの様な操作で行ってもよい。但し、この操作により、溶液は硫酸アルカリ金属塩の析出により、スラリー状態となる。濃縮後の濃度は、後の反応に用いる為に必要なグリシン誘導体水溶液を得るためと、不純物の硫酸アルカリ金属塩の濃度を考慮して、決定する。

【0042】

好ましい濃度は、硫酸アルカリ金属塩を除いた水溶液中のグリシン誘導体の濃度が30質量%～80質量%であり、30質量%以下では、硫酸アルカリ金属塩の濃度が高くなり、得られた溶液の硫酸アルカリ金属塩濃度が3質量%以下とならない。また、80質量%以上ではスラリー粘度が上昇し、次の工程である固液分離が困難となる。より好ましい濃度は30質量%～80質量%である。

30

【0043】

本発明は、グリシン誘導体が、グリシンアルカリ金属塩と比較して非常に溶解度が高いため高濃度に濃縮してもグリシン誘導体の結晶は析出しないため高濃度のグリシン誘導体水溶液が得られることをも利用している。

【0044】

さらに、グリシンアルカリ金属塩を酸で中和したことにより生成する硫酸アルカリ金属塩はグリシン誘導体濃度が高くなるにつれ、一種の塩析効果により溶解度が低下するため高純度のグリシン誘導体水溶液を得ることができる。

40

【0045】

(3)の工程の固液分離は、通常の固液分離のいかなる手段を用いてもよい。ヌッチェ等の濾過器による濾過、遠心分離等の手段を例示することができる。固液分離において、特に制限があるわけではないが、その温度を10～80で分離することが好ましい。

【0046】

温度が高すぎると硫酸アルカリ金属塩の溶解度が上がり、グリシン誘導体水溶液の品質が低下する。一方温度が低すぎるとグリシン誘導体水溶液の粘度が上がり、硫酸アルカリ金属塩の分離に長時間を要する。より好ましくは、30～70である。

【0047】

固液分離により得られた高濃度グリシン誘導体水溶液は濃縮の度合いにより、その濃度

50

は変化するが、この溶液はその用途、目的に応じて、水を添加し、必要な濃度としてもよい。その濃度は、前述のように30質量%～80質量%が好ましく、次の反応への利用や取り扱い易さを考えると50質量%～80質量%がより望ましい。

【0048】

(3)の工程で分離した硫酸アルカリ金属塩は、グリシン誘導体を溶解した水分を付着、吸蔵している。従って、硫酸アルカリ金属塩を水で洗浄し、この洗浄水を(1)の工程および/または(2)の工程の前で、またはその工程中にグリシンアルカリ金属塩の溶液またはグリシン誘導体水溶液と硫酸アルカリ金属塩のスラリーへ加えて、回収することができる。

【0049】

これによりグリシンの回収率を向上できる。なお、濃縮、分離、洗浄、洗浄液の回収を連続的に行ってもよいし、別々に行ってもよい。

【0050】

グリシン誘導体水溶液は、硫酸アルカリ金属塩を電気透析で除去することによって得ることもできる。電気透析は、固液分離で硫酸アルカリ金属塩をある程度除いた後に用いてもよく、本発明の方法で製造したグリシンアルカリ金属塩水溶液に直接用いてもよい。

【0051】

このような製造方法により、高濃度グリシン誘導体水溶液が得られ、グリシン誘導体水溶液中のグリシン誘導体の濃度が30質量%～80質量%であるグリシン誘導体またはその水溶液を得ることができる。さらに、不純物としての硫酸ナトリウムの含量が3質量%以下であるグリシン誘導体またはその水溶液を得ることができる。

【0052】

【実施例】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれら実施例によりなんら限定されものではない。

【0053】

<実施例1>

攪拌している50質量%ジメチルアミン水溶液1300gに53質量%グリコロニトリル水溶液1476gを30で1時間かけて添加し、41質量%アミノアセトニトリル水溶液を得た。反応液は薄黄緑色であった。攪拌している15質量%水酸化ナトリウム水溶液4020gに41質量%アミノアセトニトリル水溶液2776gを70で2時間かけて添加した。

【0054】

アミノアセトニトリル水溶液添加終了後80で1時間反応させた。反応中は反応液を空気バブリングシアンモニアをストリッピングし、かつ留去したアンモニア水と同重量の純水を連続的に反応槽に添加した。24質量%グリシンナトリウム水溶液を得た。遊離シアン400ppmに対し40質量%ホルマリン水溶液を1.3倍モル添加し遊離シアンは5ppm以下とした。

【0055】

<実施例2>

攪拌している50質量%ジメチルアミン水溶液14.0kgに54質量%グリコロニトリル水溶液15.6kgを30で1時間かけて添加し41質量%アミノアセトニトリル水溶液を得た。反応液は薄黄緑色であった。攪拌している48質量%水酸化ナトリウム水溶液13.5kgに41質量%アミノアセトニトリル水溶液29.6kgを70で2時間かけて添加した。アミノアセトニトリル水溶液添加終了後80で1時間反応させた。

【0056】

反応中は-13kPaの減圧状態にしてアンモニアをストリッピングし、かつ留去したアンモニア水と同重量の純水を連続的に反応槽に添加した。反応終了後20kgの純水を添加し23質量%グリシンナトリウム塩水溶液を得た。遊離シアン2800ppmに対し40質量%ホルマリン水溶液を1.3倍モル添加し遊離シアンは5ppm以下とした。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 7 】

< 実施例 3 >

実施例 2 と同様の方法で得られたグリシンナトリウム塩水溶液 3 0 k g に 9 6 質量 % 硫酸 2 6 4 0 g を加えてグリシン水溶液を得た。次に減圧下で 8 0 で濃縮晶析により硫酸ナトリウムを析出させ遠心分離器で硫酸ナトリウムを分離することにより 7 0 質量 % グリシン水溶液を得た。グリシン水溶液中の硫酸ナトリウム濃度は 0 . 7 質量 % であった。

【 0 0 5 8 】

< 実施例 4 >

実施例 2 と同様の方法で得られたグリシンナトリウム塩 2 0 質量 % 水溶液 2 0 k g に 9 5 質量 % 硫酸を p H 5 . 0 になるまで加えた。次に 8 0 で減圧濃縮し、グリシン濃度が 6 0 質量 % に到達したら濃縮を終了し、 5 0 まで冷却して 1 時間攪拌した。遠心分離器を用い硫酸ナトリウム結晶を分離し 6 0 質量 % グリシン水溶液 4 . 7 k g を得た。グリシン水溶液中の硫酸ナトリウムの濃度は 2 . 3 質量 % であった。

10

【 0 0 5 9 】

< 実施例 5 >

実施例 2 と同様の方法で得られたグリシンナトリウム塩 2 0 質量 % 水溶液 2 0 k g に 9 5 質量 % 硫酸を p H 7 . 0 になるまで加えた。次に 8 0 で減圧濃縮し、グリシン濃度が 6 5 質量 % に到達したら濃縮を終了し、 5 0 まで冷却して 1 時間攪拌した。遠心分離器を用い硫酸ナトリウム結晶を分離し 6 5 質量 % グリシン水溶液 4 . 3 k g を得た。グリシン水溶液中の硫酸ナトリウムの濃度は 1 . 2 質量 % であった。 6 5 質量 % グリシン水溶液に純水を加え 6 0 質量 % グリシン水溶液にしたものを 0 で 1 0 日間放置したが結晶の析出は無かった。

20

【 0 0 6 0 】

< 実施例 6 >

実施例 2 と同様の方法で得られたグリシンナトリウム塩 2 0 質量 % 水溶液 2 0 k g に 9 5 質量 % 硫酸を p H 7 . 0 になるまで加えた。次に 8 0 で減圧濃縮し、グリシン濃度が 7 0 質量 % に到達したら濃縮を終了し、 5 0 まで冷却して 1 時間攪拌した。遠心分離器を用い硫酸ナトリウム結晶を分離し 7 0 質量 % グリシン水溶液 4 . 0 k g を得た。グリシン水溶液中の硫酸ナトリウムの濃度は 0 . 7 質量 % であった。 7 0 質量 % グリシン水溶液に純水を加え 6 0 質量 % グリシン水溶液にしたものを 0 で 1 0 日間放置したが結晶の析出は無かった。

30

【 0 0 6 1 】

< 実施例 7 >

実施例 2 と同様の方法で得られたグリシンナトリウム塩 2 0 質量 % 水溶液 2 0 k g に 9 5 質量 % 硫酸を p H 7 . 0 になるまで加えた。実施例 2 で得られた硫酸ナトリウム結晶を、遠心分離器を用い硫酸ナトリウムと等重量の水で洗浄し、洗浄液を前記の硫酸で p H 7 . 0 に調整した液と混合し 8 0 で減圧濃縮し、グリシン濃度が 6 5 質量 % に到達したら濃縮を終了し、 5 0 まで冷却して 1 時間攪拌した。遠心分離器を用い硫酸ナトリウム結晶を分離し 6 0 質量 % グリシン水溶液 4 . 9 k g を得た。グリシン水溶液中の硫酸ナトリウムの濃度は 1 . 2 質量 % であった。洗浄した硫酸ナトリウムに含まれるグリシンは 0 . 6 質量 % であった。

40

【 0 0 6 2 】

< 実施例 8 >

実施例 3 と同様の方法で得られた 7 0 質量 % グリシン水溶液 5 0 0 g を電気透析した。透析電流が 0 . 0 2 アンペアまで透析して、硫酸ナトリウム含量 0 . 0 5 質量 % のグリシン水溶液を得た。

【 0 0 6 3 】

< 実施例 9 >

攪拌している 5 3 質量 % グリコロニトリル水溶液 1 3 6 g に 5 0 質量 % ジメチルアミン水溶液 1 2 0 g を 3 0 で 1 時間かけて添加し 3 0 質量 % アミノアセトニトリル水溶液を

50

得た。反応液は褐色に着色した。

【0064】

<実施例10>

50%ジエチルアミン水溶液153gに攪拌しながら53%グリコロニトリル水溶液108gを30℃で1時間かけて添加し、N,N-ジエチルアミノアセトニトリル水溶液を得た。反応液は2層分離した。攪拌している48%水酸化ナトリウム水溶液88gにN,N-ジエチルアミノアセトニトリル懸濁液261gを70℃で2時間かけて添加した。N,N-ジエチルアミノアセトニトリル懸濁液添加終了後80℃で1時間反応させた。反応中は反応液を空気バブリングしアンモニアをストリップングし、かつ留去したアンモニア水と同重量の純水を連続的に反応槽に添加した。35%N,N-ジエチルグリシンナトリウム水溶液を得た。

10

【0065】

<実施例11>

実施例10で得られたN,N-ジエチルグリシンナトリウム塩水溶液に96%硫酸を加えてpH7に調整し、N,N-ジエチルグリシン水溶液を得た。次に減圧下で80℃で濃縮晶析により硫酸ナトリウムを析出させ遠心分離器で硫酸ナトリウムを分離することにより60%N,N-ジエチルグリシン水溶液を得た。

【0066】

<実施例12>

攪拌している50%2,2'-イミノジエタノール水溶液221gに53%グリコロニトリル水溶液108gを30℃で1時間かけて添加し、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノアセトニトリル水溶液を得た。反応液は薄黄緑色であった。攪拌している48%水酸化ナトリウム水溶液88gにN,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノアセトニトリル水溶液329gを70℃で2時間かけて添加した。N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノアセトニトリル水溶液添加終了後80℃で1時間反応させた。

20

【0067】

反応中は反応液を空気バブリングしアンモニアをストリップングし、かつ留去したアンモニア水と同重量の純水を連続的に反応槽に添加した。39%N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)グリシンナトリウム水溶液を得た。96%硫酸でpH7に調整しN,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)グリシンの結晶を得た。

30

【0068】

<実施例13>

攪拌している50%ピペリジン水溶液170gに53%グリコロニトリル水溶液108gを30℃で1時間かけて添加しN-シアノメチルピペリジン水溶液を得た。反応液は薄黄緑色であった。攪拌している48%水酸化ナトリウム水溶液88gにN-シアノメチルピペリジン水溶液278gを70℃で2時間かけて添加した。N-シアノメチルピペリジン水溶液添加終了後80℃で1時間反応させた。反応中は反応液を空気バブリングしアンモニアをストリップングし、かつ留去したアンモニア水と同重量の純水を連続的に反応槽に添加した。32%N-カルボキシメチルピペリジンナトリウム水溶液を得た。

【0069】

<実施例14>

実施例13で得られたN-カルボキシメチルピペリジンナトリウム水溶液に96%硫酸を加えてpH7に調整し、N-カルボキシメチルピペリジン水溶液を得た。次に減圧下において、80℃で濃縮晶析により硫酸ナトリウムを析出させ遠心分離器で硫酸ナトリウムを分離することにより60%N-カルボキシメチルピペリジン水溶液を得た。

40

<比較例1>

攪拌している41質量%アミノアセトニトリル水溶液256gに48質量%水酸化ナトリウム水溶液を70℃で添加していくと温度が急激に上昇し反応液が突沸した。

【0070】

【発明の効果】

50

本発明のアミノアセトニトリルおよびグリシン誘導体の製造方法は、蒸留の様な精製を必要とせず、グリシンアルカリ金属塩、アミノアセトニトリル等を製造することができ、それらのアミノアセトニトリルを用いて、高純度な、対応するグリシンアルカリ金属塩、グリシン誘導体水溶液等を安価に製造することができるため、上記化合物類の工業的製造に特に有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 7 C 255/25 (2006.01) C 0 7 C 255/25

(56)参考文献 特開2000-212152(JP,A)
特開昭55-122751(JP,A)
特開昭49-035327(JP,A)
特開昭62-030742(JP,A)
金子武夫他編,アミノ酸工業-合成と利用,株式会社講談社,1974年 6月10日,第1版
第2刷発行

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

C07C 253/30

C07C 255/24

C07C 227/02

C07C 229/12

C07D 295/10