

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4854836号
(P4854836)

(45) 発行日 平成24年1月18日 (2012. 1. 18)

(24) 登録日 平成23年11月4日 (2011. 11. 4)

(51) Int. Cl.

C O 7 D 239/10

(2006. 01)

F I

C O 7 D 239/10

請求項の数 7 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-190386 (P2000-190386)
 (22) 出願日 平成12年6月26日 (2000. 6. 26)
 (65) 公開番号 特開2001-39952 (P2001-39952A)
 (43) 公開日 平成13年2月13日 (2001. 2. 13)
 審査請求日 平成19年6月20日 (2007. 6. 20)
 (31) 優先権主張番号 19929602. 2
 (32) 優先日 平成11年6月28日 (1999. 6. 28)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 508020155
 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
 BASF SE
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
 D-67056 Ludwigshafen, Germany
 (74) 代理人 100100354
 弁理士 江藤 聡明
 (72) 発明者 アンドレアス、クラマー
 ドイツ、67251、フラインスハイム、アム、マンデルガルテン、13

最終頁に続く

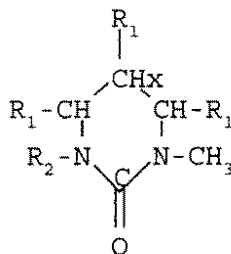
(54) 【発明の名称】 実質的に蟻酸を含まないN-アルキル-N'-メチルアルキレン尿素の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式：

【化 1】



10

[但し、R₁がH又はCH₃を表し；R₂がC_nH_{2n+1} (n = 1 ~ 4) を表わし；そして

x が 0 又は 1 を表す]

で表れる実質的に蟻酸を含まないN-アルキル-N'-メチルアルキレン尿素を、蟻酸の存在下、対応するアルキレン尿素を単量体ホルムアルデヒド又は重合させたホルムアルデヒドと反応させることにより製造する方法であって、

反応で得られたN-アルキル-N'-メチルアルキレン尿素と蟻酸の混合物を蒸留塔の

20

上側領域に給送し、何も添加せずに蒸留し、そして蒸留塔の下側領域で実質的に蟻酸を含まないN - アルキル - N' - メチルアルキレン尿素を取り除き、その時の蒸留塔の上側領域の圧力を、下側領域より高い水準に設定し、かつ該上側領域と下側領域の圧力差が10 ~ 100ミリバールであり、そして蒸留塔の下側領域の温度を、上側領域より高い水準に設定し、かつ該上側領域と下側領域の温度差が40 ~ 210 であることを特徴とする製造方法。

【請求項2】

蒸留塔の上側領域と下側領域の圧力差が20 ~ 40ミリバールであり、温度差が80 ~ 150 である請求項1に記載の方法。

【請求項3】

N - アルキル - N' - メチルアルキレン尿素を、気体状態で、蒸留塔の下側領域から取り除く請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】

蒸留塔は、少なくとも3 0 段の理論段を有する充填物を備える請求項1 ~ 3のいずれかに記載の方法。

【請求項5】

アルキレン尿素を、70 ~ 150 の温度でホルムアルデヒド及び蟻酸と反応させ、次いで、そこで得られた蟻酸と水の混合物を最初に蒸留除去する請求項1 ~ 4のいずれかに記載の方法。

【請求項6】

N , N' - ジメチルプロピレン尿素製造用の、請求項1 ~ 5のいずれかに記載の方法。

【請求項7】

N , N' - ジメチルエチレン尿素製造用の、請求項1 ~ 5のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する分野】

本発明は、N - アルキル - N' - メチルアルキレン尿素の製造方法並びに、特に実質的に蟻酸を含まないN , N' - ジメチルプロピレン尿素及びN , N' - ジメチルエチレン尿素の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

N , N' - ジメチルプロピレン尿素 (D M P U) 及び類似物N , N' - ジメチルエチレン尿素 (D M E U) は、農薬及び薬剤合成における特定の非プロトン性極性溶剤として重要である。特に、カルバニオン又はカルバニオン等価物との反応において、D M P U 又はD M E U は、発癌性のヘキサメチルホスホルアミドの代わりとなる。さらに、これらのN , N' - ジメチルアルキレン尿素は、化学工学、例えばベンゼンとシクロヘキサンの混合物からシクロヘキセンを取り除くための抽出蒸留に用いられる。

【0003】

いわゆるロイカルト - ワーラッハ (Leuckart-Wallach) 反応は、特に、このような四置換尿素の製造に重要であり、またE P - A 0 3 0 1 2 7 0 に開示されているように、蟻酸の存在下でプロピレン尿素とアルデヒドとの反応を伴う。

【0004】

E P - A 0 2 8 0 7 8 1 には、N - アルキル - N' - メチルアルキレン尿素並びに、特に、例えばD M P U 等のN , N' - ジメチルアルキレン尿素を、蟻酸の存在下において、いわゆるエシュワイラー - クラーク (Eschweiler-Clark) 変体を用いてプロピレン尿素及びホルムアルデヒドから製造する方法が開示されている。

【0005】

しかしながら、この方法に伴う不都合は、この反応に必要な蟻酸の蒸留除去をできるだけ完全に行う必要があることである。E P - A 0 2 8 0 7 8 1 によれば、蟻酸を完全に除去するために、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属水酸化物又は炭酸塩等の塩基か、或

10

20

30

40

50

いは低級アルコールと触媒量の、なお存在する残存蟻酸をエステル化するために働く鉍酸を添加する。その後、エステルを蒸留除去する。

【 0 0 0 6 】

反応後に蟻酸を実質的に完全に除去するための別の可能性が、E P - A 0 3 5 6 9 7 3 に開示されている。反応後に反応混合物になお存在する蟻酸を、その中で、第3級アミン及びC u C l等の銅塩から成る触媒組成物を用いて、約1 2 0 ~ 2 6 0 の温度で熱分解反応させる。

【 0 0 0 7 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、この従来技術に基づいて、実質的に蟻酸を含まないN - アルキル - N ' - メチルアルキレン尿素並びに、特に、エシュワイラー - クラーク条件下で手の込んだ後処理工程を経ることなく、プロピレン尿素及びホルムアルデヒドからD M P Uを製造することを可能とする方法を開発することにある。

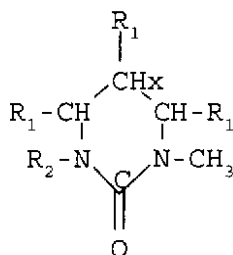
【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、本発明の目的が、以下に示された式：

【 0 0 0 9 】

【化 2 】



[但し、 R_1 がH又は CH_3 を表し；

R_2 が C_nH_{2n+1} ($n = 1 \sim 4$)を表わし；そして

x が0又は1を表す]

を含むN - アルキル - N ' - メチルアルキレン尿素を、蟻酸の存在下、対応するアルキレン尿素を単量体ホルムアルデヒド又は重合させたホルムアルデヒドと反応させることにより製造する方法であって、反応で得られたN - アルキル - N ' - メチルアルキレン尿素と蟻酸の混合物を蒸留塔の上側領域に給送し、何も添加せずに蒸留し、そして蒸留塔の下側領域で実質的に蟻酸を含まないN - アルキル - N ' - メチルアルキレン尿素を取り除き、その時の蒸留塔の上側領域の圧力を、下側領域より高い水準に設定し、かつ該上側領域と下側領域の圧力差が1 0 ~ 1 0 0 ミリバールであり、そして蒸留塔の下側領域の温度を、上側領域より高い水準に設定し、かつ該上側領域と下側領域の温度差が4 0 ~ 2 1 0 であることを特徴とする製造方法により達成されることを見出した。

【 0 0 1 0 】

【発明の実施の形態】

蒸留塔の予定濃度分布を本発明より設定して、蟻酸が塔の下側部から生成物として取り出されるN - アルキル - N ' - メチルアルキレン尿素に入り込むことなく、蟻酸を塔の上側部に存在させることができる。

【 0 0 1 1 】

塔の上側領域、即ち塔頂部と、塔の下側領域、即ち塔底部との圧力差が2 0 ~ 4 0 ミリバールであり、温度差が8 0 ~ 1 5 0 であるのが好ましい。

【 0 0 1 2 】

上記N - アルキル - N ' - メチルアルキレン尿素を、気体状態で、塔の下側領域から取り除くことができる。好ましく用いられる塔は、少なくとも約3 0 段の理論段を有する充填

物を備えている。

【 0 0 1 3 】

反応後、反応混合物になお存在する蟻酸の量は、35質量%までである。「実質的に蟻酸を含まない」とは、本発明の目的のために、最終生成物の蟻酸含有量が0.1%未満であることをいう。適当なアルキレン尿素とホルムアルデヒドの実際の反応を、単量体ホルムアルデヒド又はパラホルムアルデヒド等の重合させたホルムアルデヒドを用いて行うことができる。

【 0 0 1 4 】

本発明の方法の好ましい形態において、適当なアルキレン尿素を、ホルムアルデヒド及び蟻酸と70～150の温度で反応させる。これに関連して、常圧下の反応混合物の還流温度は、約100～110とするのが特に好ましい。次いで、この反応で得られた蟻酸と水の混合物を、蒸留することによりまず取り除くことができる。その後、別の工程で、なお残存する多量の蟻酸を、所望の生成物から除去する。

10

【 0 0 1 5 】

本発明の方法に従い、2工程で行うこと、即ち第1工程において本発明の実質的に蟻酸を含まないN-アルキル-N'-メチルアルキレン尿素を得て、第2工程において最終蒸留を行い近沸点溶剤(near boiler)及び高沸点溶剤を取り除くことが特に望ましいことが分かった。これにより、空時収量が増大する。

【 0 0 1 6 】

本発明の方法を、N,N'-ジメチルプロピレン尿素及びN,N'-ジメチルエチレン尿素の製造に用いるのが特に好ましい。

20

【 0 0 1 7 】

【実施例】

[第1実施例]

a) DMPUの1工程での製造

4m³の攪拌器に、2000kgの蟻酸、875kgのプロピレン尿素及び650kgのパラホルムアルデヒドを取り込み、沸騰させるために還流下でゆっくり加熱した。約100で約8時間後、蟻酸と水の混合物を、常圧下、130までの容器温度で蒸留除去し、それを合成に戻すことができた。約63%のDMPU、30%の蟻酸、1.5%の水、2%の低沸点溶剤及び3.5%の高沸点溶剤から成る反応器の内容物を、冷却し、そして蒸留した。反応後に得た混合物は、以後、粗DMPU排出物と言う。

30

【 0 0 1 8 】

b)

上記a)の反応で得た粗DMPU排出物を、約60段の理論段を有するクロス充填物を備える蒸留塔の上側領域約45段目に連続的に給送し、実質的に蟻酸を含まないN,N'-ジメチルプロピレン尿素を気体状態で、蒸留塔下側部の10段目領域の側面口より取り出した。

【 0 0 1 9 】

反応パラメーターは、塔頂部での圧力が約200ミリバールとなり、塔内の圧力差が約30ミリバールとなるように設定した。

40

【 0 0 2 0 】

給送領域の温度を約170、塔頂部での温度を107～110、10段目領域での温度を約190、そして底部での温度を200～202とした。

【 0 0 2 1 】

側面口より取り出された最終生成物の組成は、以下のものであった：

DMPU > 98%、蟻酸 < 0.1%、水 < 0.1%。

【 0 0 2 2 】

[第2実施例]

DMPUの2工程での製造

a) 蒸留工程1：

50

実施例 1 の a) で得た粗 D M P U 排出物を、実施例 1 の b) に記載されているように、蒸留塔に再度給送し、そこで 2 工程態様で蒸留した。これにより、蟻酸等の低沸点溶剤及び水が 1 蒸留工程で除去され、近沸点溶剤と高沸点溶剤を第 2 工程が所望の最終生成物から除去された。反応パラメーターを、以下に示すように設定した：

蒸留工程 1：

給送温度	1 5 0
頂部温度	1 0 7 ~ 1 1 0
底部温度	2 2 5
頂部での減圧	2 0 0 ミリバール
圧力差	2 0 ~ 3 0 ミリバール
還流 / 給送	1 : 1 . 7 5

10

底部排出物の組成：

D M P U 9 4 %、近沸点溶剤 5 %、蟻酸 < 0 . 1 %、水 < 0 . 1 %。

【 0 0 2 3 】

b) 蒸留工程 2：

以下の蒸留パラメタを、第 2 蒸留工程用として設定した：

蒸留工程 2：

給送温度	1 3 5
頂部温度	1 2 1 ~ 1 2 5
底部温度	1 7 0
頂部での減圧	2 0 0 ミリバール
圧力差	2 0 ~ 3 0 ミリバール
還流 / 給送	1 : 1 . 5

20

側面口での最終生成物の組成：

D M P U > 9 9 . 5 %、近沸点溶剤 < 0 . 4 %。

フロントページの続き

- (72)発明者 ヨハン - ペーター、メルダー
ドイツ、67459、ベール - イゲルハイム、フィヒテンシュトラッセ、2
- (72)発明者 ハイנטツ、リユター
ドイツ、67126、ホッホドルフ - アセンハイム、アム、ビルトシュトック、15
- (72)発明者 ギュンター、リーヴェ
ドイツ、67125、ダンシュタット - シャウエルンハイム、カルミトリング、17
- (72)発明者 ヴォルフガング、ズィーゲル
ドイツ、67117、リムブルガーホーフ、ゲーテシュトラッセ、34ベー
- (72)発明者 ハンス - ユルゲン、ヴァイア
ドイツ、67240、ボベンハイム - ロクスハイム、ダイヒヴェーク、17アー

審査官 大野 晃

- (56)参考文献 欧州特許出願公開第00215964 (EP, A1)
特開平01-238572 (JP, A)
特開平01-279873 (JP, A)
特開平02-115171 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07D 239/10
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)