(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3870448号
(P3870448)
(45)発行日　平成19年1月17日(2007.1.17)　(24)登録日　平成18年10月27日(2006.10.27)

(51)Int.Cl.　　F I
C07C 229/24 (2006.01)　　C07C 229/24
C07C 227/02 (2006.01)　　C07C 227/02

請求項の数 3　(全 9 頁)

(21)出願番号　特願平8-213715
(22)出願日　平成8年8月13日(1996.8.13)
(65)公開番号　特開平10-59910
(43)公開日　平成10年3月3日(1998.3.3)
審査請求日　平成15年4月23日(2003.4.23)

(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
(74)代理人　100118740
弁理士　柿沼　伸司
(72)発明者　斎藤　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　川崎工場内
(72)発明者　山本　徹
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　川崎工場内
(72)発明者　征矢　住男
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　川崎工場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】アミノジカルボン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸塩類の製造法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

アミノジカルボン酸塩類、ホルムアルデヒド及びアルカリ金属シアン化物を、アミノジカルボン酸塩類に対するホルムアルデヒド及びアルカリ金属シアン化物のモル比を各々２．６～３．０の範囲で供給し反応させる際、反応温度８５～１１０℃、かつ、水を７（ｇ／ｍｉｎ）／アミノジカルボン酸塩類（モル）以上で供給し、連続的に水を蒸留しながら反応させることを特徴とするアミノジカルボン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸塩類の製造方法。

【請求項２】

減圧条件で反応させる請求項１記載のアミノジカルボン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸塩類の製造方法。

【請求項３】

アミノジカルボン酸塩類にホルムアルデヒド及びアルカリ金属シアン化物を供給し反応させる際、反応器に仕込むアミノジカルボン酸塩類の濃度を２．０モル／ｋｇ以上とし、ホルムアルデヒド及びアルカリ金属シアン化物の供給速度をアミノジカルボン酸塩類に対してそれぞれ２．０×１０$^{-2}$（モル／ｍｉｎ）／アミノジカルボン酸塩類（モル）以下とする請求項１記載のアミノジカルボン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸塩類の製造方法。

【発明の詳細な説明】

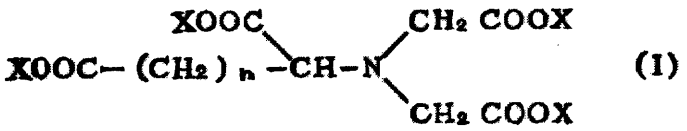
【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アミノジカルボン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸塩類の製造方法に関する。アミノジカル

ボン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸塩類は、特に下記一般式（Ｉ）の化合物はキレート剤として、洗剤組成物、洗剤ビルダー、重金属封鎖剤、過酸化水素安定剤、写真用薬剤など、工業用途及び家庭用途に広く検討されてきている。現在、これらの用途には、一般的にＥＤＴＡが広く使用されているが、ＥＤＴＡに生分解性がないことから、環境への問題等で代替品の研究が盛んに行われている。その中で、アミノジカルボン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸塩類は、生分解性を有し、代替のキレート剤として有効なものである。

【化１】



（式中、Ｘは互いに無関係に水素原子、アルカリ金属原子、アンモニウム、アミン塩を意味し、ｎは０から５までの整数を意味する。）

【０００２】

【従来の技術】

アミノジカルボン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸塩類を製造する方法は従来から種々知られている。例えば、▲１▼アルカリ条件下でアミノジカルボン酸に二分子のクロル酢酸を付加してアミノジカルボン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸塩類を合成する方法（西独特許３７３９６１０号、特開昭６３－２６７７５１）、▲２▼アミノジカルボン酸のアルカリ金属塩にホルムアルデヒドと青酸を反応させ、中間体として、アミノジカルボン酸－Ｎ，Ｎ－ジアセトニトリルを経由する方法（独開４２１１７１３Ａ１）、▲３▼アミノジカルボン酸のアルカリ金属塩にホルムアルデヒドとアルカリ金属シアン化物を反応させる方法（米国特許２５０００１９）などがある。

【０００３】

しかしながら、▲１▼のアミノジカルボン塩類にクロル酢酸を用いる方法はアミノジカルボン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸塩類の製造のために相応しい原料を選んでいるとは言い難い。すなわち、クロル酢酸は、反応生成物中に、用いたクロル酢酸と当モル量の塩化ナトリウムなどの副生が避けられず、かつ、反応器の材質もクロルイオンに対して耐食性のものを使用する必要があり、工業的な製造方法としては問題が多い。

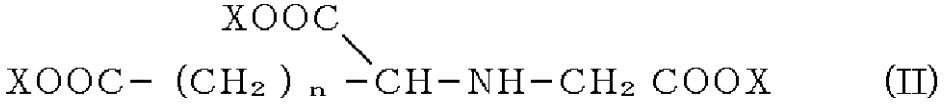
また、▲２▼のアミノジカルボン酸－Ｎ，Ｎ－ジアセトニトリルの合成については、α位のニトリル基の効果により、生成が困難であり、目的物の収率の点で問題がある。更に、シアノメチル化・加水分解工程を他段階で行うため、全製造工程は必然的に長く、煩雑となってしまう。

【０００４】

更に、▲３▼のホルムアルデヒドとアルカリ金属シアン化物を反応させる方法については、極めて反応性に富む化合物を原料とするため、反応液の着色、副反応の抑制の観点から反応方法等種々の制限があり、反応液の着色を抑制すること、不純物を低減して目的とするアミノジカルボン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸塩類を高収率で得ることのそれぞれについて困難であるばかりか、双方を同時に満たすことは、極めて困難である。例えば、▲３▼の特許中で行われている、アミノジカルボン酸に対して反応モル比２～２．５モルのホルムアルデヒドとアルカリ金属シアン化物を反応させる場合、この方法で製造されたアミノジカルボン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸塩類の反応液の着色について、反応液をそのまま洗浄剤に配合する等の用途、あるいは、反応液からアミノジカルボン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸塩類の固形を取り出す上でも、好ましいものとは言えず、更に、目的とするアミノジカルボン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸の中間生成物で、下記の一般式（II）に示す、アミノジカルボン酸－Ｎ－モノ酢酸の残存が避けられず、収率上、コスト的にも好ましくない。

【０００５】

【化２】



（式中、Ｘ、ｎは前記の通りである。）

【０００６】

また、反応時に発生するアンモニアの除去の必要性が大きな問題点の１つとなっている。即ち、この反応の過程で発生するアンモニアは原料のホルムアルデヒドやアルカリ金属シアン化物と容易に反応してニトリロトリ酢酸等の不純物を副生し、反応液の着色、目的物の純度、収率の低下等を招くことから、総じて、工業的製造法としては種々の難点を有している。

【０００７】

【発明が解決しようとする課題】

以上のように、従来の技術では、目的とするアミノジカルボン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸塩類の収率、反応液の着色等の点で重大な問題が残っており、また、反応の長時間化を避けられないばかりでなく、反応工程及び精製工程において、煩雑な操作を伴い、工業的製造法として種々の問題点がある。本発明は、これらの問題点を解決すべくなされたもので、アミノジカルボン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸塩類の工業的規模での効率的な製造法を提供することを目的としており、具体的には、工業プロセス的に有利な原料を用いた効率的な工程で、生分解性に優れたキレート剤であるアミノジカルボン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸塩類を、反応液の着色を抑制し、且つ高収率、安価に取得する製造方法の提供を課題とする。

【０００８】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題を解決するため鋭意研究した結果、アミノジカルボン酸を原料とし、アミノジカルボン酸塩類に対するホルムアルデヒド及びアルカリ金属シアン化物の反応モル比を各々２．６～３．０の範囲で、さらには減圧条件で、またさらには反応温度、供給速度その他反応条件を選択して反応させることによって、従来の方法に比較して、反応液の着色が抑制され、且つ、ニトリロトリ酢酸の副生や、中間生成物のアミノジカルボン酸－Ｎ－モノ酢酸の残存がほとんど無く、目的とするアミノジカルボン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸塩類が、効率的な工程によって、高収率、安価で得られることを見いだし、本発明を完成するに至った。以下、詳細に説明する。

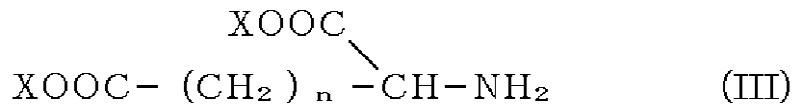
【０００９】

【発明の実施の形態】

本発明における原料であるアミノジカルボン酸塩類（本発明においては、酸自体も意味する。）としては、好ましくは、以下の一般式(III) のアミノジカルボン酸塩類がそのＮ，Ｎ－二酢酸誘導体のキレート力及び生分解性の見地から好ましい。

【００１０】

【化３】



（式中、Ｘ、ｎは前記の通りである。）

【００１１】

上記のｎは０から５までの整数であるが、好ましくは、ｎ＝１または２であり、ｎ＝１の場合にはアスパラギン酸誘導体、ｎ＝２の場合にはグルタミン酸誘導体である。また、Ｘは互いに無関係に水素原子、アルカリ金属原子、アンモニウム、アミン塩であるが、ナトリウムが好ましい。これらのアミノジカルボン酸は工業的に入手できる純度７０％以上、好ましくは、８５％以上の固体が一般に用いられるが、その製造途中で得られるアルカリ金属塩またはアルカリ金属塩水溶液を直接用いることもできる。純度の低いアミノジカルボン酸アルカリ金属塩の水溶液を用いる場合は、不純物としてのアンモニアは、ニトリロ

トリ酢酸の副生増加につながるので留意すべきであり、アンモニア濃度が３％以下であることが望ましい。また、これらのアミノジカルボン酸はＤ－体、Ｌ－体、Ｄ，Ｌ－体のいずれの光学異性体も用いることができる。

【００１２】

本発明において用いられるホルムアルデヒドは、ガス状品、水溶液品、あるいは固体品のパラホルムアルデヒドなど種々の形態のものが用いられるが、工業的には、１０～６０重量％、好ましくは２０～５０重量％、更に好ましくは、３５～４０重量％の水溶液品を使用するのが良い。更に、本発明で用いられるアルカリ金属シアン化物については、アルカリ金属としては、Ｌｉ、ＮａまたはK、好ましくはＮａまたはK、更に好ましくはＮａが選ばれ、工業的には、１０～６０重量％、好ましくは２０～５０重量％、更に好ましくは、３０～３５重量％の水溶液品を使用するのが良い。

本発明の方法は、通常、一般式(III) のアミノジカルボン酸塩類（好ましくは。アルカリ金属塩で、特に好ましくは、ナトリウム塩が使用される。）とアルカリ金属水酸化物（好ましくは、水酸化ナトリウムが使用される。）等を含む水溶液を反応器に仕込み、ここに、ホルムアルデヒド及びアルカリ金属シアン化物の水溶液を同時に供給して反応させる形態で実施する。本発明では、この仕込み～反応時において、原料モル比及び仕込みあるいは反応濃度、反応温度・圧力等の条件を設定範囲にすることで、従来の方法に比較して、反応生成物の着色を大幅に抑制し、且つ、ニトリロトリ酢酸の副生や、中間生成物のアミノジカルボン酸－Ｎ－モノ酢酸の残存がほとんど無く、目的とするアミノジカルボン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸塩類が、高収率で得られる。本発明で設定している種々の条件（以下に説明する）は、個々にも、着色の抑制や不純物の低減に効果を示すものであるが、これらを組み合わせることで、本発明の如く、相乗的な効果を示すものである。以下に反応操作に従って説明する。

【００１３】

仕込みの条件については、アミノジカルボン酸塩類、アルカリ金属水酸化物をアミノジカルボン酸塩類に対して０．０１～１．０倍モル、好ましくは０．１倍モル、アルカリ金属シアン化物（通常シアン化ナトリウム）をアミノジカルボン酸塩類に対して０．０１～０．５倍モル、好ましくは０．２～０．３倍モル（反応に用いるアルカリ金属シアン化物の１／１０モル量程度）及び水を加えてアミノジカルボン酸塩類の濃度を２．０モル／ｋｇ以上、好ましくは２．２～２．３モル／ｋｇとする。

このように仕込んだアミノジカルボン酸塩類をふくむ水溶液に攪拌下、ホルムアルデヒド及びアルカリ金属シアン化物の水溶液を同時に供給して反応させる際、減圧下、常圧～－６００㎜Ｈｇ、好ましくは－１００～－３００㎜Ｈｇとし、反応温度を８５～１１０℃、好ましくは９５～１０５℃で制御し、アミノジカルボン酸塩類に対してモル比２．６～３．０、好ましくは２．７～２．８倍量のホルムアルデヒド及びアルカリ金属シアン化物（アルカリ金属シアン化物は仕込みに用いた分を含めて）を、供給速度としては、アミノジカルボン酸塩類に対して２．０×１０$^{-2}$（モル／ｍｉｎ）／アミノジカルボン酸塩類（モル）以下、好ましくは１．０×１０$^{-2}$～１．５×１０$^{-2}$（モル／ｍｉｎ）／アミノジカルボン酸塩類（モル）とする。この際、ホルムアルデヒド及びアルカリ金属シアン化物と同時に、水がアミノジカルボン酸塩類に対して７（ｇ／ｍｉｎ）／アミノジカルボン酸塩類（モル）以上、好ましくは８～１２（ｇ／ｍｉｎ）／アミノジカルボン酸塩類（モル）供給される様、ホルムアルデヒド及びアルカリ金属シアン化物水溶液の濃度を調整するか、水を別途、ホルムアルデヒド水溶液及びアルカリ金属シアン化物水溶液と同時に供給し、反応液レベルを仕込み液レベルのまま一定に保つ様、連続的に水を蒸留しながら反応させる。ホルムアルデヒド及びアルカリ金属シアン化物の供給が終了後、３０分～２時間、好ましくは１時間熟成させ、反応を完遂させる。

【００１４】

上記のように本発明の方法を実施することで、従来の方法に比べ、反応液の着色を抑制でき、反応中に発生するアンモニアを効率的に除去し、副生ニトリロトリ酢酸を低減できる。更に、アミノジカルボン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸の中間生成物であるアミノジカルボン酸－

Ｎ－モノ酢酸の残存を大幅に抑制することができ、目的とするアミノジカルボン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸塩類を工業的に、高収率、かつ経済的に有利に製造することができる。
本発明の方法により、反応終了時には目的物の収率９９％以上で、約６０重量％水溶液を得ることができる。この反応液中には主成分で目的物であるアミノジカルボン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸塩類の他、アミノジカルボン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸塩類に対して１重量％以下のアミノジカルボン酸－Ｎ－モノ酢酸塩類、アミノジカルボン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸塩類に対して３重量％以下のニトリロトリ酢酸塩類で得ることができ、その着色もＡＰＨＡ６００以下に抑えることができる。
本発明において、色数はＪＩＳ　４１０１の色数測定法に準じたＡＰＨＡ標準液と目視で比較して測定する方法による値である。

【００１５】
本発明の方法により得られた反応液から、所望の場合は、反応液を蒸発乾固あるいはスプレー乾燥等の手段で結晶化することによりアミノジカルボン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸塩を単離することができる。より高純度のアミノジカルボン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸塩類あるいはアミノジカルボン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸の結晶を得るためには、反応液、または反応液に硫酸、塩酸、硝酸、好ましくは硫酸でｐＨ＝１～３、好ましくはｐＨ＝２に調製した後、２倍～５倍量、好ましくは３倍量のメタノール中に添加し、結晶化させる。このようにして得られたアミノジカルボン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸を所定量のアルカリ金属水酸化物、アンモニア、有機アミンなどの塩基で中和、または部分中和することにより所望の塩を製造することができる。

【００１６】
【実施例】
次に実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【００１７】
実施例１
攪拌機、温度計、滴下装置２系列、蒸留装置を付した反応器に、グルタミン酸モノナトリウム塩一水和物１０９．０ｇ（０．５８モル）、水酸化ナトリウム２６．７ｇ（０．６４モル）、３２重量％シアン化ナトリウム水溶液２４．６ｇ（０．１６モル）及び水１００ｇを仕込んだ。この混合液を－１００ｍｍＨｇ、沸点（１０５℃）まで昇温させる。蒸留装置から水の留出が始まったところで、激しく攪拌しながら、２系列の滴下装置より、４０重量％ホルムアルデヒド水溶液１１９．４ｇ（１．５９モル、グルタミン酸モノナトリウム塩に対して２．７３倍モル）に水２３８．８ｇを加えて希釈した水溶液と３２重量％シアン化ナトリウム水溶液２２１．８ｇ（１．４５モル、グルタミン酸モノナトリウム塩に対して、仕込みに使用した分も含めて２．７６倍モル）に水４４３．６ｇを加えて希釈した水溶液が同時に３時間で滴下された。この間、圧力を－１００～－２００ｍｍＨｇ、反応温度を１０５℃とし、反応液のレベルを仕込み液レベルのまま一定に保つよう連続的に蒸留し、生成するアンモニアを除去しながら反応させる。ホルムアルデヒド及びシアン化ナトリウムの滴下終了後、１時間、９５℃で熟成させ、反応を完結させた。これによりグルタミン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸四ナトリウム塩を液中収率９９％（対グルタミン酸モノナトリウム塩一水和物）で得た。反応終了後のグルタミン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸四ナトリウム塩濃度は６０重量％に対し、ニトリロトリ酢酸３ナトリウム塩は１．８重量％、グルタミン酸－Ｎ－モノ酢酸三ナトリウム塩は０．５重量％（収率１％、対グルタミン酸モノナトリウム塩一水和物）含まれていた。反応液に水を加えてグルタミン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸四ナトリウム塩濃度４０重量％に希釈した。希釈後の液のＡＰＨＡは約６００であった。

【００１８】
実施例２
仕込みに用いた水を１００ｇから２００ｇにした以外、実施例１と同様の操作実施した。これによりグルタミン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸四ナトリウム塩を液中収率９５％（対グルタミン酸モノナトリウム塩一水和物）で得た。反応終了後のグルタミン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸四

ナトリウム塩濃度は５７重量％に対し、ニトリロトリ酢酸３ナトリウム塩は１．８％、グルタミン酸－Ｎ－モノ酢酸三ナトリウム塩は２．３重量％（収率５％、対グルタミン酸モノナトリウム塩一水和物）含まれていた。反応液に水を加えてグルタミン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸四ナトリウム塩濃度４０重量％に希釈した。希釈後の液のＡＰＨＡは６００であった。

【００１９】

実施例３

４０％ホルムアルデヒド水溶液１１９．４ｇ（１．５９モル、グルタミン酸モノナトリウム塩に対して２．７３倍モル）に水２３８．８ｇを加えて希釈した水溶液と３２％シアン化ナトリウム水溶液２２１．８ｇ（１．４５モル、グルタミン酸モノナトリウム塩に対して、仕込みに使用した分も含めて２．７６倍モル）に水４４３．６ｇを加えて希釈した水溶液を２時間で滴下した以外、実施例１と同様の操作を実施した。これによりグルタミン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸四ナトリウム塩を液中収率９６％（対グルタミン酸モノナトリウム塩一水和物）で得た。反応終了後のグルタミン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸四ナトリウム塩濃度は５８重量％に対し、ニトリロトリ酢酸３ナトリウム塩は１．９％、グルタミン酸－Ｎ－モノ酢酸三ナトリウム塩は１．９重量％（収率４％、対グルタミン酸モノナトリウム塩一水和物）含まれていた。反応液に水を加えてグルタミン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸四ナトリウム塩濃度４０重量％に希釈した。希釈後の液のＡＰＨＡは８００であった。

【００２０】

実施例４

アスパラギン酸７７．５（０．５８モル）、水酸化ナトリウム５０．８ｇ（１．２２モル）、３２重量％シアン化ナトリウム水溶液２４．６ｇ（０．１６モル）及び水１０７ｇを仕込んだ以外、実施例１と同様の操作実施した。これによりアスパラギン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸四ナトリウム塩を液中収率９９％（対アスパラギン酸）で得た。反応終了後のアスパラギン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸四ナトリウム塩濃度は６０重量％に対し、ニトリロトリ酢酸３ナトリウム塩は１．９重量％、アスパラギン酸－Ｎ－モノ酢酸三ナトリウム塩は０．５重量％（収率１％、対アスパラギン酸）含まれていた。反応液に水を加えてグルタミン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸四ナトリウム塩濃度４０重量％に希釈した。希釈後の液のＡＰＨＡは約５００であった。

【００２１】

実施例５

仕込みに用いた水を１００ｇから２００ｇにした以外、実施例４と同様の操作実施した。これにより、アスパラギン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸四ナトリウム塩を液中収率９５％（対アスパラギン酸）で得た。反応終了後のアスパラギン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸四ナトリウム塩濃度は５７重量％に対し、ニトリロトリ酢酸３ナトリウム塩は１．７重量％、アスパラギン酸－Ｎ－モノ酢酸三ナトリウム塩は２．２重量％（収率５％、対アスパラギン酸）含まれていた。反応液に水を加えてアスパラギン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸四ナトリウム塩濃度４０重量％に希釈した。希釈後の液のＡＰＨＡは６００であった。

【００２２】

実施例６

４０％ホルムアルデヒド水溶液１１９．４ｇ（１．５９モル、アスパラギン酸に対して２．７３倍モル）に水２３８．８ｇを加えて希釈した水溶液と３２％シアン化ナトリウム水溶液２２１．８ｇ（１．４５モル、アスパラギン酸に対して、仕込みに使用した分も含めて２．７６倍モル）に水４４３．６ｇを加えて希釈した水溶液を２時間で滴下した以外、実施例４と同様の操作を実施した。これにより、アスパラギン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸四ナトリウム塩を液中収率９６％（対アスパラギン酸）で得た。反応終了後のアスパラギン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸四ナトリウム塩濃度は５８重量％に対し、ニトリロトリ酢酸３ナトリウム塩は２．０重量％、アスパラギン酸－Ｎ－モノ酢酸三ナトリウム塩は１．９重量％（収率４％、対アスパラギン酸）含まれていた。反応液に水を加えてアスパラギン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸四ナトリウム塩濃度４０重量％に希釈した。希釈後の液のＡＰＨＡは８００であっ

た。

【００２３】

比較例１

４０％ホルムアルデヒド水溶液９５．７ｇ（１．２８モル、グルタミン酸モノナトリウム塩に対して２．２０倍モル）と３２％シアン化ナトリウム水溶液１７８．２ｇ（１．１６モル、グルタミン酸モノナトリウム塩に対して、仕込みに使用した分０．１３モルも含めて２．２３倍モル）を使用した以外、実施例１と同様の操作を実施した。これによりグルタミン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸四ナトリウム塩を液中収率８４％（対グルタミン酸モノナトリウム塩一水和物）で得た。反応終了後のグルタミン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸四ナトリウム塩濃度は４０重量％に対し、ニトリロトリ酢酸３ナトリウム塩は１．０％、グルタミン酸－Ｎ－モノ酢酸三ナトリウム塩は６．０重量％（収率１６％、対グルタミン酸モノナトリウム塩一水和物）含まれていた。反応液のＡＰＨＡは１５００であった。

【００２４】

比較例２

反応温度を８０℃、圧力を－４５０～－５５０ｍｍＨｇ、とした以外、実施例１と同様の操作を実施した。これによりグルタミン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸四ナトリウム塩を液中収率９９％（対グルタミン酸モノナトリウム塩一水和物）で得た。反応終了後のグルタミン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸四ナトリウム塩濃度は６０重量％に対し、ニトリロトリ酢酸３ナトリウム塩は２．０重量％、グルタミン酸－Ｎ－モノ酢酸三ナトリウム塩は０．５重量％（収率１％、対グルタミン酸モノナトリウム塩一水和物）含まれていた。反応液に水を加えてグルタミン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸四ナトリウム塩濃度４０重量％に希釈した。希釈後の液のＡＰＨＡは２０００であった。

【００２５】

比較例３

４０％ホルムアルデヒド水溶液１１９．４ｇ（１．５９モル、グルタミン酸モノナトリウム塩に対して２．７３倍モル）と３２％シアン化ナトリウム水溶液２２１．８ｇ（１．４５モル、グルタミン酸モノナトリウム塩に対して、仕込みに使用した分も含めて２．７６倍モル）を水で希釈せずに３時間で滴下した以外、実施例１と同様の操作を実施した。これによりグルタミン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸四ナトリウム塩を液中収率９４％（対グルタミン酸モノナトリウム塩一水和物）で得た。反応終了後のグルタミン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸四ナトリウム塩濃度は５７重量％に対し、ニトリロトリ酢酸３ナトリウム塩は５．５重量％、グルタミン酸－Ｎ－モノ酢酸三ナトリウム塩は３．０重量％（収率６％、対グルタミン酸モノナトリウム塩一水和物）含まれていた。反応液に水を加えてグルタミン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸四ナトリウム塩濃度４０重量％に希釈した。希釈後の液のＡＰＨＡは１５００であった。

【００２６】

比較例４

４０％ホルムアルデヒド水溶液９５．７ｇ（１．２８モル、アスパラギン酸に対して２．２０倍モル）と３２％シアン化ナトリウム水溶液１７８．２ｇ（１．１６モル、アスパラギン酸に対して、仕込みに使用した分０．１３モルも含めて２．２３倍モル）を使用した以外、実施例２と同様の操作を実施した。これにより、アスパラギン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸四ナトリウム塩を液中収率８５％（対アスパラギン酸）で得た。反応終了後のアスパラギン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸四ナトリウム塩濃度は４２重量％に対し、ニトリロトリ酢酸３ナトリウム塩は１．２重量％、アスパラギン酸－Ｎ－モノ酢酸三ナトリウム塩は５．９重量％（収率１５％、対アスパラギン酸）含まれていた。反応液に水を加えてアスパラギン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸四ナトリウム塩濃度４０重量％に希釈した。希釈後の液のＡＰＨＡは１６００であった。

【００２７】

比較例５

反応温度を８０℃、圧力を－４５０～－５５０ｍｍＨｇ、とした以外、実施例４と同様の

操作を実施した。これにより、アスパラギン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸四ナトリウム塩を液中収率９９％（対アスパラギン酸）で得た。反応終了後のアスパラギン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸四ナトリウム塩濃度は６０重量％に対し、ニトリロトリ酢酸３ナトリウム塩は２．０重量％、アスパラギン酸－Ｎ－モノ酢酸三ナトリウム塩は０．５重量％（収率１％、対アスパラギン酸）含まれていた。反応液に水を加えてアスパラギン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸四ナトリウム塩濃度４０重量％に希釈した。希釈後の液のＡＰＨＡは２２００であった。

【００２８】

比較例６

４０％ホルムアルデヒド水溶液１１９．４ｇ（１．５９モル、アスパラギン酸に対して２．７３倍モル）と３２％シアン化ナトリウム水溶液２２１．８ｇ（１．４５モル、アスパラギン酸に対して、仕込みに使用した分も含めて２．７６倍モル）を水で希釈せずに３時間で滴下した以外、実施例４と同様の操作を実施した。これにより、アスパラギン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸四ナトリウム塩を液中収率９３％（対アスパラギン酸）で得た。反応終了後のアスパラギン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸四ナトリウム塩濃度は５６重量％に対し、ニトリロトリ酢酸３ナトリウム塩は５．６重量％、アスパラギン酸－Ｎ－モノ酢酸三ナトリウム塩は３．２重量％（収率７％、対アスパラギン酸）含まれていた。反応液に水を加えてアスパラギン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸四ナトリウム塩濃度４０重量％に希釈した。希釈後の液のＡＰＨＡは１４００であった。

【００２９】

【発明の効果】

本発明は、アミノジカルボン酸塩類にホルムアルデヒドとアルカリ金属シアン化物を反応させる際に反応モル比を、さらには反応を減圧条件で、またさらには反応温度、水、原料の供給速度その他反応条件を適宜選択することにより、反応液の着色を抑制し、かつ高収率で、工業的プロセスとして適用可能なアミノジカルボン酸－Ｎ，Ｎ－二酢酸塩類を製造する方法である。

フロントページの続き

審査官　品川　陽子

(56)参考文献　独国特許出願公開第０４２１１７１３（ＤＥ，Ａ１）
特開平０７－０８９９１３（ＪＰ，Ａ）
特公昭３５－０１０８５８（ＪＰ，Ｂ１）
特開平０４－２９０８５４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C07C229/24
C07C227/02