

CO₂を利用するポリウレタン原料合成法の開発： イソシアネート合成過程を中心に

(産総研*・東ソー(株)**)○小泉 博基*・長江 春樹*・竹内 勝彦*・松本 和弘*
・深谷 訓久・坂口 孝太**・中繁 誠人**・羽村 敏**・崔 準哲*

1. 緒言

CO₂を捕集し有効利用する技術（Carbon Capture and Utilization: CCU）の開発は、地球温暖化の抑制と資源循環の観点から、近年注目を集めている。CCU技術の中でも、CO₂を高分子材料のモノマーやポリマーの部分構造として取り込む方法は、CO₂を比較的多量かつ長期的に固定化するための効果的なアプローチの一つである。ジイソシアネート(OCN-R-NCO)は、自動車部品や衣類、塗料等に幅広く利用されるポリウレタンのモノマーであり、ジカルバメート(R'OC(O)NH-R-NHC(O)OR')の脱アルコール反応により合成可能である。また、カルバメートを經由するイソシアネート合成法は、毒性の高いホスゲンを使用する現行製造法の代替法としても魅力的である。我々は、アミンと有機強塩基および再生可能なケイ素反応剤を組み合わせることで、低濃度CO₂を直接利用可能とした、低環境負荷化への寄与が期待されるジカルバメート合成法を検討した。また、芳香族ジカルバメートの脱アルコール反応に対して、触媒種や溶媒、反応条件・方法等の最適化を行うことにより、芳香族イソシアネートの高収率合成法を検討した。

2. 実験

ジカルバメート合成は、金属密閉容器を用いてカルバミン酸合成からジカルバメート化までをワンポットで行った。ジアミンと有機強塩基に溶媒としてNMPを加え、低濃度CO₂ガス(15%CO₂：

CO₂:N₂=15:85)を通気して、カルバミン酸塩を生成させた。反応混合物にSi(OMe)₄を加えて密栓した後に加熱攪拌を行うことで、ジカルバメートを得た。

イソシアネート合成は、ガラス製フラスコを用いて行い、ジカルバメートと溶媒を、触媒存在下、減圧条件にて加熱攪拌し、脱アルコール反応を進行させることで目的のジイソシアネートを得た。

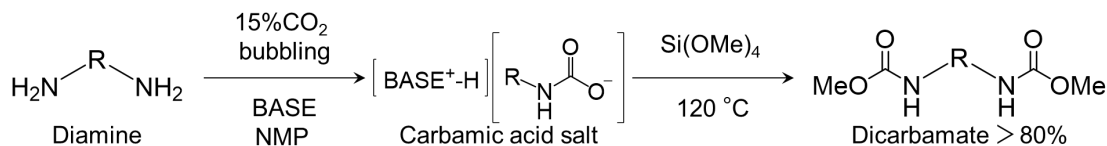
3. 結果

カルバメート合成の一段階目の反応であるカルバミン酸塩生成は、求核性の低い芳香族アミンと15%CO₂であっても、有機強塩基を共存させることで定量的に進行した。次に二段階目の反応として、このカルバミン酸塩にSi(OMe)₄を作用させると、最適条件下においてジカルバメートを収率80%以上で得ることに成功した。

イソシアネート合成においては、触媒である金属塩の中心金属を検討し、イソシアヌレート化等の副反応を抑えることに成功した。その結果、ジカルバメートを基質とし、生成したアルコールを除去しながら反応を行うことで、収率90%以上で反応溶液中にジイソシアネートが生成することを確認した。

謝辞：本研究開発は、国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の「NEDO 先導研究プログラム／未踏チャレンジ 2050」による委託業務および助成事業(JPNP21021)の結果得られたものです。

● 常圧・低濃度のCO₂を利用したカルバメート合成法



● カルバメートを出発とした脱アルコール反応によるイソシアネート合成法

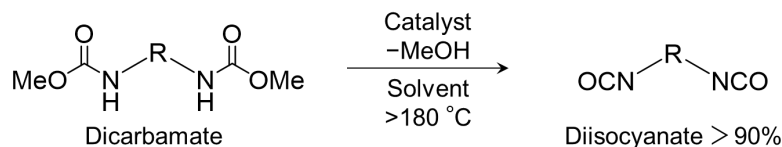


図1. 開発したカルバメートおよびイソシアネートの合成法