

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4031551号  
(P4031551)

(45) 発行日 平成20年1月9日(2008.1.9)

(24) 登録日 平成19年10月26日(2007.10.26)

(51) Int. Cl.		F I
<b>C O 7 C 263/04</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 C 263/04
<b>C O 7 C 269/06</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 C 269/06
C O 7 C 265/04	(2006.01)	C O 7 C 265/04
C O 7 C 271/20	(2006.01)	C O 7 C 271/20

請求項の数 3 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平9-76715	(73) 特許権者	591063187
(22) 出願日	平成9年3月13日(1997.3.13)		バイエル アクチエンゲゼルシャフト
(65) 公開番号	特開平9-249633		Bayer Aktiengesellschaft
(43) 公開日	平成9年9月22日(1997.9.22)		ドイツ連邦共和国 レーフェルクーゼン (
審査請求日	平成16年3月4日(2004.3.4)		番地なし)
(31) 優先権主張番号	19610261.8		D-51368 Leverkusen,
(32) 優先日	平成8年3月15日(1996.3.15)		Germany
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)	(74) 代理人	100062144
(31) 優先権主張番号	19618828.8		弁理士 青山 稔
(32) 優先日	平成8年5月10日(1996.5.10)	(74) 代理人	100083356
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		弁理士 柴田 康夫
		(72) 発明者	データー・シュレーンシュタイン
			ドイツ連邦共和国データー51519 オデ
			ンタール、エツシエンヴェーク 10
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カルバミド酸エステルを熱分解するための熱交換媒体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

カルバミド酸エステルを分解するに際し、カルバミド酸エステルを、  
 所定の沸点（純粋物質）または操作圧力で 10 未満の沸騰範囲を有する、フェノキシ  
 ビフェニルのオルト - 、メタ - およびパラ - 異性体よりなる群から選択される熱安定液か  
 らの蒸留留分である溶剤の存在下で

分解条件にかけることを特徴とするカルバミド酸エステルの分解方法。

【請求項 2】

溶剤が、操作圧力にて 3 未満の沸騰範囲を有する、フェノキシビフェニルおよび o -  
 フェノキシビフェニルよりなる群から選択される熱媒油の蒸留留分である、請求項 1 に記  
 載の方法。

【請求項 3】

分解を反応性精留塔にて行う請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、所定の沸点または狭い沸騰範囲を有する不活性な熱安定性の高沸点溶剤を熱交  
 換媒体として使用するカルバミド酸エステルの熱分解法（ウレタン - 分解）に関するもの  
 である。

【0002】

10

20

## 【従来の技術】

気相および液相にてイソシアネートを生成させるカルバミド酸エステルの分解と流動床における分解との間には区別を設けることができる。気相における分解はたとえば欧州特許出願公開明細書第28,724号；欧州特許出願公開明細書第100,047号；欧州特許出願公開明細書第126,299号；欧州特許出願公開明細書第126,300号；欧州特許出願公開明細書第143,120号；欧州特許出願公開明細書第261,604号；欧州特許出願公開明細書第449,110号；米国特許発明明細書第3,734,941号；および米国特許発明明細書第3,870,739号に記載されている。

気相における分解は高温法であって一般に $>300$ の温度にて $<25$ ミリバールの減圧下に行われる。気相分解法の技術の経費、出発物質および生成物の熱負荷、カルバミド酸エステルの必要な事前蒸発、およびまだ完全には理解されていない金属表面の触媒作用は気相分解を液相における分解よりも低い有利性にする。特に、高分子量の副生成物を搬出する問題が解決されていないので、沈着物の形成に基づく蒸発器領域の閉塞という危険性が存在する。

流動床における分解はたとえば欧州特許出願公開明細書第78,005号に記載されている。たとえばこれらの方法は高エネルギー要求を示し、工業規模での実施が困難と思われる。したがって工業規模におけるこの種の流動床の使用は、この開発の中間状態に基づき予想することができない。

## 【0003】

気相分解と比較し、液相における分解はより低い反応温度（すなわち温度 $<300$ ）にて行うことができる。しかしながら、イソシアネートとヒドロキシル成分とが逆反応してカルバミド酸エステルを生成するのを防止し、さらに使用装置に沈着物を形成しうる樹脂状副生物の生成を減少もしくは防止するには、反応生成物の迅速な分離を必要とする。高分子量副生成物の形成は、不活性溶剤での希釈により減少させることができる。溶剤はこれら副生物成分を装置から搬出する。

公知方法の多くは、用いる種類の反応器により区別することができる。欧州特許出願公開明細書第355,443号に開示された方法では攪拌反応器を使用する。欧州特許出願公開明細書第61,013号、欧州特許出願公開明細書第92,738号および欧州特許出願公開明細書第396,977号に記載された方法では薄膜状もしくはチューブ状反応器を使用する。欧州特許発明明細書第323,514号および欧州特許出願公開明細書第524,554号に教示された方法では塔を取付けた反応器を使用する。欧州特許出願公開明細書第568,782号に開示された方法では分解および精留塔の組合せを使用する。欧州特許出願公開明細書第542,106号に記載された方法では反応塔を使用する。これら公知分解法の他の明確な特徴は、分解反応の際の溶剤の存在もしくは不存在である。

## 【0004】

溶剤フリーの分解が欧州特許出願公開明細書第355,443号、欧州特許出願公開明細書第568,782号、欧州特許出願公開明細書第966,925号および欧州特許出願公開明細書第524,554号に記載されている。この種の方法の1つの欠点は、塔底部（すなわち蒸発器内）にて分解が進行することである。この加熱領域にて、苛酷な温度勾配に基づき副生物形成という危険性が生ずる。これら副生物を除去するには、高比率（15～25重量%）の反応器充填物を搬出せねばならない。さもないと、反応器の閉塞をもたらしうるケーキ化した沈着物が生じうる。

ケーキ化した沈着物の問題は溶剤の添加により抑制される（欧州特許出願公開明細書第61,103号、欧州特許出願公開明細書第92,738号、欧州特許出願公開明細書第323,514号および欧州特許出願公開明細書第542,106号）。分解を分解と精留塔との組合せのストリップング部分にて行えば最良の収率が得られる。この種の装置において、分解反応は適する高沸点溶剤を用いて蒸発器領域で進行しないよう防止される。この溶剤は熱エネルギーを蒸発器から反応領域まで蒸発および凝縮によって伝達する。

カルバミド酸エステルの分解は、カルバミド酸エステルが蒸発器の加熱表面と接触しない

10

20

30

40

50

よう分解および精留塔にて行うことができる。装置はこのようにして長時間にわたり操作することができる。ドイツ特許出願公開明細書第4, 231, 417号および欧州特許出願公開明細書第0, 524, 554号に記載された塔とは異なり、塔底部含有物の僅か外方向への移動のみが必要である。これはカルバミド酸エステル、分解生成物または副生物が塔底部にて分析上検出しえないからである。

#### 【0005】

この方法は、塔の蒸留部分にてカルバミド酸エステルの完全な分解（副生物を含まない）を達成することができる。したがって収率低下が防止されると共に、その後の仕上処理が著しく単純化される。反応性生成物が全く塔底部に達しないので、塔底部における副反応およびケーキ化沈着物が防止される。装置の使用壽命も明かに長期化する。

10

本発明の方法に使用すべきカルバミド酸エステルは、一般式  $R^1 (NHCOOR^2)_n$

[式中、 $R^1$  は全部で約4～12個の炭素原子を有すると共に必要に応じ不活性置換基を有する脂肪族炭化水素基；全部で約6～15個の炭素原子を有すると共に必要に応じ不活性置換基を有する脂環式炭化水素基；全部で約7～10個の炭素原子を有すると共に必要に応じ不活性置換基を有する芳香脂肪族炭化水素基；または全部で約6～15個の炭素原子を有すると共に必要に応じ不活性置換基を有する芳香族炭化水素基であり；

$R^2$  は約1～20個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基；約5～15個の炭素原子を有する脂環式炭化水素基；または約6～15個の炭素原子を有する芳香族炭化水素基であり；

$n$  は2～5の整数である]

20

に対応する化合物である。

#### 【0006】

本発明の方法に好適に使用されるカルバミド酸エステルは、

$R^1$  が全部で4～12個の炭素原子、より好ましくは5～10個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基；6～15個の炭素原子を有する脂環式炭化水素基；キシリレン基；または全部で6～15個の炭素原子を有すると共に必要に応じメチル置換基および/またはメチレン架橋を有する芳香脂肪族炭化水素基であり；

$R^2$  が1～6個、より好ましくは1～4個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基；シクロヘキシル基；またはフェニル基であり；

$n$  が2～4の整数である

30

上記式に対応するものである。

本発明の方法に特に好適なカルバミド酸エステルは一般式

$R^1 (NHCOOR^2)_2$

[式中、 $R^1$  は1, 6 - ジイソシアナトヘキサン、1 - イソシアナト - 3, 3, 5 - トリメチル - 5 - イソシアナトメチル シクロヘキサン、2, 4 - ジイソシアナトトルエン、2, 6 - ジイソシアナトトルエン、2, 2 -、2, 4 - もしくは4, 4 - ジイソシアナトジフェニルメタン、2, 4 - もしくは4, 4 - ジイソシアナトジシクロヘキシルメタンまたは1, 5 - ジイソシアナトナフタレンのイソシアネート基を結合する炭化水素基であり、

$R^2$  は  $C_{1-4}$  アルキル基である]

40

に対応するものである。

#### 【0007】

適するカルバミド酸エステルの例は

1 - (ブトキシカルボニルアミノ) - 3, 3, 5 - トリメチル - 5 - (ブトキシカルボニルアミノメチル) - シクロヘキサン、

1 - (メトキシカルボニルアミノ) - 3, 3, 5 - トリメチル - 5 - (メトキシカルボニルアミノメチル) - シクロヘキサン、

1 - メチル - 2, 4 - ビス - (メトキシカルボニルアミノ) - ベンゼン、

1 - メチル - 2, 6 - ビス - (メトキシカルボニルアミノ) - ベンゼン、

1 - メチル - 2, 4 - ビス - (ブトキシカルボニルアミノ) - ベンゼン、

50

- 1 - メチル - 2 , 6 - ビス - ( ブトキシカルボニルアミノ ) - ベンゼン、  
 1 , 10 - ビス - ( メトキシカルボニルアミノ ) - デカン、  
 1 , 12 - ビス - ( ブトキシカルボニルアミノ ) - ドデカン、  
 1 , 12 - ビス - ( メトキシカルボニルアミノ ) - ドデカン、  
 1 , 12 - ビス - ( フェノキシカルボニルアミノ ) - ドデカン、  
 1 , 3 - ビス - ( エトキシカルボニルアミノメチル ) - ベンゼン、  
 1 , 3 - ビス - ( メトキシカルボニルアミノ ) - ベンゼン、  
 1 , 3 - ビス - [ ( メトキシカルボニルアミノ ) - メチル ] - ベンゼン、  
 1 , 3 , 6 - トリス - ( メトキシカルボニルアミノ ) - ヘキサン、  
 1 , 3 , 6 - トリス - ( フェノキシカルボニルアミノ ) - ヘキサン、  
 1 , 4 - ビス - ( エトキシカルボニルアミノ ) - ブタン、  
 1 , 4 - ビス - ( エトキシカルボニルアミノ ) - シクロヘキサン、  
 1 , 5 - ビス - ( ブトキシカルボニルアミノ ) - ナフタレン、  
 1 , 6 - ビス - ( メトキシカルボニルアミノ ) - ヘキサン、  
 1 , 6 - ビス - ( エトキシカルボニルアミノ ) - ヘキサン、  
 1 , 6 - ビス - ( ブトキシカルボニルアミノ ) - ヘキサン、  
 1 , 5 - ビス - ( メトキシカルボニルアミノ ) - ペンタン、  
 1 , 6 - ビス - ( メトキシメチルカルボニルアミノ ) - ヘキサン、  
 1 , 8 - ビス - ( エトキシカルボニルアミノ ) - オクタン、  
 1 , 8 - ビス - ( フェノキシカルボニルアミノ ) - 4 - ( フェノキシカルボニルアミノメ  
 チル ) - オクタン、  
 2 , 2 - ビス - ( 4 - プロボキシカルボニルアミノフェニル ) - プロパン、  
 2 , 4 - ビス - ( エトキシカルボニルアミノ ) - ジフェニルメタン、  
 2 , 4 - ビス - ( メトキシカルボニルアミノ ) - シクロヘキサン、  
 4 , 4 - ビス - ( エトキシカルボニルアミノ ) - ジシクロヘキサンメタン、  
 2 , 4 - ビス - ( エトキシカルボニルアミノ ) - ジフェニルメタン、  
 4 , 4 - ビス - ( メトキシカルボニルアミノ ) - 2 , 2 - ジシクロヘキシルプロパン  
 、  
 4 , 4 - ビス - ( メトキシカルボニルアミノ ) - ビフェニル、  
 4 , 4 - ビス - ( ブトキシカルボニルアミノ ) - 2 , 2 - ジシクロヘキシルプロパン  
 、  
 4 , 4 - ビス - ( フェノキシカルボニルアミノ ) - ジシクロヘキシルメタン、および  
 4 , 4 - ビス - ( フェノキシカルボニルアミノ ) - ジフェニルメタン  
 である。

#### 【 0 0 0 8 】

上記「ブトキシ基」はイソ - および n - ブトキシ基である。

この種の塔にて分解を行うのに適する溶剤は液体もしくは固体とすることができる。この種の溶剤の例は欧州特許出願公開明細書第 5 4 2 , 1 0 6 号に示されている。塔底部における圧力の条件下での適する溶剤の沸点は、分解すべきカルバミド酸エステルの基礎を構成するイソシアネートおよびアルコールの沸点よりも少なくとも 1 0 、好ましくは少なくとも 4 0 高い。これら溶剤は次の要件を満たす：

- ( a ) 分解の条件下で、これらは出発物質として使用されたカルバミド酸エステルおよび反応の副生物として生成するイソシアネートの副生物の両者を実質的に溶解すること；
- ( b ) これらは分解の条件下で実質的に熱安定性であること；
- ( c ) これらは使用するカルバミド酸エステルおよび生成するイソシアネートに対し実質的に化学不活性であること；
- ( d ) これらは分解の条件下で実質的に蒸留しうること；
- ( e ) これらは反応副生物から蒸留により実質的に分離しうること；および
- ( f ) これらは循環しうること。

#### 【 0 0 0 9 】

10

20

30

40

50

米国特許発明明細書第3,919,278号;欧州特許出願公開明細書第323,514号;欧州特許出願公開明細書第61,013号;および欧州特許発明明細書第92,738号は、これら要件を満たす高沸点物質の特定例を開示している。これら開示された溶剤は、精製した後に本発明の実施に使用することができる。他の適する溶剤の例は各種の異性体ベンジルトルエン、テルフェニル、フェノキシビフェニル、フタル酸ジアル(アラル)キルエステルおよびo-リン酸トリアル(アラル)キルエステル(それぞれの場合アル(アラル)キルエステルに1~10個の炭素原子を有する)およびこの種の化合物の混合物を包含する。

工業級のジベンジルトルエン、ベンジル-n-ブチルフタレート、工業級テルフェニルおよび部分水素化されたテルフェニル、フェノキシビフェニルおよびその異性体混合物が分解および精留塔での使用に特に適している。しかしながら、市販入手しうる高沸点溶剤もしくは伝熱媒体は所定の沸点を示さず、或る沸騰範囲を示す。この結果、分解塔での広い温度プロフィールにおける溶剤混合物の蒸留により分離が生ずる。極端な場合、低沸騰成分が留去されると共にイソシアネートもしくはアルコール分解生成物と高沸騰生成物が塔底部で濃縮される。

#### 【0010】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、分解および精留塔の組合せにてカルバミド酸エステルを熱分解するための適する溶剤もしくは溶剤混合物を提供することにある。

さらに本発明の課題は、高沸点溶剤が熱交換媒体として作用するカルバミド酸エステルの熱分解法を提供することにある。

#### 【0011】

##### 【課題を解決するための手段】

当業者には明かとなるこれらおよび他の課題は、カルバミド酸エステルを所定の沸点または極めて狭い沸騰範囲を有する高沸点溶剤の存在下で熱分解することにより解決される。適する高沸点溶剤を用いることによりカルバミド酸エステルの熱分解反応は分解および精留塔の組合せの蒸発器領域にて進行しないよう防止されることが突き止められた。溶剤は熱エネルギーを蒸発器から反応帯域まで蒸発および凝縮によって伝達し、したがって熱交換媒体として機能する。高温度に対し耐性である市販の伝熱媒体とは異なり、本発明の実施に使用する高沸点溶剤はできるだけ狭い沸騰範囲(温度窓)を持つべきである。狭い沸騰範囲は、副生物生成が起こらず或いは僅かな程度しか起こらないよう充分低いが、分解が充分急速に進行するよう充分な高くなる温度を選択することを可能にする。反応が生ずる領域での塔における所望の「温度窓」は、反応塔のその部分における絶対圧力を調整して得られる。選択したカルバミド酸エステルに利用しうるこの「温度窓」が狭い場合、狭い沸騰範囲を有する溶剤が好適に使用される。「温度窓」がより広い場合、公知方法で使用されている広い沸騰範囲を有する伝熱媒体を用いて分解を達成することもできる。今回驚くことに、沸騰範囲を示す分解または熱交換媒体と比較して、明確な沸点を有する最適な「分解媒体」は分解塔にて温度低下を減少させ、したがって底部温度を減少させることが判明した。これは、分解塔底部における高沸点物質の生成を防止するのに役立つ、分解法を技術的に制御可能にする。

本発明は、所定の沸点を有する溶剤(純粋物質)または操作圧力にて<10、好ましくは<6、特に好ましくは<3の沸騰範囲を有する溶剤の使用に関するものである。この溶剤は一般にカルバミド酸エステルを熱分解するための熱安定液からの蒸留留分として得られる。

#### 【0012】

##### 【発明の実施の形態】

市販入手しうる熱媒油の蒸留留分が好適である。この種の熱媒油の例はテルフェニル、ジベンジルトルエン、ジベンジルベンゼンおよびフェノキシビフェニルを包含する。フェノキシビフェニルのオルト-、メタ-およびパラ-異性体が特に好適である。

狭い沸騰範囲を有する蒸留留分を使用することにより、たとえば下記するような分解塔の

10

20

30

40

50

反応部分における温度差を所定の負荷（すなわち所定の圧力低下）にて16（マルロームS）から7.5（オルト・フェノキシビフェニル）まで低下させることができる。したがって、塔の底部温度は4だけ減少することができ（同じ分解生産量および反応部分における不変の平均温度につき）、さらに塔底部における副生物および分解生成物の形成の危険が著しく減少する。カルバミド酸エステルが塔底部に達し（たとえば技術的問題による）、そこでさらに反応すれば、分解生成物が塔底部に見られる。

反応は不活性溶剤での反応性精留として進行することが重要である。溶剤蒸気は蒸発器から上昇して、吸熱反応および部分蒸発のためのエネルギーを凝縮によりストリッピング部分で利用可能にする。

#### 【0013】

分解生成物は蒸気として上昇し、したがって液体反応相から直接除去される。多機能カルバミド酸エステルの分解に際し、部分分解された中間生成物は供給部と側部取出口との間の領域に沈着して完全分解するため反応帯域に循環させることができる。ヒドロキシル成分とイソシアネートとの分離は反応器の側部取出口より上方の濃縮部分にて生ずる。液体保留は、逆反応が生ずる傾向のため、できるだけ短くすべきである。

逆反応を防止するには、精製塔の濃縮部分および中間部分を塔の反応部分より900ミリバールまで低い圧力にて操作することができる。特定の圧力差は塔底部の圧力に依存する。圧力レベルの分離は、必要に応じ塔の濃縮部および中間部につき別々の装置を用いて達成することができる。

さらに逆反応は、反応器の濃縮部分にて減少する圧力を用いて温度を低下させると共に逆反応を減速させるだけで防止することができる。

#### 【0014】

充分長い滞留時間を有するストリッピング部分と、より短い滞留時間を有する濃縮部分とで構成される精留塔が本発明の実施に適する装置である。ストリッピング部分における滞留時間は分解および物質移動の速度論に合致せねばならず、したがって特定のシステム（すなわち特定の存在物質）に強度に依存する。滞留時間は一般に約1～約1000分間、好ましくは約5～約200分間の範囲である。滞留時間はストリッピング部分における液体保持と液相供給物の流動容積との比として規定される。低い圧力低下および狭い沸騰範囲を有する溶剤と組合せた高い保持を有する充填物が好適である。何故なら、塔の反応部分にわたりほぼ一定であると共に、用いる絶対圧力により自由に選択しうるような温度が得られるからである。反応帯域における温度は好ましくは、分解反応が充分急速に進行すると共に循環しえない副生物の生成が全く起こらず或いは極く僅かな程度しか起こらないような温度範囲で選択すべきである。

本発明の実施に有用な塔は頂部における還流部、液相を部分的もしくは完全に除去するための少なくとも1個の側部取出口および底部出口を有する。

一般的に入手しうる任意の蒸発器が、本発明による塔を操作する蒸発器として適している。操作を持続するには、加熱表面を充分濡らして全体的にフラッシュさせねばならない。バブル キャップ ベース、シーブ プレートおよび規則もしくはランダム充填物が中間部分および/またはストリッピング部分および/または塔の濃縮部分における可能な邪魔板である。規則充填物が好適である。

#### 【0015】

欧州特許出願公開明細書第54,817号；欧州特許出願公開明細書第92,738号；および欧州特許出願公開明細書第355,443号に開示された方法と同様に、本発明の分解生成物は還流凝集器により分離しうるが、好ましくは精留によって分離される。

反応器供給物はカルバミド酸エステルと、必要に応じ触媒および/または本発明により使用される不活性溶剤と、必要に応じカルバミド酸エステルがアミン、カルボニル供給源（たとえば炭素の酸化物）またはカルボン酸誘導体（好ましくは尿素および/またはカルバミド酸エステルまたはジアルキルカーボネート）から循環過程で生成される副生物と、ヒドロキシル成分とにより構成される。循環溶剤の幾分か或いは全部を必要に応じ塔の底部に直接導入することができる。

10

20

30

40

50

分解塔に対する供給物流は一般に上流工程からの主流と、必要に応じ (a) 副生物が少なく、高沸点副生物を外方移送した後の分解塔の底部排出物から生ずる部分流、および必要に応じ (b) 精製塔の底部排出物、および必要に応じ (c) 新鮮溶剤、および必要に応じ (d) 精製塔からの塔頂生成物とにより構成される。供給物流をカルバミド酸エステルの溶融温度よりも 250 高いが好ましくは反応温度よりも 50 低い温度まで予熱する。供給物をストリップング部分の上方で塔中に導入する。

#### 【0016】

反応速度を増大させるには、カルバミド酸エステルの分解を触媒の存在下に行うことができる。触媒はこの方法にて一般に必要でない。触媒を使用する場合、これらは一般にカルバミド酸エステルの重量に対し 10 重量%まで、好ましくは 3 重量%までの量にて使用される。適する触媒の例は金属、金属酸化物、無機もしくは有機金属化合物および酸性添加物を包含する。適する触媒の例は米国特許発明明細書第 3, 919, 279 号; 米国特許発明明細書第 4, 388, 246 号; ドイツ特許出願公開明細書第 3, 277, 748 号; ドイツ特許出願公開明細書第 3, 248, 018 号; ドイツ特許出願公開明細書第 3, 314, 790 号; 米国特許発明明細書第 4, 873, 365 号; 欧州特許出願公開明細書第 3 23, 514 号; 欧州特許出願公開明細書第 1 26, 299 号; 欧州特許出願公開明細書第 5 66, 925 号; および欧州特許出願公開明細書第 5 68, 782 号に示されている。

本発明の分解法は、適する触媒作用を持った充填材料もしくは充填体表面を用いて不均質に触媒することもできる。

分解塔は約 2 ~ 約 1000 ミリバール、好ましくは約 20 ~ 約 200 ミリバールの底部圧力にて操作される。底部温度は約 150 ~ 約 400 、好ましくは約 220 ~ 約 300 である。最適底部温度は溶剤の沸騰温度に依存し、カルバミド酸エステルの副反応が僅かな程度しか生じないように選択すべきである。塔の頂部における還流比は 0.2 ~ 2.0、好ましくは 2 ~ 10 の範囲である。側部流取出口における還流比は 0 ~ 4.0、好ましくは 5 ~ 2.0 の範囲である。

#### 【0017】

底部排出は副生物と反応器中へ供給されるかもしれない(たとえばカルバミド酸エステルと共に)高沸点の不純物を反応器から搬出する。反応器中へ供給し或いは反応器から放出させるべき溶剤の量は、塔底部にて所定の副生物濃度を維持するのに充分とするだけでよい。欧州特許出願公開明細書第 0, 524, 554 号およびドイツ特許出願公開明細書第 4, 231, 417 号に開示された方法とは異なり、カルバミド酸エステルの完全な分解は一般に本発明の方法では最初の塔通過に際して生ずる。その結果、一般に出発物質は循環させる必要がない。高沸点不純物は、底部取出流から下流装置にて当業者に知られた任意の方法で搬出することができる。高沸点不純物を除去するための適する公知方法の例は減圧蒸留、好ましくは薄膜蒸留および/または降下膜蒸留を包含する。

溶剤リッチな流れを分解塔に復帰供給する。分解塔からのイソシアネートに富む側部流を次いで精製蒸留工程にかける。

精製蒸留工程からの残液を一般に分解塔への供給物と混合する。高分子量反応副生物の比率が高ければ、残液を完全に或いは部分的にウレタン生成段階に循環することもでき、或いはこれらを搬出することもできる。

#### 【0018】

以下、限定はしないが実施例により本発明をさらに説明し、部数および%は特記しない限り全て重量による。

#### 実施例

0.91 kg/h のヘキサメチレン - ジ - n - ブチルウレタン - 1, 6 (HDU - B) の混合物を 0.3 kg/h のオルト - フェノキシビフェニルと一緒に分解塔に連続供給した (GC による含有量 > 99%、操作圧力における沸騰範囲 < 3 )。HDU - B とオルト - フェノキシビフェニルとをストリップング部分より高い箇所にて塔中に供給した。塔は 4 個の水平配置されたヒータープラグ挿入体を有する蒸発器で構成した。蒸発器の上

10

20

30

40

50

方には、ストリップング部分における長さ 8 . 1 m にわたり直径 7 0 m m および全部で約 1 5 0 0 m L の液体保持能力を有する規則充填物を存在させた。供給物入口は、反応帯域の上方に位置せしめた。H D U - B を 1 2 0 にて計量導入し、溶剤を 1 6 0 にて計量投入した。塔の中間部分は 7 0 m m の直径を有し、これに 9 9 0 m m の有効高さにわたり布充填片を満たした。この布充填物の上方には側部流取出口を存在させ、次いで 5 0 m m の直径を持った有効長さ 8 5 0 m m の布充填物を存在させた。塔の頂部は液体分離器と水冷凝縮器とで構成した。この塔を断熱した。

#### 【 0 0 1 9 】

頂部還流比は 7 とし、側部流の還流比は 1 0 とした。頂部圧力は 8 5 ミリバールとし、底部温度は 2 6 0 とした。

0 . 3 k g / h r の液体を塔底部から取出した。超臨界流体クロマトグラフィー ( S F C ) により分析して、塔底部からの液体は伝熱媒体のみを含有した。H D U - B およびその副生成物は検出されなかった ( 検出限界 0 . 1 % ) 。同じ結果が I R 分析によっても得られた。

蒸留塔から底部中へ排液されると共に試料採取された液体は全く純粋であった ( すなわち、S F C または I R 分析のいずれによっても不純物が見られなかった ) 。

0 . 4 k g / h r の側部流は 9 8 . 2 重量 % のヘキサメチレンジイソシアネート ( H D I ) と 1 . 6 重量 % の式 ( I )

$BuOC(ONH - (CH_2)_6 - NCO) \quad (I)$

により示される半分解生成物と 0 . 1 重量 % のオルト - フェノキシビフェニルと 0 . 1 重量 % の B u O H とで構成された。

頂部取出流は 0 . 4 3 k g / h r の量であり、9 9 . 5 % の B u O H と 0 . 2 重量 % の H D U - B と 0 . 3 重量 % の ( I ) との組成を有した。

この試験における収率 ( H D I の最大可能量から塔底部および塔頂部における損失を引いた値 ) は 9 9 % より相当大であった。この点に関し、側部流における ( I ) の含有量は損失として評価しなかった。何故なら、( I ) は精製塔からの還流により回収しうるからである。この収率は、頂部生成物を循環させれば、さらに増大させることができる。

#### 【 0 0 2 0 】

以上、本発明を例示の目的で詳細に説明したが、この詳細は単に例示の目的に過ぎず、本発明の思想および範囲を逸脱することなく多くの改変をなしうるものが当業者には了解されよう。

10

20

30



---

フロントページの続き

- (72)発明者 クリスチアン・ラスプ  
ドイツ連邦共和国デー 5 1 4 6 7 ベルギツシュ・グラツドバツハ、クルートシュタイン 1 3
- (72)発明者 ゲオルグ・ロンゲ  
ドイツ連邦共和国デー 4 0 2 2 7 デュツセルドルフ、ゾンネンシュユトラーセ 8 9
- (72)発明者 オズワルド・ウイルメス  
ドイツ連邦共和国デー 5 1 0 6 1 ケルン、エドムンド・タール・メーア・シュユトラーセ 2 8

審査官 吉住 和之

- (56)参考文献 特開平 0 5 - 2 5 5 2 2 7 ( J P , A )  
特開平 0 5 - 1 9 4 3 5 1 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

C07C 263/04  
C07C 269/06  
CA(STN)  
REGISTRY(STN)