

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5449082号
(P5449082)

(45) 発行日 平成26年3月19日(2014.3.19)

(24) 登録日 平成26年1月10日(2014.1.10)

(51) Int.Cl.		F I	
C O 7 C 209/78	(2006.01)	C O 7 C 209/78	
C O 7 C 211/50	(2006.01)	C O 7 C 211/50	
C O 7 C 265/14	(2006.01)	C O 7 C 265/14	
C O 7 C 263/10	(2006.01)	C O 7 C 263/10	
C O 7 B 61/00	(2006.01)	C O 7 B 61/00	3 0 0

請求項の数 2 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2010-175044 (P2010-175044)	(73) 特許権者	508020155
(22) 出願日	平成22年8月4日(2010.8.4)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(62) 分割の表示	特願2000-530491 (P2000-530491) の分割		B A S F S E
原出願日	平成11年1月26日(1999.1.26)		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(65) 公開番号	特開2010-270147 (P2010-270147A)		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(43) 公開日	平成22年12月2日(2010.12.2)	(74) 代理人	100100354
審査請求日	平成22年9月2日(2010.9.2)		弁理士 江藤 聡明
(31) 優先権主張番号	198 04 915.3	(72) 発明者	シュトレファア, エックハルト
(32) 優先日	平成10年2月7日(1998.2.7)		ドイツ、D-68163、マンハイム、カールクンツ-ヴェーク、9
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メチレンジアニリンおよびメチレンビス (フェニルイソシアナート) の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

半連続的方法として、アニリンと酸触媒を、アニリン対酸触媒のモル比が 1 : 0.6 ~ 1 : 0.01 となるようにアニリンおよび酸触媒を導入し、ホルムアルデヒドを、ノズルまたは反応混合ポンプを経由して、アニリンおよび酸触媒が循環している回路中に、20 ~ 75 の温度で給送し、ホルムアルデヒドの完全な添加終了後、反応混合物を貯槽に転送し、65 ~ 100 の温度で 0.1 ~ 120 分間にわたって加熱し、次いで反応混合物を反応器中において、105 ~ 150 の温度で 0.2 ~ 48 時間にわたって加熱し、この反応混合物を 60 ~ 110 の温度で中和し、相分離により水相を分離し、蒸留により有機相から未反応アニリンを分離し、精製された、粗 M D A 含有単量体 M D A および重合体 M D A を、不活性溶媒の存在下、50 ~ 150 の温度、0.5 ~ 10 バールの圧力でホスゲン化し、ホスゲン、H C l および適宜溶媒を、50 ~ 149 の温度で反応生成物、粗 M D I から除去し、次いで溶媒および適宜塩素化合物を 150 ~ 209 の温度で分離除去することを特徴とする、粗 M D I を含有する単量体 M D I および重合体 M D I の製造方法。

【請求項 2】

請求項 1 の方法により粗 M D I が製造され、この粗 M D I から、2 ~ 50 ミリバールの圧力、150 ~ 250 の温度で蒸留により単量体 M D I を分離除去することを特徴とする重合体 M D I の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸触媒の存在下に、アニリンをホルムアルデヒドと反応させることにより、メチレンジアニリンを製造する方法、この方法により製造され得る、メチレンジアニリン含有混合物、このメチレンジアニリン含有混合物をホスゲン化することにより、ポリイソシアナートを製造する方法、およびこのようにして得られるポリイソシアナートに関する。

【0002】

メチレンジアニリン（以下においてMDAと略称することがある）の製造は、一般的に公知であり、通常、酸触媒の存在下に、アニリンをホルムアルデヒドと連続的にまたはバッチ式で反応させることにより行われる。この反応において、主生成物は4,4'-MDAであるが、好ましくない副生成物N-メチル-MDAが若干もたらされる。この副生成物は、ことにMDAとホスゲンの反応によりメチレンビス（フェニルイソシアナート）を製造する場合に不利である。この目的化合物もMDIと称される場合がある。N-メチル-MDAは、MDI中の塩素化副生成物の前駆化合物であり、MDI中の塩素分はなるべく低く抑えることが求められているからである。

10

【0003】

MDAの製造における副生成物としてのN-メチル-MDAを減少させる種々の方法が公知となっている。

【0004】

すなわち、MDAを連続的に製造するための米国特許5286760号明細書には、アニリンの二分子とホルムアルデヒドの一分子との縮合と、次段階における中間生成物、アミノベンジルアミン（ABAと略称される）の転化との間において反応混合物を部分的中和してMDAを得ることが記載されている。

20

【0005】

またEP-A451442号およびDD-A238042号各公報には、連続的方法として、複数の方法段階にわたってホルムアルデヒドを添加することが記載されている。

【0006】

また副生成物を減少させるための方法もバッチ式としては公知であり、例えばDD-A295628号公報には、縮合段階の間、二工程にわたってホルムアルデヒドを添加することが記載されている。第一の添加においてホルムアルデヒドの大部分が低温において添加され、残余量のホルムアルデヒドの第二の添加は、これと同じ温度またはさらに高い温度で行われる。

30

【0007】

しかしながら、これら公知方法の欠点は、生成混合物中のN-メチル-MDAの量の減少が不充分であって、さらに改善する必要がある。

【0008】

なお、MDAからホスゲン化によりMDIを製造する方法も公知である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0009】

そこで、この技術分野における課題ないし本発明の目的は、酸触媒の存在下に、アニリンをホルムアルデヒドと反応させて、好ましくない副生成物としてのN-メチル-MDA分を最低限度まで減少させて、メチレンジアニリンを製造する方法を開発することである。このようなMDAは、ことに改善された諸特性、ことに低塩素含有分および/または淡い色調のMDI、ことに単量体MDIのほかにも重合体MDIを含有し、及び/又は重合体MDIで使用されるべき粗MDI、をもたらずメチレンビス（フェニルイソシアナート）（MDI）を製造するのに使用されるべきである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

50

しかるにこの課題ないし目的は、半連続的方法として、アニリンと酸触媒を、アニリン対酸触媒のモル比が1:0.6~1:0.01となるようにアニリンおよび酸触媒を導入し、ホルムアルデヒドを、ノズルまたは反応混合ポンプを経由して、アニリンおよび酸触媒が循環している回路中に、20~75の温度で給送し、ホルムアルデヒドの完全な添加終了後、反応混合物を貯槽に転送し、65~100の温度で0.1~120分間にわたって加熱し、次いで反応混合物を反応器中において、105~150の温度で0.2~48時間にわたって加熱し、この反応混合物を60~110の温度で中和し、相分離により水相を分離し、蒸留により有機相から未反応アニリンを分離し、精製された、粗MDA含有単量体MDAおよび重合体MDAを、不活性溶媒の存在下、50~150の温度、0.5~10バールの圧力でホスゲン化し、ホスゲン、HClおよび適宜溶媒を、50~149の温度で反応生成物、粗MDIから除去し、次いで溶媒および適宜塩素化合物を150~209の温度で分離除去することを特徴とする、粗MDIを含有する単量体MDIおよび重合体MDIの製造方法により解決ないし達成され得ることが本発明者らにより見出された。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】本発明の反応を行うための装置を示す図である。

【図2】本発明の反応を行うための装置を示す図である。

【0012】

この本発明による新規の方法は、MDAを再循環させることなく、アニリンのホルムアルデヒドに対する高いモル比で行われる連続的方法よりも、さらに高いMDAオリゴマーをさらに高い含有分でもたらし得る。この本発明方法により、好ましくない副生成物の含有割合は最少限度になされ得る。

【0013】

本発明によるアニリンとホルムアルデヒドの、ことに酸触媒の存在下における反応は、本発明によれば半連続的に行われる。すなわち1種の反応成分、アニリンと、好ましくは酸触媒が反応器中に導入され、第二の反応成分ホルムアルデヒドは、酸触媒と共に、あるいはこれを伴うことなく、上記第一反応成分に添加される。本発明方法は、アニリンと酸触媒がまず導入され、ホルムアルデヒドがこの第一反応成分に添加されることにより行われるのが好ましい。反応は常の如く20~150の温度で行われる。本発明方法において、ホルムアルデヒドは、ことに回路中に在る反応混合物、すなわちアニリンと酸触媒、場合によりすでに添加されているホルムアルデヒドおよび反応生成物に、添加されるべきホルムアルデヒド全量に対して少なくとも50%、ことに全アルデヒドが添加される。この添加は、回路中の反応混合物温度、20~75、好ましくは20~60、ことに30~40の温度で行われる。

【0014】

この温度は、生成物中におけるメチレンジアニリン異性体の分布ないし割合に影響を及ぼす。2,2'-および/または2,4'-メチレンジアニリンを製造するべき場合には、高温が有利である。反応混合物の加熱は、慣用の装置、例えばポンプ循環回路、または第二ポンプ循環回路中における熱交換器により反応器壁面を介して行われる。

【0015】

反応混合物は、給送されるべきホルムアルデヒド全量の少なくとも50%が、反応混合物中に給送された後、好ましくは、ホルムアルデヒド溶液の給送(供給)の終わり頃、特に好ましくは、ホルムアルデヒドの全量を反応混合物に加えた後、反応混合物は、好ましくは少なくとも0.2時間、特に好ましくは0.2~48時間、ことに0.2~6時間にわたって、75より高い、好ましくは90より高い、ことに105~150、なかんずく110~135の温度に加熱される。極めて好ましいのはホルムアルデヒドの反応混合物への添加完了後、0.1~120分間にわたって、65~100、ことに前述したように75以上の温度に加熱することである。この加熱により反応混合物の処理可能性が簡単になされる。この反応混合物は、高温において低粘度を示すからである。同時

10

20

30

40

50

にこの加熱の間に、好ましくない副生成物が分解されるか、あるいは熟成相に転移される。反応混合物は、ホルムアルデヒドとアニリンの反応が行われる装置中における好ましい条件下に熟成され得る。あるいはホルムアルデヒドの完全な添加後、反応混合物は連続的またはバッチ式で他装置中に搬送される。例えば反応混合物は、ホルムアルデヒド溶液が給送されている、あるいは給送された装置中において熟成され得る。また、反応混合物は、従来の反応装置から、少なくとも1個の他の反応器、例えば管状反応器および/または攪拌槽において75以上の温度で熟成を完結する。反応混合物は、ホルムアルデヒドの完全な添加後に、熟成を完結させる他の装置に転送される。特に、好ましくは20~60、特に好ましくは30~40の温度で行われたホルムアルデヒドの完全な添加後、反応混合物は、慣用の貯蔵槽に移送され、前述されたように65~100の温度で加熱され、その後慣用反応器、好ましくは管状反応器で、好ましくは105~150、特に好ましくは110~135の温度で、前述のように加熱される。

10

【0016】

従って、反応混合物は、例えば、環状反応器、攪拌槽カスケード、環状反応器と攪拌槽との組合せに給送され、ここでMDAをもたらす反応が完結され得る。

【0017】

MDA及び通常の重合体MDAを含む反応混合物は、反応後、一般公知の方法、例えば中和、相分離、蒸留及び/又はクロマトグラフィ分離法、好ましくは中和(好ましくは60~110にて)により、そして水、アニリン及び存在するかも知れない他の望まない少量成分を蒸留により除去することにより後処理することができる。

20

【0018】

好ましくは、反応混合物を中和し(好ましくは、例えば50%濃度水酸化ナトリウム水溶液等の水酸化ナトリウム水溶液を、好ましくは60~110で用いて中和し)、そして水相を、その後相分離により除去することである。無機の不純物を除去するために、有機相は、60~110において水で洗浄し、水相を分離除去し、その後未反応アニリンを、有機相、換言するとMDA、から蒸留により(好ましくは1050~5ミリバール及び好ましい温度180~240において)除去することができる。

【0019】

出発成分の、ホルムアルデヒド、アニリン及び酸触媒を、通常の純度で使用することができ、その際ホルムアルデヒドは、ポリ(オキシメチレン)グリコール等の高分子量付加生成物との平衡状態にある。ホルムアルデヒドは、慣用的に使用することができ、例えば溶液の質量に対して10~60質量%のホルムアルデヒド含有量を有する水溶液で使用することができる。ホルムアルデヒドは、ガス状態で給送することもできる。この場合、それは純粋なガス又は不活性ガスとの混合物で給送される。所望により、水を別に添加することができる。

30

【0020】

反応混合物は、一般的な慣用装置、例えばポンプにより、好適な装置内で再循環することができる。反応混合物を再循環する速度は、1~6m/秒が好ましい。ホルムアルデヒド溶液は、反応混合ポンプを介して(例えばDE-A4220239に記載のように)、又はノズルシステム(例、ポンプ回路に組み込まれたリング-ギャップノズル)を介して給送され得る。反応混合ポンプの場合、装置は、ホルムアルデヒドの給送(そして好ましくは完全な混合)のために機能するのみならず、装置内の反応混合物を移動する機能もある。ノズルを使用する場合、反応混合物を、化学分野で公知の慣用ポンプにより装置内で移動させることができる。混合素子(即ち、ノズル又は反応混合ポンプ)の混合ゾーンで反応混合物にホルムアルデヒドを給送する間に局部的に放散した混合エネルギーは、100~100000W/lの範囲にあることが好ましい。ポンプ回路の量は、回路に給送されたホルムアルデヒド溶液の量に対する比が少なくとも20:1である。

40

【0021】

酸触媒として、この反应用の一般的に公知の触媒が使用される。例えば、 $pK_a < 1.5$ の酸(例、リン酸、硫酸及び/又は塩酸(HCl));好ましくは硫酸及び/又は塩酸

50

(HCl) ; 特に塩酸(HCl)が使用される。アニリンと酸触媒、好ましくはHClが、30~60、好ましくは35~45にて混合される。

【0022】

反応混合物中における、アニリンの酸触媒に対するモル比は、慣用的に、1:0.6~1:0.01、好ましくは1:0.3~1:0.05の範囲である。特に、このモル比は、特に好ましい態様に適用することができる。その態様ではアニリンと酸触媒が導入され、その後ホルムアルデヒドが導入され、さらに酸触媒が添加されることはない。

【0023】

添加されるべきホルムアルデヒドの総量に対するアニリンのモル比は、慣用的には1.7:1~7.2:1、好ましくは1.9:1~5.1:1、特に1.9:1~3.6:1の範囲である。ホルムアルデヒドは、好ましくはノズル又は反応混合ポンプを経由して(介して)回路に給送される。副生物をもたらす望ましくない平衡反応を回避するために、ホルムアルデヒドは、できるだけ速く、完全な、装置内にある反応混合物との混合が行われるように添加されることが好ましい。これは、例えば、混合チャンバー内で乱流を発生させることにより行うことができる。本発明の方法によれば、1基の装置で、アニリン及び酸触媒として好ましいHClを導入、混合、循環されることが好ましく、それは例えば連結された慣用のポンプでなされ、そしてホルムアルデヒドをこの反応混合物に、反応混合ポンプ又はノズルを介して添加することが好ましい。ホルムアルデヒドは、単位時間当たり一定容量が、反応混合物中のアニリンのホルムアルデヒドに対するモル比が好適になるまで、給送されるように、添加することができる。好ましくは、この添加は、1分間当たり装置中のアニリンの元の容積の0.05~2%が、ホルムアルデヒドの溶液の容積として、反応混合物に通過するように行われる。単位時間当たりの一定量のホルムアルデヒドを導入する代わりに、ホルムアルデヒドを、単位時間当たりに添加されるホルムアルデヒドの容積が、添加の進捗としての数学関数に従い減少するように、反応混合物中に添加することができる。添加速度は、一定の、直線的に低下、又は段階的に低下することが好ましい。さらに、ホルムアルデヒドは、反応混合物中にパルスで導入することが可能で、その場合、規則的また不規則的なパルス周波数及び添加速度が選択される。導入されるべきホルムアルデヒドの総量は、アニリンの量に関連して、冒頭に述べたようなモル比とすべきである。このバッチ法では、反応混合物は、所望の転化率及び更なる後処理の後、必要により空にされる。

【0024】

本発明の反応は、例えば下記の装置で行うことができる：即ち、(1)アニリンおよび酸触媒給送用導管(ライン)、(2)ホルムアルデヒド給送用導管、(3)少なくとも1個の混合手段(混合素子)、例えばホルムアルデヒドの反応装置への給送の際に經由するべき少なくとも1個の反応混合ポンプまたはノズル、(4)以下の装置を具備する少なくとも1個の反応器、(5)反応混合物を混合するための任意選択装置、(6)反応器から出発して、反応混合物の循環を可能ならしめる配管、(7)反応混合物を加熱するための装置、及び(8)反応混合物を上記配管(6)中において循環させるための任意選択ポンプ、及び(9)反応混合物を取り出すための少なくとも1個の連結部材。

【0025】

このタイプの装置が、例えば図1に示されており、ここでは、アニリンと酸触媒が、図1に示すように一緒に添加され、或いは別々に添加され、それは本質的に装置のどこの位置からでも良く、例えば反応器(4)に添加することにより、或いは反応混合ポンプ又はノズル(3)への連結により可能であることが示されている。装置7、8及び特に9は、実質的にどこでも配置でき、例えば連結部9の場合は反応器4の上でも良い。

【0026】

反応器(4)の選択される容量は、所望の転化率により、大いに異なる。配管(6)の、変化させることができる選択される直径、及配管の長さも、バッチサイズに従い、所望されるように実質的に変化し得る。構成要素(1)~(9)について、構成要素(3)及び(7)に既に記載したように、慣用装置を使用することができる。本発明の方法を実施

10

20

30

40

50

するための好適な装置は、この目的に慣用の材料から構成することができ、例えばスチール/ほうろう或いはステンレス鋼合金を挙げることができる。

【0027】

処理生成物は、慣用名で粗MDAと呼ばれ；すなわち、メチレン-ジアニリン、例えば単量体MDAとして2, 2'-、2, 4'-及び/又は4, 4'-MDA、そして通常の重合体MDA（ポリメチレンジアニリンとも呼ばれる）を含む混合物であり、この混合物は、好ましくは、0.09質量%未満のN-メチル-MDAを含み、そしてメチレンビス（フェニルイソシアナート）の公知の合成に使用することが好ましい。メチレンビス（フェニルイソシアナート）は、MDI又はジフェニルメタンジイソシアナートとして知られており、例えば2, 2'-、2, 4'-及び/又は4, 4'-MDI及び重合体MDIであり、例えばポリアミンの慣用のホスゲン化より得られる。

10

【0028】

ホスゲン化は、1以上の工程で、慣用の、特に好ましくは不活性溶媒中で、慣用の反応器で、公知の温度、圧力にて行うことが好ましい。溶媒としては、例えば、塩素化芳香族炭化水素（例、モノクロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、p-ジクロロベンゼン等のジクロロベンゼン）、トリクロロベンゼン、相当するトルエン及びキシレン、クロロエチルベンゼン、モノクロロジフェニル、又は塩化ナフチル、及びフタル酸ジアルキル（例、ジエチルイソフタレート）、好ましくはトルエン、モノ-及び/又はジクロロベンゼンを挙げることができる。慣用の反応器としては、例えば攪拌槽、攪拌機付きタンクカスケード、蒸留塔及び/又は管状反応器が好ましく、また公知の温度としては、例えば50~150、好ましくは70~120、好ましくは70~100であり、圧力は、例えば0.5~10バール、好ましくは0.8~5バール、特に好ましくは0.8~1.5バールである。

20

【0029】

例えば、ホスゲン化は、少なくとも1種の不活性有機溶媒の存在下に、2工程の反応で行うことができ、第1のホスゲン化工程は、スタチックミキサーで行われ、第2のホスゲン化工程は、滞留時間を持つ装置(dwelling-time apparatus)で行われ、滞留時間を持つ装置においては、ホスゲンの塩化水素に対する質量比は、液相で10~30:1、及び気相で1~10:1を同時に満たすことである。

【0030】

第1のホスゲン化工程で使用されるスタチックミキサーは公知であり、上述の装置、特にノズルである。第1のホスゲン化工程の温度は、通常、50~120、好ましくは60~120、特に好ましくは90~120の範囲にある。

30

【0031】

第1のホスゲン化工程の混合物は、滞留時間を持つ装置に給送されることが好ましく、本発明によれば、第2のホスゲン化工程の滞留時間を持つ装置におけるホスゲンの塩化水素に対する質量比が、液相で10~30:1、及び気相で1~10:1を同時に満たすことである。

【0032】

本発明の方法で使用することができる滞留時間を有する装置は、公知の装置であり、好ましくは攪拌装置、特に2~6の攪拌機付きタンク又は塔を有する攪拌槽カスケード、特に<10の理論段数を有するものである。

40

【0033】

攪拌装置を、滞留時間を有する装置として使用する場合、上述のように、少なくとも2基、好ましくは2~6基、特に2~5機の攪拌機付きタンクを有する攪拌機付きタンクカスケードが使用される。概して、6基を超える攪拌機付きタンクを使用することもできるが、6基を超える攪拌槽の数は、得られる最終生成物の測定可能な改良をもたらすことなく、ただ装置を増加させることになる。最初のホスゲン化工程の混合物は、通常、第1の攪拌装置に、70~120、好ましくは85~105の温度で導入される。攪拌装置の圧力は、通常、個々に異なっているか、関連しており、1.0~3.0気圧(gauge)、

50

好ましくは 1 . 2 ~ 2 . 5 気圧(gauge)である。

【 0 0 3 4 】

蒸留塔を、滞留時間を持つ装置として使用することが特に好ましい。この場合、蒸留塔を向流で稼働することが特に有利である。第 1 のホスゲン化工程の生成物混合物は蒸留塔に給送されるが、その際、単量体 M D I / 重合体 M D I の有り又は無し / 溶媒 / ホスゲンの混合物が底部を介して蒸留塔を離れ、そしてホスゲン / 塩化水素混合物が蒸留塔の天井から取り出され、さらに塩化水素 / ホスゲン分離に給送される条件で、給送されることが好ましい。第 1 のホスゲン化工程の混合物の蒸留塔への入口温度は、80 ~ 120 が好ましく、特に 82 ~ 117 が好ましい。蒸留塔の底部温度は、80 ~ 120 が好ましく、特に 90 ~ 110 が好ましい。蒸留塔の搭頂圧は、1 . 0 ~ 4 . 7 気圧(gauge)が好ましく、特に 2 . 0 ~ 3 . 7 気圧(gauge)が好ましい。蒸留塔の塩化水素 / ホスゲン比は、第 1 のホスゲン化工程での過剰のホスゲン、蒸留塔への反応生成物入口温度、蒸留塔圧力及び塔底温度により、設定、制御される。ホスゲンの量は、第 1 のホスゲン化工程に完全に給送するか、或いは一部のみ、この場合さらなる量を、第 2 のホスゲン化工程の滞留時間を持つ装置に給送することができる。使用される蒸留塔は、< 10 理論段数を有することが好ましい。弁棚(valve-tray)蒸留塔の使用が有利である。他の蒸留塔の内部は、塩化カルバミル開裂に必要な滞留時間及び塩化水素の迅速で有効な除去を保証し、適当である。例えば、泡キャップ(bubble-cap)棚蒸留塔、深くされた液体せきを有する蒸留棚を挙げることができる。D E - A - 3 7 4 4 0 0 1 で提案されている孔あき棚蒸留塔は、塩化水素の迅速で有効な除去を伴う緩慢な塩化カルバミル開裂の目的に、技術的に極めて不十分にしか合っていない。

10

20

【 0 0 3 5 】

本発明の方法で製造される、ジフェニルメタンジイソシアナート(単量体 M D I)及びポリフェニレンポリメチレンポリイソシアナート(重合体 M D I)を含む混合物(粗 M D I)は、通常、粗 M D I に対してジフェニルメタンジイソシアナートを 30 ~ 90 質量%、好ましくは 30 ~ 70 質量%の含有量で有し、粗 M D I に対して 29 ~ 33 質量%、好ましくは 30 ~ 32 質量%の N C O 含有量、そして最大 2500 m P a . s、好ましくは 40 ~ 2000 m P a . s の粘度(25 で、D I N 5 1 5 5 0 により規定されたように測定)を有する。

【 0 0 3 6 】

ホスゲン化における溶媒の量は、反応混合物が、反応混合物総量に対して 2 ~ 40 質量%、好ましくは 5 ~ 20 質量%のイソシアナート含有量を有するようにすることが便宜である。

30

【 0 0 3 7 】

ホスゲンは、それ自体で又は反応条件下で不活性なガス、例えば窒素、一酸化炭素等で希釈して使用することができる。粗 M D A のホスゲンに対するモル比は、N H ₂ 基 1 モルに対して、1 ~ 10 モル、好ましくは 1 . 3 ~ 4 モルのホスゲンが反応混合物中にあるように使用することが便宜である。2 工程処理において、ホスゲンの量は、第 1 のホスゲン化工程に完全に給送することができ、或いは一部第 2 ホスゲン化工程の滞留時間を持つ装置に添加することもできる。

40

【 0 0 3 8 】

ホスゲン化により製造された粗 M D I は、慣用法、例えば、蒸留により精製することができる。好ましくは、第 1 のホスゲン化作業で、溶媒を有する又は有さないホスゲンを、ホスゲン化反応混合物、即ち粗 M D I から、好ましくは実質的に、特に好ましくは完全に除去する。この精製工程は、ストリッピング工程(stripping process)により行うことが好ましい。このタイプのストリッピング工程では、粗 M D I は、内部表面積の大きい 1 基以上の装置に給送され、その表面に分散させ、これにより揮発成分を容易に飛散させることができる。この装置としては、例えば、好ましくは落下層又は薄層エバポレータ又は適当な設計の充填蒸留塔を挙げることができる。不活性ガスを、ストリッピング媒体として中に給送することができ、及び / 又は装置を真空にすることができる。このストリッピン

50

グ処理の間の温度は、210より低く、特に50~190である。好ましくは、所望の単量体MDI、例えば2,2'-、2,4'-及び/又は4,4'-MDI及び/又はこれらの異性体の少なくとも2種を含む混合物は、適当な処理、好ましくは蒸留、例えば2~50ミリバール、好ましくは2~20ミリバールの圧力、そして150~250、好ましくは180~230の温度で、及び/又は晶出、例えば分別結晶により、分離除去される。

【0039】

特に好ましくは、粗MDIは、ホスゲン、HCl及び場合により溶媒を、例えば前述のストリッピング工程において、場合により真空下又は不活性ガスを給送しながら、<150、好ましくは50~149の温度で、粗MDIから、除去し、好ましくはホスゲンを完全に除去した後、塩素含有化合物を含む場合もある溶媒を、209、好ましくは150~209、特に190、好ましくは150~190で、例えば前述のストリッピング工程で、上記イソシアナートから分離除去することにより精製される。またこの精製段階は、前述の装置により実施することができる。次いで、所望の単量体のMDI、例えば2,2'-、2,4'-及び/又は4,4'-MDI及び/又はこれらの異性体の少なくとも2種を含む混合物は、好適な方法、好ましくは蒸留により、例えば2~50ミリバール、好ましくは2~20ミリバール、そして150~250、好ましくは180~230、特に210~230の温度で、及び/又は晶出、例えば分別結晶により分離することができる。好ましくは、単量体MDIsは、従って蒸留及び/又は重合体MDIから分離される。

【0040】

単量体MDI及び/又は重合体MDIは、その後、立体障害フェノールに基づく酸化防止剤及び/又は少なくとも1種のアリールホスフィットで安定化される。安定剤は、最大1質量%まで、好ましくは0.001~0.2質量%の量で使用することが便宜である。

【0041】

好適な立体障害フェノールに基づく酸化防止剤としては、例えば：スチレン化フェノール、換言すれば2-又は4-位、或いは2-及び4-及び/又は6-位に、1-フェニルエーテル基を含むフェノールで；ビス[2-ヒドロキシ-5-メチル-3-tert-ブチルフェニル]メタン、2,2-ビス[4-ヒドロキシフェニル]プロパン、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、3,3'-ジアルキル-又は3,3'、5,5'-テトラアルキル-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ビス[4-ヒドロキシ-2-メチル-5-tert-ブチルフェニル]スルフィド、ヒドロキノン、4-メトキシ-、4-tert-ブトキシ若しくは4-ベンジルオキシフェノール、4-メトキシ-2-若しくは-3-tert-ブチルフェノール、2,5-ジヒドロキシ-1-tert-ブチルベンゼン、2,5-ジヒドロキシ-1,4-ジ-tert-ブチルベンゼン、4-メトキシ-2,6-ジ-tert-ブチルベンゼン、4-メトキシ-2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを挙げることができる。

【0042】

有用であると分かっているホスフィットは、炭素原子数1~10のアルキルを有するトリス(アルキルフェニル)ホスフィットであり、例えばトリ(メチルフェニル)、トリ(エチルフェニル)、トリ(n-プロピルフェニル)、トリ(イソプロピルフェニル)、トリ(n-ブチルフェニル)、トリ(sec-ブチルフェニル)、トリ(tert-ブチルフェニル)、トリ(ペンチルフェニル)、トリ(ヘキシルフェニル)、トリ(2-エチルヘキシルフェニル)、トリ(オクチルフェニル)、トリ(2-エチルオクチルフェニル)、トリ(デシルフェニル)ホスフィット及び好ましくはトリ(ノニルフェニル)ホスフィット、及び特にトリフェニルホスフィットを挙げることができる。

【0043】

これらの精製方法は、所望のイソシアナートの性質を損なう塩素含有化合物をイソシアナートから除去し、同時に着色成分の形成を抑制するとの優位性をもたらすものである。

特に、粗MDI及び、単量体、換言すれば2,2'-、2,4'-及び/又は4,4'-MDI、を粗MDIから分離除去後の、塔底の重合体MDIは、本発明に従い淡色で低塩素含有量である。

【0044】

従って、メチレンビス(フェニルイソシアナート)を製造するための本発明の方法は、半連続法で、アニリンと酸触媒を、アニリンの酸触媒に対するモル比が1:0.6~1:0.01となるように、ノズル又は反応混合ポンプにより、ホルムアルデヒドを供給しながら、回路(循環路)に導入することにより行うことができる。回路では、場合により予めホルムアルデヒドが添加されているアニリンと酸触媒を、20~75の温度で循環させ、給送されるべきホルムアルデヒドの全量の少なくとも50%を給送した後、反応混合物を、75を超える温度で少なくとも0.2時間の間加熱し、導入されたアニリンの添加されるべきホルムアルデヒドの全量に対するモル比が、1.7:1~7.2:1の範囲であり、得られたメチレンジアニリンを中和し、水とアニリンを分離させ、精製したメチレンジアニリンを50~150の温度及び0.5~10バールの圧力で、不活性溶媒の存在又は不存在下にホスゲン化し、ホスゲン、HCl及び場合により溶媒(例えば、前述のストリッピング工程で)を粗MDIから、150を下回る温度、場合により真空下又は不活性ガスの供給下に除去し、その後場合により塩素含有化合物を含む溶媒(例えば、前述のストリッピング工程で)を、190の温度でイソシアナートから分離し、そして所望の単量体MDI、例えば2,2'-、2,4'-及び/又は4,4'-MDI、及び/又はこれらの異性体の少なくとも2種を含む混合物を、適当な工程、好ましくは蒸留により(例えば2~50ミリバール、好ましくは2~20ミリバールの圧力、そして150~250、好ましくは180~230の温度で)及び/又は晶出、例えば分別結晶により、分離除去される。

【0045】

MDI及び/又は重合体MDA、例えば粗MDAは、100~130の温度でホスゲン化する前に、貯蔵することができる。

【0046】

本発明のメチレンジアニリンを用いて製造されたポリイソシアナートは、特に加水分解性塩素を低含有量で有するので有利である。さらに、本発明のイソシアナートは、所望の極めて淡い着色を有する。これらの優位性は、低副生物含有量を有するメチレンジアニリンの本発明の製造のためのみならず、アミンと得られた生成物のホスゲン化を低圧及び低温で行うとの点からも有用である。アニリンから出発して最終のビス(イソシアナート)に至る多数の製造パラメータのこの定義された組合せにより、本発明の特に有利な生成物を得ることができる。

【0047】

好ましくは、本発明で得られる、イソシアナート及びポリイソシアナート、例えば粗MDI、単量体MDI及び重合体MDI、特に重合体MDIは、加水分解性塩素含有量が<0.1%、特に好ましくは<0.045%であり、沃素カラーインデックスが、モノクロロベンゼンとの1:5稀釈で<30、特に好ましくは<11である。

【0048】

本発明を実施例により説明する。

[比較例]

反応を、3基の反応器(それぞれ700、800及び800mlの容量)を有する攪拌槽カスケード及び充填管から構成される装置である。反応器の反応温度を、40(第1の攪拌タンク)、70(第2の攪拌タンク)、80(第3の攪拌タンク)及び120(管状タンク)に、内部冷却及び/又は加熱することにより設定した。充填管は、全容積が5000ml、内部管径が30mmのものであった。攪拌槽カスケードの反応器の攪拌速度は、それぞれ500rpmであった。422g/h(時間)の30%濃度塩酸水溶液と予め混合された1264g/hのアニリンを第1の反応器に導入した。第1の反応器では、静的又は動的ミキサーを有する外部ポンプ回路が配置され、そこに341g/h濃

10

20

30

40

50

度のホルムアルデヒド水溶液をポンプで導入した。管状反応器からの生成物混合物は、水酸化ナトリウム溶液を用いて中和された。その後、相分離を70～80の温度で行った。有機相を分離し、1.5倍容量の温水で洗浄した。過剰のアニリンを、この精製した相から、減圧下に蒸留除去し、第1の反応器に再循環した。プラントを始動してから24時間後、反応混合物は安定状態であり、有機相のサンプルが採取された。得られた生成物のN-メチル-MDA含有量は0.26質量%であった。このポリアミンを、イソシアナートを製造するための慣用法で、2段階にてホスゲンと反応させた。このポリイソシアナートの加水分解性塩素含有量は0.22%であった。

【0049】

[実施例1]

図2に示された装置を用いた。この図2において、参照番号は下記の通りである： 1：反応器 2：溜め槽、アニリンおよびHClの給送 3：反応混合物循環回路 4：溜め槽、ホルムアルデヒドの給送 5：計量ポンプ 6：混合素子、ホルムアルデヒド溶液の流入 7：圧ゲージ 8：流量計 9：熱交換 10：攪拌機 11：温度測定 12：ストップコック

【0050】

反応器1は、1000mlの容量を有するものであった。攪拌速度は、500rpmであった。内部循環3を、反応混合物循環速度約130L/分で、ポンプにより稼働させた。735gのアニリンを溜め槽から導入し、243gの30%濃度塩酸水溶液と、反応器1で混合した。その後、40の温度で、合計204gの50%濃度ホルムアルデヒド水溶液を、1時間以内に、一定の計量速度にて混合素子6、動的ミキサーを介して回路に添加した。ホルムアルデヒド溶液添加直後、反応混合物を加熱し、120で2.5時間維持した。反応混合物を比較例1に記載のように後処理を行った。得られた生成物のN-メチル-MDA含有量は、0.07質量%であった。このポリアミンを、イソシアナート製造のための本発明の方法で、2段階にて、ホスゲンと反応させた。このポリイソシアナートの加水分解性塩素含有量は0.06%であった。

【0051】

[実施例2]

実施例1の手順に従ったが、ホルムアルデヒド溶液を段階的に添加した。添加の最初の30分間は、ホルムアルデヒドを、306g/hで反応混合物に計量導入し、次の30分間は、120g/hで導入した。反応混合物を実施例1に記載のように後処理を行った。得られた生成物のN-メチル-MDA含有量は、0.08質量%であった。このポリアミンを、イソシアナート製造のための本発明の方法で、2段階にて、80の温度、1バールの圧力にてホスゲンと反応させた。このポリイソシアナートの加水分解性塩素含有量は0.07%であった。イソシアナートの沃素カラーインデックスは、モノクロロベンゼンとの1：5稀釈で15であった。

【0052】

従って、不要なN-メチル-MDAの生成を防止する方法を開発する目的は、本発明の方法により達成することができた。不要なN-メチル-MDAの含有量を73%又は69%顕著に減少させたのみならず、本発明により製造されたMDAを用いて製造されたポリイソシアナートの加水分解性塩素含有量を>70%減少させた。MDAから出発して、できるだけ淡色のイソシアナートを製造する目的も達成された。

【0053】

本発明により製造されたMDA及びそのMDAを用いて製造されたポリイソシアナートは、かくして実質的に改良された特性を示した。

【0054】

[実施例3]

実施例1に記載のように、図2に示された装置でMDAを製造した。反応器1は、45m³の容量を有するものであった。貯蔵容器2は、17130kgのアニリンと5378kgの30%濃度塩酸溶液で満たし、これらを反応器1に移送した。攪拌速度は70rpm

10

20

30

40

50

mであった。反応混合物は回路3で攪拌された。回路3での反応混合物の循環速度は、 $300\text{ m}^3/\text{h}$ であった。40の反応混合物温度で、60分の間、一定の計量速度で、合計6620kgの50%濃度ホルムアルデヒド水溶液を、混合素子6として混合ノズルを介して回路に添加した。反応混合物は熱交換9で加熱された。ホルムアルデヒド溶液添加終了後、反応混合物を90に加熱し、その後70 m^3 の容量貯蔵容器に移した。この貯蔵容器から、反応混合物を加熱装置（これにより反応混合物を130に設定した）を介して、管状反応器に移送した。管状反応器の滞留時間は、150分であった。その後、混合物を、103で50%濃度水酸化ナトリウム水溶液で中和し、有機相を水相から分離した。有機不純物を除去するために、有機相を95で水洗し、水相から分離した。過剰のアニリンを、180~240及び1050~5ミリバールで3段階で、有機相から除去した。

10

【0055】

得られたMDAの、N-メチル-MDA含有量は、0.09質量%で、加水分解性塩素含有量は0.04%であった。その後、MDAを、80及び1.5バールの圧力下で、60分の滞留時間の攪拌槽カスケードにおいて、ホスゲンと反応させた。MDAのホスゲンに対するモル比は、1.5:2であった。ホスゲン化は反応混合物全量に対して15質量%のモノクロロベンゼンの存在下に行った。ホスゲン化後、HCl及びホスゲンを138及び1.2バールの圧力下に除去し、その後溶媒及び必要により塩素化合物を180、70ミリバールの圧力で分離除去した。得られた粗MDIを、6ミリバールの圧力及び217の温度で蒸留により分離し、重合体MDI(PMDI)及び単量体MDI(2,2'-、2,4'-及び/又は4,4'-MDI)とした。製造されたPMDIは、400ppmの加水分解性塩素含有量、沃素カラーインデックスは、モノクロロベンゼンとの1:5稀釈で15の沃素カラーインデックスを有するものであった。

20

【符号の説明】

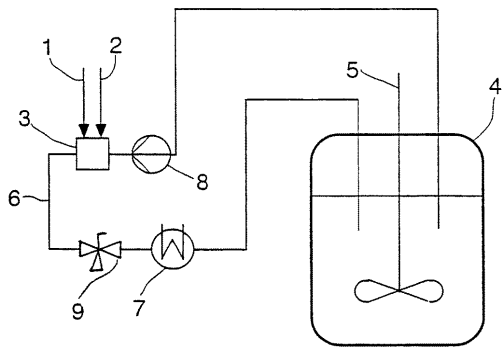
【0056】

- 1： 反応器
- 2： 溜め槽、アニリンおよびHClの給送
- 3： 反応混合物循環回路
- 4： 溜め槽、ホルムアルデヒドの給送
- 5： 計量ポンプ
- 6： 混合素子、ホルムアルデヒド溶液の流入
- 7： 圧ゲージ
- 8： 流量計
- 9： 熱交換
- 10： 攪拌機
- 11： 温度測定
- 12： ストップコック

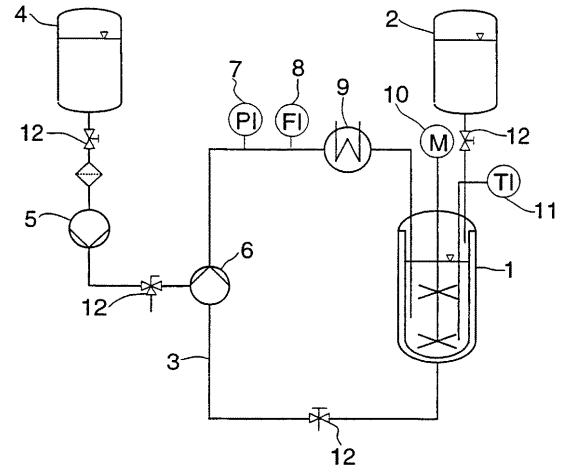
30

40

【図1】



【図2】



フロントページの続き

- (72)発明者 ヤコブス, イアン
オランダ、NL - 4 6 3 1、エルエン、ホーガーハイデ、ピンネンヴェーク、1 1
- (72)発明者 ゼイフェルト, ヴィルフリート
ベルギー、B - 2 9 5 0、カペレン、ダーリアラーン、9
- (72)発明者 シュヴァルツ, ハンス, フォルクマー
ベルギー、B - 1 4 1 0、ワートルロー、アヴェニュー、デ、ダウフィンズ、2 6
- (72)発明者 シュヴェールス, オラフ
ドイツ、D - 6 7 0 6 1、ルートヴィヒスハーフェン、ムンデンハイマーシュトラッセ、1 5 8
- (72)発明者 シャル, フォルカー
ドイツ、D - 0 1 9 6 8、ゼンフテンベルク、ラテナウシュトラッセ、1 6
- (72)発明者 ペンツェル, ウルリヒ
ドイツ、D - 0 1 9 4 5、テタウ、ヴィンツァーガセ、1 2

審査官 品川 陽子

- (56)参考文献 特表2002 - 502838 (JP, A)
特開昭49 - 011863 (JP, A)
特開平07 - 316122 (JP, A)
特開平04 - 253952 (JP, A)
特表平10 - 508859 (JP, A)
国際公開第96 / 016028 (WO, A1)
特開昭53 - 065860 (JP, A)
特開昭48 - 015862 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 209/78
C07C 211/50
C07C 263/10
C07C 265/14
C07B 61/00