

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年10月19日 (19.10.2006)

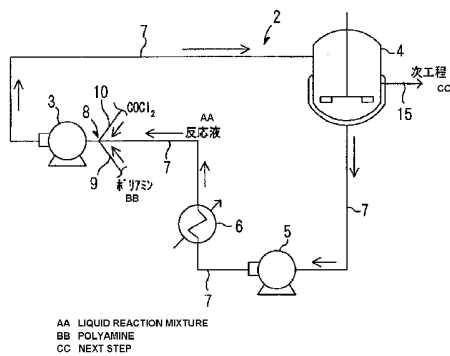
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/109576 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 263/10 (2006.01) C07C 265/14 (2006.01) 東新橋 1 丁目 5 番 2 号 三井武田ケミカル株式会社
内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/306633 (74) 代理人: 岡本 寛之 (OKAMOTO, Hiroyuki); 〒5410054
大阪府大阪市中央区南本町 2 丁目 6 番 1 2 号 サンマ
リオン N B F タワー 2 1 階 あい特許事務所内 Osaka
(JP).
- (22) 国際出願日: 2006年3月30日 (30.03.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロアジア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).
- (30) 優先権データ:
特願2005-108590 2005年4月5日 (05.04.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井武田
ケミカル株式会社 (MITSUI TAKEDA CHEMICALS,
INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋 1 丁目 5 番
2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐々木 祐明
(SASAKI, Masaaki) [JP/JP]; 〒3140102 茨城県神栖
市東和田 2 0 三井武田ケミカル株式会社 鹿島工
場内 Ibaraki (JP). 前場 功之 (MAEBA, Kouji) [JP/JP];
〒3140102 茨城県神栖市東和田 2 0 三井武田ケミ
カル株式会社 鹿島工場内 Ibaraki (JP). 堂崎 光長
(DOUZAKI, Mitsunaga) [JP/JP]; 〒3140102 茨城県神
栖市東和田 2 0 三井武田ケミカル株式会社 鹿島工
場内 Ibaraki (JP). 高橋 宏典 (TAKAHASHI, Hirofumi)
[JP/JP]; 〒3140102 茨城県神栖市東和田 2 0 三井武
田ケミカル株式会社 鹿島工場内 Ibaraki (JP). 細坂 修
(HOSOSAKA, Osamu) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: APPARATUS FOR CONTINUOUSLY PRODUCING POLYISOCYANATE

(54) 発明の名称: ポリイソシアネート連続製造装置



(57) Abstract: It is intended to provide an apparatus for continuously producing polyisocyanate by supplying polyamine and carbonyl chloride and quickly contacting them to inhibit an undesirable side reaction between polyamine and polyisocyanate so that a by-product can be lessened and the yield of polyisocyanate can be elevated. Within a circulatory line (7), a material-mixing part (8), a high-shear pump (3), a reactor (4), a liquid-feeding pump (5) and a cooling unit (6) are successively provided along the flow of a liquid reaction mixture, thereby forming a closed line. In this apparatus (1), polyamine and carbonyl chloride are fed into the material-mixing part (8) and then the liquid reaction mixture is sheared by the high-shear pump (3) while minimizing the contact of polyamine with the liquid reaction mixture. Thus, the formation of an urea compound as a by-product can be suppressed and the yield of polyisocyanate can be elevated.

[続葉有]

WO 2006/109576 A1



(57) 要約:

ポリアミンとポリイソシアネートとの好ましくない副反応を抑制するため、ポリアミンと塩化カルボニルとを供給後すばやく接触させることにより、副生成物を低減して、ポリイソシアネートの収率の向上を図ることができる、ポリイソシアネート連続製造装置を提供するために、循環ライン(7)において、反応液の流れ方向に沿って、原料混合部(8)、高剪断ポンプ(3)、反応器(4)、送液ポンプ(5)および冷却器(6)を順次介装して、クローズドラインを構成する。この装置(1)では、原料混合部(8)でのポリアミンと塩化カルボニルとの供給後、ポリアミンと反応液との接触を最小限に抑制した状態で、その反応液を高剪断ポンプ(3)により剪断する。これによって、副生成物であるウレア体の生成を低減して、ポリイソシアネートの収率の向上を図ることができる。

明 細 書

ポリイソシアネート連続製造装置

技術分野

[0001] 本発明は、ポリウレタンの原料となるポリイソシアネート連続製造装置に関する。

背景技術

[0002] ポリウレタンの原料として用いられるポリイソシアネートは、ポリアミンと塩化カルボニルとをイソシアネート化反応させることにより、工業的に製造されている。

このようなポリイソシアネートは、工業的には、ポリアミンを含むポリアミン溶液と、塩化カルボニルを含む塩化カルボニル溶液と、溶媒とを、連続的に反応器に供給して反応させ、反応器において生成したポリイソシアネートを、反応器から連続的に留出させるようにして、製造されている(例えば、下記特許文献1参照)。

[0003] また、ポリアミンと塩化カルボニルとを直接反応器に供給して反応させると、高温となって副反応が生じやすいため、反応器から留出する反応液の一部を、再度反応器に循環させて、その循環ラインに、ポリアミンと塩化カルボニルとを供給して、循環ラインに介装された冷却装置によって、低温で反応させ、次いで、その反応液を高温下で反応させて、効率よくポリイソシアネートを得る技術が知られている(例えば、下記特許文献2参照)。

特許文献1:特開2004-035492号公報

特許文献2:特開昭57-165358号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] しかるに、ポリアミンと塩化カルボニルとの反応では、まず、ポリアミンと塩化カルボニルとの接触により、カルバモイルクロライドが瞬時に生成し、次いで、そのカルバモイルクロライドが徐々にイソシアネートに変換される。カルバモイルクロライドは、有機溶媒に溶けにくく、そのため、有機溶媒中でポリアミンと塩化カルボニルとが接触するとスラリーとなる。

[0005] 一方、反応液の循環ラインに、ポリアミンと塩化カルボニルとを供給すると、循環す

る反応液中のポリイソシアネートとポリアミンとの反応により、副生成物であるウレア体が生成して、ポリイソシアネートの収率が低下するという不具合がある。

そのため、循環ラインに供給されたポリアミンと塩化カルボニルとを、すばやく接触させて、カルバモイルクロライドの均一なスラリーを生成させる必要がある。

[0006] 本発明の目的は、ポリアミンとポリイソシアネートとの好ましくない副反応を抑制するため、ポリアミンと塩化カルボニルとを供給後すばやく接触させることにより、副生成物を低減して、ポリイソシアネートの収率の向上を図ることのできる、ポリイソシアネート連続製造装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 上記目的を達成するため、本発明のポリイソシアネート連続製造装置は、ポリアミンと塩化カルボニルとを反応させてポリイソシアネートを連続的に製造するポリイソシアネート連続製造装置において、反応槽と、反応液を前記反応槽に対して循環させる循環手段とを備え、前記循環手段は、

- 1) 反応液が循環する循環ラインと、
- 2) 前記循環ラインにポリアミンを供給するポリアミン供給手段と、
- 3) 前記循環ラインに塩化カルボニルを供給する塩化カルボニル供給手段と、
- 4) 前記ポリアミン供給手段から前記循環ラインへ供給されたポリアミンと、前記塩化カルボニル供給手段から前記循環ラインへ供給された塩化カルボニルとを、循環する反応液の存在下で接触させるポリアミンと塩化カルボニルとの接触手段と、
- 5) 前記接触手段において接触された塩化カルボニルおよびポリアミンと、循環する反応液とを、剪断により混合する混合手段とを備えていることを特徴としている。

[0008] この装置では、まず、ポリアミンと塩化カルボニルとが、ポリアミン供給手段と塩化カルボニル供給手段とによって、循環ラインにそれぞれ供給された後に、接触手段において、循環する反応液の存在下で接触される。次いで、接触された塩化カルボニルおよびポリアミンと循環する反応液とが、混合手段によって剪断により混合される。そして、この剪断によって、反応液中において、ポリアミンと塩化カルボニルとが微細な液滴となって接触するので、カルバモイルクロライドおよびポリアミン塩酸塩の均一なスラリーを瞬時に生成させることができる。そのため、循環する反応液中のポリイソ

シアネートと、ポリアミンとの反応を抑制することができ、副生成物であるウレア体の生成を低減して、ポリイソシアネートの収率の向上を図ることができる。

[0009] また、この装置では、前記循環手段において、前記ポリアミン供給手段から前記循環ラインへ供給されたポリアミンと、循環する反応液中のポリイソシアネートとを、実質的に反応させないことが好適である。

ポリアミン供給手段から循環ラインへ供給されたポリアミンと、循環する反応液中のポリイソシアネートとを実質的に反応させないようにすれば、副生成物であるウレア体の生成が実質的になく、ポリイソシアネートの収率のさらなる向上を図ることができる。

[0010] また、この装置では、前記接触手段と前記混合手段との間の距離が、1000mm以下であることが好適である。

接触手段と混合手段との間の距離が過度に長いと、循環ラインを循環する反応液と、ポリアミン供給手段から循環ラインへ供給されたポリアミンとが、乱流混合により接触する機会が増加して、副生成物であるウレア体の生成を助長する。

[0011] しかし、このように、接触手段と混合手段との間の距離が1000mm以下であれば、循環ラインを循環する反応液と、ポリアミン供給手段から循環ラインへ供給されたポリアミンとの乱流混合による接触を低減することができ、副生成物であるウレア体の生成を、より抑制することができる。

また、この装置では、前記ポリアミン供給手段から前記循環ラインへ供給されるポリアミンの、前記ポリアミン供給手段の断面における線速度が、0.5～10m/secであり、前記塩化カルボニル供給手段から前記循環ラインへ供給される塩化カルボニルの、前記塩化カルボニル供給手段の断面における線速度が、0.5～10m/secであり、前記接触手段へ供給される直前の前記循環ライン中の反応液の線速度が、0.3～5m/secであることが好適である。

[0012] この装置において、ポリアミンのポリアミン供給手段の断面における線速度が、0.5～10m/secであり、塩化カルボニルの塩化カルボニル供給手段の断面における線速度が、0.5～10m/secであり、循環ライン中の反応液の線速度が、0.3～5m/secであれば、ポリイソシアネートの収率の向上を図ることができる。

一方、この装置においては、前記接触手段から前記混合手段まで、前記ポリアミン

供給手段から供給されたポリアミンと、前記塩化カルボニル供給手段から供給された塩化カルボニルと、反応液とが実質的に3層形成していることが好適である。

- [0013] 接触手段から混合手段までの間、ポリアミン供給手段から供給されたポリアミンと、塩化カルボニル供給手段から供給された塩化カルボニルと、反応液とが実質的に3層形成していると、ポリアミン供給手段から供給されたポリアミンと、反応液中のポリイソシアネートとの接触機会の低減を図ることができる。

また、この装置では、前記ポリアミン供給手段は、前記循環ライン内に流出側端部が挿入されるポリアミン供給管からなり、前記塩化カルボニル供給手段は、前記循環ライン内に流出側端部が挿入される塩化カルボニル供給管からなり、前記ポリアミン供給管の流出側端部は、前記循環ラインの内壁面近傍に配置され、前記接触手段から前記混合手段に向かう反応液の流れに対して下流側に向かって開口されており、前記塩化カルボニル供給管の流出側端部は、前記ポリアミン供給管の流出側端部から供給されるポリアミンの流出液に向けて開口されていることが好適である。

- [0014] ポリアミン供給管の流出側端部が、循環ラインの内壁面近傍に配置され、接触手段から混合手段に向かう反応液の流れに対して下流側に向かって開口されており、また、塩化カルボニル供給管の流出側端部が、ポリアミン供給管の流出側端部から供給されるポリアミンの流出液に向けて開口されていると、ポリアミン供給管から供給されるポリアミンの流出液が、循環ラインの内壁面と、塩化カルボニル供給管の流出側端部から供給される塩化カルボニルとによって被覆されるので、反応液との接触が抑制され、その反応液中のポリイソシアネートと供給されるポリアミンとの反応が防止され、ポリイソシアネートの収率の向上を図ることができる。

- [0015] また、この装置では、前記循環ラインの途中には、冷却装置が介装されており、前記循環ラインにおけるポリアミンおよび塩化カルボニルの供給後の反応液の温度を、120℃以下にすることが好適である。

循環ラインにおけるポリアミンおよび塩化カルボニルの供給後の反応液の温度を、120℃以下にすれば、副生成物であるウレア体の生成を、より抑制することができる。

発明の効果

- [0016] 本発明のポリイソシアネート連続製造装置によれば、循環する反応液中のポリイソ

シアネートと、ポリアミンとの反応を抑制することができ、副生成物であるウレア体の生成を低減して、ポリイソシアネートの収率の向上を図ることができる。

図面の簡単な説明

- [0017] [図1]ポリイソシアネート連続製造装置の一実施形態を示す概略構成図である。
[図2]図1に示すポリイソシアネート連続製造装置の原料混合部を示す概略構成図である。
[図3]ポリイソシアネート連続製造装置の他の実施形態を示す概略構成図である。

符号の説明

- [0018] 1 ポリイソシアネート連続製造装置
2 循環部
3 高剪断ポンプ
4 反応器
7 循環ライン
8 原料混合部
9 ポリアミン供給管
10 塩化カルボニル供給管
11 ポリアミン供給管の流入側端部
12 ポリアミン供給管の開口部
13 塩化カルボニル供給管の流入側端部
14 塩化カルボニル供給管の開口部

発明の実施形態

- [0019] 図1は、ポリイソシアネート連続製造装置の一実施形態を示す概略構成図である。
図1において、このポリイソシアネート連続製造装置1は、低温反応型の装置構成を有し、反応槽としての反応器4と、この反応器4に対して反応液を循環させる循環手段としての循環部2とを備えている。
循環部2は、循環ライン7と、接触手段としての原料混合部8と、ポリアミン供給手段としてのポリアミン供給管9と、塩化カルボニル供給手段としての塩化カルボニル供給管10と、混合手段としての高剪断ポンプ3と、送液ポンプ5と、冷却装置としての冷却

器6とを備えている。

[0020] 循環ライン7は、上流側(以下、「上流側」および「下流側」は、特に言及がない限り、反応液の流れ方向を基準とする。)端部および下流側端部が、反応器4に接続されるクローズドラインとして形成されており、反応器4に対して、反応液を循環させる。

原料混合部8は、ポリアミン供給管9および塩化カルボニル供給管10が接続されている循環ライン7の一部分として構成されている。

[0021] ポリアミン供給管9は、ポリアミンを輸送する耐食性の鋼管からなり、その流入側端部がポリアミンを貯蔵する図示しないポリアミン貯蔵タンクに接続され、その流出側端部11が原料混合部8に接続されている。

より具体的には、図2に示すように、ポリアミン供給管9は、循環ライン7の近傍においては、流出側端部11側が循環ライン7に対して徐々に近接するように斜めに配置され、その流出側端部11が循環ライン7の一方側から循環ライン7内に傾斜状態で挿入されている。そして、流出側端部11は、反応液の流れ方向(循環方向)に沿うように、下流側に向かって屈曲するように形成され、循環ライン7内における一方側の内壁面近傍に配置されている。これによって、ポリアミン供給管9の開口部12は、下流側に向かって開口される。

[0022] 塩化カルボニル供給管10は、塩化カルボニルを輸送する耐食性の鋼管からなり、その流入側端部が塩化カルボニルを貯蔵する図示しない塩化カルボニル貯蔵タンクに接続され、その流出側端部13が原料混合部8に接続されている。

より具体的には、塩化カルボニル供給管10は、循環ライン7に対してポリアミン供給管9の反対側である他方側に配置され、循環ライン7の近傍においては、流出側端部13側が循環ライン7に対して徐々に近接するように斜めに配置され、その流出側端部13側が循環ライン7の他方側から循環ライン7内に傾斜状態で挿入されている。なお、塩化カルボニル供給管10の循環ライン7に対する挿入位置は、ポリアミン供給管9の循環ライン7に対する挿入位置と、循環ライン7の径方向において対向するように配置されている。

[0023] そして、塩化カルボニル供給管10の流出側端部13は、反応液の流れ方向に対して傾斜して、そのまま真っ直ぐに延び、流出側端部13の開口部14が、ポリアミン供

給管9の開口部12の近傍に配置され、ポリアミン供給管9の開口部12から供給されるポリアミンの流出液に向けて開口されている。より具体的には、塩化カルボニル供給管10の開口部14は、ポリアミン供給管9の開口部12の他方側に配置され、塩化カルボニル供給管10の開口部14の径方向一端部が、ポリアミン供給管9の開口部12の近傍あるいはわずかに上流側に配置され、塩化カルボニル供給管10の開口部14の径方向他端部が、ポリアミン供給管9の開口部12よりも下流側に配置されることが好適である。

[0024] 高剪断ポンプ3は、図1に示すように、循環ライン7において、原料混合部8の下流側に介装されており、剪断力によって、反応液中にスラリー（ポリアミンおよび塩化カルボニルの接触により生成するカルバモイルクロライドおよびポリアミン塩酸塩のスラリー）を高分散させることができ、特に制限されないが、例えば、遠心式ポンプや回転式ポンプが用いられる。

[0025] 遠心式ポンプでは、ケーシング内での羽根車（インペラー）の高速回転により、スラリーを高剪断する。遠心式ポンプでは、好ましくは、キャンドポンプが用いられる。

回転式ポンプでは、ケーシング内での歯車、仕切板またはスクリューの高速回転により、スラリーを高剪断する。回転式ポンプでは、好ましくは、ギヤポンプが用いられる。

高剪断ポンプ3の回転数は、適宜設定されるが、例えば、 $1000\sim 5000\text{min}^{-1}$ である。

[0026] また、この高剪断ポンプ3は、ポリアミン供給管9の流出側端部11の開口部12との間の離間距離Lが、1000mm以下、好ましくは、500mm以下、さらに好ましくは、250mm以下となるように配置されている。離間距離Lが、これより長いと、循環ライン7を循環する反応液と、ポリアミン供給管9から循環ライン7へ供給されたポリアミンとが、乱流混合により接触する機会が増加して、副生成物であるウレア体の生成を助長するおそれがあるが、この離間距離L以下であれば、循環ライン7を循環する反応液と、ポリアミン供給管9から循環ライン7へ供給されたポリアミンとの乱流混合による接触を低減することができ、副生成物であるウレア体の生成を、抑制することができる。

[0027] 反応器4は、循環ライン7において、高剪断ポンプ3の下流側に介装されている。こ

の反応器4は、供給されたポリアミンと塩化カルボニルとをイソシアネート化反応させることができれば、特に制限されず、例えば、攪拌翼が装備された連続式反応器が用いられる。また、反応器4は、好ましくは、多段槽として構成され、その場合には、図1に示す反応器4は、第1段目の反応器となり、次工程には、図示しない第2段目の反応器が接続されている。

[0028] 送液ポンプ5は、循環ライン7において、反応器4の下流側に介装されている。この送液ポンプ5は、反応液を輸送できれば、特に制限されず、上記した遠心式ポンプや回転式ポンプ、さらには、往復式ポンプなどが用いられる。

冷却器6は、循環ライン7において、送液ポンプ5の下流側(送液ポンプ5の吐出側)に介装されている。この送液ポンプ5は、反応液を冷却できれば、特に制限されず、例えば、冷媒(冷却水)が循環される熱交換器などが用いられる。

[0029] この冷却器6では、循環ライン7におけるポリアミンおよび塩化カルボニルの供給後の反応液の温度を、120℃以下にするように、反応液を冷却している。

そして、この循環部2では、上記したように、循環ライン7の途中に、反応液の流れ方向に沿って、原料混合部8と、高剪断ポンプ3と、反応器4と、送液ポンプ5と、冷却器6とが順次配置されており、循環ライン7中の反応液が、これらを循環する。

[0030] そして、このポリイソシアネート連続製造装置1では、まず、原料混合部8において、ポリアミン供給管9から原料混合部8へポリアミンが供給されるとともに、塩化カルボニル供給管10から原料混合部8へ塩化カルボニルが供給される。

ポリアミンは、ポリアミン貯蔵タンクにおいて、ポリアミンそのまま、または、ポリアミン溶液として調製されている。ポリアミン溶液は、ポリアミンを有機溶媒で溶解することによって調製されている。一方、ポリアミンそのまま貯蔵されている場合は、ポリアミン供給管9に備えられた有機溶媒混合部で混合され、ポリアミン溶液として調製され、ポリアミン供給管9から原料混合部8へポリアミン溶液として供給される。

[0031] ポリアミンは、ポリウレタンの製造に用いられるポリイソシアネートに対応するポリアミンであって、特に制限されず、例えば、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート(MDI)に対応するポリメチレンポリフェニレンポリアミン(MDA)、トリレンジイソシアネート(TDI)に対応するトリレンジアミン(TDA)などの芳香族ジアミン、例えば、キシリ

レンジイソシアネート(XDI)に対応するキシリレンジアミン(XDA)、テトラメチルキシリレンジイソシアネート(TMxDI)に対応するテトラメチルキシリレンジアミン(TMxDA)などの芳香脂肪族ジアミン、例えば、ビス(イソシアナトメチル)ノルボルナン(NBDI)に対応するビス(アミノメチル)ノルボルナン(NBDA)、3-イソシアナトメチルー3,5,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート(IPDI)に対応する3-アミノメチルー3,5,5-トリメチルシクロヘキシルアミン(IPDA)、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)(H₁₂MDI)に対応する4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)(H₁₂MDA)、ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン(H₆XDI)に対応するビス(アミノメチル)シクロヘキサン(H₆XDA)などの脂環族ジアミン、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)に対応するヘキサメチレンジアミン(HDA)などの脂肪族ジアミン、および、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート(クルードMDI、ポリメリックMDI)に対応するポリメチレンポリフェニルポリアミンなどから、適宜選択される。

[0032] このポリイソシアネート連続製造装置1は、特に、芳香族ジアミンから、芳香族ジイソシアネートを製造するのに適している。

有機溶媒は、ポリアミンおよびポリイソシアネートを溶解し、かつこれらに対して不活性であれば、特に制限されず、例えば、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、例えば、クロロトルエン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、例えば、酢酸ブチル、酢酸アミルなどのエステル類、例えば、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトンなどのケトン類などが挙げられる。好ましくは、ジクロロベンゼンが挙げられる。

[0033] また、ポリアミン溶液は、ポリアミンの5~50重量%、より好ましくは、5~30重量%の有機溶媒の溶液として調製される。

塩化カルボニルは、塩化カルボニル貯蔵タンクにおいて、塩化カルボニルそのまま、あるいは、塩化カルボニル溶液として調製されており、塩化カルボニル供給管10から原料混合部8へ、塩化カルボニルそのまま、あるいは、塩化カルボニル溶液として供給される。また、塩化カルボニルは、塩化カルボニルそのもの、または、塩化カルボニル溶液として供給されることが好適である。

[0034] 塩化カルボニル溶液は、塩化カルボニル(COCl₂)を有機溶媒で溶解することによ

って調製されている。有機溶媒は、上記した有機溶媒、好ましくは、ポリアミン溶液と同一の有機溶媒が用いられる。また、塩化カルボニル溶液は、塩化カルボニル10重量%以上の有機溶媒の溶液として調製される。

そして、ポリアミン溶液は、ポリアミン供給管9から原料混合部8へ、供給速度(ポリアミン供給管9の開口部12の断面における線速度)0.5~10m/s、好ましくは、供給速度0.5~5m/sで供給され、塩化カルボニルまたはその溶液は、塩化カルボニル供給管10から原料混合部8へ、供給速度(塩化カルボニル供給管10の開口部14の断面における線速度)0.5~10m/s、好ましくは、供給速度0.5~5m/sで供給される。また、原料混合部8へ供給される反応液は、供給速度(原料混合部8へ供給される直前の循環ライン7中の反応液の線速度)0.3~5m/s、好ましくは、供給速度0.5~3m/sで供給される。各供給速度を上記のように設定すれば、ポリイソシアネートの収率の向上を図ることができる。

[0035] なお、ポリアミン溶液と塩化カルボニルまたはその溶液とは、塩化カルボニル/ポリアミンが、2/1~60/1(モル比)、好ましくは、2/1~20/1(モル比)となる化学量論比で、供給される。

原料混合部8では、図2に示すように、ポリアミン供給管9から供給されるポリアミン溶液が、その開口部12から流入されるとともに、塩化カルボニル供給管10から供給される塩化カルボニルまたはその溶液が、その開口部14から流入され、これらが循環する反応液の存在下で接触するように供給される。より具体的には、ポリアミン供給管9の開口部12から流入したポリアミン溶液は、一方側において循環ライン7の内壁面によって、その上流側から循環されてくる反応液との接触が抑制される。また、その他方側においては、塩化カルボニルまたはその溶液が、塩化カルボニル供給管10の開口部14から、ポリアミン供給管9の開口部12から流入するポリアミン溶液に向けて、流入するので、その流入した塩化カルボニルまたはその溶液によって包まれて、その上流側から循環されてくる反応液との接触が抑制される。

[0036] つまり、ポリアミン供給管9から供給されるポリアミン溶液が、循環ライン7の内壁面と、塩化カルボニル供給管10の開口部14から流入する塩化カルボニルまたはその溶液とによって被覆されるので、反応液との接触が抑制され、その反応液中のポリイソ

シアネートと供給されるポリアミン溶液中のポリアミンとの反応が防止される。その結果、副生成物となるウレア体の生成を防止することができ、ポリイソシアネートの収率の向上を図ることができる。

[0037] なお、原料混合部8において、供給されたポリアミン溶液と塩化カルボニルまたはその溶液とは、上記したように、ポリアミン溶液が、塩化カルボニルまたはその溶液によって被覆された液層状態にある。

そして、原料混合部8において、供給されたポリアミン溶液と塩化カルボニルまたはその溶液とは、図1に示すように、反応液とともに高剪断ポンプ3に搬送される。

[0038] なお、原料混合部8から高剪断ポンプ3までの間は、ポリアミン溶液と、塩化カルボニルまたはその溶液と、反応液とは、実質的に3層形成されており、これによって、ポリアミン溶液と、反応液中のポリイソシアネートとの接触機会の低減を図ることができる。

高剪断ポンプ3では、供給されたポリアミン溶液および塩化カルボニルまたはその溶液と、反応液とが、高剪断ポンプ3によって高剪断により混合される。この剪断によって、反応液中において、ポリアミン溶液中のポリアミンと塩化カルボニルまたはその溶液中の塩化カルボニルとが微細な液滴となって接触するので、有機溶媒に難溶なカルバモイルクロライドおよびポリアミン塩酸塩の均一なスラリーが瞬時に生成され、そのスラリーが均一な状態で反応液中に高分散される。そのため、その後、高剪断ポンプ3から反応器4に至るまでの循環ライン7内において、反応液中のポリイソシアネートと、供給されたポリアミン溶液中のポリアミンとの反応を抑制することができ、副生成物であるウレア体の生成を低減して、ポリイソシアネートの収率の向上を図ることができる。

[0039] そして、反応液は、スラリーが高分散された状態で、反応器4に搬送されるので、反応器4では、ポリアミン塩酸塩とその溶液中の塩化カルボニルとの反応が促進され、また、生成したカルバモイルクロライドが徐々にポリイソシアネートに変換される。

なお、この反応器4が、多段連続式反応器の第1段目の反応器である場合には、その反応温度が、例えば、120℃以下、好ましくは、50℃から100℃に制御される。

[0040] そして、反応器4において反応された反応液（つまり、反応により生成したポリイソシ

アネート、反応途中のカルバモイルクロライド、ポリアミンの塩酸塩および塩化カルボニル、有機溶媒を含む反応液)は、その一部が循環ライン7を介して送液ポンプ5より循環され、残余が、搬送ライン15を介して次工程(反応器4が、多段連続式反応器の第1段目の反応器である場合には、第2段目の反応器)に搬送される。搬送ライン15については、特にこだわるものでなく、例えば、反応器4からのオーバーフローや圧力による送液あるいは送液ポンプ5を利用し循環ライン7の一部から取り出すことなどにより、次工程へ搬送する。

- [0041] 循環される反応液は、送液ポンプ5によって冷却器6に搬送され、冷却器6によって、例えば、120℃以下、好ましくは、50～100℃に冷却された後、原料混合部8に搬送され、再び、原料混合部8において、ポリアミン供給管9からポリアミン溶液が供給され、塩化カルボニル供給管10から塩化カルボニルまたはその溶液が供給される。

原料混合部8には、冷却器6によって冷却された反応液が流入するため、より一層、副生成物であるウレア体の生成が抑制される。

- [0042] なお、上記した実施形態では、本発明の混合手段として、高剪断ポンプ3を用いたが、上記したように、別途送液ポンプ5が装備されていれば、本発明の混合手段として、高剪断ポンプ3に代替して、ポリアミンと塩化カルボニルとを剪断により接触させることができる他の剪断手段、例えば、攪拌器や混合器などを用いることもできる。

さらに、上記した実施形態において、送液ポンプ5を装備せず、高剪断ポンプ3が送液ポンプ5を兼ねることもできる。その場合には、図3に示すように、原料混合部8は、反応液の流れ方向において、反応器4から高剪断ポンプ3に至る途中に配置され、高剪断ポンプ3から反応槽4に至る途中に、冷却器6が配置される。

産業上の利用可能性

- [0043] 本発明のポリイソシアネート連続製造装置は、ポリウレタンの原料として用いられるポリイソシアネートを工業的に製造するために好適に用いることができる。

請求の範囲

- [1] ポリアミンと塩化カルボニルとを反応させてポリイソシアネートを連続的に製造するポリイソシアネート連続製造装置において、
反応槽と、反応液を前記反応槽に対して循環させる循環手段とを備え、
前記循環手段は、
1) 反応液が循環する循環ラインと、
2) 前記循環ラインにポリアミンを供給するポリアミン供給手段と、
3) 前記循環ラインに塩化カルボニルを供給する塩化カルボニル供給手段と、
4) 前記ポリアミン供給手段から前記循環ラインへ供給されたポリアミンと、前記塩化カルボニル供給手段から前記循環ラインへ供給された塩化カルボニルとを、循環する反応液の存在下で接触させるポリアミンと塩化カルボニルとの接触手段と、
5) 前記接触手段において接触された塩化カルボニルおよびポリアミンと、循環する反応液とを、剪断により混合する混合手段とを備えていることを特徴とする、ポリイソシアネート連続製造装置。
- [2] 前記循環手段において、前記ポリアミン供給手段から前記循環ラインへ供給されたポリアミンと、循環する反応液中のポリイソシアネートとを、実質的に反応させないことを特徴とする、請求項1記載のポリイソシアネート連続製造装置。
- [3] 前記接触手段と前記混合手段との間の距離が、1000mm以下であることを特徴とする、請求項1に記載のポリイソシアネート連続製造装置。
- [4] 前記ポリアミン供給手段から前記循環ラインへ供給されるポリアミンの、前記ポリアミン供給手段の断面における線速度が、0.5～10m/secであり、
前記塩化カルボニル供給手段から前記循環ラインへ供給される塩化カルボニルの、前記塩化カルボニル供給手段の断面における線速度が、0.5～10m/secであり、
、
前記接触手段へ供給される直前の前記循環ライン中の反応液の線速度が、0.3～5m/secであることを特徴とする、請求項1に記載のポリイソシアネート連続製造装置。
- [5] 前記接触手段から前記混合手段まで、前記ポリアミン供給手段から供給されたポリ

アミンと、前記塩化カルボニル供給手段から供給された塩化カルボニルと、反応液とが実質的に3層形成していることを特徴とする、請求項1に記載のポリイソシアネート連続製造装置。

[6] 前記ポリアミン供給手段は、前記循環ライン内に流出側端部が挿入されるポリアミン供給管からなり、

前記塩化カルボニル供給手段は、前記循環ライン内に流出側端部が挿入される塩化カルボニル供給管からなり、

前記ポリアミン供給管の流出側端部は、前記循環ラインの内壁面近傍に配置され、前記接触手段から前記混合手段に向かう反応液の流れに対して下流側に向かって開口されており、

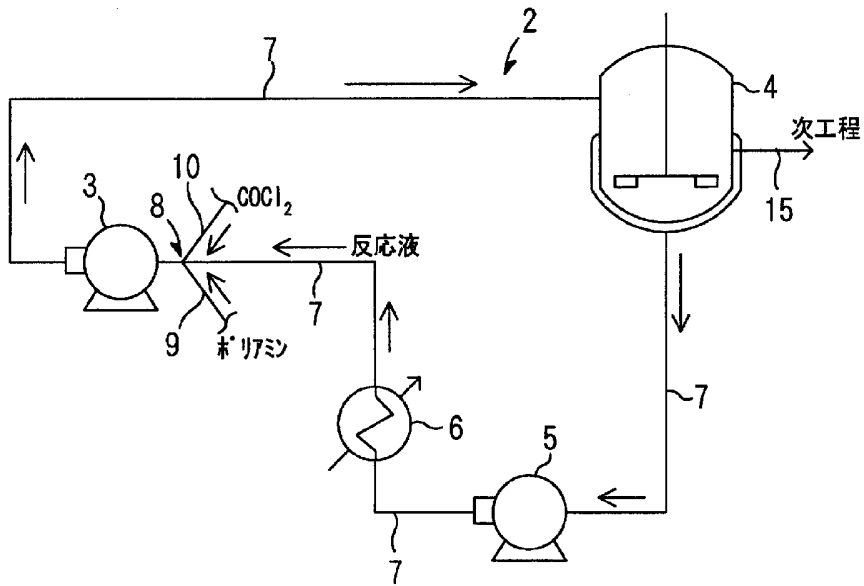
前記塩化カルボニル供給管の流出側端部は、前記ポリアミン供給管の流出側端部から供給されるポリアミンの流出液に向けて開口されていることを特徴とする、請求項1に記載のポリイソシアネート連続製造装置。

[7] 前記循環ラインの途中には、冷却装置が介装されており、

前記循環ラインにおけるポリアミンおよび塩化カルボニルの供給後の反応液の温度を、120℃以下にすることを特徴とする、請求項1に記載のポリイソシアネート連続製造装置。

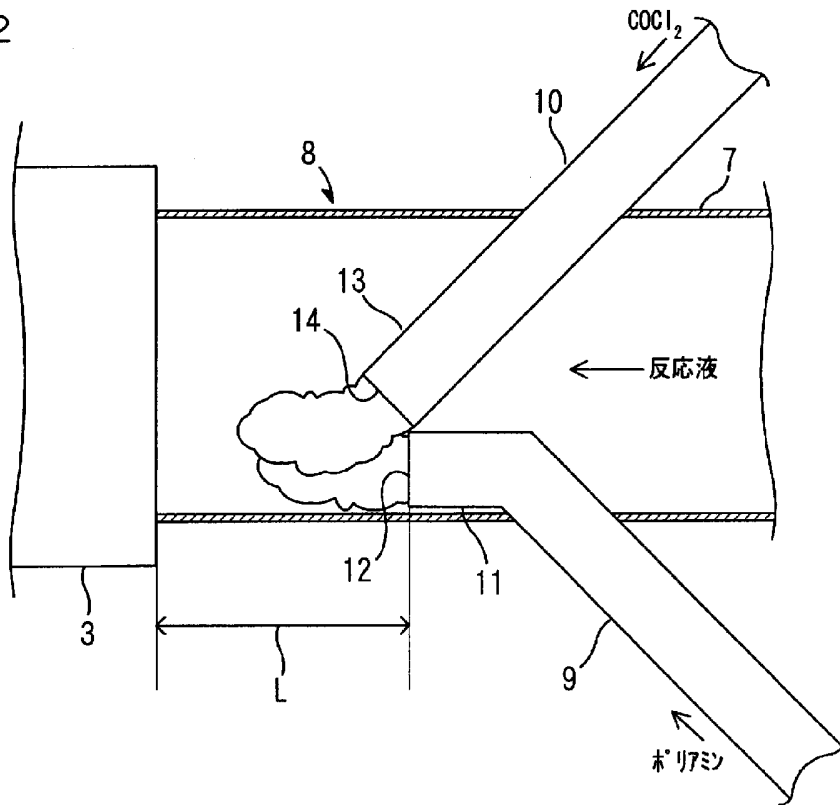
[図1]

図 1



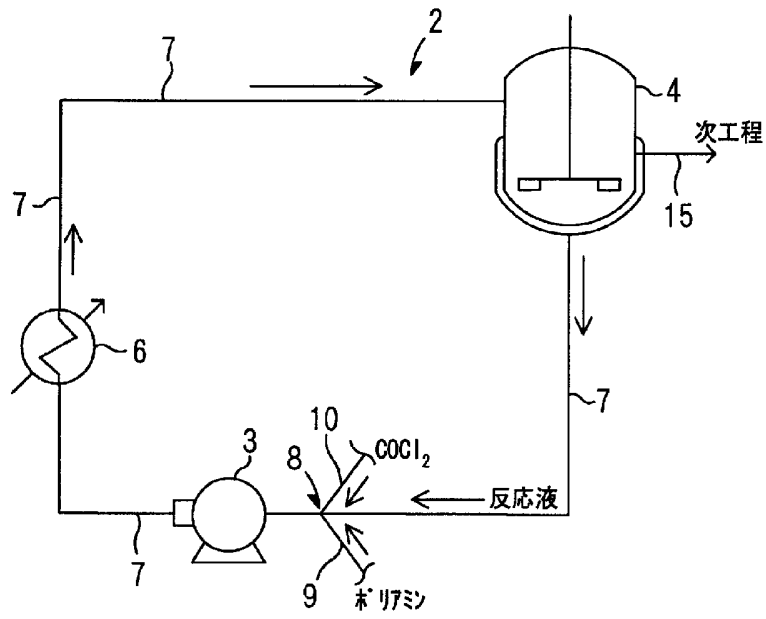
[図2]

図 2



[図3]

図 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/306633

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C07C263/10 (2006.01), **C07C265/14** (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C07C263/10, C07C265/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 45-1447 B1 (E. I. du Pont de Nemours and Co.), 19 January, 1970 (19.01.70), Full text (Family: none)	1-4, 7
X	US 3781320 A (E. I. du Pont de Nemours and Co.), 25 December, 1973 (25.12.73), Full text (Family: none)	1-4, 7
A	JP 35-10774 B1 (E. I. du Pont de Nemours and Co.), 08 August, 1960 (08.08.60), (Family: none)	1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 09 June, 2006 (09.06.06)	Date of mailing of the international search report 20 June, 2006 (20.06.06)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/306633

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2822373 A (E. I. du Pont de Nemours and Co.), 04 February, 1958 (04.02.58), (Family: none)	1-7
A	JP 57-165358 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 12 October, 1982 (12.10.82), & US 4422976 A & GB 2097789 A & JP 59-122451 A	1-7
A	JP 57-48954 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 20 March, 1982 (20.03.82), (Family: none)	1-7
A	US 4128569 A (BASF AG.), 05 December, 1978 (05.12.78), & GB 1577563 A	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07C263/10(2006.01), C07C265/14(2006.01)										
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07C 263/10, C07C 265/14										
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2006年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2006年	日本国実用新案登録公報	1996-2006年	日本国登録実用新案公報	1994-2006年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2006年									
日本国実用新案登録公報	1996-2006年									
日本国登録実用新案公報	1994-2006年									
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)										
C. 関連すると認められる文献										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号								
X	JP 45-1447 B1 (イー・アイ・デュポン・デ・ニモアス・ アンド・カンパニー) 1970.01.19 全文 (ファミリーなし)	1-4, 7								
X	US 3781320 A (E. I. du Pont de Nemours and Company) 1973.12.25 全文 (ファミリーなし)	1-4, 7								
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。										
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献										
国際調査を完了した日 09.06.2006	国際調査報告の発送日 20.06.2006									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 中野 孝一 電話番号 03-3581-1101 内線 3443	4H 3445								

