

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4722352号

(P4722352)

(45) 発行日 平成23年7月13日(2011.7.13)

(24) 登録日 平成23年4月15日(2011.4.15)

(51) Int. Cl. F 1
C O 7 C 263/10 (2006.01) C O 7 C 263/10
C O 7 C 265/14 (2006.01) C O 7 C 265/14

請求項の数 9 (全 10 頁)

| | | | |
|---------------|-------------------------------|-----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2001-506982 (P2001-506982) | (73) 特許権者 | 508020155 |
| (86) (22) 出願日 | 平成12年6月16日 (2000.6.16) | | ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア |
| (65) 公表番号 | 特表2003-503383 (P2003-503383A) | | ア |
| (43) 公表日 | 平成15年1月28日 (2003.1.28) | | B A S F S E |
| (86) 国際出願番号 | PCT/EP2000/005610 | | ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし) |
| (87) 国際公開番号 | W02001/000569 | | D-67056 Ludwigshafen, Germany |
| (87) 国際公開日 | 平成13年1月4日 (2001.1.4) | (74) 代理人 | 100100354 |
| 審査請求日 | 平成19年5月24日 (2007.5.24) | | 弁理士 江藤 聡明 |
| (31) 優先権主張番号 | 199 28 741.4 | (72) 発明者 | ライフ, マルティン |
| (32) 優先日 | 平成11年6月23日 (1999.6.23) | | ドイツ、D-67063、ルートヴィヒスハーフェン、シャンツシュトラッセ、25 |
| (33) 優先権主張国 | ドイツ (DE) | | |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 淡色のイソシアナート、これらの製造と使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1 種のアミンまたは 2 種以上のアミンの混合物を、50 ppm 未満の臭素またはヨウ素またはこれらの混合物を分子の形でまたは結合した形で含むホスゲンと反応させることにより淡色のイソシアナートを製造する方法。

【請求項 2】

ホスゲンが、25 ppm 未満の臭素またはヨウ素またはこれらの混合物を、分子の形でまたは結合した形で含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

反応が溶媒中で行なわれる請求項 1 または 2 に記載の方法。

10

【請求項 4】

使用されるアミンが、ジフェニルメタンジアミン系列のアミンまたは該アミンの 2 種以上の混合物である、請求項 1 から 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

反応が、1 段階または 2 段階で行なわれる請求項 1 から 4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

反応が、1 段階の場合、60 ~ 200 の範囲で行なわれ、2 段階の場合、1 段階目を 0 ~ 130 の範囲で、2 段階目を 60 ~ 190 の範囲で行われる請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

20

反応が、過圧下または大気圧下で行なわれる請求項 1 から 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】

アミンとしてイソホロンジアミンを反応に用い、イソホロンジイソシアネートを製造する請求項 1 から 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】

アミンとして 1, 6 - ヘキサメチレンジアミンを反応に用い、ヘキサメチレン - 1, 6 - ジイソシアネートを製造する請求項 1 から 3 のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は淡色のイソシアナート、淡色のイソシアナートの製造方法、ウレタン化合物、特にポリウレタン、例えばポリウレタンフォームへのこれらの使用に関する。

10

【0002】

イソシアナートおよびイソシアナート混合物は、対応するアミンのホスゲン化という公知の方法によって製造される。例えばポリウレタンフォームのために、例えば 2 官能性または多官能性の、ジフェニルメタンジイソシアナート系列 (MDI) 芳香族イソシアナートの使用がされる。製造方法に起因して、ホスゲン化と続く後処理 (溶媒の除去; モノマー MDI の分離) はしばしば暗色の生成物を与え、これは黄味がかかったポリウレタンフォームや、同様に変色した PUR 材料を与える。これは、このような変色が全体の視覚的印象に悪影響を及ぼし、わずかな不均一性、例えば得られたフォーム中の縞を生じることになり望ましくない。そのため淡色のイソシアナートまたは着色成分の量が少ないイソシアナートは原材料として適している。

20

【0003】

ポリイソシアナート、特にジフェニルメタンジイソシアナート系列のうちの一つで、淡色であるものを得る試みは常になされてきた。多くの方法が、MDI の色を経験的に淡くするために知られている。しかし、厄介な着色物質の性質は従来から不満足な程度でのみ明らかになっていた。

【0004】

従来から知られた方法は、4 種類に分けられる：

【0005】

1. 出発材料のジアミノジフェニルメタン (MDA) またはそのオリゴマーを処理し、及び/または精製する方法。

30

【0006】

EP - A 0 5 4 6 3 9 8 には、出発材料として使用されるポリメチレン - ポリフェニレン - ポリアミンをホスゲン化の前に酸性とする、ポリマー MDI の製造方法が記載されている。

【0007】

EP - A 0 4 4 6 7 8 1 は、まず水素で処理し、次いでホスゲン化に処す、比較的淡色の MDI が得られるポリマー MDA (モノマーのおよびオリゴマーのポリメチレン - ポリフェニレン - ポリアミン) の製造方法に関する。

【0008】

上述の方法は、MDI 中の着色物質が MDA の副生成物から形成されるばかりでなく、ホスゲン化の間の副反応により形成される着色物質の前駆体からも生じるので、わずかに着色の改良されたもののみが得られる。

40

【0009】

2. ホスゲン化工程のプロセスエンジニアリング的解決

US - A 5 3 6 4 9 5 8 は、ホスゲン化の後に、ホスゲンを低温で完全に取り除き、次いでイソシアナートを HCl ガスで加熱処理する、ポリイソシアナートの製造方法に関する。

【0010】

DE 1 9 8 1 7 6 9 1 . 0 には、ホスゲン化反応における、定義された変数を関連するヨ

50

ウ素色数が減少し、塩素化副生成物が減少したMDIノ-PMDI混合物の製造方法が記載されている。特に、反応工程中の特別なホスゲン/HCl比の関係がここでは求められる。この方法は、ホスゲン化の変数を変えることが困難であり、その結果ホスゲン化の質が非常に敏感に変化するという欠点を有する。さらに、ホスゲン化の変数の柔軟性の不足により、実際にホスゲン化を行なうことが非常に困難となり、高い工学的経費を必要とする。

【0011】

記載したこの種の方法が、変色成分を取り除くという点で正しい試みであっても、不完全な化学反応のために着色前駆体のわずかの分解しか起こらないので、高い工学的経費または高い費用のためにおよびこれらの淡色効果に関して、それらは充分ではない。

10

【0012】

3. ホスゲン化の後、後処理の前に得られた粗イソシアナート生成物に淡色化添加物を添加する。

【0013】

EP-A0581100は、ホスゲン化の後、溶媒の除去前に化学還元試薬を添加し、この文書によれば同様に淡色の生成物を得るポリイソシアナートの製造方法に関する。

【0014】

US-A4465639では、淡色化のためにホスゲン化の後に得られた粗生成物に水を加えている。EP-A538500、EP-A0445602およびEP-A0467125には、同じ目的でホスゲン化の後にカルボン酸、アルカノールまたはポリエーテルポリオールを添加することが記載されている。上述の淡色化方法は充分であるけれども、これらは、添加物が色を淡くするだけでなく生成物として得られたイソシアナートと反応し、一般的に、例えばイソシアナート含量の望ましくない減少を招く。さらに、MDI中に望ましくない副生成物が形成する危険がある。

20

【0015】

4. 最終生成物の後処理

EP-A0133538には、イソシアナートを抽出により精製し、淡色のMDIのフラクションを得ることが記載されている。

【0016】

EP-A-0561225には、対応するアミンのホスゲン化の後に得られたイソシアナートを、 1×10^5 から 150×10^5 Paの圧力、100から180の温度で、水素と処理する、この文書によれば着色成分を含まないイソシアナートまたはイソシアナートの混合物の製造方法が記載されている。ここに記載されている実施例によれば、イソシアナート最終生成物はそれ自体または適当な溶媒の溶液として水素化される。

30

【0017】

これらの色を改善する、イソシアナート最終生成物の、高温での溶媒の完全な除去後の後処理は、同様に非常に効果的ではない。これは、後処理の間、特に溶媒の蒸留の間高温となり、(ポリマーMDIの製造の場合には)モノマーMDIの除去により、すでに、化学的分解の困難な安定な着色物質の形成がおこるからである。

【0018】

本発明の目的は、着色成分を全く含まないか、わずかな量のみを含むイソシアナートの新規製造方法を提供することにある。

40

【0019】

さらに本発明の目的は、着色のない、または極めてわずかな着色しかない、ポリウレタンまたはこれらの前駆体の製造に適した淡色のイソシアナートを、上述した処理工程なしで与える、イソシアナートの製造方法を提供することにある。

【0020】

本発明者等は、この目的が、50ppm未満の臭素または臭素含有化合物またはヨウ素またはヨウ素含有化合物を含むホスゲンを使用してイソシアナートを製造することによって達成されることを見出した。

50

【0021】

本発明に従って、1種のアミン、または2種以上のアミンの混合物を、50ppm未満の分子の形のまたは結合した形の臭素またはヨウ素またはこれらの混合物を含むホスゲンと反応させることにより、イソシアナートを製造する方法を提供する。

【0022】

本発明では、分子の形の臭素またはヨウ素とは、完全に臭素またはヨウ素原子からなる分子を意味する。結合した形の臭素またはヨウ素は、臭素またはヨウ素だけではなく明示された原子と異なった原子をも含む分子を意味する。

【0023】

本発明で使用されるホスゲンは、50ppm未満の臭素または臭素化合物あるいはヨウ素またはヨウ素化合物、臭素とヨウ素、臭素とヨウ素と臭素化合物、ヨウ素化合物と臭素とヨウ素、臭素化合物とヨウ素化合物、あるいは臭素とヨウ素と臭素化合物とヨウ素化合物を含む。

10

【0024】

本発明の方法により、所望により上述した追加の処理のない場合でさえ、着色がないかまたはわずかな着色のみがあるポリウレタンまたはこれらの前駆体などのウレタン化合物の製造に使用可能なイソシアナートを得る。

【0025】

本発明により得られた生成物は、今までは、イソシアナートの製造に使用されるホスゲン中の極めて微量な、痕跡量の分子または結合臭素またはヨウ素あるいは上述した混合物が、望まれない方法で生成物の色に影響を十分に与えるということを認識されてはいなかったために、本発明に従い得られた結果は特に驚くほどである。

20

【0026】

イソシアナートの製造に用いられるホスゲンは、一般に分子または結合の臭素またはヨウ素、または上述した混合物の一定の含量を有する。ホスゲン中の臭素またはヨウ素またはこのような混合物は、塩素が通常ある比率の臭素またはヨウ素またはそのどちらをも含んでいるために、ホスゲンの製造に使用される塩素に由来する。塩素中の臭素またはヨウ素またはその双方の含量は、一般に塩素の製造に使用される塩中の対応する含量に由来する。しかし、以前には、塩素中に存在する臭素またはBrClが、ホスゲン合成(CO + BrF₃からのCOBrFの形成に類似; W.Kwasnicの、Handbuch der praeparativen anorganischen Chemie, 編者: G.Brauer, 巻1、第3版、Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1975, 224頁参照。)においてジプロモホスゲン、またはプロモクロロホスゲンの形成の原因となることを認識されていなかった。これらの化合物はホスゲンとアミンが同様に反応してイソシアナートと臭化水素を形成すると言われている(US 2733254)。類似の反応は、ヨウ素の場合にも起こりうる。

30

【0027】

臭素またはヨウ素または上述の混合物を低い含量で有しており、本発明のために使用されるホスゲンは、当業者に公知の様々な方法で製造することができる。ホスゲン中の臭素またはヨウ素または上述した混合物の低い含量を保証する、一つの可能な方法は、例えば、ホスゲンの製造において、対応する低い臭素またはヨウ素または双方の含量を有する出発化合物を使用することである。特に、臭素またはヨウ素またはその双方の適切な低い含量を持つ塩素の使用がここでは可能である。

40

【0028】

臭素またはヨウ素またはその双方の低い含量を持つ適当な塩素の製造方法は、当業者に公知である。原理的に、本発明は、上述した明細に適合する、即ち約50ppm未満、例えば25ppmかそれ未満の臭素またはヨウ素または上述した混合物を含む、塩素を使用することによって行なうことができる。このように、例えば電気分解方法またはHClの酸化、例えばディーコン法によって製造された塩素を使用することができる。US 3660261には、電気分解を用いた塩の酸化処理によって特に低い臭素の含量を持つ塩素の製造について記載されている。他の可能性として、臭素またはヨウ素またはその双方を塩素

50

から蒸留、塩素流の中の臭素またはヨウ素の選択的濃縮により取り除くか、例えば、JP 0075319にあるように、臭素またはヨウ素またはその双方と選択的に反応する物質と反応させる方法がある。本来、塩素合成において実質的に臭素またはヨウ素を含まない、例えば実質的に臭素およびヨウ素を含まない塩または臭素およびヨウ素を含まないHClなどの適当な出発材料の使用も可能である。適当な方法が、例えばDE - A 1800844、DE - B 1255643またはDE - A 1 19726530に記載されている。

【0029】

さらに低臭素含有塩素の製造のさらに可能な方法が、Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第5版、巻A6、463頁および465頁の図70に記載されている。

気体の臭素に富んだ塩素を液体の低臭素含量の塩素と向流洗浄に処す場合、精製されるべき塩素ガスは臭素を使い尽くし、液体塩素は、臭素の含量が多くなる。このようなプラントを立ち上げるために、十分な量の低臭素含量の液体塩素の供給が必要である。続いて、得られた比較的低臭素含量の塩素の副流を液体化し、比較的臭素含量の多い塩素の洗浄に使用することができる。この方法は、分離を助ける慣用の内部品、例えばトレイ、ランダムパッキング、または整列パッキングなどを含む塔で行なわれる。達成された臭素またはヨウ素またはこれらの双方の枯渇の程度は、吸収および蒸留工程のための通常の方法における流速、濃度および内部品に従う。所望とする程度の臭素の枯渇が得られるカラムの設計は、このため純粋に決まりきった作業である。

【0030】

この方法で得られた大部分の臭素およびヨウ素を含まない塩素は、次いで例えばUllmanns Enzyklopaedie der industriellen Chemie, 第3版、巻13、494 - 500頁に記載されたような、慣用された公知の方法でホスゲンへ変換することができる。

【0031】

分子のまたは結合した臭素あるいはヨウ素あるいはこの双方が低い含量であるホスゲンを得る他の方法は、ホスゲン自体から分子のまたは結合した臭素およびヨウ素を取り除く方法である。ここでもまた、原理的にすべての慣用の分離方法、例えば蒸留、吸収などを使用することが可能である。本発明の方法に関する限り、唯一重要なことは、分子または結合した臭素あるいはヨウ素あるいは上述した混合物の濃度に、上述の上限があることである。

【0032】

本発明の好ましい態様では、ホスゲンは、臭素またはヨウ素または上述の混合物を40 ppm未満、35 ppm、30 ppm、25 ppmまたはそれ未満、特に10 ppmまたはそれ未満含むものが使用される。

【0033】

本発明の方法で行なわれるイソシアナートの製造は、当業者に公知の方法で、1種のアミンまたは2種以上のアミンの混合物をホスゲンの超化学量論的量と反応させることにより行なわれる。原理的には、1種の一級アミンまたは2種以上の一級アミンの混合物が、ホスゲンと反応して1種以上のイソシアナート基を形成するすべての方法を用いることが可能である。

【0034】

本発明の好ましい態様では、本発明の方法、即ち1種のアミンまたは2種以上のアミンの混合物をホスゲンと反応させる方法は、1種の溶媒または2種以上の溶媒の混合物中で行なわれる。

【0035】

溶媒として、イソシアナートの製造に適したすべての溶媒を使用することが可能である。これらは、好ましくは不活性な芳香族、脂肪族、脂環式炭化水素またはこれらのハロゲン化誘導体である。このような溶媒の例として、モノクロロベンゼンまたはジクロロベンゼンなどの芳香族化合物、例えばo - ジクロロベンゼン、トルエン、キシレンなど、テトラリンまたはデカリンなどのナフタレン誘導体、約5から約12個の炭素原子を有するアルカン、例えばヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、またはデカンなど、シクロヘキサン

10

20

30

40

50

などのシクロアルカン、酢酸エチルまたは酢酸ブチル、テトラヒドロフラン、ジオキサソランまたはジフェニルエーテルなどの不活性エステルおよび不活性エーテルが挙げられる。

【0036】

アミンとして、原理的にホスゲンと適切に反応してイソシアナートを与えることのできるすべての一級アミンを使用することが可能である。適当なアミンは、原理的に、すべての直鎖または分枝の、飽和のまたは不飽和の、脂肪族または脂環式または芳香族の一級モノアミンまたはポリアミンであって、ホスゲンによりイソシアナートへ変換できるものが挙げられる。適当なアミンの例として、1,3-プロピレンジアミン、1,4-ブチレンジアミン、1,5-ペンタメチレンジアミン、1,6-ヘキサメチレンジアミンおよび対応するこの系列の高分子量の同族体、イソホロンジアミン (IPDA)、シクロヘキシルジアミン、シクロヘキシルアミン、アニリン、フェニレンジアミン、p-トルイジン、1,5-ナフチレンジアミン、2,4-または2,6-トルエンジアミンまたはこれらの混合物、4,4'-、2,4'-または2,2'-ジフェニルメタンジアミンまたはこれらの混合物、上述のアミンのさらに高分子量の異性体の、オリゴマーの、またはポリマーの誘導体およびポリアミンが挙げられる。本発明の好ましい態様では、使用されるアミンは、ジフェニルメタンジアミン系列のアミンまたは2種以上のこれらのアミンの混合物である。

10

【0037】

本発明の方法を行なった後は、上述の化合物は、対応するイソシアナートの形態、例えばヘキサメチレン1,6-ジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、シクロヘキシルイソシアナート、シクロヘキシルジイソシアナート、フェニルイソシアナート、フェニレンジイソシアナート、4-トリルイソシアナート、ナフチレン1,5-ジイソシアナート、トリレン2,4-または2,6-ジイソシアナートまたはこれらの混合物、ジフェニルメタン4,4'-、2,4'-、または2,2'-ジイソシアナートまたはこれらの2種以上の混合物、または上述のイソシアナートのさらに高分子量のオリゴマーのまたはポリマーの誘導体、上述したイソシアナートまたはイソシアナート混合物の2種以上の混合物となる。

20

【0038】

本発明の好ましい形態では、使用されるアミンは異性体の一級ジフェニルメタンジアミン (MDA) またはこれらのオリゴマーのまたはポリマーの誘導体、即ちジフェニルメタンジアミンの系列のアミンである。ジフェニルメタンジアミン、そのオリゴマーまたはポリマーは、例えば、アニリンとホルムアルデヒドを縮合することにより得られる。このようなオリゴアミンまたはポリアミンまたはこれらの混合物は、本発明の好ましい態様において使用される。

30

【0039】

上述の制限内に置かれた、本発明の目的のために使用される低臭素含量および低ヨウ素含量、または臭素の含まれていないおよびヨウ素の含まれていないホスゲンと上述のアミンの1種または2種以上の混合物との反応は、連続的、または回分式に一以上の段階で行なうことができる。単段階の反応が行なわれる場合、この反応は、好ましくは、約60から200、例えば約130から180で行なわれる。

40

【0040】

本発明の他の態様においては、反応は、例えば2段階で行なわれる。ここで、第一段階では、ホスゲンと一種のアミンまたは2種以上のアミンの混合物との反応は、約0から約130、例えば約20から約110 または約40から約70で、約1分間から約2時間、アミンとホスゲンの反応のために行なわれる。次いで、第二段階では、温度を上昇させて約60から約190、特に約70から170で、時間を超過させて、例えば約1分間から約5時間、好ましくは約1分間から約3時間の時間を越えて行なわれる。

【0041】

本発明の好ましい態様では、反応は、2段階で行なわれる。

【0042】

50

反応の間、さらに好ましい本発明の態様においては、過圧をかけることができ、例えば約 $100 \times 10^5 \text{ Pa}$ までまたはそれ未満、好ましくは約 $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ から約 $50 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、または約 $2 \times 10^5 \text{ Pa}$ から約 $25 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、または約 $3 \times 10^5 \text{ Pa}$ から約 $12 \times 10^5 \text{ Pa}$ をかけることができる。反応は、大気圧下で行なうこともできる。

【0043】

さらに好ましい本発明の態様では、反応は、適宜に周囲の圧力、一般に約 $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ で行なわれる。さらに好ましい態様では、反応は、周囲の圧力を下回る圧力で行なうこともできる。

【0044】

過剰のホスゲンは、反応の後、約 50 から 180 で好ましくは除去される。残る痕跡量の溶媒の除去は、減圧下で行なわれ、例えば約 $500 \times 10^5 \text{ mPa}$ かそれ未満、好ましくは、 $100 \times 10^5 \text{ mPa}$ 未満の圧力であるべきである。一般に、種々の成分が、およそそれらの沸点で分離除去される。種々の成分の混合物の分離除去を、単段階の工程で行なうことも可能である。

10

【0045】

本発明はさらに、本発明の方法で製造できる淡色のイソシアナートを提供する。

【0046】

本発明はさらに、本発明の方法により製造することのできるイソシアナートの使用方法、またはウレタン化合物、特にポリウレタンを製造する方法によるイソシアナートの使用方法を提供する。本発明の好ましい態様では、本発明のイソシアナートは、例えば、硬質フォーム、半硬質フォーム、一体フォーム、軟質フォームなどの市販品として利用可能な、ポリウレタンフォームの製造に使用される。

20

【0047】

本発明を以下の実施例により詳細に説明する。

【0048】

すべての実施例で、ホスゲン中の臭素の含量は、ホスゲン合成に使用された塩素の臭素含量から計算された。塩素の臭素含量は、蛍光 X 線分析法により決定した。

【0049】

実施例で報告された粘度は、Lauda CD20 粘度計で 25 で測定した。

【0050】

30

[実施例 1]MDI サンプルの製造

1.3 L のモノクロロベンゼンに溶解した 100 g のポリマー MDA を、大気圧下、50 から 80 で、1.3 L のモノクロロベンゼンに溶解した 200 g のホスゲンと 6 L の攪拌反応器中で反応させる。温度は約 120 まで 1 ~ 2 時間を超えて上昇させ、この時間にイソシアナート (125 g) を形成する反応がおこる。次いで残余のホスゲンとモノクロロベンゼンを温和な条件 (110 、 $100 \times 10^5 \text{ mPa}$) で蒸留除去する。溶媒を含まない粗 MDI サンプルを、次いで 45 分間 180 、 $10 \times 10^5 \text{ mPa}$ で後処理する。

【0051】

実施例 1 から 3 のホスゲン化は同じ条件で行なった。実施例は、ホスゲンの臭素含量のみが異なっていた。

40

【0052】

実施例 1

- a、臭素含量が 10 ppm 未満であるホスゲンが合成に使用された。
- b、臭素含量が 50 ppm であるホスゲンが合成に使用された。
- c、臭素含量が 100 ppm であるホスゲンが合成に使用された。

【0053】

製造物の特性データを表 1 に示す。

【0054】

最終生成物の特性データ

50

実施例 1 から 3 により製造されたイソシアナートの特性データを測定した。特に、MDI のために慣用的に報告されるヨウ素色数が測定された。この目的のために、サンプル（モノクロロベンゼンで 1 : 5 に希釈した）を光度計（Dr. Lange、Berlin）で、ヨウ素色数のプログラムモードで測定した。

【0055】

表 1 : 実施例の特性データ

【0056】

【表 1】

| | ホスゲンの臭素含量 (ppm) | NCO ¹ (%) | ICN ² |
|--------|--------------------|----------------------|------------------|
| 実施例 1a | < 10 | 32.2 | 18.9 |
| 実施例 1b | 50 | 32.2 | 24.1 |
| 実施例 1c | 100 | 32.3 | 28.6 |

10

¹ = NCO 含量 (ASTM D 5155 に従い測定)

² = ヨウ素色数

【0057】

結果は、低い臭素含量の塩素を用いた場合に粗 MDI の色が良好に淡くなったことを示している。

20

【0058】

実施例 2 工業プロセスにおいて、7.9 トン/時間の粗 MDA を、20.6 トン/時間のホスゲンと、プロセス溶媒としてクロロベンゼン中、95 で、連続する攪拌容器の中で反応させ、イソシアナートを形成させた。ホスゲン化で残った混合物からホスゲンとクロロベンゼンを取り除き先行技術に従って熱的に後処理した。次いで、いくらかのモノマー MDI をこの方法で得られた粗 MDI から分離した。このため約 200 mPa s の粘度をもったポリマー MDI が得られた。イソシアナート特性データをこの生成物について測定した (表 2)。

30

【0059】

表 2 : 実施例 2 のイソシアナート特性データ

【0060】

【表 2】

| | ホスゲンの臭素含量 (ppm) | NCO (%) | ICN |
|--------|--------------------|---------|-----|
| 実施例 2a | 40 | 31.5 | 15 |
| 実施例 2b | 20 | 31.5 | 12 |
| 実施例 2c | 10 | 31.5 | 10 |

40

【0061】

実施例 3 工業プロセスにおいて、3.3 トン/時間の粗 MDA を 9.2 トン/時間のホスゲンと、プロセス溶媒としてクロロベンゼン中、底部温度が 110 のバルブ段塔中で反応させ、イソシアナートを形成させた。次いで過剰のホスゲンとプロセス溶媒を、複数の連続する蒸留塔で 130 から 180 までで蒸留除去した。イソシアナート特性データをこの生成物について測定した (表 3)。

【0062】

50

表 3 : 実施例 3 のイソシアナート特性データ
【 0 0 6 3 】
【 表 3 】

| | ホスゲンの臭素含量 (ppm) | NCO (%) | ICN |
|--------|--------------------|---------|-----|
| 実施例 3a | 120 | 31.7 | 26 |
| 実施例 3b | 70 | 31.7 | 18 |
| 実施例 3c | 30 | 31.6 | 13 |

フロントページの続き

- (72)発明者 ファン デン アペール, ペーター
ベルギー、B - 2 9 3 0、プラスシャート、ツェゲルスドレーフ、1 0 8
- (72)発明者 ネフェヤンス, フィリップ
ベルギー、B - 9 1 2 0、ベフェレン - ヴァース、バリユーストラート、1 4 / 6
- (72)発明者 シュヴァルツ, ハンス, フォルクマル
ベルギー、B - 1 4 1 0、ワートルロー、アヴェニュー、デ、ダウフィンス、2 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、ヴィンツァーガゼ、1 2
- (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、ラテナウシュトラーゼ、1 6

審査官 棚橋 貴子

- (56)参考文献 国際公開第 9 7 / 0 2 4 3 2 0 (W O , A 1)
特開平 0 8 - 0 5 9 5 9 3 (J P , A)
特開平 1 0 - 0 4 5 7 0 0 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)
C07C 263/00-265/16