

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3864209号

(P3864209)

(45) 発行日 平成18年12月27日(2006.12.27)

(24) 登録日 平成18年10月13日(2006.10.13)

(51) Int. Cl. F I
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 4 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平8-516490	(73) 特許権者	バイエル・アクチエンゲゼルシャフト
(86) (22) 出願日	平成7年11月6日(1995.11.6)		ドイツ連邦共和国デー51368 レーフ
(65) 公表番号	特表平10-508859		エルクーゼン(番地なし)
(43) 公表日	平成10年9月2日(1998.9.2)	(74) 代理人	弁理士 矢野 敏雄
(86) 国際出願番号	PCT/EP1995/004354		
(87) 国際公開番号	W01996/016028	(74) 代理人	弁理士 山崎 利臣
(87) 国際公開日	平成8年5月30日(1996.5.30)		
審査請求日	平成14年9月27日(2002.9.27)	(74) 代理人	弁理士 久野 琢也
(31) 優先権主張番号	P4440917.6		
(32) 優先日	平成6年11月17日(1994.11.17)	(74) 代理人	弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		ンハルト
(31) 優先権主張番号	19521800,0		
(32) 優先日	平成7年6月16日(1995.6.16)		
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イソシアネートの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

対応する第一アミンを溶剤としてのイソシアネートの存在下にホスゲンと反応させることによるイソシアネートの連続製造方法において、必要に応じ不活性な有機溶剤に溶解された第一アミンをイソシアネート／ホスゲン溶液に対し10～60重量%までイソシアネートに溶解されたホスゲンと60～180℃の温度および1～30バール(10⁵～3×10⁶Pa)の圧力にて対応するイソシアネートまで反応させ、ホスゲンと使用アミンとのモル比を4:1～1:1とし、さらに溶剤として使用するイソシアネートが固形物フリーであると共に2%未満の加水分解しうる塩素の数値を有することを特徴とするイソシアネートの連続製造方法。

【請求項2】

アミンとしてジアミノジフェニルメタン系列のアミンまたはその混合物を必要に応じその高級同族体と共に使用することを特徴とする請求の範囲第1項に記載の方法。

【請求項3】

芳香族アミンとしてトルイレンジアミンおよびその異性体混合物を使用することを特徴とする請求の範囲第1項に記載の方法。

【請求項4】

アミンとホスゲンとの反応をチューブ反応器にて行うことを特徴とする請求の範囲第1～3項のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

本発明は、対応するアミンとホスゲンとの反応による有機イソシアネートの製造方法に関するものである。

有機イソシアネートの製造においては対応するアミンをホスゲンと反応させ、ここで有機イソシアネートおよび副生物としての塩化水素とが生成する。一般に過剰のホスゲンが使用され、したがって副生物として生ずるガスは塩化水素とホスゲンとの混合物となる。

文献には、この方法を実施するための種々の方法が既に記載されている。この種の重要な大規模の方法を僅かでさえ経済的に改善することが明かに経済的な大きい興味を有する。公知方法の多くは、たとえば反応相手の濃度を低レベルに保つ場合のみ高収率が得られ或いは長い反応時間もしくは滞留時間を必要とするという欠点を有する。

有機イソシアネートを２段階で作成し、第一アミンを過剰量のホスゲンと約 80℃の温度にて反応させ、次いでカルバミド酸クロライド含有の生成物をより高温でホスゲンでさらに処理して対応のイソシアネートを生成させることが知られている。一般に大規模においては、アミンとホスゲンとの反応がホスゲン化塔（無圧力または中圧力範囲の圧力下）で行われる。

さらに有機イソシアネートを連続製造することも公知であり（US 28 22 373 号）、この場合はホスゲン溶液を乱流として有機アミンの溶液と閉鎖回路で操作される反応器にて混合する。この方法においては、有機溶剤におけるイソシアネートの溶液を閉鎖回路で反応器に戻して、溶液におけるイソシアネートの濃度を高める。この方法における欠点は、回路内のイソシアネートの最高濃度が実質的に 15% を越えず、溶剤における有機アミンの濃度が僅か 5～30% に過ぎない点である。

DE-A 18 11 609 号においては、ホスゲン化に際し有機溶剤におけるイソシアネートの溶液を少なくとも 400% 過剰のホスゲンの存在下に回路に案内する。

たとえば JP-A 60/10774 号には、ループ反応器における他のホスゲン化も記載されており、イソシアネート含有溶液をポンプ循環させるが、5～10% のアミン濃度の場合しか高収率が得られない。

DE-A 32 12 510 号においては、２段階でホスゲン化を有機溶剤にてループ反応器で行い、第１段階を常圧もしくは 10 バール（ 10^6 Pa）までの加圧および 60～100℃の温度にて ≥ 30 min の滞留時間にわたり行くと共に、仕上イソシアネートまでの第２段階を同一圧力および 120～160℃の温度にて ≥ 10 min の滞留時間で行う。

DE-B 11 92 641 号には、溶剤としての作成すべきイソシアネートの存在下におけるホスゲン化が記載されている。この方法の連続操作に際し、反応の第１段階にてカルバミド酸クロライドが絶えずホスゲンを添加しながら生成され、次いで第２段階にてカルバミド酸クロライドが分解される。この２段階法における欠点は、特にカルバミド酸懸濁物を充分溶解させるまで長い反応時間を要する点である。連続過程に際し所望のイソシアネートが蒸留物として得られ、すなわち蒸留しうるイソシアネートしか作成することができない。さらに不連続操作においても、実施例では蒸留しうるイソシアネートが専ら作成される。

過剰量の有機イソシアネートの存在下におけるホスゲン化も DE-A 22 52 068 号に記載されており、この場合は２段階法にて予熱ホスゲンと予熱アミンとから（溶剤なし）大気圧より高い圧力（約 100 バール）（ 10^7 Pa）にてカルバミド酸クロライドが生成される。第２段階では、より低い圧力（約 20 バール）（ 2×10^6 Pa）にてさらにホスゲン／イソシアネートを添加しながらカルバミド酸クロライドをイソシアネートまで熱分解させる。さらに 3 バール（ 3×10^5 Pa）もしくは常圧下にて仕上処理を行う。４種の異なる圧力レベルおよび２段階の反応により、この方法における装置コストは極めて高くなる。たとえば、専ら蒸留しうるイソシアネートが作成される。

さらに DE-A 2 404 773 号からは、有機イソシアネートの製造方法が知られ、ここでは溶剤の不存在下に第一アミンをアミン基 1 個当たり少なくとも 3 モルのホスゲンと混合し、反応混合物を同時に 1～100 μ m の平均粒子寸法まで粉碎する。カルバミド酸クロライドとアミン塩酸塩とからのホスゲンにおける得られた懸濁物を 100～18

10

20

30

40

50

0℃の温度および14～55バール（1.4～5.5×10⁶Pa）の圧力にて対応のイソシアネートまで変換させる。この方法における欠点は最初に得られる反応混合物の無駄な操作安全性の低い機械的粉碎である。

大気圧より高い圧力における110～195℃の温度での連続ホスゲン化法がDE-A 1 468 445号に記載されている。この方法における欠点は、イソシアネートの高収率を達成するには極めて化学量論過剰のホスゲンを使用せねばならないことである。

したがって本発明の課題は、工業上簡単に（すなわち、できるだけ小型の装置にて）高い空時収率で反応を行いうるようなイソシアネートの製造方法を提供することにある。

驚くことに、ホスゲンのための溶剤としてイソシアネートを利用すると共に、この混合物を室温にて連続操作しうる反応器でホスゲン化に使用し、さらに純アミンまたは溶液におけるアミンを反応成分の良好な攪拌下に添加すれば、極めて低い工業コストにて1段階でホスゲン化を連続的行いいうることが突き止められた。

したがって本発明の主題は、対応する第一アミンを溶剤としてのイソシアネートの存在下にホスゲンと反応させることによるイソシアネートの連続製造方法であり、この方法は必要に応じ不活性な有機溶剤に溶解された第一アミンをイソシアネート／ホスゲン溶液に対し10～60重量%、好ましくは30～50重量%までイソシアネートに溶解されたホスゲンと60～180℃、好ましくは80～150℃の温度および1～30バール、好ましくは2～15バールの圧力にて対応するイソシアネートまで反応させ、ホスゲンと使用アミンとのモル比を4：1～1：1、好ましくは3：～1.2～1とし、さらに溶剤として使用するイソシアネートが固形物フリーであると共に2%未満、好ましくは1.5%未満の加水分解しうる塩素の数値を有することを特徴とする。

第一アミンとしては、好ましくは第一芳香族アミン、特にジアミノジフェニルメタン系列のもの、またはその混合物を必要に応じその高級同族体と共に或いはトルイレンジアミンおよびその異性体混合物と共に使用する。

ホスゲン用の溶剤として使用されるイソシアネートは必ずしも作成すべきイソシアネートでなくてもよい。他の適するイソシアネートをホスゲン用の溶剤として使用しうることも勿論である。

使用すべき第一アミンのための不活性有機溶剤としては特にクロルベンゼナン、o-ジクロベンゼン、トリクロルベンゼン、トルエン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、キシレン、ピフェニル、酢酸エチルエステル、1,2-ジアセトキシエタン、2-ブタノン、アセトニトリルおよびスルホランまたはその混合物が挙げられる。

使用すべきアミンを不活性有機溶剤に溶解して使用する場合、溶剤におけるアミンの濃度は一般にアミン／溶剤混合物に対し10～100重量%である。

本発明の方法については、ホスゲンのために使用される溶剤が所定の仕様を満たすことが重要である。好ましくは、本発明の方法により製造されるイソシアネートを溶剤として使用するが、次いで相応に仕上処理せねばならない。

本発明による方法は、たとえばチューブ反応器および塔反応器のような種々の反応器、好ましくはチューブ反応器にて行うことができる。

本発明による方法は一般に次のように行うことができる：使用すべき第一アミンを必要に応じ不活性有機溶剤に溶解してイソシアネートに溶解されたホスゲンと共に両反応成分の混合下に適する反応器に導入し、反応器を上記温度および圧力にて操作する。反応技術的理由から、両反応成分の混合を反応器に導入する前に行うのが合理的である。その際、各反応成分の混合は通常の混合装置（たとえば動的小および／または静的ミキサ）で行うことができる。反応器および必要に応じ混合装置における各反応成分もしくは反応混合物の滞留時間は一般に1～30min、好ましくは2～15minである。反応器から流出する透明な溶液は、過剰のホスゲンおよび反応中に生成した塩化水素を適する装置にて分離するため、必要に応じさらに熱供給しながら膨脹させることができる。不活性有機溶剤を用いて操作する場合は溶剤の1部を圧力解除と共に留出させることができ、塩化水素の分離の後に過剰のホスゲンを反応に再び使用することができる。その後、残余の不活性溶剤をイソシアネートから分離する。再び得られた不活性溶剤を第一アミンの溶解につき再び戻

10

20

30

40

50

することができる。上記したような仕上処理の後、得られたイソシアネートの1部をホスゲン溶液の作成のため再使用することができる。

連続的に1段階で操作しうる本発明による方法の利点は、特に短い滞留時間および低い装置コストである。この方法に必要なとされる低い圧力および低いホスゲン過剰量により、さらに本発明の方法は特に経済的に操作しうる。

以下、実施例により本発明を詳細に説明する。

実施例

本発明による方法は、図面から見られるような装置で実施することができる。

したがって、以下の実験はこの種の装置を用いて行う。

アミンとアミン用の不活性溶剤（クロルベンゼン）とを配管8および9を介してアミン／溶剤貯槽I Iに供給する。この貯槽の温度はアミン溶液の濃度に応じて30～110℃に保持する（無圧力）。ホスゲン／イソシアネート貯槽Iにて、アミンとの反応により消費された量のホスゲンを配管7を介する供給により均衡させる。この場合により無圧力の貯槽における温度は好ましくは10～30℃である。好ましくは10バール（10⁶ Pa）の圧力にて、ホスゲン溶液とアミン溶液とを混合装置I I Iに供給する。この混合装置にチューブ反応器I Vを後続させ、このチューブ反応器を好ましくは80～150℃で操作する。この反応器における滞留時間は供給量および反応器容積に依存し、特に好ましくは1～5分間である。チューブ反応器から流出する透明なホスゲン化溶液を蒸留装置Vに供給する。蒸留装置Vの前に圧力保持するための装置を使用することができる。蒸留装置Vでは、無圧力にて塩化水素／ホスゲンの大部分および必要に応じ不活性溶剤を分離すると共に、配管1を介しホスゲン仕上げ部V I I Iに供給する。装置V I I Iにて不活性溶剤および塩化水素を混合物から除去する。精製されたホスゲンを配管3を介し再びホスゲン／イソシアネート貯槽Iに戻し、同様に戻されたイソシアネートに溶解させる。塩化水素を配管4により除去する。必要に応じ存在する不活性溶剤を配管2を介して不活性溶剤流10に供給すると共に、蒸留されたイソシアネートを配管5を介し戻りイソシアネート流6に供給する。さらに、ホスゲンフリー、塩化水素フリーおよび溶剤フリーのイソシアネートを次いで装置Vから他の蒸留装置V Iまでポンプ輸送する。ここで、必要に応じ160～180℃の好適温度にて残留塩化水素／ホスゲンの他に、アミンを溶解させるべく使用した不活性溶剤の主たる部分を留去する（必要に応じ低下させた圧力下）。イソシアネートから分離された不活性溶剤を配管10を介して溶剤仕上装置I Xに案内し、そこでホスゲン除去し、必要に応じ再蒸留し、次いで配管11を介しアミン／溶剤貯槽に戻す。装置V Iから得られたイソシアネートをイソシアネート貯槽V I Iにポンプ輸送し、アミンとホスゲンとの反応により生じた量のイソシアネートを回路から抜取る。残部のイソシアネートを配管6を介しホスゲン／イソシアネート貯槽Iに戻す。

実施例1～3を、比較例としてのDE-B 11 92 641号に関連して行った。

実施例1

300gの異性体ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）の液体混合物に、先ず最初に25℃、次いで約10℃にて200gのホスゲンを導入して溶解させた。70℃まで加熱された滴下漏斗により100gの液状で得られたジアミンジフェニルメタン-異性体混合物を30℃以下で攪拌下に滴下し、その間にホスゲン流を反応混合物に導入した。その際、直ちにカルバミド酸クロライドの懸濁物が形成され、これを次いでホスゲン流にて130℃までゆっくり加熱し、この温度に3.5時間保ち、次いで45分間にわたり145℃にてさらにホスゲン化した。ホスゲンを除去すべく30分間にわたり窒素を導入した後、まだ残存する少量の固形物を冷却後に濾過した。

実施例2

90%の二量体および10%の高級同族体で構成される300gの液状MDI-ポリイソシアネートに0～10℃にて214gのホスゲンを溶解させ、約25℃にて160gの液状に保たれたジアミノジフェニルメタン-異性体-同族体混合物（90%の二量体および10%の高級同族体）を添加し、次いで実施例1と同様にさらに処理した。4時間45分のホスゲン化時間の後、反応溶液の温度を145℃まで上昇させ、さらに2時間かけて透

10

20

30

40

50

明な溶液が得られるまでホスゲン化した。窒素を導入した後、485 gのイソシアネートを単離した。

実施例 3

300 gの異性体トルイレンジイソシアネートの液状混合物(TDI、80/20、80重量%の2, 4-および20重量%の2, 6-トルイレンジイソシアネート)に、15~25℃にて203 gのホスゲンを導入して溶解させた。次いで25~30℃にて113 gの溶融トルイレンジアミン-異性体混合物(80重量%の2, 4-および20重量%の2, 6-トルイレンジアミン)を加熱された滴下漏斗(110℃)から攪拌下に添加した。その間、ホスゲンをさらに導入した。130℃まで加熱した後、この温度にて2時間および145℃にてさらに2時間にわたりホスゲン化した。その後の仕上処理は実施例2に記載したように行った。

10

実施例 4

加熱しうる500 mLの貯槽から毎時1.5 LのポリマーMDA(クロルベンゼンにおけるジアミノジフェニルメタン-異性体および高級同族体)の25%溶液(これは約50%の二量体含有量を有する)を粗製MDIにおける4 Lの25%ホスゲン溶液(アミンに対し約200%のホスゲン過剰)(ジイソシアナトジフェニルメタン-異性体および高級同族体、二量体含有量40~50%)と混合装置にて合し、長さ12.5 mかつ反応器容積157 mLの120℃に調温されたチューブ反応器に流過させた。チューブの端部には圧力保持弁を装着し、これを約5 バール(5×10^5 Pa)に調整した。アミン溶液の温度は30~40℃とした。ホスゲン溶液を室温にて添加した。

20

混合装置およびそれに続くチューブ反応器における滞留時間は2分間未満とした。アミン側およびホスゲン側の圧力は<10 バール(10^6 Pa)とした。チューブ反応器から流出した透明溶液をホスゲン除去すべく2 Lの攪拌ヘッドで圧力解除し、130~140℃の温度にてホスゲンおよび塩化水素の主たる量を除去した。この温度にて反応混合物から既にクロルベンゼンの1部が留去され、次の蒸留装置におけると同様にストリップ剤として作用させた。ホスゲン除去ヘッドからMDI/クロルベンゼン混合物を薄層蒸発器(160℃、110~140 ミリバール)($1.1 \sim 1.4 \times 10^4$ Pa)にポンプ輸送して、クロルベンゼンと残量のホスゲンと塩酸とを分離した。

クロルベンゼンを留去した後、ホスゲンとポリマーMDAとの反応により生じた量のイソシアネート(約470 g/h)を回路から抜取り、残部を2.5 Lのホスゲン/MDI-貯槽に戻し、改めてホスゲンと混合した。回路から抜取られた生成物は150 mPa・sの粘度を有した。生成物を調温した後、220 mPa・sの粘度が得られた。二量体含有量は43%であった。

30

実施例 5

実施例4と同様に、クロルベンゼンにおける25%MDA-溶液(供給量:1.5 L/h、二量体含有量:MDA約65%)をMDIにおける25%ホスゲン溶液(ホスゲン過剰:約200%)(供給量3.6 L/h)と混合し、チューブ反応器に流過させた。混合装置に後続させて、3 mLの容積を有する1 mのチューブ反応器(室温)と2本の6 mチューブ(容積それぞれ75 mL;110℃もしくは130℃)と170 mLの容積を有する6 mチューブ(150℃)と57 mLの容積を有する2 mチューブ(温度100℃)とを設けた。チューブ反応器の全容積は約380 mLであり、滞留時間は約4.5分間である。残留クロルベンゼンを除去するための薄層蒸発器を200℃および40 ミリバール(4×10^3 Pa)の圧力にて操作した。最終生成物は蒸留後に39%の二量体含有量と31.5%のNCO値と180 mPa・sの粘度とを有した。

40

実施例 6

実施例4と同様に、70℃まで加熱された110 gの純MDA(供給量:0.52 L/h;二量体含有量:MDA 66%)をMDIにおける1.2 kgの40%ホスゲン溶液(ホスゲン過剰:約300%)(室温、供給量4.6 L/h)と混合した。2.6 minの滞留時間により長さ18 mのチューブ反応器に流過させた(容積:226 mL;温度150℃)。160℃にてホスゲン除去した後、ポリマーMDIは260 mPa・sの粘度

50

を有し、調温の後に250 mPa・sの粘度を有した。

実施例7

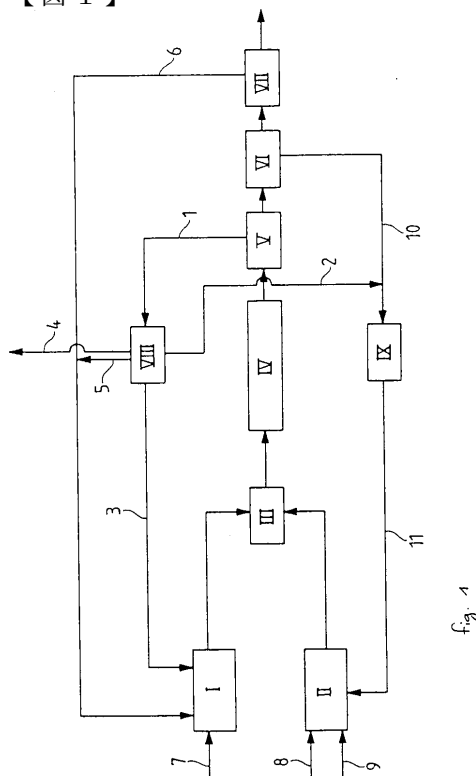
実施例4と同様に、クロルベンゼンにおける675 gの20%トルイレンジアミン溶液（TDA-80/20-溶液；80重量%の2,4-および20重量%の2,6-トルイレンジアミン溶液）（供給量1.5 L/h）を粗製トルイレンジイソシアネート（TDI-80/20；2,4/2,6-TDI；供給量5.1 L/h）における2.4 kgの25%ホスゲン溶液（ホスゲン過剰：約200%）と混合した。チューブ反応器（長さ12 mおよび容積150 mL）を135～145℃の温度にて約2分間の滞留時間で用いた。ホスゲン除去およびクロルベンゼン除去の後、イソシアネートが約98.5%の収率および99.2%の純度（GC）で蒸留された。

10

実施例8

実施例4と同様に、100～105℃まで加熱されたTDA（TDA80/20、80重量%の2,4-および20重量%の2,6-トルイレンジアミン；供給量330～380 g/h）を溶剤なしにTDI（TDI80/20、供給量4880 g/h）における40%ホスゲン溶液（ホスゲン過剰：200～250%）と混合した。2.6 minの滞留時間により、長さ18 mのチューブ反応器に混合物を流過させた（容積226 mL、温度115℃）。160℃にてホスゲン除去した後、イソシアネートを蒸留した。

【図1】



フロントページの続き

- (72)発明者 ヨスト, クラウス
ドイツ連邦共和国デー4 1 5 3 9 ドルマーゲン、グネイセナウシュトラーセ 1 5アー
- (72)発明者 ハムメン, ギュンター
ドイツ連邦共和国デー4 1 5 6 9 ロムマースキルヒエン、ブントラウアーヴェーク 1 3
- (72)発明者 ズンダーマン, ルドルフ
ドイツ連邦共和国デー5 1 3 7 5 レーフエルクーゼン、トレプタワー・シュトラーセ 5

審査官 品川 陽子

- (56)参考文献 特公昭3 5－0 1 0 7 7 4 (JP, B1)
特公昭4 5－0 0 1 4 4 7 (JP, B1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07C263/10
C07C265/14