

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5546385号
(P5546385)

(45) 発行日 平成26年7月9日(2014.7.9)

(24) 登録日 平成26年5月23日(2014.5.23)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 G 18/32 (2006.01)

C O 8 G 18/32

B

C O 7 C 275/62 (2006.01)

C O 7 C 275/62

C O 9 D 175/04 (2006.01)

C O 9 D 175/04

請求項の数 6 外国語出願 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2010-185774 (P2010-185774)
 (22) 出願日 平成22年8月23日 (2010.8.23)
 (65) 公開番号 特開2011-42790 (P2011-42790A)
 (43) 公開日 平成23年3月3日 (2011.3.3)
 審査請求日 平成25年8月20日 (2013.8.20)
 (31) 優先権主張番号 10 2009 038 463.4
 (32) 優先日 平成21年8月21日 (2009.8.21)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 504037346
 バイエル・マテリアルサイエンス・アクチ
 エンゲゼルシャフト
 Bayer Material Science AG
 ドイツ連邦共和国デー51368レーフ
 エルクレーゼン
 (74) 代理人 100081422
 弁理士 田中 光雄
 (74) 代理人 100101454
 弁理士 山田 卓二
 (74) 代理人 100104592
 弁理士 森住 憲一
 (74) 代理人 100083356
 弁理士 柴田 康夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ビウレット構造含有ポリイソシアネートの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

脂肪族および/または脂環式有機イソシアネート(A)の過剰量と、脂肪族および/または脂環式第一級有機アミン(B)とを、

a) 前記有機イソシアネート(A)の第一量と前記有機アミン(B)とを、170 を超える温度で混合して反応混合物を生成し、

b) 前記有機イソシアネート(A)の第二量を20~250 の範囲の温度で、工程a)の前記反応混合物に計量供給する

ことによって連続的に反応させることを含む、ビウレット構造含有ポリイソシアネートの連続製造方法であって、工程a)へ単位時間あたりに供給される前記有機イソシアネート(A)の重量部と、工程b)へ単位時間あたりに供給される前記有機イソシアネート(A)の重量部の比が1:9~9:1の範囲であり、両工程a)およびb)へ単位時間あたりに供給されるNCO基の総数と、工程a)へ単位時間あたりに供給されるNH₂基の数の比が少なくとも4:1である、方法。

【請求項 2】

前記有機イソシアネート(A)がHDIを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記有機アミン(B)がHDAを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 4】

抽出または薄膜蒸留で過剰のモノマーイソシアネートを除去することにより前記ビウ

10

20

レット構造含有ポリイソシアネートを精製し、モノマージイソシアネート含量を0.5重量%未満にする、請求項1に記載の方法。

【請求項5】

請求項1に記載の方法によって得られたビウレット構造含有ポリイソシアネート。

【請求項6】

請求項5に記載のポリイソシアネートから製造された二液型ポリウレタン塗料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、脂肪族のおよび／または脂環式的にのみ結合したイソシアネート基を含有する有機ジイソシアネートの過剰量と、脂肪族のおよび／または脂環式的にのみ結合した第一級アミノ基を含有する有機ジアミンとを、イソシアネート成分を二段階添加することによって高温で連続反応させることによる、ビウレット構造含有ポリイソシアネートの改良された製造方法に関する。このような方法で製造されたポリイソシアネートは、高い安定性を特徴とし、高い空自収率で製造され、低い副生物含量を有することができる。所定の製造設備では、要求される目的パラメーター（粘度、NCO含量）を有するビウレットポリイソシアネートを得るための工程変更を、簡単な方法で行うことができる。

10

【背景技術】

【0002】

ビウレット構造含有脂肪族ポリイソシアネートの製造方法は、1958年（DE-A 1101394）から知られている。更なる可能な製造方法は、特定の利点および欠点が論じられている総説（Laasら、J. prakt. Chem. 336, 1994, 185-200）に記載されている。

20

【0003】

基本的に、2つの方法に分類される：1つ目の方法はいわゆる水法（water process）であって、この方法では、ジイソシアネートを過剰量の水と反応させて尿素を生成し、次いで、該尿素を過剰量のジイソシアネートと反応させてビウレットを生成する。もう1つの方法は、いわゆるジイソシアネート／ジアミン法であって、この方法では、イソシアネートと不足量のアミンから尿素を直接調製し、次いで、過剰のジイソシアネートを用いてビウレットを調製する。前記総説（Laasら）に記載されているように、どちらの方法についても、多数の変法が開発され開示されている。記載されている方法では、主にヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）を、そして場合によりヘキサメチレンジアミン（HDA）を使用して、工業的に最も重要なHDIビウレットを調製している。過剰のジイソシアネート中の溶液として存在する、初期に得られたビウレットを、蒸留および／または抽出によって過剰のジイソシアネートから分離し、低モノマービウレットポリイソシアネートとして単離する。

30

【0004】

水法で製造されたビウレットポリイソシアネートは一般に、良好なモノマー安定性（すなわち、遊離ジイソシアネートに戻る部分分解に対する安定性）、良好な希釈性（すなわち、湿気の作用下での曇りおよび沈澱に対する希釈溶液の安定性）、および製造中の比較的穏やかな条件の故の傑出した色数を特徴とする。しかしながら、水法によるビウレット化反応では、その方法の原理の故に、出発混合物に含まれるイソシアネート基の一部が常に、ビウレット化剤との反応によってアミノ基に中途に転化する。このように消費されたイソシアネート基は、アミノ基のホスゲン化によって初めにいったん製造されたもので、この手順は高価であり、あまり経済的ではないと思われる。更に、これらの既知の方法では、気体状または液体状の副生物、例えば、二酸化炭素、一酸化炭素、硫化カルボニル、オレフィンまたはニトリルが生じる。該副生物は、ピバリン酸／水法で得られる無水物を例外として、再利用することができず、廃棄しなければならない。

40

【0005】

開発されてきたジイソシアネート／ジアミン法では、副生物の生成が全くまたはほとんど

50

どなく、経済的な製造方法の利点が明らかにされている。ホスゲン化によってアミノ基から製造されたイソシアネート基が転化してアミノ基に戻り、その後、尿素基およびピウレット基に転化することはない。この方法はまた、例えばEP-A 2 773 53に記載されているように、絶えず更に高い品質水準に開発されてきた。EP-B 1 158 013に記載されているように、低いモノマー安定性および希釈安定性は、更なる最適化によって改良することが可能であった。

【0006】

入手可能な文献に記載されているように、HDIを約230～250の温度に予備加熱し、混合チャンバー内でHDAと反応させる。この手順の間、温度を典型的には270～280の値に更に上昇させる。その後、例えば180に、可能な限り迅速に段階的に温度を下げる。熱に弱いHDIへの不要に高度な事前損傷を回避するため、出発物質を加熱し、次いで、可能な限り短時間で過熱する。しかしながら、基本的に、熱損傷を完全に防ぐことは不可能である。

【0007】

迅速な反応およびピウレット生成を確実にするため、特定の混合チャンバー/ノズルシステムを、イソシアネート成分およびアミン成分の最適かつ迅速な混合のために使用する。流動性の理由から、該システムは狭い質量流量範囲に設計され、それによって変動が制限される。添加変動および生成物転換の際、質量流量はこの最適範囲から逸脱する。理想的でない混合によって、総反応時間が長くなり、副反応が増えるので、ピウレットは緩慢により少なく生じ、より多い尿素結晶が生じる。

【0008】

環境上の観点から、多量の質量流量のHDIおよびHDAを高温に加熱し、次いで、同様に強制的に迅速に冷却することは、二酸化炭素排出の可能性が高い、多量のエネルギー消費をもたらす。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】DE-A 1 101 394

【特許文献2】EP-A 2 773 53

【特許文献3】EP-B 1 158 013

【非特許文献】

【0010】

【非特許文献1】Laasら、J. prakt. Chem. 336, 1994, 185-200

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

従って、本発明の目的は、ジイソシアネートを高すぎる温度で長すぎる時間暴露することなく、経済的に有利なジイソシアネート/ジアミン法によってピウレット構造含有ポリイソシアネートを得ること、および混合要素からのその製造を、添加変動または生成物転換の際に常に最適混合条件を保ったまま実施することである。本発明の目的はまた、特に、ジイソシアネート/ジアミン法の立証されている利点を排除することなく、ジイソシアネート流を加熱するための高いエネルギー消費を常套法と比べて低くすることである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明の態様は、脂肪族のおよび/または脂環式的にのみ結合したイソシアネート基を含有する有機イソシアネート(A)(脂肪族および/または脂環式有機イソシアネート(A))の過剰量と、脂肪族のおよび/または脂環式的にのみ結合した第一級アミノ基を含有する有機アミン(B)(脂肪族および/または脂環式第一級有機アミン(B))とを、a)前記有機イソシアネート(A)の第一量と前記有機アミン(B)とを、170を超える温度で混合して反応混合物を生成し、

b) 前記有機イソシアネート(A)の第二量を20~250の範囲の温度で、工程a)の前記反応混合物流に計量供給する

ことによって連続的に反応させることを含む、ビウレット構造含有ポリイソシアネートの連続製造方法であって、工程a)へ単位時間あたりに供給される前記有機イソシアネート(A)の重量部と、工程b)へ単位時間あたりに供給される前記有機イソシアネート(A)の重量部の比が1:9~9:1の範囲であり、両工程a)およびb)へ単位時間あたりに供給されるNCO基の総数と、工程a)へ単位時間あたりに供給されるNH₂基の数の比が少なくとも4:1である、方法である。

【0013】

本発明の別の態様は、前記有機イソシアネート(A)がHDIを含む、前記方法である。 10

【0014】

本発明の別の態様は、前記有機アミン(B)がHDAを含む、前記方法である。

【0015】

本発明の別の態様は、両工程a)およびb)へ単位時間あたりに供給されるNCO基の総数と、工程a)へ単位時間あたりに供給されるNH₂基の数の比が18:1~25:1の範囲である、前記方法である。

【0016】

本発明の別の態様は、工程a)へ単位時間あたりに供給される前記有機イソシアネート(A)の重量部と、工程b)へ単位時間あたりに供給される前記有機イソシアネート(A)の重量部の比が5:5~7.5:2.5の範囲である、前記方法である。 20

【0017】

本発明の別の態様は、工程a)における前記第一量の前記有機イソシアネート(A)を、前記有機アミン(B)と混合する前に、200~240の範囲の温度に予備加熱する、前記方法である。

【0018】

本発明の別の態様は、工程a)における温度を230~320の範囲に維持する、前記方法である。

【0019】

本発明の別の態様は、工程b)における前記第二量の前記有機イソシアネート(A)が、工程a)における前記第一量の前記有機イソシアネート(A)より低い温度を有する、前記方法である。 30

【0020】

本発明の別の態様は、触媒の存在下で実施される前記方法である。

【0021】

本発明の別の態様は、前記触媒が1種以上の酸またはそれらの混合物を含む、前記方法である。

【0022】

本発明の別の態様は、前記触媒がジ-n-ブチルホスフェートを含む、前記方法である。 40

【0023】

本発明の別の態様は、抽出または薄膜蒸留で過剰のモノマージイソシアネートを除去することにより前記ビウレット構造含有ポリイソシアネートを精製し、モノマージイソシアネート含量を0.5重量%未満にする、前記方法である。

【0024】

本発明の更なる別の態様は、前記方法によって得られたビウレット構造含有ポリイソシアネートである。

【0025】

本発明の更なる別の態様は、前記ポリイソシアネートから製造された二液型ポリウレタン塗料である。 50

【 0 0 2 6 】

本発明の更なる別の態様は、前記二液型ポリウレタン塗料から得られた塗膜で被覆された基材である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 7 】

意外にも、脂肪族のおよび／または脂環式的にのみ結合したイソシアネート基を含有する有機イソシアネートと、脂肪族のおよび／または脂環式的にのみ結合した第一級アミノ基を含有する有機アミンとに基づく、高品質のビウレット構造含有ポリイソシアネートが、以下に記載するような二段階反応を実施することによって、従来技術と比べて低減された熱への暴露下、添加変動および生成物転換の際に最適条件から逸脱することなく、低減されたエネルギー投入量で、連続法で得られることが見出された。

10

【 0 0 2 8 】

従って、本発明は、脂肪族のおよび／または脂環式的にのみ結合したイソシアネート基を含有する有機イソシアネート（A）の過剰量と、脂肪族のおよび／または脂環式的にのみ結合した第一級アミノ基を含有する有機アミン（B）とを、

a）イソシアネート成分（A）の第一量とアミン成分（B）とを混合し、その間、170より高い温度に維持し、

b）20～250の温度を有するイソシアネート成分（A）の第二量を、工程a）から得た反応混合物流に計量供給する

ことによる連続反応による、ビウレット構造含有ポリイソシアネートの連続製造方法であって、工程a）へ単位時間あたりに供給されるイソシアネート成分（A）の重量部と、工程b）へ単位時間あたりに供給されるイソシアネート成分（A）の重量部の比が1：9～9：1であり、工程a）およびb）へ単位時間あたりに供給されるNCO基の総数と、単位時間あたりに供給されるNH₂基の数の比が少なくとも4：1である、方法に関する。

20

【 0 0 2 9 】

170を超える高い反応温度で、イソシアネート基とアミノ基の間の直接反応が平衡反応で起こり、尿素構造およびビウレット構造が生成する。設定した反応温度および使用したイソシアネート過剰量に依存して、ここでの平衡は、ほぼ完全に尿素およびビウレット側である。

【 0 0 3 0 】

必要な特性データを有するビウレットポリイソシアネートを得るため、一段階ジイソシアネート／ジアミン法において今まで常套であったように、工程a）で反応させるアミン量に対するジイソシアネート総量（工程aでの部分量および工程bでの部分量）を選択する。

30

【 0 0 3 1 】

意外なことに、一段階法と比べて著しく低減された、工程a）での混合操作中のアミン成分に対するイソシアネート成分の比は、より低いNCO含量を有する別の（通常より高粘度の）生成物をもたらさない。まさにイソシアネート／アミン反応は高い反応温度で即座に起こる（これは、混合中ただちに生じる高い発熱に現れ、生成物流を約20～80温める効果を有する）ので、このことはなおさら意外である。

40

【 0 0 3 2 】

従って、ジイソシアネート／ジアミン法における本発明の二段階法が、全イソシアネート成分にアミン成分を直接一段階で計量供給する方法と同じ生成物をもたらすことは、全く予期していなかった。

【 0 0 3 3 】

二段階法では、必要な混合および反応温度に達するために、一段階法と比べてより低い温度に第一イソシアネート流を加熱すれば十分である。添加変動および生成物転換にかかわらず、イソシアネート成分とアミン成分との実際の混合操作は、常に同じ質量流量のイソシアネートおよびアミンで実施することができる。次いで、残りのイソシアネート成分である第二部分を計量供給し、特性データが変わらない最終生成物を得る。放出された

50

反応エンタルピーは、一段階法と比べてより少ない、本発明の工程 a) における質量流量を温めるので、比較的少量の予備加熱されたイソシアネート成分 (A) で必要な反応温度に到達する。イソシアネート成分 (A) についての予備加熱温度は通常、本発明の場合、計量供給の際に工程 b) でもう一度低下されるので、エネルギー必要量は更に有意に低減する。イソシアネート全体は、より少ない程度に熱に曝される。これにより、副生物の生成が低減する。

【 0 0 3 4 】

本発明の方法の出発物質は、脂肪族のおよび / または脂環式的にのみ結合したイソシアネート基を含有し、300未満の分子量を有する、有機ジイソシアネートである。そのようなジイソシアネートの例は以下である：1, 4 - ジイソシアナトブタン、1, 6 - ジイソシアナトヘキサン (ヘキサメチレンジイソシアネート、HDI)、1, 6 - ジイソシアナト - 2, 2, 4 - トリメチルヘキサンおよび / または 1, 6 - ジイソシアナト - 2, 4, 4 - トリメチルヘキサン、1, 4 - ジイソシアナトヘキサンおよび / または 1, 5 - ジイソシアナトヘキサン、2, 6 - ジイソシアナトヘキサン酸エチルエステル、1, 9 - ジイソシアナトノナン、1, 12 - ジイソシアナトドデカン、1, 4 - ジイソシアナトシクロヘキサン、2, 4 - ジイソシアナト - 1 - メチルシクロヘキサンおよび / または 2, 6 - ジイソシアナト - 1 - メチルシクロヘキサン、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 (イソホロンジイソシアネート、IPDI)、1, 3 - ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサンおよび / または 1, 4 - ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサン、2, 4' - ジイソシアナトジシクロヘキシルメタンおよび / または 4, 4' - ジイソシアナトジシクロヘキシルメタンまたは 6 - イソシアナトヘキサン酸 2 - イソシアナトエチルエステル。そのようなジイソシアネートの所望の混合物も同様に使用できる。1, 6 - ジイソシアナトヘキサン (HDI) が好ましい。

【 0 0 3 5 】

本発明の方法のための更なる出発物質は、脂肪族のおよび / または脂環式的にのみ結合した第一級アミノ基を含有する有機ジアミンである。それらは300未満の分子量を有する。例は以下である：1, 2 - ジアミノエタン、1, 2 - ジアミノプロパン、1, 3 - ジアミノプロパン、1, 4 - ジアミノブタン、1, 6 - ジアミノヘキサン (ヘキサメチレンジアミン、HDA)、1, 6 - ジアミノ - 2, 2, 4 - トリメチルヘキサンおよび / または 1, 6 - ジアミノ - 2, 4, 4 - トリメチルヘキサン、1, 4 - ジアミノヘキサンおよび / または 1, 5 - ジアミノヘキサン、2, 4 - ジアミノ - 1 - メチルシクロヘキサンおよび / または 2, 6 - ジアミノ - 1 - メチルシクロヘキサン、1 - アミノ - 3, 3, 5 - トリメチル - 5 - アミノメチルシクロヘキサン (イソホロンジアミン、IPDA)、1, 3 - ビス (アミノメチル) シクロヘキサンおよび / または 1, 4 - ビス (アミノメチル) シクロヘキサン或いは 2, 4' - ジアミノジシクロヘキシルメタンおよび / または 4, 4' - ジアミノジシクロヘキシルメタン。そのようなジアミンの所望の混合物も同様に使用できる。1, 6 - ジアミノヘキサン (HDA) が好ましい。

【 0 0 3 6 】

基本的に、ビウレットポリイソシアネートの官能価を低下するために、前記ジアミンに加えてモノアミンを一部使用できる。このことは好ましくはない。しかしながら、モノアミンを使用するならば、ジアミンとモノアミンの当量の和に対して30当量%まで、好ましくは20当量%まで、より好ましくは10当量%までの量のモノアミンを、ジアミンと混合する。モノアミンを使用するならば、最大185の分子量を有する脂肪族および / または脂環式第一級アミン、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、ドデシルアミン、シクロヘキシルアミンまたはそれらの各々の異性体を使用する。これらのアミンは、互いの任意の混合物としてまたは使用するジアミンとの混合物として使用することもできる。

【 0 0 3 7 】

本発明の方法の実施では、前記した出発イソシアネートおよびジアミンを、全体 (工程 a の部分量と工程 b の部分量) で、少なくとも4 : 1、好ましくは8 : 1 ~ 60 : 1、特

10

20

30

40

50

に好ましくは16 : 1 ~ 50 : 1のイソシアネート基とアミノ基の当量比に相当する量比で(第一級アミノ基は、単官能基として計算に含める)、反応させる。18 : 1 ~ 25 : 1のイソシアネート基とアミノ基の当量比がとりわけ好ましい。即ち、単位時間あたりに供給されるNH₂基の数に対する、工程a)およびb)へ単位時間あたりに供給されるNCO基の総数は、少なくとも4 : 1、好ましくは8 : 1 ~ 60 : 1、特に好ましくは16 : 1 ~ 50 : 1、とりわけ好ましくは18 : 1 ~ 25 : 1である。

【0038】

本発明の方法における反応には、触媒を用いても用いなくてもよい。本発明の方法を触媒の存在下で実施するならば、好適には、EP-B 1158013に記載されているように、10未満のpK_a値を有する所望の酸(好ましくはプロトン酸)を触媒として使用する。好ましい酸触媒は、リン酸およびリン酸エステル、例えば、メチルホスフェート、エチルホスフェート、n-ブチルホスフェート、n-ヘキシルホスフェート、2-エチルヘキシルホスフェート、イソオクチルホスフェート、n-ドデシルホスフェート、ジメチルホスフェート、ジエチルホスフェート、ジ-n-プロピルホスフェート、ジ-n-ブチルホスフェート、ジ-n-アミルホスフェート、ジイソアミルホスフェート、ジ-n-デシルホスフェート、ジフェニルホスフェートまたはジベンジルホスフェート、スルホン酸、例えば、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、2-トルエンスルホン酸または4-トルエンスルホン酸またはナフタレン-1-スルホン酸、或いはモノカルボン酸およびジカルボン酸、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ピバリン酸、ステアリン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、安息香酸またはフタル酸である。前記したタイプのジアルキルホスフェートが特に好ましい。ジ-n-ブチルホスフェートがとりわけ好ましい触媒である。

【0039】

これらの酸は、本発明の方法において、使用する出発ジイソシアネートおよびジアミンの総量に基づいて、0 ~ 1.0重量%、好ましくは0.02 ~ 0.5重量%、特に好ましくは0.05 ~ 0.5重量%の量で使用する。これらの酸は、適当な溶媒中の溶液として添加してもよい。溶解していない状態で酸を添加することが好ましい。

【0040】

触媒を用いる方法が、触媒を用いない方法より好ましい。

【0041】

本発明の方法は、好ましくは、溶媒を用いず実施する。しかしながら、反応条件下で不活性である適当な溶媒を併用することも全く可能である。適当な溶媒は、例えば、ヘキサン、酢酸エチル、酢酸ブチル、1-メトキシプロピル-2-アセテート、プロピレングリコールジアセテート、2-ブタノン、4-メチル-2-ペンタノン、シクロヘキサノン、トルエン、キシレン、より高度に置換された芳香族、例えば、Solventnaphtha(登録商標)、Solvesso(登録商標)、Isopar(登録商標)、Nappar(登録商標)(Deutsche EXXON CHEMICAL GmbH(ケルン在))およびShellsol(登録商標)(Deutsche Shell Chemie GmbH(エシュボルン在))の名称で市販されているもの、またはトリアルキルホスフェート、例えばトリメチルホスフェート、およびそのような溶媒の所望の混合物である。不活性溶媒の併用は好ましくはない。仮に併用したとしても、溶媒は、量および沸点に関して、反応条件下で使用できるものでなければならない。

【0042】

本発明の方法を実施するため、第一段階で、出発物質の混合直後、170 °Cを超える温度、好ましくは200 ~ 320 °C、特に230 ~ 320 °Cの温度で出発物質を互いに反応させる。このため、イソシアネート成分(A)の第一部分流を、150 °Cを超える温度、好ましくは少なくとも180 °C、特に好ましくは180 ~ 240 °C、とりわけ200 ~ 240 °Cの温度に予備加熱し、単位時間あたりのイソシアネート成分(A)の10 ~ 90重量部、好ましくは40 ~ 80重量部、特に好ましくは50 ~ 75重量部をアミン流(B)に供給する(工程a)。工程a)における計量供給の際、アミン成分(B)のアミン基と比べてイソシアネート成分(A)のイソシアネート基が過剰に存在することが好ましい。

高過剰のイソシアネートを使用する場合、ジアミンを予備加熱することはしばしば不要であるが、一般に約50～200に予備加熱する。概して、出発物質の混合による調製直後、混合容器を加熱しなくても、自発的に進行する反応の熱が多量に発生するので、反応混合物は、熱の発生を考慮せずに出発物質の加熱に基づいて予測され得、かつ前記反応温度範囲に相当する温度より約20～80高い温度に温まると考えられる。

【0043】

全ての場合において必要であるイソシアネートの加熱および過熱は、可能な限り短時間で実施しなければならない。イソシアネートは熱感受性であることが知られているので、必要な温度よりまだ低い温度にまず加熱した後（このとき工程aの混合は終わっていない）、必要な温度に30秒未満の時間内で過熱することが好ましい。これは、従来技術の適当な熱交換器ユニットを用いて実施される。熱交換器は、例えば、管状熱交換器、管束型熱交換器またはプレート型熱交換器として設計することができる。マイクロ熱交換器およびマイクロプロファイルド熱交換器（MiProWa、microprofiled heat exchanger）を同様に使用することもできる。それらは、液状加熱媒体、過熱蒸気または直接電熱を用いて操作することができる。出発ジイソシアネートの加熱操作を3秒未満で行うことができる熱交換器を使用することが、特に好ましい。

10

【0044】

前記した予熱の後、反応種の連続流を混合室で混合する。従来技術の所望の静的装置または動的装置を使用できる。構成要素が取り付けられていない単純な反応管として配置された単純な混合室も同様に使用でき、その一端で反応成分を並流で導入する。生成物の良質および高収率を確実にするため、流動性に合わせた構造を有する混合装置が好ましい。

20

【0045】

計量供給を加圧下で実施できるので、成分の入口および反応混合物の出口は、多孔板またはノズルの形状であることが好ましい。これによって、反応混合物がジイソシアネートおよびジアミン供給ラインに流入できないことを確実にできる。このため、それぞれの場合に供給ラインで1.5～100bar、好ましくは1.5～40barの圧力に高まるように、断面を選択する。

【0046】

酸を付加的に計量供給する場合は、混合室の領域で、好適にはアミンの計量供給直前にイソシアネート成分に計量供給することが好ましい。従来技術の常套のポンプ、例えば、ピストンポンプまたはピストンメンブレンポンプを、酸の計量供給に使用できる。計量供給圧力は、混合室圧力より高ければ十分である。

30

【0047】

混合室および場合により続く滞留時間領域を流通した後、イソシアネート成分（A）の第二部分流を単位時間あたり90～10部、好ましくは60～20部、特に好ましくは50～25部で反応混合物に計量供給する（工程b）。

【0048】

工程a）へ単位時間あたりに供給されるイソシアネート成分（A）の重量部と、工程b）へ単位時間あたりに供給されるイソシアネート成分（A）の重量部の比は、1：9～9：1、好ましくは4：6～8：2、特に好ましくは5：5～7.5：2.5である。

40

【0049】

工程b）におけるイソシアネート流の組成は、工程a）におけるイソシアネート流の組成と同じでもよいし、異なってもよい。工程a）からのイソシアネート流とは対照的に、工程b）では通常、触媒的に作用する添加剤を添加しない。基本的に、工程b）におけるイソシアネート流のイソシアネート成分は、ウレタン化、アロファネート化または三量化のような事前の予備反応で変性されていてもよい。しかしながら、変性はあまり好ましくはない。工程b）におけるイソシアネート流が、工程a）におけるイソシアネート流と同じイソシアネートであることが好ましい。工程a）におけるイソシアネート流としても工程b）におけるイソシアネート流としても、HDIを使用することがとりわけ好ましい。

50

【 0 0 5 0 】

計量供給領域の構造に対して際立った要求はない。単純なチューブ供給部（Ｔ字型部品）またはノズル或いは有孔円盤で十分である。乱流の場合、反応管内に混合邪魔板を設けなくてもよい。

【 0 0 5 1 】

工程ｂ）における第二イソシアネート部分流の温度は、 $20 \sim 250$ 、好ましくは $20 \sim 230$ 、特に好ましくは $100 \sim 220$ である。工程ｂ）における第二イソシアネート部分流の温度は、工程ａ）における第一イソシアネート部分流の温度が最高 250 であるならば、第一部分流の温度と同じであってよい。しかしながら、第二部分流の温度が第一部分流の温度より低いことが好ましい。

10

【 0 0 5 2 】

第二部分流を伴って確立される混合物全体の温度は、好ましくは、第一部分流とアミン流との第一混合物の温度より低くなければならない。計量供給後の全体の温度が 255 未満、好ましくは 235 未満、特に好ましくは $235 \sim 170$ の温度になるように、第二部分流の温度を選択すべきである。

【 0 0 5 3 】

第二イソシアネート流の計量供給（工程ｂ）後、続く後処理工程までの熱反応混合物の滞留時間は、得られた温度に応じて、可能な限り短く維持すべきである。 $235 \sim 255$ の温度では、最適な滞留時間は１秒～１０分の範囲であり、 $200 \sim 235$ の温度では、最適な滞留時間は３０秒～１２０分の範囲であり、 $170 \sim 200$ の温度では、最適な滞留時間は１０分～８時間である。最適な滞留時間は、装置毎に決定しなければならない。

20

【 0 0 5 4 】

滞留時間領域全体の範囲で、適当な熱交換器およびパイプラインによって、通常連続的に冷却を実施する。この方法により連続的に、温度を $80 \sim 220$ 、好ましくは $120 \sim 200$ の範囲に冷却し、前記した温度／滞留時間範囲は、後加熱において満たされる。最適な平均滞留時間を確実にするために、例えば、カスケード形態に配列した反応器を滞留時間領域内に配置することもできる。 220 から約 180 まで段階的である滞留時間領域では、最適滞留時間は約３０分である。

【 0 0 5 5 】

熱による後処理後、ビウレット基含有ポリイソシアネートの、過剰の出発イソシアネートおよび場合により併用した溶媒（溶媒が反応中既に留去されていなければ）中の溶液が反応生成物として存在する。次いで一般に、高圧下での蒸留によって、好ましくは薄膜蒸発器を用いて、例えば $100 \sim 200$ 、好ましくは $120 \sim 180$ の温度で、存在する混合物から揮発性成分（過剰のモノマージイソシアネートおよび場合により併用した溶媒）を除去する。これに関して、蒸発器として所望の適当な蒸発器、例えば、フラッシュ蒸発器、循環蒸発器、ダウンパイプ蒸発器、流下膜式蒸発器、薄膜蒸発器および分子蒸発器を使用でき、それらは、場合により並列または直列に段階的に繋ぐことができる。

30

【 0 0 5 6 】

本発明の方法の別の態様では、前記した揮発性成分を、イソシアネート基に対して不活性である適当な溶媒（例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロペンタンまたはシクロヘキサンのような脂肪族または脂環式炭化水素）を用いた抽出によって、反応生成物から分離することができる。適切な場合は、例えばフルオロ炭化水素のような他の抽出溶媒を使用できる。抽出または蒸留による後処理の後、最大 0.5 重量％、好ましくは最大 0.3 重量％の過剰の出発ジイソシアネート含量を有する、高品質のビウレット構造含有ポリイソシアネートを得る。

40

【 0 0 5 7 】

本発明の方法により調製したビウレット基含有ポリイソシアネート、特に出発物質として $1,6$ -ジイソシアナトヘキサンおよび $1,6$ -ジアミノヘキサンのみを用いて調製したビウレット基含有ポリイソシアネートは、二液型ポリウレタン塗料を製造するための出

50

発物質として有用である。本発明に従って調製した生成物は、今までに知られている従来技術のピウレットポリイソシアネートと同様、良好な色数および比較的低い粘度を有する。

【 0 0 5 8 】

しかしながら、副反応の割合（例えば得られるウレトニミン含量）が一段階ジイソシアネート/ジアミン法より低く、このことは、ポリイソシアネートのモノマー安定性に有利である。

【 0 0 5 9 】

前記した引用文献の全てを、有用な目的の全てのために、その全体を引用してここに組み込む。

【 0 0 6 0 】

本発明を具体化するある特定の構成を示し記載したが、基本的な本発明の概念の意図および範囲から逸脱することなく一部の様々な変更および再設定が可能であり、その変更および再設定が本明細書で示し記載した特定のものに限定されないことは、当業者に明らかであろう。

本発明の好ましい態様は、以下を包含する。

〔 1 〕 脂肪族のおよび／または脂環式的にのみ結合したイソシアネート基を含有する有機イソシアネート（ A ）の過剰量と、脂肪族のおよび／または脂環式的にのみ結合した第一級アミノ基を含有する有機アミン（ B ）とを、

a) 前記有機イソシアネート（ A ）の第一量と前記有機アミン（ B ）とを、 1 7 0 を超える温度で混合して反応混合物を生成し、

b) 前記有機イソシアネート（ A ）の第二量を 2 0 ~ 2 5 0 の範囲の温度で、工程 a) の前記反応混合物に計量供給する

ことによって連続的に反応させることを含む、ピウレット構造含有ポリイソシアネートの連続製造方法であって、工程 a) へ単位時間あたりに供給される前記有機イソシアネート（ A ）の重量部と、工程 b) へ単位時間あたりに供給される前記有機イソシアネート（ A ）の重量部の比が 1 : 9 ~ 9 : 1 の範囲であり、両工程 a) および b) へ単位時間あたりに供給される N C O 基の総数と、工程 a) へ単位時間あたりに供給される N H ₂ 基の数の比が少なくとも 4 : 1 である、方法。

〔 2 〕 前記有機イソシアネート（ A ）が H D I を含む、上記〔 1 〕に記載の方法。

〔 3 〕 前記有機アミン（ B ）が H D A を含む、上記〔 1 〕に記載の方法。

〔 4 〕 両工程 a) および b) へ単位時間あたりに供給される N C O 基の総数と、工程 a) へ単位時間あたりに供給される N H ₂ 基の数の比が 1 8 : 1 ~ 2 5 : 1 の範囲である、上記〔 1 〕に記載の方法。

〔 5 〕 工程 a) へ単位時間あたりに供給される前記有機イソシアネート（ A ）の重量部と、工程 b) へ単位時間あたりに供給される前記有機イソシアネート（ A ）の重量部の比が 5 : 5 ~ 7 . 5 : 2 . 5 の範囲である、上記〔 1 〕に記載の方法。

〔 6 〕 工程 a) における前記第一量の前記有機イソシアネート（ A ）を、前記有機アミン（ B ）と混合する前に、 2 0 0 ~ 2 4 0 の範囲の温度に予備加熱する、上記〔 1 〕に記載の方法。

〔 7 〕 工程 a) における温度を 2 3 0 ~ 3 2 0 の範囲に維持する、上記〔 1 〕に記載の方法。

〔 8 〕 工程 b) における前記第二量の前記有機イソシアネート（ A ）が、工程 a) における前記第一量の前記有機イソシアネート（ A ）より低い温度を有する、上記〔 1 〕に記載の方法。

〔 9 〕 触媒の存在下で実施される、上記〔 1 〕に記載の方法。

〔 1 0 〕 前記触媒が 1 種以上の酸またはそれらの混合物を含む、上記〔 9 〕に記載の方法

。

〔 1 1 〕 前記触媒がジ - n - ブチルホスフェートを含む、上記〔 1 0 〕に記載の方法。

〔 1 2 〕 抽出または薄膜蒸留で過剰のモノマージイソシアネートを除去することにより前

10

20

30

40

50

記ビウレット構造含有ポリイソシアネートを精製し、モノマージイソシアネート含量を 0.5 重量%未満にする、上記〔1〕に記載の方法。

〔13〕上記〔1〕に記載の方法によって得られたビウレット構造含有ポリイソシアネート。

〔14〕上記〔13〕に記載のポリイソシアネートから製造された二液型ポリウレタン塗料。

〔15〕上記〔14〕に記載の二液型ポリウレタン塗料から得られた塗膜で被覆された基材。

【実施例】

【0061】

以下の実施例では、パーセントのデータは全て重量パーセントに相当し、部は全て重量部に相当する。

【0062】

実施例および比較例で記載した生成物の NCO 含量は、DIN 53185 に従って滴定により測定した。

【0063】

動的粘度は、Physica MCR 51 粘度計 (Anton Paar (オーストリア国グラーツ在)) を用いて、23 で測定した。異なった剪断速度で測定することにより、比較生成物の流動性と同様、記載の本発明に従って調製したポリイソシアネートの流動性も、ニュートン流体に相当することが事実となった。従って、剪断速度を記載する必要はない。

【0064】

実施例 1

ビウレットポリイソシアネートを連続製造するために、一時間あたり 4600 部のヘキサメレンジイソシアネート (HDI) を、実験装置の反応混合室に 214 で連続的に流通させた。一時間あたり 10 部のジ-n ブチルホスフェート (DBP) の連続流を、混合室直前の HDI 供給ラインに追加的に注入した。一時間あたり 270 部のヘキサメレンジアミン (HDA) を、この混合室に同様に連続的に供給した。反応熱が原因で、混合室内の温度は 255 に上昇した。混合室を出た後、136 の温度を有する HDI の 2076 部を生成物に添加した。これによって、温度は 222 になった。約 2 分間の更なる外部冷却によって、混合物を 180 に冷却した。更に 30 分間この温度で後加熱し、粗生成物を中間容器に流入させた。次いで、このようにして得た粗生成物から、常套の薄膜蒸留技術を用いて過剰 HDI を分離した。塗料硬化剤として適当であり、以下の特性データを有するビウレットポリイソシアネートを得た。

NCO : 22.0 %

粘度 : 9,500 mPa s (23)

【0065】

実施例 2

ビウレットポリイソシアネートを連続製造するために、一時間あたり 4600 部のヘキサメレンジイソシアネート (HDI) を、実験装置の反応混合室に 214 で連続的に流通させた。一時間あたり 10 部のジ-n ブチルホスフェート (DBP) の連続流を、混合室直前の HDI 供給ラインに追加的に注入した。一時間あたり 270 部のヘキサメレンジアミン (HDA) を、この混合室に同様に連続的に供給した。反応熱が原因で、混合室内の温度は 255 に上昇した。混合室を出た後、170 の温度を有する HDI の 2076 部を生成物に添加し、混合物を 230 で 90 秒間加熱した。その後、混合物を、約 2 分間の外部冷却によって 180 未満に冷却し、中間容器に移した。次いで、このようにして得た粗生成物から、常套の薄膜蒸留技術を用いて過剰 HDI を分離した。塗料硬化剤として適当であり、以下の特性データを有するビウレットポリイソシアネートを得た。

NCO : 22.1 %

粘度 : 9,300 mPa s (23)

10

20

30

40

50

【 0 0 6 6 】

比較例 1 (E P - B 1 1 5 8 0 1 3 に従った比較)

ビウレットポリイソシアネートを連続製造するために、一時間あたり 6 6 7 0 部のヘキサメチレンジイソシアネート (H D I) を、実験装置の反応混合室に 2 5 0 で連続的に流通させた。一時間あたり 1 0 部のジ - n ブチルホスフェート (D B P) の連続流を、混合室直前の H D I 供給ラインに追加的に注入した。一時間あたり 2 7 0 部のヘキサメチレンジアミン (H D A) を、この混合室に同様に連続的に供給した。反応熱が原因で、混合室内の温度は 2 8 0 に上昇した。混合室を出た後、生成物を数秒の間に 1 8 0 に冷却し、1 8 0 ~ 1 4 0 で更に数分間、後加熱した。次いで、このようにして得た粗生成物から、常套の薄膜蒸留技術を用いて過剰 H D I を分離した。塗料硬化剤として適当であり、以下の特性データを有するビウレットポリイソシアネートを得た。

10

N C O : 2 1 . 8 %

粘度 : 1 1 , 1 0 0 m P a s (2 3)

【 0 0 6 7 】

比較例 2 (E P - B 1 1 5 8 0 1 3 に従った比較)

比較例 1 に記載したように、H D I の質量流量を混合室に 2 3 0 で連続的に流通させ、D B P を添加し、H D A を連続して供給した。混合室内の温度は約 2 6 0 に上昇した。冷却、後加熱および後処理の後、以下の特性データを有するビウレットポリイソシアネートを得た。

20

N C O : 2 2 . 1 %

粘度 : 9 , 5 2 0 m P a s (2 3)

【 0 0 6 8 】

実施例 1 および 2 並びに比較例 1 および 2 が示すように、比較例では、6 6 7 0 部の H D I を 2 5 0 または少なくとも 2 3 0 に加熱しなければならないが、本発明に従った実施例では、各々の場合に一時間あたり 4 6 0 0 部の H D I を 2 1 4 に加熱しさえすればよい。本発明の方法は、エネルギーを有意に節約する。

【 0 0 6 9 】

実施例 3

ビウレットポリイソシアネートを連続製造するために、一時間あたり 6 6 7 0 部のヘキサメチレンジイソシアネート (H D I) を、実験装置の反応混合室に 2 2 5 で連続的に流通させた。一時間あたり 1 0 部のジ - n ブチルホスフェート (D B P) の連続流を、混合室直前の H D I 供給ラインに追加的に注入した。一時間あたり 2 7 0 部のヘキサメチレンジアミン (H D A) を、この混合室に同様に連続的に供給した。反応熱が原因で、混合室内の温度は 2 5 5 に上昇した。混合室を出た後、8 5 の温度を有する H D I の 5 0 9 0 部を生成物に添加し、このようにして、混合物を 1 8 0 に冷却した。更に 2 時間この温度で後加熱し、その後、粗生成物を中間容器に移した。続いて、このようにして得た粗生成物から、常套の薄膜蒸留技術を用いて過剰 H D I を分離した。塗料硬化剤として適当であり、以下の特性データを有するビウレットポリイソシアネートを得た。

30

N C O : 2 3 . 5 %

粘度 : 2 , 7 0 0 m P a s (2 3)

40

【 0 0 7 0 】

この実施例 3 は、比較的低粘性のビウレットポリイソシアネートの調製において、合計 1 1 7 6 0 部の H D I のうち 6 6 7 0 部 (5 7 %) だけを、2 2 5 の高温に加熱すればよいことを示している。同時に、第一反応段階の H D I / H D A 比は、実施例 1 および 2 並びに比較例と同じノズル寸法を有する同じ装置で問題なく確立することができる。

【 0 0 7 1 】

E P - B 1 1 5 8 0 1 3 に記載されているように、例えばジブチルホスフェートのような酸の添加は、反応を促進する効果を有し、生成物のモノマー安定性に寄与し、湿気を含む溶媒に対する生成物の感受性を低減する。0 . 0 2 ~ 0 . 5 % と比べてより多量 (0 . 0 5 ~ 0 . 5 %) の酸を添加することが、本発明の反応では特に好ましい (第 3 頁およ

50

び第4頁参照)。EP-B 1158013では、0.15重量%のDBPを実施例6aで使用しているが、実施例7aでは0.25重量%のDBPを使用している。同明細書に既に記載されているが、80で1週間貯蔵した後のモノマーHDI含量から明らかであるように(0.15重量%のDBPを添加すると0.58%のHDIであるのに対して、0.25重量%のDBPを添加すると0.45%のHDIである)、より多量の酸を添加することが特に有利な効果を有する。本発明の方法では、このように、本発明の方法全体で使用する出発物質の量に基づくDBPの総量を増やすことなく、第一反応工程a)におけるDBP濃度を最大にすることができる。従って、1.0重量%、好ましくは0.5重量%を超えて酸を添加しなくても、ピウレットポリイソシアネートが微量の副生物で過度に汚染されることなく、EP-B 1158013に記載されている好ましい効果を利用できる。

フロントページの続き

(74)代理人 100162710

弁理士 梶田 真理奈

(72)発明者 マルティン・ブラム

ドイツ5 1 5 1 9 オーデンタール、キュッヒェンベルガー・シュトラッセ6 7 番

(72)発明者 ディーター・マーガー

ドイツ5 1 3 7 3 レーフエルクーゼン、カール・レーフェルクス・シュトラッセ3 1 アー番

(72)発明者 アンドレ・フェルヘルター

ドイツ5 1 4 2 7 ベルギッシュ・グラートバッハ、ホルンダーヴェーク6 番

(72)発明者 ラインハルト・ハルパー

ドイツ5 1 5 1 9 オーデンタール、イン・デア・ヒルトシャイト6 番

審査官 小森 勇

(56)参考文献 特開昭5 4 - 1 1 9 4 3 1 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 G 1 8 / 3 2

C 0 7 C 2 7 5 / 6 2

C 0 9 D 1 7 5 / 0 4