(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第6535542号
(P6535542)
(45)発行日　令和1年6月26日(2019.6.26)　(24)登録日　令和1年6月7日(2019.6.7)

(51)Int.Cl.		F I	
C07C 263/20	(2006.01)	C07C	263/20
C07C 263/10	(2006.01)	C07C	263/10
C07C 265/14	(2006.01)	C07C	265/14

請求項の数 6　(全 26 頁)

(21)出願番号　特願2015-154197(P2015-154197)
(22)出願日　平成27年8月4日(2015.8.4)
(65)公開番号　特開2017-31113(P2017-31113A)
(43)公開日　平成29年2月9日(2017.2.9)
審査請求日　平成30年4月16日(2018.4.16)

(73)特許権者　000005887
三井化学株式会社
東京都港区東新橋一丁目５番２号
(74)代理人　100103517
弁理士　岡本　寛之
(72)発明者　高松　孝二
福岡県大牟田市浅牟田町３０　三井化学株式会社内
(72)発明者　石橋　正安
山口県玖珂郡和木町和木６－１－２　三井化学株式会社内

審査官　山本　吾一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】脂肪族ポリイソシアネートの製造方法および脂肪族ポリイソシアネートの製造装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

塩化カルボニルと脂肪族ポリアミンとを反応させて、脂肪族ポリイソシアネートおよび加水分解性塩素を含む反応生成物を得る反応工程と、

前記反応生成物を加熱処理する熱処理工程と、

を含み、

前記熱処理工程は、

前記反応生成物に不活性ガスを導入し、前記反応生成物を、連続撹拌槽型反応器にて加熱する第１工程と、

前記第１工程後、前記反応生成物に不活性ガスを導入し、前記反応生成物を、管型反応器にて加熱する第２工程と

を含んでいることを特徴とする、脂肪族ポリイソシアネートの製造方法。

【請求項２】

前記第１工程における前記反応生成物の滞留時間は、

前記第２工程における前記反応生成物の滞留時間以下である

ことを特徴とする、請求項１に記載の脂肪族ポリイソシアネートの製造方法。

【請求項３】

前記第１工程における熱処理温度は、

前記第２工程における熱処理温度以下である

ことを特徴とする、請求項１または２に記載の脂肪族ポリイソシアネートの製造方法。

【請求項４】
　前記第２工程における不活性ガスの単位時間当たりの流量は、
　前記第１工程における不活性ガスの単位時間当たりの流量以下である
ことを特徴とする、請求項１～３のいずれか一項に記載の脂肪族ポリイソシアネートの製造方法。
【請求項５】
　前記第１工程および前記第２工程における熱処理温度は、いずれも、１８０℃以上２４５℃以下である
ことを特徴とする、請求項１～４のいずれか一項に記載の脂肪族ポリイソシアネートの製造方法。
【請求項６】
　請求項１～５のいずれか一項に記載の脂肪族ポリイソシアネートの製造方法を実施するための脂肪族ポリイソシアネートの製造装置であって、
　塩化カルボニルと脂肪族ポリアミンとを反応させて、脂肪族ポリイソシアネートおよび加水分解性塩素を含む反応生成物を得る反応ユニットと、
　前記反応生成物を加熱処理する熱処理ユニットと、
を備え、
　前記熱処理ユニットは、
　連続撹拌槽型反応器から構成される第１熱処理ユニットと、
　前記第１熱処理ユニットに接続され、管型反応器から構成される第２熱処理ユニットと
　を備えていることを特徴とする、脂肪族ポリイソシアネートの製造装置。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
　本発明は、脂肪族ポリイソシアネートの製造方法および脂肪族ポリイソシアネートの製造装置に関し、詳しくは、脂肪族ポリイソシアネートの製造方法、および、その脂肪族ポリイソシアネートの製造方法が実施される脂肪族ポリイソシアネートの製造装置に関する。
【背景技術】
【０００２】
　従来より、ポリアミンと塩化カルボニル（ホスゲン）とを反応させて、ポリウレタン樹脂の原料であるポリイソシアネートを製造することが知られている。このようなポリイソシアネートには、不純物としての加水分解性塩素が含まれている。
【０００３】
　加水分解性塩素は、ポリウレタン樹脂の着色原因となるため、ポリイソシアネートにおいて加水分解性塩素を低減することが望まれている。
【０００４】
　そのような加水分解性塩素の低減方法として、例えば、脂肪族ポリイソシアネートを、１５０～２２０℃において加熱処理した後、蒸留することが提案されている（例えば、特許文献１参照。）。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００５】
【特許文献１】特開２０１０－２５４７６４号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】

しかるに、特許文献１に記載の加熱処理では、比較的分解速度が速い加水分解性塩素を分解できる一方、比較的分解速度が遅い加水分解性塩素を分解するには、処理時間を長くする必要がある。しかし、処理時間を長くすると、脂肪族ポリイソシアネートが重合ロスを生じる場合があるため、処理時間を長くすることができず、その結果、比較的分解速度が遅い加水分解性塩素を分解できない場合がある。そのため、脂肪族ポリイソシアネートにおいては、加水分解性塩素濃度のさらなる低減が要求されている。

【０００７】

本発明の目的は、加水分解性塩素を効率よく除去できる脂肪族ポリイソシアネートの製造方法、および、その脂肪族ポリイソシアネートの製造方法が実施される脂肪族ポリイソシアネートの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】

【０００８】

本発明は、

［１］塩化カルボニルと脂肪族ポリアミンとを反応させて、脂肪族ポリイソシアネートおよび加水分解性塩素を含む反応生成物を得る反応工程と、前記反応生成物を加熱処理する熱処理工程と、を含み、前記熱処理工程は、前記反応生成物を、連続撹拌槽型反応器にて加熱する第１工程と、前記第１工程後、前記反応生成物を、管型反応器にて加熱する第２工程とを含んでいることを特徴とする、脂肪族ポリイソシアネートの製造方法、

［２］前記第１工程における前記反応生成物の滞留時間は、前記第２工程における前記反応生成物の滞留時間以下であることを特徴とする、上記［１］に記載の脂肪族ポリイソシアネートの製造方法、

［３］前記第１工程における熱処理温度は、前記第２工程における熱処理温度以下であることを特徴とする、上記［１］または［２］に記載の脂肪族ポリイソシアネートの製造方法、

［４］前記第１工程では、前記反応生成物に不活性ガスを導入し、前記第２工程では、前記反応生成物に不活性ガスを導入するか、または、導入せず、前記第２工程において、前記反応生成物に不活性ガスを導入する場合、前記第２工程における不活性ガスの単位時間当たりの流量は、前記第１工程における不活性ガスの単位時間当たりの流量以下であることを特徴とする、上記［１］～［３］のいずれか一項に記載の脂肪族ポリイソシアネートの製造方法、

［５］前記第１工程および前記第２工程における熱処理温度は、いずれも、１８０℃以上２４５℃以下であることを特徴とする、上記［１］～［４］のいずれか一項に記載の脂肪族ポリイソシアネートの製造方法、

［６］上記［１］～［５］のいずれか一項に記載の脂肪族ポリイソシアネートの製造方法を実施するための脂肪族ポリイソシアネートの製造装置であって、塩化カルボニルと脂肪族ポリアミンとを反応させて、脂肪族ポリイソシアネートおよび加水分解性塩素を含む反応生成物を得る反応ユニットと、前記反応生成物を加熱処理する熱処理ユニットと、を備え、前記熱処理ユニットは、連続撹拌槽型反応器から構成される第１熱処理ユニットと、前記第１熱処理ユニットに接続され、管型反応器から構成される第２熱処理ユニットとを備えていることを特徴とする、脂肪族ポリイソシアネートの製造装置

である。

【発明の効果】

【０００９】

本発明の脂肪族ポリイソシアネートの製造方法および脂肪族ポリイソシアネートの製造装置では、第１工程において、反応生成物を、連続撹拌槽型反応器にて加熱するため、反応生成物から比較的熱分解速度の速い加水分解性塩素が効率よく除去される。そして、第２工程において、反応生成物を、管型反応器にて加熱するため、反応生成物から比較的熱分解速度の遅い加水分解性塩素が効率よく除去される。

【００１０】

その結果、反応生成物から、加水分解性塩素を効率よく除去することができる。

【図面の簡単な説明】
【００１１】
【図１】図１は、本発明の脂肪族ポリイソシアネートの製造装置の一実施形態を示す概略構成図である。
【発明を実施するための形態】
【００１２】
本発明の脂肪族ポリイソシアネートの製造方法は、塩化カルボニルと脂肪族ポリアミンとを反応させて、脂肪族ポリイソシアネートおよび加水分解性塩素を含む反応生成物を得る反応工程と、反応生成物を加熱処理する熱処理工程とを含んでいる。
【００１３】
１．反応工程
この脂肪族ポリイソシアネートの製造方法では、まず、塩化カルボニルと、脂肪族ポリアミンとを反応させて、反応生成物を調製する。
【００１４】
脂肪族ポリアミンは、１級のアミノ基を２つ以上有するアミノ基含有有機化合物であって、例えば、下記一般式（１）で示される。
【００１５】
一般式（１）：

$$R^1-(NH_2)n \qquad (1)$$

（式中、R^1は、総炭素数１～１５の脂肪族炭化水素基、または、総炭素数３～１５の脂環含有炭化水素基を、ｎは、２～６の整数を示す。）
R^1において、総炭素数１～１５の脂肪族炭化水素基としては、例えば、１～６価の、直鎖状または分岐状の総炭素数１～１５の脂肪族炭化水素基などが挙げられる。
【００１６】
上記式（１）において、R^1が総炭素数１～１５の脂肪族炭化水素基である脂肪族ポリアミン（総炭素数１～１５の脂肪族ポリアミン）としては、例えば、総炭素数１～１５の脂肪族ジアミン（例えば、１，２－ジアミノエタン、１，３－ジアミノプロパン、１，４－ジアミノブタン、１，４－ジアミノペンタン、１，５－ジアミノペンタン、１，６－ジアミノヘキサン、１，７－ジアミノヘプタン、１，８－ジアミノオクタン、１，９－ジアミノノナン、１，１０－ジアミノデカン、１，１２－ジアミノドデカン、２，２，４－トリメチルヘキサメチレンジアミン、２，４，４－トリメチルヘキサメチレンジアミンなど）、総炭素数１～１５の脂肪族トリアミン（例えば、１，２，３－トリアミノプロパン、トリアミノヘキサン、トリアミノノナン、トリアミノドデカン、１，８－ジアミノ－４－アミノメチルオクタン、１，３，６－トリアミノヘキサン、１，６，１１－トリアミノウンデカン、３－アミノメチル－１，６－ジアミノヘキサンなど）などが挙げられる。
【００１７】
R^1において、総炭素数３～１５の脂環含有炭化水素基としては、例えば、１～６価の、総炭素数３～１５の脂環含有炭化水素基などが挙げられる。
【００１８】
なお、脂環含有炭化水素基は、その炭化水素基中に１つ以上の脂環式炭化水素を含有していればよくその脂環式炭化水素に、例えば、脂肪族炭化水素基などが結合していてもよい。このような場合には、１級アミンにおけるアミノ基は、脂環式炭化水素に直接結合していてもよく、脂環式炭化水素に結合される脂肪族炭化水素基に結合していてもよく、その両方であってもよい。
【００１９】
上記式（１）において、R^1が総炭素数３～１５の脂環含有炭化水素基である脂環族ポリアミン（総炭素数３～１５の脂環族ポリアミン）としては、例えば、総炭素数３～１５の脂環族ジアミン（例えば、ジアミノシクロブタン、イソホロンジアミン、１，２－ジアミノシクロヘキサン、１，３－ジアミノシクロヘキサン、１，４－ジアミノシクロヘキサン、１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、１，４－ビス（アミノメチル）シク

ロヘキサン、４，４’－メチレンビス（シクロヘキシルアミン）、２，５－ビス（アミノメチル）ビシクロ［２，２，１］ヘプタン、２，６－ビス（アミノメチル）ビシクロ［２，２，１］ヘプタン、水添２，４－トリレンジアミン、水添２，６－トリレンジアミンなど）、総炭素数３～１５の脂環族トリアミン（例えば、トリアミノシクロヘキサンなど）などが挙げられる。

【００２０】

上記式（１）中、R^1は、その炭化水素基中に、例えば、エーテル結合、チオエーテル結合、エステル結合などの安定な結合を含んでいてもよく、また、安定な官能基で置換されていてもよい。

【００２１】

上記式（１）において、R^1に置換していてもよい官能基としては、例えば、ＷＯ２０１０／１１０１４２号公報の［００４１］段落に記載される官能基と同様のものが挙げられる。

【００２２】

これらの官能基は、上記式（１）において、R^1に複数置換していてもよく、また、官能基がR^1に複数置換する場合には、各官能基は、互いに同一であっても、それぞれ異なっていてもよい。

【００２３】

上記式（１）において、ｎは、例えば、２～６の整数を示し、好ましくは、２を示す。

【００２４】

このような脂肪族ポリアミンは、単独使用または２種類以上併用することができる。

【００２５】

このような脂肪族ポリアミンの中では、好ましくは、工業的に用いられるポリアミン、具体的には、１，５－ジアミノペンタン、１，６－ジアミノヘキサン、イソホロンジアミン、１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、１，４－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、４，４’－メチレンビス（シクロヘキシルアミン）、２，５－ビス（アミノメチル）ビシクロ［２，２，１］ヘプタン、２，６－ビス（アミノメチル）ビシクロ［２，２，１］ヘプタン、水添２，４－トリレンジアミン、水添２，６－トリレンジアミンが挙げられる。

【００２６】

また、脂肪族ポリアミンとして、好ましくは、総炭素数１～１５の脂肪族ポリアミンが挙げられ、さらに好ましくは、総炭素数１～１５の脂肪族ジアミン、とりわけ好ましくは、１，５－ジアミノペンタンおよび１，６－ジアミノヘキサン、特に好ましくは、１，５－ジアミノペンタンが挙げられる。

【００２７】

そして、反応工程では、例えば、塩化カルボニルと脂肪族ポリアミンとを、反応溶媒存在下で反応させる。

【００２８】

反応溶媒は、塩化カルボニル、脂肪族ポリアミンおよびポリイソシアネートに対して、不活性な有機溶媒であって、例えば、芳香族炭化水素類（例えば、トルエン、キシレンなど）、ハロゲン化芳香族炭化水素類（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）、エステル類（例えば、酢酸ブチル、酢酸アミルなど）、ケトン類（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）などが挙げられる。

【００２９】

このような反応溶媒は、単独使用または２種類以上併用することができる。

【００３０】

また、このような反応溶媒の中では、好ましくは、ハロゲン化芳香族炭化水素類が挙げられ、さらに好ましくは、ジクロロベンゼンが挙げられる。

【００３１】

塩化カルボニルと脂肪族ポリアミンとを反応させる方法としては、例えば、脂肪族ポリ

アミンを直接、塩化カルボニルと反応させる方法（以下、直接法とする。）や、脂肪族ポリアミンの塩酸塩を、上記反応溶媒中に懸濁させて、塩化カルボニルと反応させる方法（以下、塩酸塩法とする。）などが挙げられる。

【００３２】

このような方法のなかでは、好ましくは、塩酸塩法が挙げられる。

【００３３】

塩酸塩法により、脂肪族ポリアミンの塩酸塩と塩化カルボニルとを反応させるには、まず、撹拌可能であり、塩化水素導入管を備える反応容器に、反応溶媒に脂肪族ポリアミンが溶解されたポリアミン溶液を装入した後、反応容器に塩化水素を供給して撹拌する。これにより、脂肪族ポリアミンと塩化水素とが反応して、脂肪族ポリアミンの塩酸塩が生成し、反応容器の内容物がスラリー状液となる（塩酸塩化反応）。

【００３４】

ポリアミン溶液における脂肪族ポリアミンの含有割合は、特に制限されないが、例えば、３．０質量％以上、好ましくは、４．５質量％以上、例えば、２０質量％以下、好ましくは、１７質量％以下である。

【００３５】

塩化水素の供給割合は、脂肪族ポリアミンのアミノ基１つに対して、例えば、１倍ｍｏｌ以上、例えば、１０倍ｍｏｌ以下、好ましくは、６倍ｍｏｌ以下である。

【００３６】

このとき、反応容器内の圧力は、例えば、常圧以上、例えば、１．０ＭＰａ以下、好ましくは、０．５ＭＰａ以下であり、反応容器内の温度は、例えば、０℃以上、例えば、１８０℃未満、好ましくは、１６０℃以下である。

【００３７】

次いで、反応容器内を、上記の温度および圧力に維持するとともに、未反応塩化水素を、反応系外（反応容器外）に放出する。

【００３８】

次いで、反応容器内の圧力を、例えば、常圧以上、例えば、１．０ＭＰａ以下、好ましくは、０．５ＭＰａ以下とし、反応容器内の温度を、例えば、８０℃以上１８０℃以下に昇温する。そして、昇温後、塩化カルボニルを供給して、例えば、３０分以上２０時間以下、塩化カルボニルの供給を継続して、反応させる（イソシアネート化反応）。

【００３９】

なお、イソシアネート化反応の進行は、発生する塩化水素ガスの量と、上記の反応溶媒中のスラリーが消失し、反応液（反応生成物）が澄明均一になることより推測できる。

【００４０】

これによって、塩化カルボニルと脂肪族ポリアミン塩酸塩とが反応して、下記一般式（２）で示される脂肪族ポリイソシアネートが、主成分として生成する。

【００４１】

一般式（２）：

$$R^1-(NCO)n \qquad (2)$$

（式中、R^1は、上記一般式（１）のR^1と同意義を、ｎは、上記一般式（１）のｎと同意義を示す。）

脂肪族ポリイソシアネートは、塩化カルボニルと、上記一般式（１）で示される脂肪族ポリアミンとの反応による主生成物であって、具体的には、脂肪族ジイソシアネート（例えば、ペンタメチレンジイソシアネート（ＰＤＩ）、ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ）など）、脂環族ジイソシアネート（例えば、ビス（イソシアナトメチル）ノルボルナン（ＮＢＤＩ）、３－イソシアナトメチル－３，５，５－トリメチルシクロヘキシルイソシアネート（ＩＰＤＩ）、４，４'－メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）（$H_{12}MDI$）、ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン（H_6XDI）、水添トリレンジイソシアネート（H_6TDI）など）などが挙げられる。

【００４２】

このようなポリイソシアネートの中では、好ましくは、脂肪族ジイソシアネート、さらに好ましくは、１，５－ペンタメチレンジイソシアネート、および、１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート、とりわけ好ましくは、１，５－ペンタメチレンジイソシアネートが挙げられる。

【００４３】

以上によって、反応生成物（反応液）が調製される。

【００４４】

また、好ましくは、このような反応生成物（反応液）から、反応工程において余剰な塩化カルボニルや、副生する塩化水素などのガスを除去する（脱ガス工程）。

【００４５】

ガスを除去する方法としては、例えば、不活性ガスを供給して通気する方法や、公知のフラッシュタンクにより、上記ガスを反応生成物（反応液）から分離する方法が挙げられる。

【００４６】

不活性ガスを供給して通気する方法により、反応生成物（反応液）からガスを除去するには、例えば、８０～１６０℃、好ましくは、１００～１４０℃の反応生成物に、不活性ガスを、例えば、６０～１４０Ｌ／ｈ、好ましくは、８０～１２０Ｌ／ｈの供給速度で供給する。

【００４７】

不活性ガスとしては、例えば、二酸化炭素、窒素、アルゴン、ヘリウムなどが挙げられ、好ましくは、窒素が挙げられる。このような不活性ガスは、単独使用または２種類以上併用することができる。

【００４８】

また、フラッシュタンクによりガスを反応生成物（反応液）から分離するには、例えば、ガスを含む反応生成物（反応液）を、フラッシュタンク内に流入させて急激に減圧し、ガスと、液状成分（例えば、脂肪族ポリイソシアネートや、反応溶媒など）とを分離する。

【００４９】

また、本実施形態において、反応生成物（液状成分）は、上記一般式（２）で示される脂肪族ポリイソシアネートと、反応溶媒と、加水分解性塩素と、タール成分とを含有している。

【００５０】

脂肪族ポリイソシアネートの含有割合は、反応生成物１００質量％に対して、例えば、０．９質量％以上、好ましくは、５質量％以上、例えば、２０質量％以下、好ましくは、１５質量％以下である。

【００５１】

反応溶媒の含有割合は、反応生成物１００質量％に対して、例えば、８０質量％以上、好ましくは、８５質量％以上、例えば、９９質量％以下、好ましくは、９５質量％以下である。

【００５２】

加水分解性塩素（Ｈｙｄｒｏｌｙｚａｂｌｅ　Ｃｈｌｏｒｉｄｅ）は、反応工程において副生する有機塩素化合物であって、加水分解により塩化水素を生成する化合物である。加水分解性塩素は、比較的沸点の低い軽沸分と、比較的沸点の高い（ペンタメチレンジイソシアネートに沸点が近い）高沸分（例えば、クロロ－ヒドロキシピリジン－カルバモイルクロリドなど）とを含んでいる。

【００５３】

反応生成物中の加水分解性塩素の濃度（ＨＣ濃度）は、例えば、１０００ｐｐｍ以上、好ましくは、１５００ｐｐｍ以上、さらに好ましくは、２０００ｐｐｍ以上、例えば、１００００ｐｐｍ以下、好ましくは、５０００ｐｐｍ以下である。なお、加水分解性塩素の濃度（ＨＣ濃度）は、ＪＩＳ　Ｋ－１６０３－３（２００７）に記載されている加水分解

性塩素の求め方に準拠して測定される。

【００５４】

タール成分は、反応工程において副生するポリイソシアネート残渣であって、高分子量化ポリイソシアネートを含んでいる。高分子量化ポリイソシアネートとしては、例えば、一般式（２）のポリイソシアネートの多量体（例えば、ポリイソシアネートのトリマーまたはそれ以上の多量体など）、カルボジイミド、ウレトジオン、ウレトンイミンなどが挙げられる。

【００５５】

タール成分の含有割合は、反応生成物１００質量％に対して、例えば、０．１質量％以上、好ましくは、０．２質量％以上、例えば、５質量％以下、好ましくは、３質量％以下である。

【００５６】

このように反応生成物は、本実施形態において、ポリイソシアネート（上記一般式（２））および加水分解性塩素に加え、反応溶媒およびタール成分を含有している。

【００５７】

そのため、脂肪族ポリイソシアネートの製造方法は、好ましくは、反応工程の後工程かつ、熱処理工程の前工程として、反応溶媒を除去する溶媒除去工程と、タール成分を除去するタール除去工程とを含んでいる。

【００５８】

溶媒除去工程において反応溶媒を除去するには、例えば、蒸留により、反応生成物から反応溶媒を留去する。

【００５９】

タール除去工程においてタール成分を除去するには、例えば、公知の薄膜蒸発器によって、反応生成物からタール成分を除去する。

【００６０】

反応溶媒およびタール成分を除去した反応生成物中の加水分解性塩素の濃度（ＨＣ濃度）は、例えば、１０００ｐｐｍ以上、好ましくは、１５００ｐｐｍ以上、さらに好ましくは、２０００ｐｐｍ以上、例えば、１００００ｐｐｍ以下、好ましくは、５０００ｐｐｍ以下である。

【００６１】

２．熱処理工程

次いで、反応生成物を加熱処理して、加水分解性塩素を除去する。

【００６２】

このような熱処理工程は、反応生成物を、連続撹拌槽型反応器にて加熱する第１工程と、第１工程後、反応生成物を、管型反応器にて加熱する第２工程とを含んでおり、好ましくは、第１工程と第２工程とからなり、第２工程が、第１工程に連続して実施される。

【００６３】

（２－１）第１工程

第１工程では、反応生成物を、連続撹拌槽型反応器にて加熱する。

【００６４】

第１工程において用いられる連続撹拌槽型反応器（Ｃｏｎｔｉｎｕｏｕｓ　Ｓｔｉｒｒｅｄ　Ｔａｎｋ　Ｒｅａｃｔｏｒ：ＣＳＴＲ）は、特に制限されず、熱処理容器および撹拌機を備える、公知の連続式の撹拌槽型反応器を用いることができる。

【００６５】

連続撹拌槽型反応器では、好ましくは、反応生成物に不活性ガスを導入しながら加熱する。

【００６６】

より具体的には、例えば、まず、反応生成物を連続撹拌槽型反応器に装入した後、連続撹拌槽型反応器に不活性ガスを導入（供給）し、不活性ガスを反応生成物に吹き込んで、連続撹拌槽型反応器内を不活性ガスでパージする。

【００６７】
不活性ガスとしては、上記の不活性ガスが挙げられ、好ましくは、窒素が挙げられる。このような不活性ガスは、単独使用または２種類以上併用することができる。反応生成物１００ｇ／ｈに対する不活性ガスの単位時間当たりの流量は、例えば、３ｍＬ／ｍｉｎ以上、好ましくは、６ｍＬ／ｍｉｎ以上であり、例えば、３００ｍＬ／ｍｉｎ以下、好ましくは、１５０ｍＬ／ｍｉｎ以下である。
【００６８】
次いで、反応生成物に、不活性ガスを連続して導入しながら、必要により撹拌し、加熱処理する。これにより、反応生成物の一部が、連続撹拌槽型反応器内において気散されるとともに、反応生成物が加熱処理される。
【００６９】
第１工程の熱処理温度は、例えば、１４０℃以上、好ましくは、１６０℃以上、さらに好ましくは、１８０℃以上、例えば、２６０℃以下、好ましくは、２４５℃以下、より好ましくは、２４０℃以下、さらに好ましくは、２２０℃以下である。
【００７０】
第１工程の熱処理温度が、上記下限以上であれば、反応生成物中の加水分解性塩素を確実に低減でき、上記上限以下であれば、反応生成物中のポリイソシアネートが重合すること（ポリイソシアネートの重合ロス）を抑制できる。
【００７１】
また、第１工程の熱処理温度は、ポリイソシアネートの重合ロスを抑制する観点から、好ましくは、第２工程（後述）における熱処理温度以下、より好ましくは、第２工程（後述）における熱処理温度未満である。
【００７２】
第１工程の熱処理温度が、第２工程（後述）における熱処理温度未満である場合、第１工程の熱処理温度と第２工程（後述）における熱処理温度との差は、例えば、５℃以上、好ましくは、１０℃以上であり、例えば、３０℃以下、好ましくは、２０℃以下である。
【００７３】
第１工程の熱処理温度と、第２工程（後述）における熱処理温度との差が上記範囲であれば、とりわけ効率よく、ポリイソシアネートの重合ロスを抑制でき、また、加水分解性塩素の濃度を低減することができる。
【００７４】
また、第１工程の熱処理時間（滞留時間）は、例えば、０．１時間以上、好ましくは、０．５時間以上、さらに好ましくは、１時間以上、例えば、６時間以下、好ましくは、５時間未満、さらに好ましくは、４時間以下である。
【００７５】
第１工程の熱処理時間が、上記下限以上であれば、反応生成物中の加水分解性塩素を確実に低減でき、上記上限以下であれば、反応生成物中のポリイソシアネートが重合すること（ポリイソシアネートの重合ロス）を抑制できる。
【００７６】
また、第１工程の熱処理時間（滞留時間）は、好ましくは、第２工程（後述）における熱処理時間（滞留時間）以下、より好ましくは、第２工程（後述）における熱処理時間（滞留時間）未満である。
【００７７】
第１工程の熱処理時間（滞留時間）が、第２工程（後述）における熱処理時間（滞留時間）未満である場合、第１工程の熱処理時間（滞留時間）と第２工程（後述）における熱処理時間（滞留時間）との差は、例えば、０．１時間以上、好ましくは、０．５時間以上であり、例えば、３時間以下、好ましくは、２時間以下である。
【００７８】
第１工程の熱処理時間（滞留時間）と、第２工程（後述）における熱処理時間（滞留時間）との差が上記範囲であれば、とりわけ効率よく、加水分解性塩素の濃度を低減するこ

とができる。

【００７９】

また、第１工程の熱処理時間は、熱処理工程の総時間（第１工程の熱処理時間および第２工程の熱処理時間の総和）に対して、例えば、２０％以上、好ましくは、２５％以上、より好ましくは、３０％以上、さらに好ましくは、３５％以上であり、例えば、５０％以下、好ましくは、４５％以下、より好ましくは、４３％以下であり、さらに好ましくは、４０％以下である。

【００８０】

第１工程の熱処理時間の割合が、上記下限以上であれば、反応生成物中の加水分解性塩素を確実に低減でき、上記上限以下であれば、反応生成物中のポリイソシアネートが重合すること（ポリイソシアネートの重合ロス）を抑制できる。

【００８１】

また、第１工程における圧力は、例えば、１ｋＰａ以上、好ましくは、１０ｋＰａ以上、例えば、１０００ｋＰａ以下、好ましくは、５００ｋＰａ以下、さらに好ましくは、常圧である。

【００８２】

これにより、反応生成物中の加水分解性塩素、とりわけ、比較的熱分解速度の速い軽沸分が分解し、第１工程が完了する。

【００８３】

第１工程終了時（第１工程後第２工程前）において、反応生成物中の加水分解性塩素の濃度（ＨＣ濃度）は、例えば、２００ｐｐｍ以上、好ましくは、３００ｐｐｍ以上、例えば、３０００ｐｐｍ以下、好ましくは、２５００ｐｐｍ以下である。

【００８４】

また、第１工程後の反応生成物中のＨＣ濃度は、第１工程前の反応生成物中のＨＣ濃度に対して、例えば、１０質量％以上、好ましくは、２０質量％以上、さらに好ましくは、３０質量％以上、とりわけ好ましくは、３５質量％以上、例えば、６０質量％以下、好ましくは、５５質量％以下である。

【００８５】

つまり、第１工程では、反応生成物におけるＨＣ濃度が、第１工程前の反応生成物におけるＨＣ濃度に対して、上記上限以下となるまで、反応生成物を加熱処理している。

【００８６】

第１工程後の反応生成物のＨＣ濃度が上記範囲であれば、第２工程においてＨＣ濃度を確実に低減できる。

【００８７】

これによって、第１工程の加水分解性塩素の低減割合（［第１工程前の反応生成物中のＨＣ濃度－第１工程後の反応生成物中のＨＣ濃度］／第１工程前の反応生成物中のＨＣ濃度×１００）は、例えば、４０質量％以上、好ましくは、４５質量％以上、さらに好ましくは、５０質量％以上、例えば、９０質量％以下、好ましくは、８０質量％以下、さらに好ましくは、７０質量％以下である。

【００８８】

（２－２）第２工程

次いで、第２工程では、第１工程後の反応生成物を、管型反応器にて加熱する。

【００８９】

第２工程において用いられる管型反応器（Ｐｌｕｇ　Ｆｌｏｗ　Ｒｅａｃｔｏｒ：ＰＦＲ）は、特に制限されず、公知の連続式の管型反応器を用いることができる。

【００９０】

管型反応器では、反応生成物に不活性ガスを導入（パージ）するか、または、導入せずに、加熱する。好ましくは、反応生成物に不活性ガスを導入（パージ）しながら加熱する。

【００９１】

不活性ガスとしては、例えば、上記の不活性ガスが挙げられ、好ましくは、第１工程で使用される不活性ガスと同一の不活性ガスが挙げられる。反応生成物１００ｇ／ｈに対する不活性ガスの単位時間当たりの流量は、例えば、３ｍＬ／ｍｉｎ以上、好ましくは、６ｍＬ／ｍｉｎ以上であり、例えば、３００ｍＬ／ｍｉｎ以下、好ましくは、１５０ｍＬ／ｍｉｎ以下である。

【００９２】

また、第２工程において、反応生成物に不活性ガスを導入する場合、加水分解性塩素濃度を低減する観点から、好ましくは、第２工程における不活性ガスの単位時間当たりの流量は、第１工程における不活性ガスの単位時間当たりの流量以下、より好ましくは、第１工程における不活性ガスの単位時間当たりの流量未満である。

【００９３】

第２工程における不活性ガスの流量が、第１工程における不活性ガスの流量未満である場合、反応生成物１００ｇ／ｈに対する不活性ガスの単位時間当たりの流量の差は、例えば、０．５ｍＬ／ｍｉｎ以上、好ましくは、５ｍＬ／ｍｉｎ以上であり、例えば、１００ｍＬ／ｍｉｎ以下、好ましくは、５０ｍＬ／ｍｉｎ以下である。

【００９４】

第２工程における不活性ガスの流量と、第１工程における不活性ガスの流量との差が上記範囲であれば、とりわけ効率よく、加水分解性塩素の濃度を低減することができる。

【００９５】

また、第２工程の熱処理温度は、例えば、１４０℃以上、好ましくは、１６０℃以上、さらに好ましくは、１８０℃以上、例えば、２６０℃以下、好ましくは、２４５℃以下、より好ましくは、２４０℃以下、さらに好ましくは、２２０℃以下である。

【００９６】

第２工程の熱処理温度が、上記下限以上であれば、反応生成物中の加水分解性塩素を確実に低減でき、上記上限以下であれば、反応生成物中のポリイソシアネートが重合すること（ポリイソシアネートの重合ロス）を抑制できる。

【００９７】

また、第２工程の熱処理温度は、好ましくは、第１工程における熱処理温度以上、より好ましくは、第２工程（後述）における熱処理温度を超過する。

【００９８】

第２工程の熱処理温度が、第１工程における熱処理温度を超過する場合、第１工程の熱処理温度と第２工程における熱処理温度との差は、上記した通り、例えば５℃以上、好ましくは、１０℃以上であり、例えば、３０℃以下、好ましくは、２０℃以下である。

【００９９】

第１工程の熱処理温度と、第２工程における熱処理温度との差が上記範囲であれば、とりわけ効率よく、加水分解性塩素の濃度を低減することができる。

【０１００】

また、第２工程の熱処理時間（滞留時間）は、例えば、０．１時間以上、好ましくは、０．５時間以上、さらに好ましくは、１時間以上、例えば、６時間以下、好ましくは、５時間未満、さらに好ましくは、４時間以下である。

【０１０１】

第２工程の熱処理時間が、上記下限以上であれば、反応生成物中の加水分解性塩素を確実に低減でき、上記上限以下であれば、反応生成物中のポリイソシアネートが重合すること（ポリイソシアネートの重合ロス）を抑制できる。

【０１０２】

また、第２工程の熱処理時間（滞留時間）は、好ましくは、第１工程における熱処理時間（滞留時間）以上、より好ましくは、第１工程における熱処理時間（滞留時間）を超過する。

【０１０３】

第２工程の熱処理時間（滞留時間）が、第１工程における熱処理時間（滞留時間）を超

過する場合、第１工程の熱処理時間（滞留時間）と第２工程における熱処理時間（滞留時間）との差は、上記した通り、例えば、０．１時間以上、好ましくは、０．５時間以上であり、例えば、３時間以下、好ましくは、２時間以下である。

【０１０４】

第１工程の熱処理時間（滞留時間）と、第２工程における熱処理時間（滞留時間）との差が上記範囲であれば、とりわけ効率よく、加水分解性塩素の濃度を低減することができる。

【０１０５】

また、第２工程の熱処理時間は、熱処理工程の総時間（第１工程の熱処理時間および第２工程の熱処理時間の総和）に対して、例えば、５０％以上、好ましくは、５５％以上、より好ましくは、５７％以上、さらに好ましくは、６０％以上であり、例えば、８０％以下、好ましくは、７５％以下であり、より好ましくは、７０％以下、さらに好ましくは、６５％以下である。

【０１０６】

第２工程の熱処理時間の割合が、上記下限以上であれば、反応生成物中の加水分解性塩素を確実に低減でき、上記上限以下であれば、反応生成物中のポリイソシアネートが重合すること（ポリイソシアネートの重合ロス）を抑制できる。

【０１０７】

これにより、反応生成物中の加水分解性塩素、とりわけ、比較的熱分解速度の遅い高沸分が分解および除去される。その後、必要により冷却する。

【０１０８】

以上によって、第２工程が完了し、熱処理後の反応生成物が調製される。　熱処理後の反応生成物は、脂肪族ポリイソシアネートと、微量の加水分解性塩素と、タール成分（熱処理工程において副生するポリイソシアネート残渣）とを含有している。

【０１０９】

脂肪族ポリイソシアネートの含有割合は、熱処理後の反応生成物１００質量％に対して、例えば、８０質量％以上、好ましくは、８５質量％以上、例えば、９９質量％以下、好ましくは、９５質量％以下である。

【０１１０】

第２工程後（熱処理工程後）において、反応生成物中のＨＣ濃度は、例えば、１００ｐｐｍ以上、好ましくは、２００ｐｐｍ以上、例えば、１６００ｐｐｍ以下、好ましくは、１５００ｐｐｍ以下、より好ましくは、１５３０ｐｐｍ以下である。

【０１１１】

また、熱処理後の反応生成物中のＨＣ濃度は、第１工程前の反応生成物中のＨＣ濃度に対して、例えば、１質量％以上、好ましくは、５質量％以上、例えば、３０質量％以下、好ましくは、２５質量％以下である。

【０１１２】

つまり、熱処理工程の加水分解性塩素の低減割合（［第１工程前の反応生成物中のＨＣ濃度‐第２工程後の反応生成物中のＨＣ濃度］／第１工程前の反応生成物中のＨＣ濃度×１００）は、例えば、５５質量％以上、好ましくは、６０質量％以上、例えば、９９質量％以下、好ましくは、９５質量％以下である。

【０１１３】

また、上記の熱処理工程（第１工程および／または第２工程）では、反応生成物に、触媒または添加物を添加することができる。

【０１１４】

添加物としては、例えば、鉄、銅、亜鉛などの金属が挙げられる。これら金属は、単独使用または２種類以上併用することができる。金属として、好ましくは、銅が挙げられる。

【０１１５】

金属の添加量は、特に制限されず、目的および用途に応じて、適宜設定されるが、例え

ば、脂肪族ポリイソシアネート１００質量部に対して、例えば、０．０１質量％以上、好ましくは、０．１質量％以上、さらに好ましくは、０．１５質量％以上、例えば、０．５０質量％以下、好ましくは、０．４０質量％以下、さらに好ましくは、０．３０質量％以下である。

【０１１６】

また、金属の添加のタイミングは、特に制限されず、例えば、第１工程であってもよく、第２工程であってもよく、また、第１工程および第２工程の両方であってもよい。

【０１１７】

また、熱処理工程において金属を添加すると、金属と、加水分解性塩素の塩素原子とが反応することにより、金属塩化物（例えば、塩化銅、塩化鉄、塩化亜鉛）が生成する場合がある。

【０１１８】

金属塩化物の含有割合は、熱処理後の反応生成物１００質量％に対して、例えば、０．０１５質量％以上、好ましくは、０．１５質量％以上、例えば、１．０質量％以下、好ましくは、０．７質量％以下である。

【０１１９】

３．精製工程

また、脂肪族ポリイソシアネートの製造方法は、好ましくは、反応生成物を精製する精製工程を含んでいる。

【０１２０】

精製工程では、公知の方法により、反応生成物から、脂肪族ポリイソシアネートを分離するとともに、例えば、加水分解性塩素およびタール成分などを除去する。

【０１２１】

反応生成物の精製方法としては、特に制限されないが、例えば、濾過、蒸留などが挙げられ、好ましくは、蒸留が挙げられる。

【０１２２】

蒸留温度としては、例えば、１００℃以上、好ましくは、１２０℃以上、例えば、１６０℃以下、好ましくは、１４０℃以下である。蒸留圧力としては、例えば、１．０ｋＰａ以上、好ましくは、１．７ｋＰａ以上、例えば、３．０ｋＰａ以下、好ましくは、２．４ｋＰａ以下である。

【０１２３】

また、蒸留時間（滞留時間）は、例えば、０．１時間以上、好ましくは、０．５時間以上、さらに好ましくは、１時間以上、例えば、１２時間以下、好ましくは、１０時間未満、さらに好ましくは、８時間以下である。

【０１２４】

以上により、反応生成物から、純度の高い脂肪族ポリイソシアネート（精脂肪族ポリイソシアネート）が製造される。

【０１２５】

精脂肪族ポリイソシアネートの純度は、例えば、９５質量％以上、好ましくは、９８質量％以上、例えば、１００質量％以下、好ましくは、９９．９９９質量％以下である。

【０１２６】

また、精脂肪族ポリイソシアネートは、脂肪族ポリイソシアネートと、少量の加水分解性塩素とを含有する組成物であり、精脂肪族ポリイソシアネート中の加水分解性塩素の濃度（ＨＣ濃度）は、例えば、１０ｐｐｍ以上、好ましくは、２０ｐｐｍ以上、例えば、３５０ｐｐｍ以下、好ましくは、３００ｐｐｍ以下、より好ましくは、２００ｐｐｍ以下、さらに好ましくは、１００ｐｐｍ以下である。

【０１２７】

また、精脂肪族ポリイソシアネート中のＨＣ濃度は、第１工程前の反応生成物中のＨＣ濃度に対して、例えば、０．０５質量％以上、好ましくは、０．１質量％以上、例えば、１５質量％以下、好ましくは、３．５質量％以下、さらに好ましくは、３．０質量％以下

、とりわけ好ましくは、２．０質量％以下である。

【０１２８】

つまり、精脂肪族ポリイソシアネートの加水分解性塩素の低減割合（［第１工程前の反応生成物中のＨＣ濃度‐精脂肪族ポリイソシアネート中のＨＣ濃度］／第１工程前の反応生成物中のＨＣ濃度×１００）は、例えば、８５質量％以上、好ましくは、９６．５質量％以上、さらに好ましくは、９７．０質量％以上、とりわけ好ましくは、９８．０質量％以上、例えば、９９．９５質量％以下、好ましくは、９９．９質量％以下である。

【０１２９】

４．プラント

このような脂肪族ポリイソシアネートの製造方法は、図１に示すように、本発明の脂肪族ポリイソシアネートの製造装置の一実施形態としてのプラント１により、工業的に連続実施される。

【０１３０】

プラント１は、上記した方法で脂肪族ポリイソシアネートを製造する脂肪族ポリイソシアネートの製造装置であって、反応ユニット２と、ガス除去ユニット７と、溶媒除去ユニット３と、タール除去ユニット４と、熱処理ユニット５と、精製ユニット６とを備えている。

【０１３１】

反応ユニット２は、反応工程が実施されるように構成されている。反応ユニット２は、反応容器１０と、塩化水素供給ライン１３と、塩化カルボニル供給ライン１１と、アミン供給ライン１２と、反応生成物輸送ライン１４とを備えている。

【０１３２】

反応容器１０は、脂肪族ポリアミンと塩化水素、および、脂肪族ポリアミンの塩酸塩と塩化カルボニルを反応させるための反応槽であって、例えば、温度・圧力が制御可能な耐熱耐圧容器からなる。

【０１３３】

塩化水素供給ライン１３は、反応容器１０に塩化水素を供給するための配管であって、その下流端部が、反応容器１０に接続されている。また、上流端部は、図示しないが、塩化水素を貯留する塩化水素タンクに接続されている。

【０１３４】

塩化カルボニル供給ライン１１は、反応容器１０に塩化カルボニルを供給するための配管であって、その下流端部が、反応容器１０に接続されている。また、上流端部は、図示しないが、塩化カルボニルを貯留する塩化カルボニルタンクに接続されている。

【０１３５】

アミン供給ライン１２は、反応容器１０に脂肪族ポリアミン（上記一般式（１））を供給するための配管であって、その下流端部が、反応容器１０に接続されている。また、上流端部は、図示しないが、脂肪族ポリアミン（ポリアミン溶液）を貯留するアミンタンクに接続されている。

【０１３６】

反応生成物輸送ライン１４は、反応容器１０内において生成される反応生成物を、ガス除去ユニット７に輸送するための配管であって、その上流端部が、反応容器１０の下端部（底部）に接続されている。

【０１３７】

なお、反応ユニット２は、図示しないが、必要により、反応容器１０内を攪拌するための攪拌装置などを備えることもできる。

【０１３８】

ガス除去ユニット７は、脱ガス工程を実施するように構成されており、フラッシュタンク４０と、流出ライン４１と、排気ライン４２とを備えている。

【０１３９】

フラッシュタンク４０は、公知のフラッシュタンクであって、例えば、特開２００９－

１１９３４６号公報に記載のフラッシュタンクなどが挙げられる。フラッシュタンク４０の上下方向略中央部には、反応生成物輸送ライン１４の下流端部が接続されている。

【０１４０】

流出ライン４１は、ガスが除かれた反応生成物を溶媒除去ユニット３に輸送するための配管であって、その上流端部が、フラッシュタンク４０の塔底部に接続されている。

【０１４１】

排気ライン４２は、フラッシュタンク４０により、反応生成物から分離されるガスを排出するための配管であって、その上流端部が、フラッシュタンク４０の塔頂部に接続されている。なお、排気ライン４２の下流端部は、図示しないガス捕集部に接続されるか、または、大気開放されている。

【０１４２】

溶媒除去ユニット３は、溶媒除去工程を実施するように構成されており、蒸留塔１８と、缶出ライン１９と、留出ライン２０とを備えている。

【０１４３】

蒸留塔１８は、例えば、温度・圧力制御可能な公知の蒸留塔からなり、好ましくは、連続式の蒸留塔である。蒸留塔１８の上下方向略中央部には、流出ライン４１の下流端部が接続されている。

【０１４４】

缶出ライン１９は、蒸留塔１８からの缶出液、つまり、反応溶媒が除かれた反応生成物をタール除去ユニット４に輸送するための配管であって、その上流端部が、蒸留塔１８の塔底部に接続されている。

【０１４５】

留出ライン２０は、蒸留塔１８からの留出液、つまり、反応溶媒を留去するための配管であって、その上流端部が、蒸留塔１８の塔頂部に接続されている。また、下流端部は、図示しないが、溶媒を回収する溶媒タンクに接続されているか、または、反応容器１０に接続されており、反応溶媒を再使用可能としている。

【０１４６】

タール除去ユニット４は、タール除去工程を実施するように構成されており、薄膜蒸発器２３と、第１抜出ライン２４と、第２抜出ライン２８とを備えている。

【０１４７】

薄膜蒸発器２３は、公知の薄膜蒸発器であって、ケーシング２５と、ワイパ２６と、内部コンデンサ２７とを備えている。

【０１４８】

ケーシング２５は、鉛直方向に延びる略円筒形状を有しており、その上下両端部が閉鎖されている。ケーシング２５の下側部分は、下方に向かうにつれて小径となる漏斗形状を有している。ケーシング２５には、缶出ライン１９の下流端部が接続されている。また、ケーシング２５には、ケーシング２５内を加熱するためのジャケットおよびケーシング２５内を減圧するための吸引管（図示せず）が設けられている。

【０１４９】

ワイパ２６は、ケーシング２５内に配置されており、ケーシング２５の内周面と僅かに間隔を空けて配置されている。ワイパ２６は、図示しないモータにより回転可能である。

【０１５０】

内部コンデンサ２７は、例えば、冷媒が循環される熱交換器からなり、ケーシング２５内において、ケーシング２５の底壁に配置されている。

【０１５１】

第１抜出ライン２４は、ケーシング２５から、タール成分が除かれた反応生成物を熱処理ユニット５に輸送するための配管であって、その上流端部が、内部コンデンサ２７に接続されている。

【０１５２】

第２抜出ライン２８は、ケーシング２５からタール成分を抜き出すための配管であって

、その上流端部が、ケーシング２５の下側部分に接続されている。

【０１５３】

熱処理ユニット５は、熱処理工程を実施するように構成されており、第１熱処理ユニット５１と、第２熱処理ユニット５２とを備えている。

【０１５４】

第１熱処理ユニット５１は、第１工程を実施するように、連続撹拌槽型反応器５３から構成されている。

【０１５５】

連続撹拌槽型反応器５３は、熱処理槽３０と、第１ガス供給ライン３２と、第１反応生成物輸送ライン３３と、第１排気ライン３４とを備えている。

【０１５６】

熱処理槽３０は、例えば、水平はね式撹拌機３９を備え、温度・圧力制御可能な耐熱耐圧容器からなる。熱処理槽３０の上下方向略中央部には、第１抜出ライン２４の下流端部が接続されている。

【０１５７】

第１ガス供給ライン３２は、熱処理槽３０に、上記不活性ガスを供給するための配管であって、その下流端部が、熱処理槽３０に接続されている。

【０１５８】

第１反応生成物輸送ライン３３は、熱処理槽３０において熱処理された反応生成物を、第２熱処理ユニット５２に輸送するための配管であって、その上流端部が、熱処理槽３０の下端部（底部）に接続されている。

【０１５９】

第１排気ライン３４は、第１ガス供給ライン３２により供給される不活性ガスを、熱処理槽３０から排出するための配管であって、その上流端部が、熱処理槽３０の上端部（頂部）に接続されており、下流端部は、図示しないが、イソシアネート回収部に接続されるか、大気開放されている。

【０１６０】

第２熱処理ユニット５２は、第２工程を実施するように、管型反応器５４から構成されている。

【０１６１】

管型反応器５４は、熱処理管３５と、第２ガス供給ライン３６と、第２反応生成物輸送ライン３７と、第２排気ライン３８とを備えている。

【０１６２】

熱処理管３５は、例えば、充填塔などから構成され、温度・圧力制御可能な管型の耐熱耐圧容器からなる。熱処理管３５の下端部（管底）には、第１反応生成物輸送ライン３３の下流端部が接続されている。

【０１６３】

第２ガス供給ライン３６は、熱処理管３５に、上記不活性ガスを供給するための配管であって、その下流端部が、熱処理管３５の下側面に接続されている。

【０１６４】

第２反応生成物輸送ライン３７は、熱処理管３５において熱処理された反応生成物を、精製ユニット６に輸送するための配管であって、その上流端部が、熱処理管３５の上側面に接続されている。

【０１６５】

第２排気ライン３８は、第２ガス供給ライン３６により供給される不活性ガスを、熱処理管３５から排出するための配管であって、その上流端部が、熱処理管３５の上端部（管頂部）に接続されており、下流端部は、図示しないが、イソシアネート回収部に接続されるか、大気開放されている。

【０１６６】

精製ユニット６は、精製工程を実施するように構成されており、蒸留塔４４と、缶出ラ

イン４５と、留出ライン４６とを備えている。

【０１６７】

蒸留塔４４は、例えば、温度・圧力制御可能な公知の蒸留塔からなり、好ましくは、連続式の蒸留塔である。蒸留塔４４の上下方向略中央部には、第２反応生成物輸送ライン３７の下流端部が接続されている。

【０１６８】

缶出ライン４５は、蒸留塔４４からの缶出液を排出するための配管であって、その上流端部が、蒸留塔４４の塔底部に接続されている。

【０１６９】

留出ライン４６は、蒸留塔４４からの留出液、つまり、脂肪族ポリイソシアネート（上記一般式（２））を排出するための配管であって、その上流端部が、蒸留塔４４の塔頂部に接続されている。

【０１７０】

なお、精製ユニット６は、熱処理後の反応生成物を、公知のろ過器により減圧濾過した後、その濾液を、公知の蒸留装置により蒸留するように構成することもできる。

【０１７１】

次に、プラント１の動作について説明する。

【０１７２】

プラント１では、まず、塩化水素が、塩化水素供給ライン１３を介して、反応容器１０に連続的に供給されるとともに、脂肪族ポリアミンが反応溶媒に溶解されたポリアミン溶液として、アミン供給ライン１２を介して、反応容器１０に連続的に供給される。さらに、塩化カルボニルが、塩化カルボニル供給ライン１１を介して、反応容器１０に連続的に供給される。

【０１７３】

そして、塩化カルボニルと脂肪族ポリアミン塩酸塩とが、反応容器１０内において、上記反応条件下で反応し、脂肪族ポリイソシアネート（上記一般式（２））が生成するとともに、加水分解性塩素、塩化水素およびタール成分が副生する（反応工程）。

【０１７４】

以上によって、脂肪族ポリイソシアネートと、加水分解性塩素と、反応溶媒と、タール成分とを含有する反応生成物が調製される。

【０１７５】

その後、反応生成物は、反応生成物輸送ライン１４を介して、フラッシュタンク４０内に流入し、余剰の塩化カルボニルおよび塩化水素などのガスと、脂肪族ポリイソシアネートや反応溶媒などの液状成分とに分離される。

【０１７６】

そして、ガスは、排気ライン４２を介して、フラッシュタンク４０から排出され、ガスが除去された反応生成物は、流出ライン４１を介して、フラッシュタンク４０から流出し、蒸留塔１８に圧力輸送される。

【０１７７】

次いで、反応生成物は、蒸留塔１８において蒸留される（溶媒除去工程）。

【０１７８】

蒸留塔１８の塔底温度は、例えば、１２０℃以上、好ましくは、１３０℃以上、例えば、１６０℃以下、好ましくは、１５０℃以下であり、塔頂温度は、例えば、６０℃以上、好ましくは、７０℃以上、例えば、１００℃以下、好ましくは、９０℃以下である。

【０１７９】

また、蒸留塔１８内の圧力は、例えば、１ｋＰａ以上、好ましくは、２ｋＰａ以上、例えば、１０ｋＰａ以下、好ましくは、５ｋＰａ以下である。

【０１８０】

そして、反応溶媒は、留出ライン２０により、蒸留塔１８から留去される。留去された反応溶媒は、溶媒を回収する溶媒タンクに回収されるか、または、反応容器１０に直接輸

送され、必要に応じて、再使用可能とされる。

【０１８１】

一方、反応溶媒が留去された反応生成物は、蒸留塔１８の缶出液として、缶出ライン１９を介して、蒸留塔１８からタール除去ユニット４のケーシング２５に圧力輸送される。

【０１８２】

そして、タール除去ユニット４のケーシング２５に輸送された反応生成物は、所定の温度（例えば、１００～１５０℃）に加熱されるとともに、ワイパ２６とケーシング２５の内周面との隙間において液膜に形成される。

【０１８３】

ここで、タール成分は、液膜から蒸発することなく濃縮され、第２抜出ライン２８から流出される。これにより、反応生成物から、タール成分が除去される（タール除去工程）。

【０１８４】

一方、タール成分を除く反応生成物（脂肪族ポリイソシアネートおよび加水分解性塩素）は、加熱により蒸発し、内部コンデンサ２７で濃縮され、第１抜出ライン２４から流出される。

【０１８５】

そして、タール成分が除かれた反応生成物は、第１抜出ライン２４を介して、熱処理槽３０に圧力輸送される。また、熱処理槽３０には、第１ガス供給ライン３２を介して、不活性ガスが供給され、不活性ガスは、熱処理槽３０を通過した後、第１排気ライン３４を介して、熱処理槽３０から排出される。

【０１８６】

熱処理槽３０に供給された反応生成物は、熱処理槽３０内において、まず、不活性ガスを導入されながら、上記の第１工程の条件下で熱処理される（第１工程）。これにより、加水分解性塩素のうち、比較的熱分解速度の速い軽沸分が、除去される。

【０１８７】

次いで、熱処理された反応生成物は、第１反応生成物輸送ライン３３を介して、熱処理管３５に圧力輸送される。また、熱処理管３５には、必要に応じて、第２ガス供給ライン３６を介して、不活性ガスが供給され、不活性ガスは、熱処理管３５を通過した後、第２排気ライン３６を介して、熱処理管３５から排出される。

【０１８８】

熱処理管３５に供給された反応生成物は、熱処理管３５内において、まず、不活性ガスを導入されながら、上記の第２工程の条件下で熱処理される（第２工程）。これにより、加水分解性塩素のうち、比較的熱分解速度の遅い高沸分が、除去される。

【０１８９】

その後、熱処理された反応生成物は、第２反応生成物輸送ライン３７を介して、蒸留塔４４に圧力輸送される。

【０１９０】

次いで、熱処理された反応生成物は、蒸留塔４４において蒸留される（精製工程）。

【０１９１】

蒸留塔４４の塔底温度は、例えば、１２０℃以上、好ましくは、１３０℃以上、例えば、１６０℃以下、好ましくは、１５０℃以下であり、塔頂温度は、例えば、８０℃以上、好ましくは、９０℃以上、例えば、１５０℃以下、好ましくは、１４０℃以下である。

【０１９２】

また、蒸留塔４４内の圧力は、例えば、１ｋＰａ以上、好ましくは、２ｋＰａ以上、例えば、１０ｋＰａ以下、好ましくは、５ｋＰａ以下である。

【０１９３】

そして、留出ライン４６から留出する留出液が、脂肪族ポリイソシアネートとして採取される。なお、蒸留塔４４の釜残分は、缶出液として、缶出ライン４５を介して、蒸留塔４４から除去される。

【０１９４】
以上により、脂肪族ポリイソシアネート（精脂肪族ポリイソシアネート）が、連続的に製造される。
【０１９５】
このような脂肪族ポリイソシアネートの製造方法および脂肪族ポリイソシアネートの製造装置（上記プラント１）によれば、第１工程において、反応生成物を、連続撹拌槽型反応器にて加熱するため、反応生成物から比較的熱分解速度の速い加水分解性塩素が効率よく除去される。そして、第２工程において、反応生成物を、管型反応器にて加熱するため、反応生成物から比較的熱分解速度の遅い加水分解性塩素が効率よく除去される。
【０１９６】
より具体的には、熱処理による加水分解性塩素の除去では、熱処理の前半（第１工程）において、比較的熱分解速度の速い加水分解性塩素が分解され、その塩素分がガス成分として除去される。そして、熱処理の後半（第２工程）では、加水分解性塩素の分解速度が低下し、一方、比較的熱分解速度の遅い加水分解性塩素が高分子量化され、次の精製工程にて容易に分離可能な高分子量物に変換される。
【０１９７】
このとき、熱処理の後半（第２工程）における熱処理時間が長ければ、高分子量化される加水分解性塩素を増加させることができ、加水分解性塩素の除去効率の向上を図ることができるが、単に熱処理時間を長くするのみでは、反応生成物中のポリイソシアネートが重合し、重合ロスが増加する不具合がある。
【０１９８】
しかし、上記のように、第１工程において、反応生成物を、連続撹拌槽型反応器にて加熱し、比較的熱分解速度の速い加水分解性塩素を除去した後、第２工程において、反応生成物を、管型反応器にて加熱すれば、熱処理時間が比較的短い場合にも、効率よく加水分解性塩素を除去し、かつ、ポリイソシアネートの重合ロスを抑制することができる。
【０１９９】
すなわち、反応生成物から、加水分解性塩素を効率よく除去することができる。
【０２００】
よって、上記の脂肪族ポリイソシアネートの製造方法および脂肪族ポリイソシアネートの製造装置（上記プラント１）によれば、脂肪族ポリイソシアネートの製造効率の向上を図ることができながら、製造コストの低減を図ることができる。
【０２０１】
なお、上記のプラント１では、第２熱処理ユニット５２（熱処理工程の第２工程）において、反応生成物に、不活性ガスを導入（パージ）しながら加熱するが、これに限定されず、第２熱処理ユニット５２（熱処理工程の第２工程）において、不活性ガスを導入（パージ）せずに反応生成物を加熱することもできる。
【実施例】
【０２０２】
以下に実施例を示し、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、それらに限定されない。以下の記載において用いられる配合割合（含有割合）、物性値、パラメータなどの具体的数値は、上記の「発明を実施するための形態」において記載されている、それらに対応する配合割合（含有割合）、物性値、パラメータなど該当記載の上限値(「以下」、「未満」として定義されている数値）または下限値(「以上」、「超過」として定義されている数値）に代替することができる。なお、「部」および「％」は、特に言及がない限り、質量基準である。
【０２０３】
また、以下において記載される各種物性の測定法を下記する。
【０２０４】
＜脂肪族ポリイソシアネートおよび反応生成物の加水分解性塩素の濃度（単位：ｐｐｍ）＞

加水分解性塩素の濃度（ＨＣ濃度）は、ＪＩＳ　Ｋ－１６０３－３（２００７）に記載されている加水分解性塩素の求め方に準拠して測定した。

【０２０５】

＜ポリイソシアネートの重合ロス＞

熱処理前後のポリイソシアネートの濃度（質量％）を、ガスクロマトグラフィーにより測定し下記式により、ポリイソシアネートの重合ロスを算出した。

【０２０６】

重合ロス　＝　１００－（［熱処理後のポリイソシアネート濃度］／［熱処理前のポリイソシアネート濃度］）×１００

また、ガスクロマトグラフィーの測定条件を以下に示す。

【０２０７】

インジェクション温度；２５０℃

キャリアガス；N_2／Ａｉｒガス

流速；４０ｍＬ／ｍｉｎ

カラム：ＤＢ－１（アジレント・テクノロジー社）０．５３ｍｍ×３０ｍ×１．５μｍ

スプリット比率；１０

温度：１２０～２８０℃、昇温速度７℃／ｍｉｎ

検出器：ＦＩＤ

実施例１

（１）反応生成物の調製（反応工程）

電磁誘導撹拌機、自動圧力調整弁、温度計、窒素導入ライン、塩化水素導入ライン、塩化カルボニル導入ライン、凝縮器、原料フィードポンプを備え付けたジャケット付き加圧反応器に、１，５－ペンタメチレンジアミン３８０質量部をｏ－ジクロロベンゼン５０００質量部に溶解したポリアミン溶液を仕込んだ。次いで、撹拌を開始し、反応器ジャケットには蒸気を通し、内温を約１３０℃に保った。そこへ塩化水素４００質量部を塩化水素導入ラインから加え、１３０℃以下、常圧下で塩酸塩化反応を開始した。フィード終了後、加圧反応器内は淡褐白色スラリー状液となった。

【０２０８】

次いで、反応器の内液を徐々に１６０℃まで昇温し、塩化カルボニル（ホスゲン）１３５０質量部を添加しながら、圧力０．２５ＭＰａ、反応温度１６０℃で６時間ホスゲン化した。ホスゲン化の過程で、加圧反応器内液は、淡褐色澄明溶液となった。

【０２０９】

ホスゲン化終了後、１００～１４０℃において、窒素ガスを１００Ｌ／時で通気し、余剰の塩化カルボニル、副生する塩化水素を除去した（脱ガス）。

【０２１０】

以上によって、反応生成物を得た。反応生成物は、１，５－ペンタメチレンジイソシアネート（脂肪族ポリイソシアネート）と、加水分解性塩素と、オルトジクロロベンゼンと、タール成分とを含有していた。

【０２１１】

次いで、反応生成物を、減圧下で、オルトジクロロベンゼンを留去した（脱溶媒）。

【０２１２】

その後、公知の薄膜蒸発器によって、反応生成物から、タール成分を分離し除去した。

【０２１３】

この反応生成物において、１，５－ペンタメチレンジイソシアネートの含有割合は、９５質量％であり、加水分解性塩素の濃度（以下、ＨＣ濃度とする。）は、４０５２ｐｐｍであった。

【０２１４】

（２）加熱処理工程

（２－１）第１工程（熱処理前半）

次いで、反応生成物を、撹拌機、温度計および窒素導入管を備えた槽型の熱処理装置（

ＣＳＴＲに相当する装置）に、フィードポンプを用いて輸送し、また、窒素を２０ｍＬ／ｍｉｎで導入するとともに、３００ｒｐｍで撹拌しながら、常圧下、２００℃で加熱処理を開始した。なお、フィードポンプによる輸送速度は、反応生成物の槽内における滞留時間が２時間となるように、調節した。

【０２１５】

そして、加熱処理開始から２時間後に、反応生成物を取り出し、ＨＣ濃度を測定した。ＨＣ濃度は、２０６７ｐｐｍであった。

【０２１６】

（２－２）第２工程（熱処理後半）

次いで、上記第１工程で取り出した反応生成物を、温度計、窒素導入管およびオイルヒーターを備えた管型の熱処理装置（ＰＦＲに相当する装置）の底部に、フィードポンプを用いて輸送し、また、窒素を２０ｍＬ／ｍｉｎで導入しながら、常圧下、２００℃で加熱処理した。

【０２１７】

なお、フィードポンプによる輸送速度は、反応生成物の管内における滞留時間が２時間となるように、調節した。

【０２１８】

そして、２時間滞留させた反応生成物を、管型の熱処理装置の上部から取り出し、ＨＣ濃度を測定した。ＨＣ濃度は、１３２３ｐｐｍであった。

【０２１９】

以上によって、反応生成物が熱処理された。その後、４０℃以下に冷却して、熱処理後の反応生成物を得た。

【０２２０】

熱処理後の反応生成物は、１，５－ペンタメチレンジイソシアネートと、加水分解性塩素とを含有していた。

【０２２１】

（３）精製工程

次いで、熱処理後の反応生成物を、減圧濾過（ろ紙：型式Ｎｏ．５Ａ）した後、その濾液を、撹拌機、フラスコおよび冷却管を備える蒸留装置により、１２０～１４０℃、１．７～２．４ｋＰａの条件で蒸留（精留）した。

【０２２２】

そして、初留分１０質量％（１０質量部）を留出させた後、主留分（本留分）７０質量％（７０質量部）を、精ペンタメチレンジイソシアネートとして採取した。なお、釜残分は、２０質量％（２０質量部）であった。

【０２２３】

精ペンタメチレンジイソシアネート中のＨＣ濃度は、９７ｐｐｍであり、精ペンタメチレンジイソシアネートのＨＣ低減率は、加熱処理前の反応生成物のＨＣ濃度に対して、９７．６質量％であった。また、ＰＤＩの重合ロスは５．１質量％であった。

【０２２４】

比較例１

熱処理の前半および後半の両方で、ＣＳＴＲに相当する装置を用いた。

【０２２５】

具体的には、第１工程において、ＣＳＴＲに相当する装置による加熱時間を４時間とし、また、第２工程を実施しなかった以外は、実施例１と同じ操作で、精ペンタメチレンジイソシアネートを得た。

【０２２６】

精ペンタメチレンジイソシアネート中のＨＣ濃度は、３１２ｐｐｍであり、精ペンタメチレンジイソシアネートのＨＣ低減率は、加熱処理前の反応生成物のＨＣ濃度に対して、９２．３質量％であった。また、ＰＤＩの重合ロスは５．１質量％であった。

【０２２７】

比較例２

熱処理の前半および後半の両方で、ＰＦＲに相当する装置を用いた。

【０２２８】

具体的には、第１工程を実施せず、また、第２工程において、ＰＦＲに相当する装置による加熱時間を４時間とした以外は、実施例１と同じ操作で、精ペンタメチレンジイソシアネートを得た。

【０２２９】

精ペンタメチレンジイソシアネート中のＨＣ濃度は、３５０ｐｐｍであり、精ペンタメチレンジイソシアネートのＨＣ低減率は、加熱処理前の反応生成物のＨＣ濃度に対して、９１．４質量％であった。また、ＰＤＩの重合ロスは５．１質量％であった。

【０２３０】

比較例３

熱処理の前半と後半とで用いる装置を逆にした以外は、実施例１と同じ操作で、精ペンタメチレンジイソシアネートを得た。

【０２３１】

具体的には、反応工程において得られた反応生成物を、まず、実施例１の第２工程と同じ操作で、ＰＦＲに相当する装置によって２時間加熱し、次いで、実施例１の第１工程と同じ操作で、ＣＳＴＲに相当する装置によって２時間加熱し、その後、実施例１の精製工程と同じ操作で、反応生成物を精製した。

【０２３２】

精ペンタメチレンジイソシアネート中のＨＣ濃度は、３３０ｐｐｍであり、精ペンタメチレンジイソシアネートのＨＣ低減率は、加熱処理前の反応生成物のＨＣ濃度に対して、９１．９質量％であった。また、ＰＤＩの重合ロスは５．１質量％であった。

【０２３３】

【表１】

表1

No.	原料		熱処理前半					熱処理後半					精PDI(主留)		
	種類	HC	装置	温度	時間	N_2	HC	装置	温度	時間	N_2	HC	HC	HC低減率	重合ロス
		ppm		℃	h	mL/min	ppm		℃	h	mL/min	ppm	ppm	質量%	質量%
実施例1	PDI	4052	CSTR	200	2	20	2067	PFR	200	2	20	1323	97	97.6	5.1
比較例1	PDI	4052	CSTR	200	2	20	2067	CSTR	200	2	20	1526	312	92.3	5.1
比較例2	PDI	4052	PFR	200	2	20	2227	PFR	200	2	20	1441	350	91.4	5.1
比較例3	PDI	4052	PFR	200	2	20	2227	CSTR	200	2	20	1511	330	91.9	5.1

【０２３４】

実施例２

第１工程における熱処理温度を１９０℃に変更した以外は、実施例１と同じ操作で、精ペンタメチレンジイソシアネートを得た。

【０２３５】

精ペンタメチレンジイソシアネート中のＨＣ濃度は、１１７ｐｐｍであり、精ペンタメチレンジイソシアネートのＨＣ低減率は、加熱処理前の反応生成物のＨＣ濃度に対して、９７．１質量％であった。また、ＰＤＩの重合ロスは４．６質量％であった。

【０２３６】

実施例３

第２工程における窒素の導入量を、１０ｍＬ／ｍｉｎに変更した以外は、実施例１と同じ操作で、精ペンタメチレンジイソシアネートを得た。

【０２３７】

精ペンタメチレンジイソシアネート中のＨＣ濃度は、９９ｐｐｍであり、精ペンタメチレンジイソシアネートのＨＣ低減率は、加熱処理前の反応生成物のＨＣ濃度に対して、９

７．６質量％であった。また、ＰＤＩの重合ロスは５．１質量％であった。

【０２３８】

実施例４

第１工程における熱処理時間を１．５時間に変更し、また、第２工程における熱処理時間を２．５時間に変更した以外は、実施例１と同じ操作で、精ペンタメチレンジイソシアネートを得た。

【０２３９】

精ペンタメチレンジイソシアネート中のＨＣ濃度は、８９ｐｐｍであり、精ペンタメチレンジイソシアネートのＨＣ低減率は、加熱処理前の反応生成物のＨＣ濃度に対して、９７．８質量％であった。また、ＰＤＩの重合ロスは５．１質量％であった。

【０２４０】

実施例５

第１工程における熱処理時間を３時間に変更し、また、第２工程における熱処理時間を１時間に変更した以外は、実施例１と同じ操作で、精ペンタメチレンジイソシアネートを得た。

【０２４１】

精ペンタメチレンジイソシアネート中のＨＣ濃度は、２９１ｐｐｍであり、精ペンタメチレンジイソシアネートのＨＣ低減率は、加熱処理前の反応生成物のＨＣ濃度に対して、９２．８質量％であった。また、ＰＤＩの重合ロスは５．１質量％であった。

【０２４２】

【表２】

表2

No.	原料		熱処理前半					熱処理後半					精PDI(主留)		
	種類	HC	装置	温度	時間	N_2	HC	装置	温度	時間	N_2	HC	HC	HC低減率	重合ロス
		ppm		℃	h	mL/min	ppm		℃	h	mL/min	ppm	ppm	質量%	質量%
実施例2	PDI	4052	CSTR	190	2	20	2157	PFR	200	2	20	1343	117	97.1	4.6
実施例3	PDI	4052	CSTR	200	2	20	2067	PFR	200	2	10	1325	99	97.6	5.1
実施例4	PDI	4052	CSTR	200	1.5	20	2513	PFR	200	2.5	20	1315	89	97.8	5.1
実施例5	PDI	4052	CSTR	200	3	20	1697	PFR	200	1	20	1505	291	92.8	5.1

【０２４３】

実施例６

反応工程において、１，５－ジアミノペンタンを、１，６－ジアミノヘキサンに変更した以外は、実施例１と同じ操作で、反応工程、第１工程、第２工程および精製工程を実施し、１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート（脂肪族ポリイソシアネート）と、加水分解性塩素とを含有する反応生成物を得た。

【０２４４】

この反応生成物において、１，６－ヘキサメチレンジイソシアネートの含有割合は、９５質量％であり、ＨＣ濃度は、１９９１ｐｐｍであった。

【０２４５】

そして、得られた反応生成物を用いた以外は、実施例１と同じ操作で加熱処理（第１工程および第２工程）し、その後、実施例１と同じ操作で精製することにより、精ヘキサメチレンジイソシアネートを得た。

【０２４６】

精ヘキサメチレンジイソシアネート中のＨＣ濃度は、１３３ｐｐｍであり、精ヘキサメチレンジイソシアネートのＨＣ低減率は、加熱処理前の反応生成物のＨＣ濃度に対して、９３．３質量％であった。また、ＨＤＩの重合ロスは９．２質量％であった。

【０２４７】

比較例４

熱処理の前半および後半の両方で、ＣＳＴＲに相当する装置を用いた。

【０２４８】

具体的には、第１工程において、ＣＳＴＲに相当する装置による加熱時間を４時間とし、また、第２工程を実施しなかった以外は、実施例６と同じ操作で、精ヘキサメチレンジイソシアネートを得た。

【０２４９】

精ヘキサメチレンジイソシアネート中のＨＣ濃度は、３３３ｐｐｍであり、精ヘキサメチレンジイソシアネートのＨＣ低減率は、加熱処理前の反応生成物のＨＣ濃度に対して、８３．３質量％であった。また、ＨＤＩの重合ロスは９．２質量％であった。

【０２５０】

比較例５

熱処理の前半および後半の両方で、ＰＦＲに相当する装置を用いた。

【０２５１】

具体的には、第１工程を実施せず、また、第２工程において、ＰＦＲに相当する装置による加熱時間を４時間とした以外は、実施例６と同じ操作で、精ヘキサメチレンジイソシアネートを得た。

【０２５２】

精ヘキサメチレンジイソシアネート中のＨＣ濃度は、３６０ｐｐｍであり、精ヘキサメチレンジイソシアネートのＨＣ低減率は、加熱処理前の反応生成物のＨＣ濃度に対して、８１．９質量％であった。また、ＨＤＩの重合ロスは９．２質量％であった。

【０２５３】

比較例６

熱処理の前半と後半とで用いる装置を逆にした以外は、実施例１と同じ操作で、精ヘキサメチレンジイソシアネートを得た。

【０２５４】

具体的には、反応工程において得られた反応生成物を、まず、実施例６の第２工程と同じ操作で、ＰＦＲに相当する装置によって２時間加熱し、次いで、実施例６の第１工程と同じ操作で、ＣＳＴＲに相当する装置によって２時間加熱し、その後、実施例６の精製工程と同じ操作で、反応生成物を精製した。

【０２５５】

精ヘキサメチレンジイソシアネート中のＨＣ濃度は、３５０ｐｐｍであり、精ヘキサメチレンジイソシアネートのＨＣ低減率は、加熱処理前の反応生成物のＨＣ濃度に対して、８２．４質量％であった。また、ＨＤＩの重合ロスは９．２質量％であった。

【０２５６】

【表３】

表3

No.	原料		熱処理前半					熱処理後半					精HDI(主留)		
	種類	HC	装置	温度	時間	N_2	HC	装置	温度	時間	N_2	HC	HC	HC低減率	重合ロス
		ppm		℃	h	mL/min	ppm		℃	h	mL/min	ppm	ppm	質量%	質量%
実施例6	HDI	1991	CSTR	200	2	20	719	PFR	200	2	20	428	133	93.3	9.2
比較例4	HDI	1991	CSTR	200	2	20	719	CSTR	200	2	20	628	333	83.3	9.2
比較例5	HDI	1991	PFR	200	2	20	919	PFR	200	2	20	550	360	81.9	9.2
比較例6	HDI	1991	PFR	200	2	20	919	CSTR	200	2	20	610	350	82.4	9.2

【符号の説明】

【０２５７】

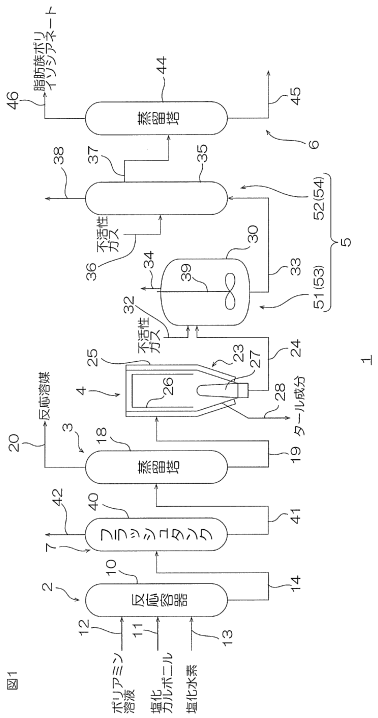
１　　プラント

２　　反応ユニット

５　　熱処理ユニット

６　　精製ユニット
５１　　第１熱処理ユニット
５２　　第２熱処理ユニット

【図１】



フロントページの続き

(56)参考文献　特開２００４－０２７１６０（ＪＰ，Ａ）
特開２００９－２０３１９８（ＪＰ，Ａ）
特開２０１４－０９１８０９（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１２／１２１２９１（WO，Ａ１）
特開２００４－０２７１６１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０７Ｃ
Ｃ０８Ｇ