

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6728054号
(P6728054)

(45) 発行日 令和2年7月22日(2020.7.22)

(24) 登録日 令和2年7月3日(2020.7.3)

(51) Int.Cl. F I
CO7C 263/10 (2006.01) CO7C 263/10
CO7C 265/14 (2006.01) CO7C 265/14

請求項の数 12 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2016-559362 (P2016-559362)	(73) 特許権者	515266223
(86) (22) 出願日	平成27年3月24日 (2015. 3. 24)		コベストロ、ドイチュラント、アクチエン ゲゼルシャフト
(65) 公表番号	特表2017-508780 (P2017-508780A)		COVESTRO DEUTSCHLAN D AG
(43) 公表日	平成29年3月30日 (2017. 3. 30)		ドイツ連邦共和国51373レーパーケー ゼン、カイザー-ビルヘルム アレー、6 O
(86) 国際出願番号	PCT/EP2015/056183	(74) 代理人	100091982
(87) 国際公開番号	W02015/144658		弁理士 永井 浩之
(87) 国際公開日	平成27年10月1日 (2015. 10. 1)	(74) 代理人	100091487
審査請求日	平成30年3月26日 (2018. 3. 26)		弁理士 中村 行孝
(31) 優先権主張番号	14162003.9	(74) 代理人	100082991
(32) 優先日	平成26年3月27日 (2014. 3. 27)		弁理士 佐藤 泰和
(33) 優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁 (EP)		

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】

(a) アミン(2)、ホスゲン(3)および不活性溶媒(4)を混合するための混合区域(1100)と、

(b) 前記混合区域(1100)の下流に配置された反応区域(1200)とを有する反応部(1000)において、対応するアミン(2)とホスゲン(3)とを、不活性溶媒(4)中で、目的温度 T_{target} で反応させることによる、イソシアネートの連続的製造方法であって、

(A) 連続的製造を開始し、

(B) 連続的製造を行い、

(C) 連続的製造を停止する

工程を連続して行い、かつ、

前記工程(A)において、

(I) 最初に、前記混合区域(1100)および前記反応区域(1200)の少なくとも部分的に、

(i) 不活性溶媒(4)のみを充填し、次いで、 T_{target} まで加熱し、次いで、アミン(2)を充填することなく、さらにホスゲン(3)を充填するか；または、

(ii) アミン(2)を充填することなく、不活性溶媒(4)およびホスゲン(3)を充填し、次いで、 T_{target} まで加熱し；

(II) 前記工程(A)(I)の終了後、前記反応区域(1200)に、混合区域(

1100)を介して連続的に前記アミン(2)およびさらなるホスゲン(3)およびさらなる不活性溶媒(4)を供給し;かつ、

前記工程(C)において、ホスゲン(3)および不活性溶媒(4)の連続的供給を継続している間に、最初に前記アミン(2)の供給のみを停止することにより、前記連続的製造を停止する、前記製造方法。

【請求項2】

前記混合区域(1100)および前記反応区域(1200)の間に、さらに滞留装置(1110)を有する、請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】

前記反応区域(1200)が、塩化カルバモイルを切断するための下流装置(1300)を有する、請求項1または2に記載の製造方法。

【請求項4】

前記工程(C)の後に、不活性溶媒の連続的供給を継続している間に、最初にホスゲン(3)の供給を停止することにより行われる、前記ホスゲン(3)を前記反応区域(1000)から除去する工程(D)を行う、請求項1~3のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項5】

前記 Target が 80 ~ 130 である、請求項1~4のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項6】

前記工程(A)(I)において、ホスゲン(3)および不活性溶媒(4)の総質量に対して、ホスゲン(3)の質量割合が 0.5% ~ 20% である、請求項1~5のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項7】

前記工程(A)(I)が、当該工程の終了時に、前記アミン(2)と前記ホスゲン(3)との前記不活性溶媒(4)中での反応に使用可能な前記反応区域(1200)の内部体積の少なくとも 50 体積% に、ホスゲン(3)および不活性溶媒(4)の混合物が充填されているように行われる、請求項1~6のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項8】

前記工程(C)において、ホスゲン(1)および不活性溶媒(4)が、時間 t_c の期間連続的に供給され、前記アミン(2)と前記ホスゲン(3)との前記不活性溶媒(4)中での反応に使用可能な前記反応区域(1200)の前記内部体積が、ホスゲン(1)および不活性溶媒(4)によって、1倍 ~ 5倍となるように、前記時間 t_c の期間が選択される、請求項1~7のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項9】

前記工程(D)において、ホスゲン(3)の供給終了後、不活性溶媒(4)が、時間 t_D の期間連続的に供給され、前記アミン(2)と前記ホスゲン(3)との前記不活性溶媒(4)中での反応に使用可能な前記反応区域(1200)の前記内部体積が、不活性溶媒(4)によって、1倍 ~ 5倍となるように、前記時間 t_D の期間が選択される、請求項4~8のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項10】

前記工程(A)(II)における前記アミンと前記ホスゲンとの反応物の濃度および質量流速(mass flow rate)が、前記混合区域(1100)において、前記工程(A)(I)において最初に充填したホスゲン(3)および不活性溶媒(4)の混合物が完全に除去された後、一級アミノ基に対するホスゲンのモル比が、1.1 : 1 ~ 30 : 1となるように選択される、請求項1~9のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項11】

前記アミン(2)が、メチレンジフェニルジアミン、ポリメチレンポリフェニルポリアミン、メチレンジフェニルジアミンおよびポリメチレンポリフェニルポリアミンの混合物、トリレンジアミン、キシリレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、イソホロンジアミン、ならびにナフチルジアミンからなる群から選択される、請求項1~10のいずれか一

10

20

30

40

50

項に記載の製造方法。

【請求項 1 2】

前記不活性溶媒(4)が、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ジオキサン、トルエン、キシレン、塩化メチレン、ペルクロロメチレン、トリクロロフルオロメタンおよび酢酸ブチルからなる群から選択される、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、対応するアミンをホスゲン化することによるイソシアネートの製造方法であって、化学工業的な手段、特に、当該方法において重要な、開始から終了工程までの間の、ホスゲン化されるアミンに対するホスゲンを確実に過剰にすることによって、当該方法の開始から終了までの間の、反応部の装置に堆積物が形成されることによる問題を抑制することが可能な、製造方法に関する。

10

【0002】

対応するアミンをホスゲンと反応させることによるポリイソシアネートの工業的規模の製造は、従来技術において長くにわたり知られており、前記反応は気相または液相中で、バッチ式または連続式により行われている(W. Siefken, Liebigs Ann. 562, 75-106 (1949))。第一級アミンとホスゲンとから有機イソシアネートを製造する方法について複数の記載がすでに存在している；例えば、Ullmanns Encyclopadie der technischen Chemie [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry], 4th ed. (1977), volume 13, p. 351-353、及び、G. Wegener et al, Applied Catalysis A: General 221 (2001), p. 303-355, Elsevier Science B.V.を参照されたい。芳香族イソシアネート、例えば、メチレンジフェニルジイソシアネート(MMDI - “モノマーMDI”)、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート(MMDIと高級同族体との混合物、PMDI、“ポリマー性MDI”)、またはトリレンジイソシアネート(TDI)、および、脂肪族イソシアネート、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)またはイソホロンジイソシアネート(IPDI)の両方が広く使用されている。

20

【0003】

ポリイソシアネートの最新の工業的規模の製造は連続式であり、その反応は、EP 1 616 857 B 2に記載されているような、断熱的ホスゲン化として行われる。反応器中の望ましくない堆積物および副産物は、反応温度および圧力を正しく選択することによって回避される。混合空間では、一級アミノ基に対して過剰のモルのホスゲンが確保されるべきである。3段階のホスゲン化ラインがEP 1 873 142 B 1に記載されており、ダイナミックミキサーの第1段階と、第1のホスゲン化反応器の第2段階との間の圧力は同じままであるか、または上昇し、第3段階におけるホスゲン除去のための装置では、第2段階よりも圧力が低い。

30

【0004】

WO 2013/029918には、対応するアミンをホスゲンと反応させることによるイソシアネートの製造方法が記載されており、プラントに別々にしても問題なく実施することができ、より詳細には、アミンに対するホスゲンの比を増加させることによって、またはホスゲンおよび/またはアミンの流路に1つ以上の不活性物質を添加することによって、例えばプラントが部分的充填の範囲で稼働したとしても、いずれの場合にも、混合および反応が最適な滞留時間窓内で進行すると言える。上記発明の製造方法は、一定の製品および製法品質で、既存のプラントの稼働を異なる充填で可能にすることである。これは、異なる銘板容量を持つ複数のプラントの提供を不要にするものである。

40

【0005】

上記出願は、特に、個々の装置における共反応物質の滞留時間などのホスゲン化に必須パラメータが、銘板容量での生産プラントの稼働のために最適化されることを教示するが、これは、プラントが銘板容量より低く稼働された場合の収率および製品純度の点で問題

50

を引き起こし得る（第2頁、第20行～第36行参照）。部分充填（すなわち、銘板容量での稼働と比較して低いアミン流速）でも、最適化された - 狭い - 滞留時間窓を達成するために、好ましくは、すべての成分の総流速が本質的に銘板容量における流速に一致するように（第6頁、第4行～第8行参照）、ホスゲン流および/または不活性画分のいずれかを増加させることが提案されている（第3頁、第5行～第19行）。上記出願は、第2頁において記載された発明の背景の記載において、開始および停止操作について言及しているが、稼働しない生産プラント（すなわち、アミン流速およびホスゲン流速が0に等しい）を最も有利に銘板容量の所望の稼働状態にする特定の動作についての技術的教示、および、稼働する生産プラントが最も有利に停止する（すなわち、アミン流速およびホスゲン流速が0に等しい）特定の動作についての技術的教示のいずれも開示していない。上記出願に記載されている技術的手段（すなわち、ホスゲン流速および/または不活性画分の増加）は、専ら、銘板容量よりも低く生産プラントが稼働される（すなわち、アミン流速が0より著しく大きい）問題において、および、銘板容量で稼働されるプラントを、銘板容量よりも低い稼働にどのように切り替えることができるかという問題（例を参照）において考慮されるべきである。上記文献では、開始操作における個々の流れの開始、または、終了操作における個々の流れの終了の順序については説明していない。

10

【0006】

ホスゲン化ラインからの反応生成物は、EP1546091B1に記載されているように処理することができる。反応生成物の後処理は層状エバポレーター、好ましくは流下膜式エバポレーターで行い、ホスゲンとHClを穏やかに蒸発させる。

20

【0007】

US5136087(B)には、同様に、ホスゲン化プラントでの溶媒回収に由来し得る不活性溶媒蒸気による、ホスゲン化反応混合物からのホスゲン化の除去が記載されている。溶媒除去および回収の1つの可能な実施形態は、EP1854783A2に記載されている。溶媒に溶解した対応するアミンとホスゲンを反応させることにより得られたジフェニルメタン系(MDI)のジ-およびポリイソシアネートを、まず、塩化水素および過剰のホスゲンを除去し、次いで、この粗溶液をイソシアネートおよび溶媒に蒸留分離する。溶媒は、ポリイソシアネート調製物の原料の溶液を調製するために、工程に再循環される。モノクロロベンゼンを溶媒として使用してMDIを製造する場合、この蒸留分離では、有利には粗イソシアネート溶液を2段階で後処理して、イソシアネート含有流の重量に対して少なくとも95重量%のイソシアネートを含有する底部生成物を得、次いで、この底部生成物を、好ましくはさらなる工程で低沸点成分を除去する。第1段階では、粗イソシアネート溶液中に存在する溶媒の60%～90%を、好ましくは、600～1200 mbarの絶対圧力および110～170の底部温度でのフラッシュ蒸留によって除去し、蒸気は5～20枚のプレートを有し、10%～30%還流のカラムで後処理して、溶媒含有流の重量に対して<100 ppm、好ましくは<50 ppm、より好ましくは<20 ppmのジイソシアネート含量の溶媒含有流を達成する。第2の工程では、絶対圧力60～140 mbarおよび底部温度130～190の下で、底部生成物中の残存溶媒を1～3重量%の残存量まで除去する。蒸気は、同様に、5～20枚のプレートを有し、10%～40%還流の蒸留カラムで後処理して、溶媒含有流の重量に対して<100 ppm、好ましくは<50 ppm、より好ましくは<50 ppmのジイソシアネート含有量の溶媒含有流を達成するか、または、この流れは、濃縮後に、第1の蒸留工程に供給物として再循環される。同様に、後続の工程で除去され蒸留物流は、供給物として第1の蒸留工程に再循環させることができる。

30

40

【0008】

蒸留が適切に設計されれば、再循環された溶媒は上記のジイソシアネート含量を有する。さらに、適切な技術的手段を用いることにより、ジイソシアネート含有量に関する溶媒品質を、例えば、デミスター、バフフルプレートまたはハイドロサイクロンによって、一段階または多段階の蒸留溶媒の除去の蒸気中のジイソシアネート含有溶媒蒸気または液滴の全部または一部を除去することにより、または、新鮮なまたは再循環された溶媒を用い

50

た急冷（噴霧）によってさらに高めることができる。上記の手段の組み合わせも可能である。

【0009】

EP1854783A2は、ポリイソシアネートの製造方法のための溶媒について存在する品質要求を記載している。ホスゲン化に使用されるアミン溶液の調製に使用される循環溶媒の純度は、粗イソシアネート中の副生成物形成にとって極めて重要であることが分かっている。溶媒の重量に対して、含有量わずか100ppmのホスゲンまたは100ppmのジイソシアネートでさえ、粗イソシアネート中に検出可能な副生成物の形成をもたらす。蒸留されたイソシアネートの場合、すなわち上部生成物として得られるイソシアネートの場合、これは収率の低下を招くが、底部生成物、例えば、ジフェニルメタン系のジ
- およびポリイソシアネートとして得られるイソシアネートの場合、これは品質（色）お
よび反応特性に望ましくない影響を引き起こす。これは、例えば、塩素化された二次成分
および鉄含有量の増加を介して検出可能である。

10

【0010】

溶媒不純物としての四塩化炭素は、ホスゲンを介してホスゲン化回路に入り、溶媒回路を介して溶媒中に蓄積する。時間とともに、四塩化炭素の濃度は、排出ガスを用いた排出による四塩化炭素の損失によって形成される均一なレベルに落ち着く。製造条件によれば、新たに供給されず、工程中の再循環流から得られる、ホスゲン化に使用される溶媒は、四塩化炭素の質量含有量が0.01%～5%であり、場合によっては、全不純物を含む溶媒の総質量に対して最大20%である。

20

【0011】

DE-A-19942299には、対応するアミンをホスゲン化することによるモノ- およびオリゴイソシアネートの製造方法が記載されており、触媒量のモノイソシアネートをホスゲンと共に最初に不活性溶媒に添加し、アミンを添加して、通常は溶媒に溶解し、得られた反応混合物とホスゲンとを反応させる。難溶性懸濁液の中間生成が回避される。アミンが完全に変換する場合、副生成物としてアミンから対称的に置換されたN, N'-ウレアが形成することなく、所望のイソシアネートが、明らかに短縮された反応時間内に高収率および高選択率で形成される。しかしながら、この方法は、特に、後の段階で再び除去しなければならない追加のモノイソシアネートを使用することから、比較的複雑でありエネルギーを大量消費する。

30

【0012】

いくつかの例外を除いて、記載された先行技術は、通常稼働における工程にのみ関する。これらの文献では、所望のアミンの目標流速での定常稼働状態に達するまで（「開始時間」と呼ばれる）の開始操作、または完全な停止に達するまで（「停止時間」と呼ばれる）の停止操作は、連続的な工業規模のプロセスに関連して考慮されていない。バッチ式のホスゲン化が記載されている文献でのみ、開始段階についてより詳細な考察がされている；例えば、US2,908,703およびUS2,822,373を参照されたい。予期しない停止時間（例えば、プラントの突然の強制停止など）もまた、すぐさま通常稼働時とは著しく異なる製造状況につながる。

【0013】

本発明は、特に、対応する第一級アミンを液相中でホスゲン化することによりジ- およびポリイソシアネートを製造するための連続法における通常稼働からの変更に関連する。開始および停止段階は、製造業で毎日頻繁に起こり、必ずしもホスゲン化プラントの開始または他の機械的介入を伴うものではなく、単にホスゲン化プラントの停止および再開を伴うものである。一般に、これらの開始および停止段階の特徴は、アミンに対するホスゲンの比の変動が存在することにある。これは、単位時間当たりに変換されるアミンの量（アミン流速）が、銘板容量でのプラントの稼働に比べて非常に小さい場合に特に観察される。アミンに対するホスゲンの比におけるこれらの変動は不都合であり、ポリウレアまたはアミン塩酸塩のような固体が形成され、多量に析出する可能性がある。通常稼働においてホスゲン化プラントを緊急に突然停止させる場合も同様である。

40

50

【0014】

計画されたものであると予期せぬ事象の結果であろうと、通常稼働からの変更は、例えば、装置内の堆積物の増加の結果として、正常状態の回復後の連続的な可動に関してリスクを増大させる可能性がある。従って、このリスクが適切な予防措置によって最小化されるイソシアネートを製造する方法が必要とされている。

【0015】

この必要性を考慮して、本発明は、

(a) アミン(2)、ホスゲン(3)および不活性溶媒(4)を混合するための混合区域(1100)、および、

(b) 前記混合区域(1100)の下流に配置された反応区域(1200)を含む反応部(1000)

10

において、対応するアミン(2)とホスゲン(3)とを、不活性溶媒(4)中で、目的温度 T_{target} で反応させることによる、イソシアネートの連続的製造方法であって、

(A) 連続的製造を開始し、

(B) 連続的製造を行い、かつ、

(C) 連続的製造を停止し、かつ、好ましくは、

(D) ホスゲン(3)を反応部(1000)から除去する

工程を連続して行い、かつ、

前記工程(A)において、

(I) 最初に、前記混合区域(1100)および前記反応区域(1200)の少なくとも部分的に、

20

(i) 不活性溶媒(4)のみを充填し、次いで T_{target} まで加熱し、次いでアミン(2)を充填することなく、好ましくはさらなる不活性溶媒(4)とともにさらにホスゲン(3)を充填するか；または、

(ii) アミン(2)を充填することなく、不活性溶媒(4)およびホスゲン(3)を充填し、次いで T_{target} まで加熱し；

(II) 前記工程(A)(I)の終了後、前記反応区域(1200)に、混合区域(1100)を介して連続的に前記アミン(2)およびさらなるホスゲン(3)およびさらなる不活性溶媒(4)を供給し；かつ、

前記工程(C)において、ホスゲン(3)および不活性溶媒(4)の連続的供給を継続している間に、最初に前記アミン(2)の供給のみを停止することにより、前記連続的製造を停止する、前記製造方法。

30

【0016】

反応部(1000)は、アミンとホスゲンとの実際の反応が起こってイソシアネートを生じるホスゲン化プラントの部分であり、すなわち、後処理部(2000)とに対する反応部を指す。本発明において、反応部1000(接続された後処理部2000を有する)の1つの可能な配置を図1に示す。任意の装置は点線で描かれている。本発明によれば、反応部は、少なくとも1つの混合区域(1100)と、該混合区域(1100)の下流に配置された少なくとも1つの反応区域(1200)とを含む。混合区域の下流に配置されたとは、混合区域の出力(5)が、滞留装置(1110)が任意に中間接続された反応区域(1200)に流れることを意味する。本発明の方法において、工程(A)(I)の進行中に、反応部(1000)中にイソシアネートは存在しない。工程(A)(II)におけるアミン供給の開始とともに、イソシアネート(1)が初めて形成される。工程(C)が終了した後、反応部(1000)は再びイソシアネート(1)を含まず、反応部(1000)は、前の製造サイクルの工程(A)(I)からのイソシアネート(1)を含まない。反応部(1000)中に最初にイソシアネートは充填されないため、工程(A)(I)の進行中、本発明の方法においては、反応部(1000)中にイソシアネート(1)は存在しない。

40

【0017】

本発明の様々な実施形態を、以下に詳細に説明する。文脈が、当業者に対して異なるも

50

のを明白に示唆しない限り、これらは所望に応じて互いに組み合わせることができる。

【0018】

本発明の方法の工程(A)は、非稼働ホスゲン化プラントから進行する反応部(1000)の開始操作に関する。本発明の方法の工程(A)において、各場合に存在する開始状態は、最初に述べた問題が、仮にあったとしても、せいぜいわずかな程度しか起らないように、以下で詳細に述べるように、通常の条件下の生産状態に変更される。

【0019】

本発明の方法の第1の実施形態において、反応部(1000)は、ただ1つの混合区域(1100)およびその下流に配置された反応区域(1200)を含み、これらのいずれも、1つの装置、およびパイプライン、ポンプ、ヒーター等の周辺装置に組み込まれてもよい。混合区域(1100)に好適な装置は、例えば、EP2077150B1(ロータースターミキサー；特に、図面および付随する文章を参照)、およびDE3744001C1(混合ノズル；特に、図面および付随する文章を参照)に詳細に記載されているように、当業者に知られている静的または動的混合装置である。反応区域(1200)に好適な装置は当業者に公知であり、例えば、好ましくは水平多孔板によって分割され、場合により加熱可能な、等温製造方式の場合には、場合により気相および液相を分離するための分離器と下流で接続した、EP0716079B1に記載されているような、EP0716079B1に記載されているような内部構造を有する、または、EP1601456B1に記載されているような内部構造を有さない、垂直管状反応器である。

【0020】

工程(A)(I)において、混合区域および反応区域に、不活性溶媒(4)およびホスゲン(3)を少なくとも部分的に充填する。図1に示すように、ホスゲン(3)は、好ましくはホスゲン溶液(30)の形態、すなわち不活性溶媒(4)中のホスゲン(3)溶液として供給する。このホスゲン溶液(30)中のホスゲン(3)の質量割合は、好ましくは3.0%~95%、より好ましくは20%~75%である。ホスゲン溶液(30)の調製のために、ホスゲン(3)および不活性溶媒(4)を混合するのに適した混合装置を用いることが可能である(図1には示されていない)。その目的に適した装置は、従来技術から公知である。本発明における好適な不活性溶媒(4)は、反応条件下で不活性な溶媒であり、例えば、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン(特に、オルト異性体)、ジオキサソ、トルエン、キシレン、塩化メチレン、ペルクロロエチレン、トリクロロフルオロメタンまたは酢酸ブチルである。不活性溶媒(4)は、好ましくはイソシアネートを実質的に含有せず(目標質量比<100ppm)、かつ、実質的にホスゲンを含まず(目標質量比<100ppm)、これは再循環流を使用する際に留意すべきである。したがって、EP1854783A2に記載されている方法により操作することが好ましい。溶媒は、個別に、または例として挙げた溶媒の任意の所望の混合物の形態で使用することができる。クロロベンゼンまたはオルト-ジクロロベンゼンを使用することが好ましい。

【0021】

変形例(i)では、最初に、混合区域(1100)および反応区域(1200)に不活性溶媒(4)を少なくとも部分的に充填し、次いで、好ましくは80~130、より好ましくは95~115の所望の目標温度に加熱する。図1に示すように、この構成工程における不活性溶媒(4)の添加は、ホスゲン(3)と不活性溶媒(4)の混合をもたらす導管を介して行うことができ、この場合、ホスゲン(3)の供給は、この操作中に停止する。不活性溶媒(4)のための専用の供給ラインを提供することも可能である(図1に点線で示す)。続いて、不活性溶媒(4)にホスゲン(3)を、好ましくは図1に示すようにホスゲン溶液(30)の形態で、好ましくは反応区域(1200)において、ホスゲン(3)および不活性溶媒(4)の総質量に対して、ホスゲン(3)の質量割合が0.5%~20%、より好ましくは1%~10%となる十分に長い期間の間に混合する。所望の目標温度および不活性溶媒(4)中のホスゲン(3)の所望の質量比が達成され次第、好ましくは図1に示すようにアミン溶液(20)の形態で、すなわち、不活性化溶媒(4)中のアミン(2)溶液の形態でアミン(2)を添加し、かつ、好ましくは、ホスゲン

溶液(30)の形態でホスゲン(3)を添加することによって、ホスゲン化を開始する。アミン溶液(20)中のアミン(2)の質量割合は、好ましくは5.0~95%、より好ましくは20~70%である。工程(A)の実施前に、反応部(1000)を不活性溶媒(4)でパージすることが有用であることが知られている。

【0022】

変形例(ii)では、好ましくは80~130、より好ましくは95~115の、この実施形態でも同様の所望の目標温度に加熱される前に、不活性溶媒(4)およびホスゲン(3)を混合区域(1100)および反応区域(1200)に導入する。これは、好ましくは、ホスゲンおよび不活性溶媒の総質量に対して、不活性溶媒(4)中のホスゲン(3)の溶液の質量割合が、好ましくは0.5%~20%、より好ましくは1%~10%である、不活性溶媒(4)中のホスゲン(3)溶液(ホスゲン溶液(30))が最初に調製されることによって達成される。図1に示すように、このホスゲン溶液(30)は、混合区域(1100)を介して反応区域(1200)に導入される。

10

【0023】

変形例(i)および(ii)のいずれにおいても、好ましくは、手順は、工程(A)(I)の終わりに、不活性溶媒(4)中のアミン(2)とホスゲン(3)との反応に利用可能な反応区域(1200)の、少なくとも50体積%、好ましくは少なくとも80体積%、より好ましくは少なくとも99体積%、最も好ましくは100体積%の内部体積に、アミン(2)、ホスゲン(3)および不活性溶媒(4)の混合物を充填する。図1の配置の反応区域(1200)における、“不活性溶媒(4)中でのアミン(2)とホスゲン(3)との反応に利用可能な反応区域(1200)の内部体積”は、液体粗生成物(61)の導管と同じ点線レベルまで広がっている。

20

【0024】

工程(A)(II)におけるアミンの添加は、混合区域および反応区域に少なくとも部分的に不活性溶媒およびホスゲンを充填し、反応の目標温度に達するまで開始しない。この効果は、工程(A)(II)の開始時に、アミン(2)を超える非常に高い過剰モルのホスゲン(3)が存在し、反応区域の装置壁面にフィルムおよび堆積物の形成のリスクを低減することにある。

【0025】

本発明において好適であり、かつ、記載された工程により対応するイソシアネートに変換するアミン(2)は、メチレンジフェニルジアミン、ポリメチレンポリフェニルポリアミン、メチレンジフェニルジアミンとポリメチレンポリフェニルポリアミンとの混合物、トリレンジアミン、キシリレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、イソホロンジアミンおよびナフチルジアミンである。メチレンジフェニルジアミン、メチレンジフェニルジアミンとポリメチレンポリフェニルポリアミンとの混合物、およびトリレンジアミンが好ましい。

30

【0026】

図1に示すように、工程(A)(II)において、不活性溶媒(4)中でアミン(2)の溶液(アミン溶液(20))を調製し、それを不活性溶媒(4)中のホスゲン(3)の溶液(ホスゲン溶液(30))とともに混合区域(1100)に供給する。適切には、アミンおよびホスゲンについて同じ溶媒(4)が選択されるが、これは必ずしも必須ではない。アミン溶液(20)中のアミン(2)の質量割合は、アミン(2)および不活性溶媒(4)の総質量に対して、好ましくは5.0%~95%、より好ましくは20%~70%である。ホスゲン溶液(30)中のホスゲン(3)の質量割合は、ホスゲン(3)および不活性溶媒(4)の総質量に対して、好ましくは3.0~95%、より好ましくは20~75%である。

40

【0027】

適用されるホスゲン溶液およびアミン溶液の温度は、好ましくは、ホスゲン化反応の開始前、またはアミン(2)と、対応するアミン塩化物を得るために形成されたHClとの反応の開始前の混合温度が、アミン溶液の2相への分離を避けるために十分に高くなるよ

50

うに、混合区域(1200)に導入する前に調整することが好ましい。対応するアミン塩酸塩を得ることは、アミン溶液の2つの相への分離を避けるために十分に高い。このような相分離は、アミンおよびホスゲンからの尿素形成の増加を引き起こし、かつ、混合装置を閉塞させる固体の形成の増加をもたらす、アミンの局所的過剰を引き起こす。この現象は、特定の温度範囲内で観察することができる。従って、好ましくは、ホスゲン溶液(30)は、 $-20 \sim +80$ 、より好ましくは $-10 \sim +20$ の温度である。最も好ましくは、ホスゲン溶液(30)の温度は、 $-5 \sim +10$ の範囲である。アミン溶液(20)の温度は、好ましくは $+25 \sim +160$ に調整され、より好ましくは $+40 \sim +140$ である。最も好ましくは、アミン溶液の温度は、 $+50 \sim +120$ の範囲である。好ましくは、反応液の温度制御および計量添加は、特定の溶液の蒸気圧より高い圧力レベルで行われる。この場合、絶対圧力 $1.0 \text{ bar} \sim 70 \text{ bar}$ 、好ましくは $2.0 \text{ bar} \sim 45 \text{ bar}$ 、最も好ましくは $3 \text{ bar} \sim 25 \text{ bar}$ を確立することができる。

10

【0028】

工程(A)(II)におけるアミンおよびホスゲンの反応物の濃度および流速は、好ましくは、混合区域(1100)において、工程(A)(I)で最初に充填したアミン(2)、ホスゲン(3)および不活性溶媒(4)の混合物を完全に除いた後に、第1級アミノ基に対するホスゲンのモル比が $1.1:1 \sim 30:1$ 、より好ましくは $1.25:1 \sim 3:1$ となるように選択される。

【0029】

本発明の方法の第2の実施形態では、アミンおよびホスゲンの反応物の混合を最適化するための追加の滞留装置(1110;図1において点線で示す)が、混合区域(1100)と反応区域(1200)の間に存在する。最も簡単な場合には、これは、直径および長さが反応部(1000)の所望の生産能力に適合する管である。工程(A)(I)で添加される不活性溶媒(4)およびホスゲン(3)の反応物は、混合区域(1100)を経て滞留装置(1110)を通して反応区域(1200)に入り、これは、不活性溶媒およびホスゲンを、反応区域(1200)に少なくとも部分的に充填できるように、アミンの添加前に、滞留装置1110も、変形例(i)または(ii)のように不活性溶媒およびホスゲンで、好ましくは全部充填することを意味する。第1の実施形態で特定されるすべての好ましい範囲(溶媒純度、圧力、温度、各溶液中のアミンおよびホスゲンの質量割合、第1級アミノ基に対するホスゲンのモル比)は、この実施形態にも等しく当てはまる。同様のことが、好ましいと認められた原料および装置にも当てはまる。

20

30

【0030】

上述の2つの実施形態と組み合わせることができる本発明の方法の第3の実施形態では、反応区域(1200)の接続された下流に、アミンの液相ホスゲン化の際に起こる塩化カルバモイル中間体の切断(cleaving)のための装置(1300)がある(図1に点線で示す)。これは、塩化水素-およびホスゲン-含有気相(71)の除去後に得られ、反応区域(1200)から出る液体粗生成物(61)がかなり大きな割合の未切断の塩化カルバモイルを依然として含有する場合に有利である。適切な装置1300は、当業者に知られており、液膜が機械的に製造される例としては、例えば、SAMBAYおよびLUWA薄膜エバポレーター、およびSako薄膜エバポレーターおよびALFA-LAVALL Centrithermエバポレーターが挙げられる。可動部分を有さない層状エバポレーターを使用することも可能である。これらの例は、流下膜式エバポレーター(落下流式エバポレーター(falling-stream evaporators)または落下層式エバポレーター(falling-layer evaporators)とも呼ばれる)、またはらせん管状エバポレーターおよび上昇膜式エバポレーターである。装置1300では、液体粗生成物61中に残存する塩化カルバモイルを切断して、所望のイソシアネートおよび塩化水素を得る。装置1300では、イソシアネート含有液体流(62)および塩化水素を含む気体流(72)(過剰のホスゲンを含むまたは含まない)が得られる。

40

【0031】

50

この実施形態では、工程(A)(II)においてアミン(2)の添加が開始される前に、装置(1300)にホスゲン(3)および不活性溶媒(4)を充填することは必ずしも必須ではない。第1の実施形態で特定される好ましい範囲(溶媒純度、圧力、温度、各溶液中のアミンおよびホスゲンの質量割合、第1級アミノ基に対するホスゲンのモル比)は、この実施形態にも等しく当てはまる。同様のことが、好ましいと認められた原料および装置にも当てはまる。

【0032】

所望の稼働状態に到達すると、反応部(1000)においてイソシアネートの連続的な生成(工程(B))が行われる。工程(B)は、先行技術から公知の方法によって行うことができる。好適な方法は、例えば、EP1616857A1、EP1873142A1、EP0716079B1またはEP0314985B1に記載されており、これらは、原則として、本発明の方法の工程(B)に対して何らの措置を行うことなく適用することができる。しかしながら、アミン(2)およびホスゲン(3)の反応物の濃度および流速は、好ましくは、混合区域(1100)における第1級アミノ基に対するホスゲンのモル比が、1.1:1~30:1、より好ましくは1.25:1~3:1になるように選択される。さらに、溶媒純度、圧力、温度、各溶液中のアミンおよびホスゲンの質量比に関して、工程(A)について記載した好ましい構成は、好ましくは工程(B)においても観察される。

【0033】

液相中でイソシアネートを連続的に製造するためのすべての方法は、所望のイソシアネート、溶解した塩化水素および過剰の溶解したホスゲンを含有する液相、ならびに、塩化水素ガスおよび過剰のホスゲンを含有する気相を含む粗生成物を提供する。気相71が除去された後(例えば、図1に示すように反応区域(1200)から出て、または反応区域に続く適切なセパレータ内で)、液状粗イソシアネート溶液(61)が残り、これは、場合により、塩化カルバモイル(1300)の切断のための装置を通過した後、先行技術から公知の方法(溶媒の除去、イソシアネートの精製-図1に後処理区域2000として単に概略図の形態で示されている)を使用して、所望のイソシアネート(1)を最大純度で得るために後処理される。適切な方法は、EP1854783A2およびEP1506957A1、またはEP1371635B1に記載されている。

【0034】

当業者であれば、原則的に連続的な生産は、任意の長期間稼働することができず、例えばメンテナンス作業を行うために特定の間隔で停止しなければならないことを認識している。冒頭で言及した問題を回避または少なくとも最小限に抑える方法で連続的なイソシアネートの製造を停止することは、本発明の方法の工程(C)の対象である。

【0035】

本発明にとって本質的なことは、ホスゲン(3)および不活性溶媒(4)の連続供給が時間 t_c の期間継続している間に、アミン(2)の供給のみを最初に終了することによって連続生産が停止されることである。好ましくはホスゲン溶液(30)の形態で、ホスゲン(3)および不活性溶媒(4)を連続的に充填することにより、大量の過剰なホスゲンが達成され、これにより、反応部(1000)に残存する、アミン塩酸塩および塩化カルバモイル等のすべての中間体は、反応によって枯渇する。好ましくは、時間 t_c の期間、不活性溶媒(4)中でのアミン(2)とホスゲン(3)との反応に利用可能な反応区域(1200)の内部体積が、好ましくはホスゲン溶液(30)の形態のホスゲン(1)および不活性溶媒(4)により、0.1倍~10倍、好ましくは1倍~5倍となるように選択される。これらの値に従う場合、一般に、混合区域(1100)および滞留装置(1110)は反応区域(1200)よりもはるかに小さいので、混合物は、一般に、混合区域(1100)、および存在する場合には滞留装置(1110)を通過してかなり頻繁に流れる。より完全にこの操作が行われるほど、フィルムおよび堆積物の形成のリスクは低くなる。この間、反応部(1000)は、工業的加熱手段によって全体的または部分的に加熱することができ、維持される最高温度は、連続稼働モード(工程(B))の温度であること

10

20

30

40

50

が好ましい。工程(C)の実施後、ホスゲン(3)および不活性溶媒(4)のみが依然として反応部に存在する。イソシアネート(1)および任意に未転化アミン(2)が存在し、存在する中間体は、工程(C)によって反応部から除去される。

【0036】

工程(C)における所望の体積交換の後、工程(D)において、不活性溶媒(4)により、反応部(1000)からホスゲン(3)を最終的に除去することが好ましい。この目的のために、不活性溶媒の連続的な供給を継続する間に、最初にホスゲン(3)の供給を終了する。持続的な効果を達成するために、この溶媒洗浄の持続時間 t_D は、好ましくは、不活性溶媒(4)中でのアミン(2)とホスゲン(3)との反応に利用可能な反応区域(1200)の内部体積が、不活性溶媒(4)により、0.1倍~10倍、より好ましくは1倍~5倍となるように選択される。これらの値に従う場合、一般に、混合区域(1100)および滞留装置(1110)は反応区域(1200)よりもはるかに小さいので、溶媒は、一般に、混合区域(1100)、および存在する場合には滞留装置(1110)を通過してかなり頻りに流れる。数日間のパーズ持続時間も適用することができ、本発明の文脈において有利であり得る。選択される溶媒の量およびパーズの持続時間は、周辺装置を含む反応部(1000)の装置体積だけでなく、完全に避けられない場合には、存在する堆積物の量にも依存する。

【0037】

本発明の方法は、イソシアネートの製造のために以下の利点をもたらす。

- i) 洗浄時間がより少ないため、反応部の生産性が高くなる。
- ii) 混合装置およびパイプラインにおいて生じる圧力降下がより少ないため、反応部の生産性が高くなる。
- iii) 装置壁面上の堆積物がより少なく、より良好な熱伝達が確実になるため、反応部のエネルギー効率が高くなる。
- iv) 反応部の洗浄後に、廃棄物の量がより少なくなる(最小限のポリウレア形成)。
- v) 摩擦または堆積による、ポンプおよびカラム等の下流装置を損なう可能性のある固体の形成が最小限に抑えられる。

【0038】

このように、本発明の方法は、工程A(II)の開始時にアミン(2)に対してホスゲン(3)を大量に過剰にすることにより、稼働停止時間がなく、所望のイソシアネートの非常に高い生成物品質による、技術的に連続的な反応部の開始を可能にする。本発明の方法はまた、より迅速な開始を可能にし、従って、アミン流速の迅速な上昇、それによる生産量の増加を可能にする。

【実施例】

【0039】

実施例

“慣らし稼働(run-in)”製造プラントを使用した、メチレンジフェニルジイソシアネートとポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートとの混合物

本発明の方法の工程(B)に対応するメタンジフェニルジイソシアネートおよびポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート(以下、総称してMDIという)の混合物の製造のための一般条件

【0040】

メチレンジフェニルジアミンとポリメチレンポリフェニルポリアミンとの温度110の混合物(以下、総称してMDAという; 2)4.3 t/hと、溶媒としての温度30のモノクロロベンゼン(MCB; 4)11 t/hとを、静的ミキサー(1100)を用いて混合して、28%のMDA溶液(20)を得た。ホスゲン発生器およびホスゲン液化装置により、ホスゲン(3)を供給した。その後、ホスゲン溶解タンク内で、ホスゲン(3)を、MCB(4)により35%ホスゲン溶液(30)に希釈した。24トン/時間の温度0の35%ホスゲン溶液(30)と、温度45の28%MDA溶液(20)の形態MDA(2)とを、EP1873142B1に記載されているような断熱反応により反応

させた。2つの原料溶液を混合装置(1100)で混合した後、得られた反応溶液(5)を、温度85度の遅延導管(1200)を通して、加熱されたホスゲン化塔(1200)に送った。ホスゲン化塔の頂部は、絶対圧力が1.6 barであり、温度は111であった。反応で生成した塩化水素を、痕跡量のホスゲンおよびMCBとともに気体流(71)として除去した。液体反応混合物(61)をホスゲン化塔(1200)から抜き出し、後処理部(2000)に送った。この目的のために、それは、加熱された脱ホスゲン化カラムに側流として最初に導入された。最高温度116 および絶対圧力1.6 barで、ホスゲンを、痕跡量のMCBおよび塩化水素とともに頂部から除去した。ホスゲンは、ホスゲン吸収塔に吸収されてホスゲン溶解タンクに流入し、塩化水素は塩化水素吸収装置に導かれ、その後塩酸タンクに導かれた後に再使用された。イソシアネート含有反応溶液から塩化水素および過剰のホスゲンを除去した後、粗イソシアネート溶液が得られ、MCB溶媒を除くために、脱ホスゲン化カラムの底部から排出し、温度155 で第1の蒸留段階に供した。この溶媒蒸留塔の頂部における絶対圧力は、底部温度155 で800 mbarであった。MCBを、気体形態で頂上部から抜き出し、真空導管へのイソシアネートの混入を防止するために、このMCB気体流に、洗浄カラム内の冷却MCB(30)を噴霧した。反応生成物をカラムの底部から排出し、残存するMCBを第2のカラムで1%まで除去した。続いて、逆流式エバポレーターにおいて、絶対圧力20 mbarおよび底部温度210 で、フェニルイソシアネートのような副生成物および残存するMCBを除去した。これにより、底部生成物として5.4 t/hのMDIを得、これをさらなる蒸留により後処理して所望の純度のMDI(1)を得、さらに使用するためにタンクに流し込んだ。

10

20

【0041】

このようにして調製されたMDIは、残存MCB溶媒含有量が<5 ppm(GC)であり、加水分解性塩素含有量が<100 ppm(滴定による加溶媒分解後)であり、かつ、結合塩素含有量が<50 ppm(ウィックボルド燃焼)であった。

【0042】

実施例1(比較例、工程(C)非発明)

連続モードでの5.4 t/hのMDIの調製を、一般的条件に記載されているように、公称能力で実施した。ホスゲン溶液およびMDA溶液の供給を同時に突然停止して、プラントを停止した。反応器の圧力を窒素で一定に保ちながら、反応器を冷却した。プラントの別の部分の回復作業の1日後、粗生成物(61)を回収導管のレベルまで溶媒をプラントに充填してすることによってホスゲン化プラントを始動し、熱伝達剤により105まで加熱した。ホスゲン溶液の供給を、公称能力の25%の負荷で行った。1時間後、MDA溶液の供給を、0.8 t/h(MDI)の生産量に相当する、公称能力の15%の負荷で開始した。その後、2つの流れを、2時間以内に公称能力まで増加した。これは、突然の停止後にホスゲン化反応器の領域および混合装置内で形成された焼成固形物のために不可能であった。反応物20および30に利用可能な供給圧力は、もはや所望の公称能力を達成するのに十分ではなかった。プラントを停止し、固形物で覆われた領域を洗浄しなければならなかった。

30

【0043】

実施例2(比較例、工程(A)非発明)

連続モードでの5.4 t/hのMDIの調製を、一般的条件に記載されているように、公称能力で実施した。最初にMDAの供給を停止して、プラントを停止した。MDA溶液の供給源およびホスゲン溶液からのMCBを、以前の公称能力容量で1時間継続した。続いて、ホスゲンの供給を停止し、MCBで2時間パーズしてプラントからホスゲンを除去した。ホスゲン化プラントの温度は、工業的加熱手段によって110に維持した。次いで、プラントの圧力を窒素で一定に保ちながら、ホスゲン化プラントを冷却した。プラントの別の部分の回復作業の数日後、粗生成物(61)を回収導管のレベルまで溶媒をプラントに充填してすることによってホスゲン化プラントを始動し、熱伝達剤により105まで加熱した。ホスゲン溶液とMDA溶液の供給を同時に開始した。プラントを、0.8

40

50

t/h (MDI) の生産量に相当する、銘板容量の15%で始動した。次いで、流速を、2時間以内に公称能力まで増加させ、プラントを連続モードに移した(工程(B))。公称能力でさらに5時間後、脱ホスゲン化カラムの分配板が閉塞し始め、結果としてカラム上の圧力降下が起きたため、ホスゲン化カラムを完全に停止しなければならなかった。焼成した尿素を脱ホスゲン化カラムから除去してカラム中に存在する尿素を除去するために、かつ、再始動の準備をするために、プラントを停止しなければならなかった。

【0044】

実施例3(発明)

連続モードでの5.4 t/hのMDIの調製を、一般的条件に記載されているように、公称能力で実施した。最初にMDAの供給を停止して、プラントを停止した。MDA溶液の供給源およびホスゲン溶液からのMCBを、以前の公称能力容量で1時間継続した。続いて、ホスゲンの供給を停止し、溶媒で2時間バージしてプラントからホスゲンを除去した。ホスゲン化プラントの温度は、工業的加熱手段によって110に維持した。次いで、プラントの圧力を窒素で一定に保ちながら、ホスゲン化プラントを冷却した。プラントの別の部分の回復作業の数日後、粗生成物(61)を回収導管のレベルまで溶媒をプラントに充填してすることによってホスゲン化プラントを始動し、熱伝達剤により105まで加熱した。ホスゲン溶液の供給を、公称能力の25%の負荷で開始した。1時間後、MDA溶液の供給を、0.8 t/h (MDI) の生産量に相当する、公称能力の15%の負荷で開始した。その後、2つの流速を、2時間以内に公称能力まで増加させ、次いで、ホスゲン化プラントを一般的条件に記載されているように数ヶ月にわたって稼働した。開始は、仕様通りの材料により直ちに実施可能であった。

【0045】

実施例が示すように、ホスゲン化の開始中に、焼成された材料がホスゲン化反応器にすでに存在する場合、プラントへの反応物の供給に大きな問題が生じる。対照的に、ホスゲン化の開始および停止についての本発明の手順の場合、焼成された材料および堆積物の形成は明らかに低減され、長い生産サイクルにわたってプラントを稼働することができ、全期間にわたって仕様通りの材料が生成される。

【図面の簡単な説明】

【0046】

【図1】

10

20

30

【 図 1 】

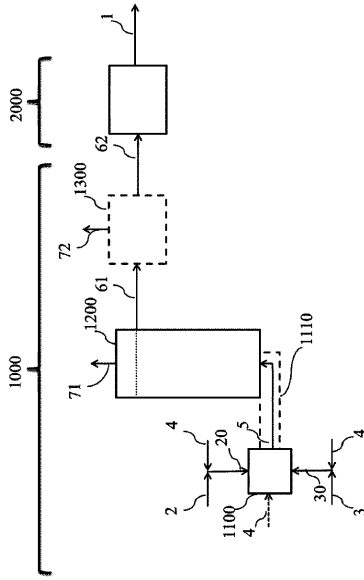


FIG. 1

フロントページの続き

- (74)代理人 100105153
弁理士 朝倉 悟
- (74)代理人 100126099
弁理士 反町 洋
- (74)代理人 100120617
弁理士 浅野 真理
- (72)発明者 トーマス、クナーフ
ドイツ連邦共和国ドルマーゲン、バルクハイマー、シュトラッセ、89
- (72)発明者 アンドレアス、カール、ラウシュ
ドイツ連邦共和国カールスト、ルーピンベーク、17
- (72)発明者 チャールズ、ビョルンダール
ドイツ連邦共和国アウクルーク - ベケン、ベッカーレッター、3
- (72)発明者 マティアス、エーラーズ
ドイツ連邦共和国マルヌ、パイ、デン、ブーヘン、15
- (72)発明者 ベーター、プラテン
ドイツ連邦共和国クレーフェルト、フーズマー、ベーク、59
- (72)発明者 カルロス、アルバレス、エレロ
スペイン国タラゴーナ、アベニーダ、ホタ、アントニオ、イ、グアルディアス、76
- (72)発明者 フランシスコ、ムニョース、ベラスコ
スペイン国タラゴーナ、ピラ、セカ、ティラント、ロ、ブランク、ヌメロ、23

審査官 神野 将志

- (56)参考文献 米国特許第05599968(US,A)
特開昭57-200346(JP,A)
米国特許第02822373(US,A)
国際公開第2013/029918(WO,A1)
国際公開第2001/017951(WO,A1)
米国特許第3465021(US,A)
米国特許第2822373(US,A)
J. W. Verwijs, AIChE Journal, 1995年 1月, Vol.41, No.1, pp.148-158

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07C
CAplus/REGISTRY(STN)