

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5851488号
(P5851488)

(45) 発行日 平成28年2月3日(2016.2.3)

(24) 登録日 平成27年12月11日(2015.12.11)

(51) Int.Cl.

F 1

C07C 263/10 (2006.01)
C07C 265/14 (2006.01)C07C 263/10
C07C 265/14

請求項の数 4 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2013-508443 (P2013-508443)
 (86) (22) 出願日 平成23年4月29日 (2011.4.29)
 (65) 公表番号 特表2013-525463 (P2013-525463A)
 (43) 公表日 平成25年6月20日 (2013.6.20)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2011/056848
 (87) 國際公開番号 WO2011/138245
 (87) 國際公開日 平成23年11月10日 (2011.11.10)
 審査請求日 平成26年4月28日 (2014.4.28)
 (31) 優先権主張番号 102010019342.9
 (32) 優先日 平成22年5月5日 (2010.5.5)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 512137348
 バイエル・インテレクチュアル・プロパティ・ゲゼルシャフト・ミット・ベシェレンクテル・ハフツング
 Bayer Intellectual Property GmbH
 ドイツ40789モンハイム・アム・ライン、アルフレート-ノーベル-シュトラーセ10番
 (74) 代理人 100117787
 弁理士 勝沼 宏仁
 (74) 代理人 100126099
 弁理士 反町 洋

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】気相におけるイソシアネートの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

気相においてアミンとホスゲンとを反応させることによるイソシアネートの製造方法であつて、

(i) 希釀剤およびアミンの総重量に基づいて0.10重量%超~25重量%の希釀剤の存在下、アミンが気化空間において気相に転化され、

(ii) 工程(i)で得たアミンおよび希釀剤含有気体流が、反応空間において気体状ホスゲン流と反応してイソシアネートを生成し、

工程(i)で使用する希釀剤が、各々の場合に希釀剤の重量に基づいて98.09重量%
 ~99.9950重量%のホスゲン化工程において不活性である物質および0.0050重量%
 ~1.91重量%の酸素を含有し、

工程(i)において、気化空間におけるアミンと酸素(O2)のモル比が1,000:1
 ~1,000,000:1の範囲であることを特徴とする方法。

【請求項 2】

工程(i)において、各々の場合に希釀剤の重量に基づいて99.0000重量%~99.9950重量%のホスゲン化工程において不活性である物質および0.0050重量%~1.0000重量%の酸素を含有する希釀剤0.10重量%超~10重量%の存在下、アミンが気相に転化され、気化空間におけるアミンと酸素のモル比が1,000:1~1,000,000:1の範囲である、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

アミンがトルイレンジアミン（TDA）である、請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】

ホスゲン化工程において不活性である物質が窒素である、請求項1～3のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、気相においてアミンとホスゲンとを反応させることによるイソシアネートの製造方法であって、アミンが気相に転化する際に、90.0000重量%～99.9999重量%のホスゲン化工程において不活性である物質および0.0001重量%～10.0000重量%の酸素(O_2)を含有する希釈剤が存在し、アミンと酸素(O_2)のモル比が1000：1以上である方法に関する。 10

【背景技術】

【0002】

イソシアネート、特にジイソシアネートは、大量に製造されており、主に、ポリウレタンを製造するための出発物質として役立っている。イソシアネートは通常、対応するアミンとホスゲンとを反応させることにより製造する。アミンとホスゲンとの反応は、液相において、または気相におけるホスゲン化によって実施することができる。

【0003】

本発明は、気相におけるホスゲン化のみに関する。 20

【0004】

本発明の方法は、少なくとも反応成分であるアミン、イソシアネートおよびホスゲン、好ましくは出発物質、生成物および反応中間生成物の全てが、選択した反応条件下で気体になるように、反応条件を選択することを特徴とする。気相ホスゲン化の利点は、とりわけ、低いホスゲンホールドアップ、ホスゲン化が困難な中間生成物の回避、および向上した反応収率である。

【0005】

気相においてジアミンとホスゲンとを反応させることによってジイソシアネートを製造する様々な方法は、先行技術から知られている。

【0006】

E P 0 289 840 B1は、気相において対応するジアミンをホスゲン化することによって脂肪族ジイソシアネートを製造する方法を初めて開示した特許文献である。同方法では、場合により不活性ガスまたは不活性溶媒蒸気で希釈されていてよいジアミン蒸気と、ホスゲンとを、別々に200～600の温度に加熱し、200～600に加熱した反応空間において連続的に互いに反応させる。好ましい不活性ガスは窒素である。適当な不活性溶媒は、モノクロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、キシレン、クロロナフタレン、デカヒドロナフタレンまたはそれらの混合物であり、ジアミンを希釈するために不活性溶媒の蒸気を使用することもできる。同文献によれば、希釈剤として場合により併用してよい不活性ガスまたは溶媒蒸気の量は重要ではない。ジアミンを希釈する場合、例えば、ジアミン蒸気と不活性ガスまたは溶媒蒸気との体積比を1：0.5～1：2に維持しながら希釈してよい。希釈剤が不活性であるという要件の他には、希釈剤の純度についての情報は与えられていない。 40

【0007】

E P 0 593 334 B1は、気相において芳香族ジイソシアネートを製造する方法を初めて記載した特許文献である。同方法では、反応の際に接触する反応体、即ち少なくとも1種のジアミンおよびホスゲンを、それらのみでまたは希釈用気体流の存在下で使用してよい。同文献において、希釈用気体流（気体希釈剤ベクトル）とは、希釈効果を有し、反応体および反応生成物に対して不活性である気体を意味すると理解される。不活性ガス、特に窒素の他に、溶媒、特に、ベンゼン、キシレン、モノクロロベンゼンまたはo-ジクロロベンゼンの蒸気を使用してもよい。希釈用気体流が不活性であるという要件 50

の他には、希釈剤の純度についての情報は与えられていない。

【0008】

このように、反応体であるアミンおよび／またはホスゲンを希釈するために、希釈剤（不活性ガスまたは不活性溶媒蒸気）を使用することは従来技術である。特に、アミンの希釈は一般に実施されている。その理由は、適当な不活性物質、多くの場合窒素が、連行剤として作用し、アミンの気化を促進し、その結果、分解反応（例えばアンモニアの分離）を低減するからである。例えば、少量であっても窒素をトルイレンジアミン（以下、略してTDAとも称する、一般に様々な異性体の混合物）に添加すると、気化温度が有意に低下する。例えば、4重量%の窒素を添加すると、TDAの気化温度は約8K低下する。このように、少量の希釈剤であっても、気化温度の低下には十分である。アミンおよび／または反応生成物および／または反応中間体と助剤との反応は、一方ではアミンについての収率を低下し、他方では沈殿物を生成したり、および／または蒸留によるイソシアネートの精製を困難にしたりするので、沸点を低下させるために添加する物質は、アミン、反応生成物および／または中間生成物に対して不活性でなければならない。イソシアネート自体または得られたポリウレタンフォームにおいて変色が起こるというように、酸化作用を有する物質がイソシアネートの性質を変える場合があることも知られている（例えば、WO 2005/010066、第1頁、第24～26行）。 10

【0009】

先行技術によれば、窒素は、アミンの気化に必要とされる温度を低下するために好ましく使用される希釈剤の1つである。工業用品質の窒素は、様々な純度で得られ、様々な製造方法により入手することができる。多くの窒素製造方法では、空気を出発物質として使用する。常套の空気分離方法は、極低温蒸留、膜法および交互圧力吸着である。極低温蒸留が、多量の窒素を製造するのに最も効率的な技術である。交互圧力吸着および膜法は、平均体積流量（25～500Nm³/時）で低純度の窒素（最少残留酸素0.2%を伴った99.8%までの純度）を製造するためのより経済的な方法である。より高い純度を達成するためには、水素と酸素とを反応させ、次いで気体を乾燥することによって酸素を除去するために、付加的なデオキソ装置を使用しなければならない。しかしながら、そのようなデオキソ装置は窒素中に水素を残留させることがあり、水素の供給およびデオキソの設置自体は相当の費用を伴う（Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2001, John Wiley & Sons, Inc., 「窒素」の章）。気相におけるイソシアネートの製造方法において窒素を希釈剤として使用するならば、窒素の必要量およびとりわけ窒素の必要純度は、窒素の製造方法の選択（同文献の図1参照）、従って窒素を供給するために考慮しなければならない費用に実質的な影響を及ぼす。99.9体積%未満の純度が許容可能な場合は、複数の窒素製造方法を選択することができる。93体積%未満の純度であっても許容可能な場合は、7体積%の酸素含量を有する窒素を製造する単一塔装置における極低温蒸留を使用できるという利点が存在する（Linde AG: Cryogenic dissociation of air, origin and technical development）。 20 30

【0010】

先行技術によれば、希ガスを希釈剤として使用することもでき、最も安価な希ガスであるアルゴンが特に挙げられている。窒素同様アルゴンは、空気を分離、特に極低温蒸留することにより得られる。アルゴンは酸素より僅か3Kだけ低い温度で沸騰するので、低酸素アルゴンの調製は、選択吸着、ホットメタルとの反応のような酸素除去工程を後に実施するか、または水を生成するための水素との触媒反応および続く乾燥を実施しなければうまくいかない。これらの工程によって、アルゴンの純度は、極低温蒸留後の98%から99.999%に上げることはできるが、追加の装置および運転並びにそのメンテナンスに高い費用を要する（Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2001, John Wiley & Sons, Inc., 「希ガス」の章）。 40

【0011】

通常の工業用品の純度では、「不活性」有機溶媒は溶存酸素を含む。従って、特別な方法を用いなくても、先行技術に従ってアミンの気化を促進する希釈剤として使用できる有 50

機溶媒の蒸気中に、酸素は存在する。

【0012】

酸素がアミンに対して不活性ではなく、アミンの変色をもたらす迅速な不可逆反応が起こる場合があることは、当業者に知られている。例えば E P 0 954 549 B 1 は、段落 [0 0 0 2] において、アミノ基含有化合物が一般に、酸素と接触すると変色する傾向があることを記載している。例えば 2 , 3 - ジアミントルエンまたは 3 , 4 - ジアミントルエンのような o - トルエンジアミンは空気の作用直後に暗色化し、他のアミン、例えばアニリンはより安定であるが時間経過に伴ってやはり暗色化することが記載されている。アミノ基含有脂肪族化合物も、室温で時間経過に伴って変色する。しかしながら E P 0 954 549 B 1 によれば、一般に、アミノ基含有脂肪族化合物は、アミノ基含有芳香族化合物よりかなりゆっくりと変色する。
10

【0013】

従って、当業者は、先行技術から、アミンの気化を促進するために希釈剤を使用する場合は、希釈剤は非常に高純度でなければならない、特に非常に低い酸素含量を有さなければならない（そうでなければ、アミンと酸素との副反応が起こる）という一般的な教示を得る。

【0014】

これらの制限は、結果的に一方では、希釈剤（例えば窒素またはアルゴン）を得てその品質をモニタリングするためにコストが上がり、他方では、場所によっては高い物流コストを伴わないと実現できないほど高純度でなければ使用希釈剤が利用できないため気相におけるイソシアネートの製造方法の柔軟性に問題が生じるので不利である。
20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0015】

【特許文献 1】 E P 0 289 840 B 1
 【特許文献 2】 E P 0 593 334 B 1
 【特許文献 3】 WO 2005 / 010066
 【特許文献 4】 E P 0 954 549 B 1

【非特許文献】

【0016】

【非特許文献 1】 Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2001, John Wiley & Sons, Inc., 「窒素」の章
30

【非特許文献 2】 Linde AG: Cryogenic dissociation of air, origin and technical development

【非特許文献 3】 Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2001, John Wiley & Sons, Inc., 「希ガス」の章

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

従って、本発明の目的は、気相においてアミンとホスゲンとを反応させることによるイソシアネートの製造方法であって、方法の採算性に悪影響を及ぼす、ホスゲン化工程において不活性である物質の純度についての要求を問題とせずに、アミンの気相への転化を促進するために、ホスゲン化工程において不活性である物質を使用してよい方法を提供することである。
40

【課題を解決するための手段】

【0018】

意外なことに、この目的は、気相においてアミンとホスゲンとを反応させることによるイソシアネートの製造方法であって、

(i) 希釈剤およびアミンの総重量に基づいて 0 . 10 重量 % 超 ~ 25 重量 % 、好ましくは 0 . 10 重量 % 超 ~ 10 重量 % 、特に好ましくは 0 . 20 重量 % ~ 5 . 0 重量 % の、亦
50

スゲン化工程において不活性である物質の少なくとも1種を含有する希釀剤の存在下、アミンが気化空間において気相に転化され、

(i i) 工程(i)で得たアミンおよび希釀剤含有气体流が、反応空間において気体状ホスゲン流と反応してイソシアネートを生成し、

工程(i)で使用する希釀剤が、各々の場合に希釀剤の重量に基づいて90.0000重量%～99.9999重量%、好ましくは99.0000重量%～99.9950重量%、特に好ましくは99.5000重量%～99.9900重量%のホスゲン化工程において不活性である物質および0.0001重量%～10.0000重量%、好ましくは0.0050重量%～1.0000重量%、特に好ましくは0.0100重量%～0.5000重量%の酸素を含有し、

工程(i)において、気化空間におけるアミンと酸素(O₂)のモル比が1,000:1以上、好ましくは1,000:1～1,000,000:1の範囲、特に好ましくは10,000:1～50,000:1の範囲である方法によって達成できることが見いだされた。

【発明を実施するための形態】

【0019】

「気相における反応」とは、アミンが気体状態で反応してイソシアネートを生じ、その反応過程で、存在する成分の全て（反応体、生成物、中間生成物、副生成物、不活性物質）が、各々の場合に存在する全成分の総重量に基づいて少なくとも95.0重量%、好ましくは少なくとも98.0重量%、より好ましくは少なくとも99.0重量%、特に好ましくは少なくとも99.9重量%の範囲で、反応空間を流通する間、気体のままであることを意味すると理解される。

【0020】

本発明において「気化空間」とは、第一級アミンが気相に転化する空間を意味すると理解される。気化空間は、液体を気相に転化するための技術的機器（気化器）内に存在する。最も単純な場合は、気化空間は、気化器の内部容積と同一である。

【0021】

本発明において「ホスゲン化工程において不活性である物質」（以下、略して「不活性物質」とも称する）とは、反応温度で反応空間において気体状で存在し、自体（即ち、100%純度で、ただし実際に達成することはできない）好ましくは、反応過程において存在する化合物（アミン、ホスゲン、中間生成物、副生成物、生成物）と全く反応しないかまたは有意には反応しない（即ち、工程の無視できない損失を伴わない）物質である。不活性物質およびそれに含まれる不純物（一般にもっぱらまたは少なくとも多くの場合、酸素）が、希釀剤を形成する。ホスゲン化工程において不活性である複数の物質の混合物を使用することもできる。

【0022】

本発明において「反応空間」とは、所望のイソシアネートを生成するための第一級アミン（または中間生成物）とホスゲンとの気相反応が起こる空間を意味すると理解される。この空間では、原初には、反応体が初めて混合され、最後には、所望のイソシアネートを生成するための第一級アミン（または中間生成物）とホスゲンとの気相反応の必須条件が（例えば、温度の低下または「急冷」（後の記載を参照）などの結果として、反応が停止するので）もはや存在しなくなる。

【0023】

酸素はアミンと反応し、従って全く不活性ではないかまたは不活性な挙動を示さないことが知られているので、本発明の目的が本発明によって達成されることは特に意外である。本発明では、これまでより低い純度を有する（即ちより高い酸素含量を有する）物質を、アミンの気相への転化の際に希釀剤として使用することができ、その結果、方法の採算性を向上させることができるので、気相ホスゲン化の先行技術は本発明に基づいて改良することができる。更に、酸素は反応生成物であるイソシアネートとも反応し、従って反応生成物に対して不活性ではないことが知られているので、本発明の目的が本発明によって

10

20

30

40

50

達成されることは意外である。それ故に、本発明の希釈剤は、真の不活性物質と少量の酸素との混合物である。

【0024】

実際、先行技術と同様に、非常に少量、即ち、気化空間におけるアミンの物質量の1000分の1未満の量の酸素はアミンと確かに非常に迅速に反応するが、この反応は気相におけるイソシアネートの製造方法に有意には影響しないことが見いだされた。

【0025】

気体状アミン流が、気化アミンの物質量 [mol] の1000分の1未満の物質量 [mol] の酸素を含有するならば、酸素とアミンとの反応はモノマー二元酸化生成物をもたらし、酸化生成物の沸点は元のアミンの沸点より実質的に（即ち、数K、一般には20K以下、好ましくは10K以下、特に好ましくは5K以下しか）高くはない。従って、モノマー二元酸化生成物は気相中に残留し、アミン流と一緒に気相ホスゲン化のための反応空間に流入する。反応空間において、モノマー二元酸化生成物はホスゲンと反応し、部分的に塩素を含有する二次生成物を生じる。この二次生成物は対応するイソシアネートより高い沸点を有するので、イソシアネート製造方法のいわゆる「高沸点残留物」中に残留する。従って、少量の酸素の存在は、アミンに関する収率を僅かに低下させ、イソシアネート残留物の生成を僅かに増加させるが、アミンの気化または反応空間への気体状アミンの供給を損なわない。この僅かな収率の低下は、より有利な供給によって、および不活性物質を再循環させる場合は適切であればより少ない消費によって、経済的に過剰なほど補償される。10 20

【0026】

気化アミン流が、気化アミンの物質量 [mol] の1000分の1以上の物質量 [mol] で酸素を含有するならば、酸素とアミンとの反応は、モノマー二元酸化生成物に加えて高沸点オリゴマー酸化生成物をもたらす。気体状アミン中の酸素含量が増加するほど、タール状生成物までのオリゴマー酸化生成物の含量が増加する。オリゴマー酸化生成物は、元のジアミンの沸点よりかなり高い沸点を有する。従って、気体状アミンを含む管路の凝縮および閉塞が起こることがある。圧力損失をもたらす断面狭窄部の閉塞は、気相反応器の耐用期間および気相におけるイソシアネートの製造方法の有用性に大きく影響し、非常に重大な問題と見なされる。また、アミンの酸化が進行するにつれて、水も酸化による生成物として生じる。塩化水素の生成を伴ったホスゲンの分解が結果として起こり、従って、反応空間において必要とされる化学量論が悪影響を受けるので、ホスゲン化では水の存在は望ましくない。当然の結果として、ホスゲンの損失が起こる。また、特に高品質の（従って特に高価な）材料を使用しない場合は腐食の危険性が生じるので、ホスゲン化反応において水は好ましくない。30

【0027】

本発明の好ましい態様では、不活性物質含有希釈剤の存在下、少なくとも1つの気化空間において、アミンは、気相ホスゲン化のために気相に転化される。そのために、アミンを、200～600、好ましくは200～500、特に好ましくは250～450の温度に加熱し、反応空間に供給する。本発明によれば、この工程において、各々の場合に希釈剤の重量に基づいて90.0000重量%～99.9999重量%、好ましくは99.0000重量%～99.9950重量%、特に好ましくは99.5000重量%～99.9900重量%のホスゲン化工程において不活性である物質および0.0001重量%～10.0000重量%、好ましくは0.0050重量%～1.0000重量%、特に好ましくは0.0100重量%～0.5000重量%の酸素を含有する希釈剤を使用する。複数の不活性物質の混合物（例えば窒素と希ガス）を使用する場合は、上記した不活性物質の重量による含量は、全不活性物質の和に関する。希釈剤は、アミンおよび希釈剤の総重量に基づいて0.10重量%～25重量%、好ましくは0.10重量%～10重量%、特に好ましくは0.20重量%～5.0重量%の含量で使用し、アミンと酸素（O₂）のモル比は1,000：1以上、好ましくは1,000：1～1,000,000：1の範囲に維持する。本40 50

発明では、各々の場合において、アミンと酸素のモル比の下限値は技術的効果を反映し（アミンと酸素の比が小さすぎると、先に記載した悪影響がもたらされる）、各々の場合において、アミンと酸素のモル比の上限値は経済的効果に影響する（アミンと酸素の比が高すぎると、希釈剤の価格が過度に高くなる）。希釈剤の量を著しく減らすことによって（しかしながら、一般に希釈剤および気化アミンの総重量に基づいて約0.10重量%の希釈剤である特定の限界濃度を下回るので、制限無く減らすことはできない）非常に高いアミンと酸素の比を達成できない場合は、気化を促進することはもはや不可能である。

【0028】

本発明において使用可能な不活性物質は、例えば、一方では室温で既に気体である不活性物質、換言すれば、窒素、ヘリウムまたはアルゴンのような希ガス、二酸化炭素のような他の気体である。他方では、あまり好ましくはないが、可能な不活性物質は、室温より高い温度でしか気体にならない不活性物質、換言すれば、クロロベンゼン、クロロトルエン（o、m、p異性体）、ジクロロベンゼン（o、m、p異性体）、トルエン、キシレン（o、m、p異性体）、クロロナフタレン（異性体の全て）またはデカヒドロナフタレンのような芳香族化合物である。室温で既に気体である物質の群では、窒素が特に好ましい。なぜなら、窒素は、化学的不活性に関する基準を極めて良好に満たし、希ガスよりも安価だからである。室温より高い温度でしか気体にならない不活性物質の群では、本発明の方法において溶媒としても使用される物質が好ましい。クロロベンゼンおよびジクロロベンゼンが特に好ましい。考えられる不活性物質の全ての中で、窒素が最も好ましい。

【0029】

本発明の特に好ましい態様では、室温で既に気体である不活性物質（好ましくはN₂、He、Ar、特に好ましくはN₂）を含有する希釈剤を使用する。不活性物質に加えて、希釈剤は、特に希釈剤の重量に基づいて0.0001重量%～10.0000重量%、好ましくは0.0050重量%～1.0000重量%、特に好ましくは0.0100重量%～0.5000重量%の濃度で、少なくとも酸素も含有する。90.0000%以上、好ましくは99.0000%以上、特に好ましくは99.5000%以上の希釈剤の許容できる低い純度に基づいて、より安価な方法を希釈剤の調製に用いることができ、その結果、希釈剤を得るためにコストは低下し、イソシアネートの製造方法の採算性は向上する。純度の低い希釈剤は多くの場合、酸素に加えて、アミンの気化を必ずしも妨げない他の物質も含有する。例えば、純度の低い窒素は、アルゴン、ヘリウムおよび水を含有することもある。

【0030】

本発明の方法では、使用する希釈剤の酸素含量は、好ましくは、希釈剤を気化空間に導入する前に測定する。これは、イソシアネート製造者が希釈剤を独自に分析せずに導入する場合に、特定の希釈剤メーカーの分析証明書を考慮することも含む。酸素を含有する気体、例えば窒素またはアルゴン、好ましくは窒素を、希釈剤として使用する場合は、希釈剤の酸素含量は好ましくは、当業者に知られているガスクロマトグラフィーオンライン分析によって測定する。

【0031】

所定のアミン体積流を伴って、気化空間に、元々必要とされた希釈剤体積流を供給すると、1,000:1未満、好ましくは10,000:1未満のアミンと酸素のモル比がもたらされることが、希釈剤の酸素含量の分析からわかる場合は、以下の可能性がある。

a) 気化空間において、アミンおよび希釈剤の総重量に基づいて0.10重量%超の希釈剤の最少含量を下回らない構成条件下での、希釈剤体積流の低減。この態様では、工程（i）（アミンの気相への転化）において、気化空間におけるアミンと酸素（O₂）のモル比は、気化空間に供給する希釈剤の絶対体積流量を減らすことによって、1,000:1以上、好ましくは1,000:1～1,000,000:1の範囲、特に好ましくは10,000:1～50,000:1の範囲に維持する（実施例3参照）。

または

b) 純度の低すぎる希釈剤のバッチと、別のより純度の高い希釈剤のバッチとの、元々必

10

20

30

40

50

要とされた希釀剤体積流を気化空間に供給できるような比での混合。このようにして、混合バッチは、1000:1のアミンと酸素の最少モル比を下回らないようにし得る。従つて、この態様では、工程(i)(アミンの気相への転化)で使用する希釀剤は、様々な酸素含量を有する希釀剤の様々なバッチの混合物である。より純度の高い希釀剤バッチは、例えば、反応空間を既に流通した希釀剤を回収して再循環させることによって得られ、そこに含まれていた酸素は、アミン、または反応混合物中に存在する他の物質との反応によって除去されている。

【0032】

基本的に、適当な気化器を、アミン気化のための気化器として使用してよい。場合によりポンプ循環を伴った管束熱交換器、平板熱交換器または流下膜式気化器を使用することが好ましい。¹⁰ WO 2005/016512 AまたはDE 10 2005 036870 A1に記載されているようなマイクロ熱交換器またはマイクロ気化器を使用してもよい。流下膜式気化器全体にわたって高循環生産量で少ない負荷内容がもたらされる気化システムを使用することが好ましい。また、気化器から液体が連続的に排出される気化システムを使用することが好ましい。

【0033】

本発明におけるアミンの気相への転化は、主として、対応するイソシアネートを生成するためのアミンの気相ホスゲン化のために重要である。しかしながら、希釀剤の純度に関する考慮は基本的に、アミン気化の他の用途にも適用することができる。²⁰ TDAの場合、アミン気化の他の用途は、例えば蒸留のための気化、例えば異性体であるo-TDAとm-TDAの分離、または蒸留によるTDA残留物の除去を包含する。TDA気化の他の用途は、例えば不活性ガスで溶存気体(例えばアンモニア)を除去しながらTDAを部分的にしか気化しない用途を包含してもよい。部分的な気化は、溶融状態でTDAを貯蔵および輸送している間にも起こり、このとき、表面を覆うために不活性ガスを使用してよい。

【0034】

本発明の方法では、アミンの気化、および必要ならば過熱の両方を、一段階で実施してよいが、複数の段階でそれぞれ実施してもよい。蒸気状アミン流は、第一のまたは適切な場合には単一の過熱器の後に、液滴分離器を流通してよい。別の態様では、蒸気状アミン流は、気化器の後に液滴分離器を既に流通することも可能である。

【0035】

気化空間を出てから反応空間に入るまでの平均滞留時間は、0.01秒超、好ましくは0.1秒超、特に好ましくは0.5秒超である。反応空間に入るまでの滞留時間が60秒以下であることが好ましい。この滞留時間は、気化における所定の温度で、気化に供給される不活性希釀剤中に存在する酸素がアミンと完全に反応することを確実にするのに十分なほど長い。

【0036】

気相反応器までの、蒸気状ジアミン流を生成するための気化器および/または過熱器並びに配管は、所望の金属材料、例えば鋼、高品質鋼、チタン、ハステロイ、インコネルまたは他の金属合金で製造されていてよい。

【0037】

第一級アミンとホスゲンとの反応は、反応器内に配置された少なくとも1つの反応空間において実施する。反応空間とは、所望のイソシアネートを生成するための第一級アミン(または中間生成物)とホスゲンとの気相反応が起こる空間を意味すると理解される。反応器とは、反応空間を含む工業用機器を意味すると理解される。本発明において反応器は、複数の反応空間を含んでもよい。各々が1つ以上の反応空間を有する複数個の反応器を、直列または並列に接続してもよい。

【0038】

本発明の方法は、基本的に、任意に配置した反応空間および反応器に適用することができる。

【0039】

10

20

30

40

50

本発明の方法の特に好ましい態様では、反応器は、反応体の混合後にアミン基のイソシアネート基への転化が 80.0%、好ましくは 90.0%、より好ましくは 99.0%、特に好ましくは 99.5% に達する反応空間の後に、一定および / または広がった流通断面積を有する別の回転対称反応空間を有する。

【0040】

本発明の方法は、基本的に、任意の気相ホスゲン化方法に適用することができる。E P 1 935 876 A 1 に記載されている断熱的方法が好ましい。しかしながら、記載されている方法は、等温的方法に適用することもできる。

【0041】

イソシアネートを生成するためのアミン基とホスゲンとの反応のために選択される滞留時間は、使用アミンの性質、開始温度、適切な場合には反応空間における断熱的温度上昇、使用アミンとホスゲンとのモル比、少なくとも 1 種の不活性物質の性質および量、並びに選択した反応圧力に依存して、好ましくは 0.050 秒 ~ 15 秒である。 10

【0042】

本発明の方法では、反応させるアミン基に対してホスゲンを過剰に使用することが有利である。ホスゲンとアミン基のモル比は、好ましくは 1.1 : 1 ~ 20 : 1、特に好ましくは 1.2 : 1 ~ 5 : 1 である。ホスゲンは 200 ~ 600 の温度に加熱し、場合により不活性ガス（例えば N₂、He、Ar）または不活性溶媒（例えば、ハロゲン置換されたまたはハロゲン置換されていない芳香族炭化水素、例えばクロロベンゼンまたはジクロロベンゼン）蒸気で希釈して反応空間に供給する。希釈剤をホスゲンに添加する場合は、その酸素含量は可能な限り低く（一般に、アミンのための希釈剤の酸素含量より低く）維持しなければならない。なぜなら、ホスゲン中の酸素によって、反応空間において残留物が生じるか、またはいわゆる急冷（後の記載を参照）後に爆発性混合物が生じるからである。従って、再循環された、即ち酸素を含有しない不活性物質をホスゲンの希釈に使用することが好ましい。 20

【0043】

ホスゲン化反応が反応空間において起こった後、好ましくは少なくとも 1 種のイソシアネート、ホスゲン、不活性物質および塩化水素を含んでなる気体状反応混合物から、生じたイソシアネートを分離することが好ましい。これは例えば、他の気相ホスゲン化（E P 0 749 958 A 1）において既に推奨されているように、反応混合物を連続的に反応空間から排出して不活性溶媒中に凝縮させることによって実施してよい。 30

【0044】

しかしながら、対応するイソシアネートを生成するための使用アミンとホスゲンとの反応を停止するために 1 つ以上の適当な液体流（急冷液体）が噴霧される少なくとも 1 つの領域を、本発明の方法において使用する反応空間が有する方法によって、凝縮を実施することが好ましい。E P 1 403 248 A 1 に記載されているように、この方法により、冷表面を使用せずに、気体混合物の迅速な冷却を実施することができる。 40

【0045】

本発明の方法の特に好ましい態様では、例えば E P 1 403 248 A 1 に開示されているように、少なくとも 1 つの領域（冷却領域）を急冷段階に組み込む。特に好ましい態様では、複数の冷却領域を使用する。少なくとも 2 つの冷却領域の組み込みおよび運転は、好ましくは急冷段階で実施する。構成および運転については、E P 1 935 875 A 1 に開示されている。

【0046】

E P 1 935 875 A 1 に開示されているような、反応器の少なくとも 1 つの冷却領域と急冷段階との一体化に代えて、複数の反応器の冷却領域と急冷段階とを相応に一体化することも可能である。しかしながら、少なくとも 1 つの冷却領域を有する反応器と急冷段階との一体化が好ましい。

【0047】

次いで、凝縮または冷却段階を終えた溶液または混合物を、好ましくは蒸留によって後 50

処理し、所要の純度を有するイソシアネートを得る。

【0048】

凝縮または急冷段階を終えた気体混合物は、好ましくは、適當な洗液で洗浄した下流気体中に残留イソシアネートを含有せず、好ましくは、自体既知の方法によって過剰のホスゲンを含有しない。この方法は、冷却トラップ、不活性溶媒（例えばクロロベンゼンまたはジクロロベンゼン）への吸収、活性炭への吸着および加水分解であってよい。ホスゲン回収段階を流通する塩化水素ガスは、ホスゲン合成に必要とされる塩素を回収するために自体知られている方法で再循環させてよい。気体洗浄に使用した後に得られた洗液は、好ましくは、反応空間の相応の領域において気体混合物を冷却するために、急冷液として少なくとも部分的に使用してよい。

10

【0049】

不活性溶媒の蒸気ではない不活性ガスを希釈剤として使用する場合、不活性ガスは、塩化水素ガスと一緒に気体状で、凝縮または急冷段階、場合により続く気体洗浄およびホスゲン回収を流通する。塩化水素ガスは、例えば水への吸収によって分離することができ、気化において使用した不活性ガスをこのようにして回収することができる。本発明の方法の好ましい態様では、アミンの気相への転化を促進するために、場合により乾燥した後および場合により微量ホスゲン残留物の分解の後の不活性ガス流を、気化空間に再循環させる。このとき、元々存在していた酸素は、気相ホスゲン化のための反応器の手前で既にアミンと反応しているので、不活性ガス流は、酸素を含有しない。不活性ガスの減少分は、好ましくは同じ不活性ガスを含有する新たな希釈剤で補ってよい。補うために使用する新たな希釈剤は、酸素不含有再循環ガスで希釈されるので、10重量%までの高い酸素含量を有することができる。いずれの場合も、本発明のアミンと酸素のモル比が1,000:1以上、好ましくは1,000:1~1,000,000:1、特に好ましくは10,000:1~50,000:1に維持されるように、希釈剤として使用する不活性ガス中の酸素含量を選択しなければならない。従って、この態様では、工程(i)（アミンの気相への転化）において使用する希釈剤は、工程(ii)においてイソシアネートが生成する反応が起こった後に再循環させた不活性物質を、少なくとも部分的に含有する。

20

【0050】

本発明の方法では、本質的に分解せずに気相に転化できる第一級アミンを使用することが好ましい。

30

【0051】

好ましい脂肪族または脂環式アミンの例は、1,4-ジアミノブタン、1,6-ジアミノヘキサン(HDA)、1,11-ジアミノウンデカン、1-アミノ-3,5,5-トリメチル-3-アミノメチルシクロヘキサン(IPDA)、4,4'-ジアミノジシクロヘキシリルメタンまたは4,4'-ジアミノジシクロヘキシリル-2,2-プロパンである。しかしながら、もっぱら脂肪族的または脂環式的に結合したアミノ基を有する上記タイプのジアミンが特に好ましく、その例は、イソホロンジアミン(IPDA)、ヘキサメチレンジアミン(HDA)またはビス(p-アミノシクロヘキシリル)メタン(PACM-20)である。

40

【0052】

好ましい芳香族アミンの例は、トルイレンジアミン(TDA)、特に2,4-TDAおよび2,6-TDAおよびそれらの混合物、ジアミノベンゼン、ナフチルジアミン(ND A)および2,2'-メチレンジフェニルジアミン(MDA)、2,4'-MDA、4,4'-MDAまたはそれらの異性体混合物である。トルイレンジアミン(TDA)、特に2,4-TDAおよび2,6-TDAおよびそれらの混合物が特に好ましい。80/20および65/35の異性体比を有する2,4-TDA/2,6-TDA異性体混合物がとりわけ好ましい。

本発明の好ましい態様は、以下を包含する。

[1] 気相においてアミンとホスゲンとを反応させることによるイソシアネートの製造方法であって、

50

(i) 希釀剤およびアミンの総重量に基づいて 0 . 1 0 重量 % 超 ~ 2 5 重量 % の希釀剤の存在下、アミンが気化空間において気相に転化され、

(i i) 工程 (i) で得たアミンおよび希釀剤含有気体流が、反応空間において気体状ホスゲン流と反応してイソシアネートを生成し、

工程 (i) で使用する希釀剤が、各々の場合に希釀剤の重量に基づいて 9 0 . 0 0 0 0 重量 % ~ 9 9 . 9 9 9 9 重量 % のホスゲン化工程において不活性である物質および 0 . 0 0 0 1 重量 % ~ 1 0 . 0 0 0 0 重量 % の酸素を含有し、

工程 (i) において、気化空間におけるアミンと酸素 (O₂) のモル比が 1 , 0 0 0 : 1 以上であることを特徴とする方法。

[2] 工程 (i) において、各々の場合に希釀剤の重量に基づいて 9 9 . 0 0 0 0 重量 % ~ 9 9 . 9 9 5 0 重量 % のホスゲン化工程において不活性である物質および 0 . 0 0 5 0 重量 % ~ 1 . 0 0 0 0 重量 % の酸素を含有する希釀剤 0 . 1 0 重量 % 超 ~ 1 0 重量 % の存在下、アミンが気相に転化され、気化空間におけるアミンと酸素のモル比が 1 , 0 0 0 : 1 ~ 1 , 0 0 0 , 0 0 0 : 1 の範囲である、上記 [1] に記載の方法。 10

[3] 工程 (i) において、各々の場合に希釀剤の重量に基づいて 9 9 . 5 0 0 0 重量 % ~ 9 9 . 9 9 0 0 重量 % のホスゲン化工程において不活性である物質および 0 . 0 1 0 0 重量 % ~ 0 . 5 0 0 0 重量 % の酸素を含有する希釀剤 0 . 2 0 重量 % 超 ~ 5 . 0 重量 % の存在下、アミンが気相に転化され、気化空間におけるアミンと酸素のモル比が 1 0 , 0 0 0 : 1 ~ 5 0 , 0 0 0 : 1 の範囲である、上記 [1] に記載の方法。

[4] 工程 (i) において、気化空間におけるアミンと酸素 (O₂) のモル比を、気化空間に供給する希釀剤の絶対体積流量を減らすことにより 1 , 0 0 0 : 1 以上に維持する、上記 [1] に記載の方法。 20

[5] 工程 (i) において使用する希釀剤が、工程 (i i) においてイソシアネート生成反応が起こった後に再循環された不活性物質を少なくとも部分的に含有する、上記 [1] ~ [4] のいずれかに記載の方法。

[6] アミンがトルイレンジアミン (T D A) である、上記 [1] ~ [5] のいずれかに記載の方法。

[7] ホスゲン化工程において不活性である物質が窒素である、上記 [1] ~ [6] のいずれかに記載の方法。

【実施例】

【 0 0 5 3 】

実施例全てにおける一般的な条件

希釀剤として、乾燥空気、および異なった純度を有する 4 つの窒素供給源が利用可能であった。

実施例 1 : 純度 9 9 . 9 9 9 % 超 (0 . 0 0 0 1 重量 % 未満の O₂)

実施例 2 : 純度 9 9 . 3 2 % (0 . 6 8 重量 % の O₂)

実施例 3 および 4 : 純度 9 8 . 0 9 % (1 . 9 1 重量 % の O₂)

実施例 5 : 純度 9 2 . 1 2 % (7 . 8 8 重量 % の O₂)

実施例 6 : 乾燥空気 (7 8 重量 % の N₂ 、 2 2 重量 % の O₂)

【 0 0 5 4 】

これらの希釀剤を用いて、8 0 . 3 % の 2 , 4 - T D A および 1 9 . 7 % の 2 , 6 - T D A を含有する m - トルイレンジアミン異性体混合物を気化した。このために、減圧運転でき、Reitmeyer 取付部品、ブリッジおよび冷却蒸留受器を有する蒸留装置に接続した 2 5 0 m L 容の丸底フラスコに、1 0 0 g の T D A 異性体混合物を精秤した。丸底フラスコ内の、導入した T D A 異性体混合物の液面の直ぐ上に、沸騰細管を配置した。温風ファンを用いてフラスコを加熱しながら、この沸騰細管を介し、それぞれ 4 L / 時および 1 0 L / 時 (2 0 °C 、 1 0 1 3 h P a) で、希釀剤を丸底フラスコに導入した。生じた T D A 蒸気は、1 0 0 m b a r の絶対圧力下で希釀剤と一緒に、Reitmeyer 取付部品およびブリッジを介して蒸留受器に送られ、そこで凝縮し、集められた。最初に導入した T D A が完全に気化するまで蒸留を実施した。1 0 0 m b a r に設定した絶対圧力下では、完全な気化 40

10

20

30

40

50

には16～17分かかり、丸底フラスコ内の内部温度は180℃を超えた。TDA蒸気と接触した酸素のモル量は、蒸留継続時間および既知の希釀剤体積流から計算することができた。

【0055】

TDA蒸気と酸素とを接触させることにより、m-TDAの沸点より実質的に高くはない沸点を有する酸化生成物が生じた場合、この酸化生成物は蒸留受器に流入した。その含量は、集まつた留出物を残留物蒸留することにより測定することができた。

【0056】

TDA蒸気と酸素とを接触させることにより、m-TDAの沸点より実質的に高い沸点を有する酸化生成物が生じた場合、この酸化生成物は丸底フラスコ内またはReitmeyer取付部品内に残留し、そこで逆秤量することができた。10

【0057】

実施例1(比較例：希釀剤の酸素含量0.0001重量%未満；アミンと酸素のモル比1000:1超)

101.6gのm-TDA(0.83mol)を17分間蒸留する間に、10L/時の窒素を、希釀剤としてTDA蒸気に添加した。気相ホスゲン化の先行技術に従って、窒素は、0.0001重量%(1ppmに相当)未満、具体的には0.62ppmの酸素含量を有していた。このように、導入した酸素の量は無視できるほど少量なので、m-TDAと酸素のモル比は1000:1より著しく大きかった。

丸底フラスコ内の残留物の量は1300mgであり、蒸留受器内の残留物の量は70mgであった。20

【0058】

実施例2(本発明：希釀剤の酸素含量0.0001重量%超；アミンと酸素のモル比100:1超)

手順は実施例1と同様であった。109.4gのm-TDA(0.90mol)を16.25分間蒸留する間に、0.68重量%の酸素を含有する窒素10L/時を使用した。アミンと酸素のモル比は、数学的には1173:1であった。丸底フラスコ内の残留物の量は1286mgであり、蒸留受器内の残留物の量は73mgであった。残留物の量は、実施例1の場合とほとんど同じであり、従って、収率は、純粋な窒素を使用した場合と同程度に良好であった。30

【0059】

実施例3(本発明：希釀剤の酸素含量0.0001重量%超；アミンと酸素のモル比100:1超、希釀剤の絶対量の削減)

手順は実施例1と同様であった。106.2gのm-TDA(0.87mol)を16.25分間蒸留する間に、1.91重量%の酸素を含有する窒素を4L/時しか使用しなかった。希釀剤の量が少ないので、アミンと酸素のモル比は、なお1000:1より大きく、数学的には1010:1であった。丸底フラスコ内の残留物の量は1296mgであり、蒸留受器内の残留物の量は72mgであった。残留物の量はいずれも、実施例1において純粋な酸素を使用した場合と同程度に少なかった。

【0060】

実施例4(比較例：希釀剤の酸素含量0.0001重量%超；アミンと酸素のモル比100:1未満)

手順は実施例3と同様であった。105.6gのm-TDA(0.86mol)を17分間蒸留する間に、1.91重量%の酸素を含有する窒素10L/時を使用した。アミンと酸素のモル比は、数学的には384:1であった。丸底フラスコ内の残留物の量は1408mgであり、蒸留受器内の残留物の量は81mgであった。残留物の量はいずれも、実施例1～3と比べて有意に多かった。これは、大規模な工業的方法において収率が低下することを表している。この実施例から、m-TDAの酸素に対するモル比が1000未満の値に変化すると、収率が悪影響を受けることがわかった。

【0061】

50

30

40

50

実施例 5 (比較例：希釀剤の酸素含量 0.0001 重量%超；アミンと酸素のモル比 1000 : 1 未満)

手順は実施例 1 と同様であった。106.0 g の m-TDA (0.87 mol) を 17 分間蒸留する間に、7.88 重量% の酸素を含有する窒素 10 L / 時を使用した。アミンと酸素のモル比は、数学的には 93 : 1 であった。丸底フラスコ内の残留物の量は 1393 mg であり、蒸留受器内の残留物の量は 91 mg であった。残留物の量はいずれも、実施例 1 ~ 3 と比べて有意に多かった。これは、大規模な工業的方法において収率が低下することを表している。実施例 1 と比較すると、蒸留受器内の残留物（酸化生成物含量、この酸化生成物の沸点は m-TDA の沸点より実質的に高くはない）は 30 % 増加した。これによって、この方法の大規模な工業的方法では、収率が低下し、更に、TDA 蒸気を運ぶ管路の閉塞が促進される。

【0062】

実施例 6 (比較例：希釀剤の酸素含量 2.2 重量%超；アミンと酸素のモル比 1000 : 1 未満)

112.5 g の m-TDA (0.92 mol) を 17 分間蒸留する間に、乾燥空気 10 L / 時を希釀剤として TDA 蒸気に添加した。アミンと酸素のモル比は、数学的には 37 : 1 であった。酸化生成物が生じ、その沸点は、m-TDA の沸点より実質的に高くはなかった。酸化生成物は、蒸留受器に集まつた m-TDA の明らかな変色によって認められた。残留物として丸底フラスコ内に残留する、実質的に高い沸点を有する酸化生成物も生じた。

【0063】

丸底フラスコ内の残留物の量は 1477 mg であり、蒸留受器内の残留物の量は 113 mg であった。これは、実施例 1 と比べて、丸底フラスコ (m-TDA より実質的に高い沸点を有する酸化生成物) については 13 % の増加、蒸留受器 (m-TDA より実質的に高くはない沸点を有する酸化生成物) については 61 % の増加を意味する。この方法の大規模な工業的方法では、m-TDA より実質的に高くはない沸点を有する酸化生成物の明らかな増加によって、収率が低下し、更に、TDA 蒸気を運ぶ管路の閉塞が促進されるであろう。

【0064】

m-TDA と同等の沸点または実質的により高い沸点を有する酸化生成物の生成が、蒸留中の m-TDA と酸素の比にどのように依存するかを、実施例 1 ~ 6 の結果について表 1 にまとめる。

【0065】

【表 1】

表 1 :

実施例	m-TDA:酸素のモル比	希釀剤の量 [L/時]	希釀剤の酸素含量 [重量%]	蒸留塔底生成物中の残留物 [mg]	留出物中の残留物 [mg]
1	>> 1,000	10	< 0.0001	1,302	70
2	1,173	10	0.68	1,286	73
3	1,010	4	1.91	1,296	72
4	384	10	1.91	1,408	81
5	93	10	7.8	1,393	91
6	37	10	22	1,477	113

10

20

30

40

フロントページの続き

(72)発明者 ライナー・ブルンス
ドイツ 5 1 3 7 3 レーフェルクーゼン、エアレンヴェーク 4 アー番
(72)発明者 ヴォルフガング・ロレンツ
ドイツ 4 1 5 4 0 ドルマゲン、ジークシュトラーセ 1 7 番
(72)発明者 アンドレアス・カール・ラウシュ
ドイツ 4 1 5 6 4 カールスト、ルーピンヴェーク 1 7 番
(72)発明者 シュテファン・ヴエルスホーフェン
ドイツ 4 1 0 6 5 メンヒェングラートバッハ、リップハーン 1 1 番
(72)発明者 ティム・ロッデンケンパー
ドイツ 4 1 5 4 2 ドルマゲン、コニフェーレンシュトラーセ 1 0 5 番

審査官 松本 淳

(56)参考文献 特開2009-149614 (JP, A)
特開平11-310566 (JP, A)
米国特許出願公開第2007/0269365 (US, A1)
Nitrogen, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 1-23

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 07 C 1 / 00 - 4 0 9 / 4 4