

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5054291号
(P5054291)

(45) 発行日 平成24年10月24日 (2012. 10. 24)

(24) 登録日 平成24年8月3日 (2012. 8. 3)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 263/10 (2006. 01)

C O 7 C 263/10

C O 7 C 265/14 (2006. 01)

C O 7 C 265/14

請求項の数 2 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2005-195361 (P2005-195361)	(73) 特許権者	504213548
(22) 出願日	平成17年7月4日 (2005. 7. 4)		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
(65) 公開番号	特開2006-22098 (P2006-22098A)		Bayer Material Scien ce AG
(43) 公開日	平成18年1月26日 (2006. 1. 26)		ドイツ連邦共和国 レーフエルクーゼン (番地なし)
審査請求日	平成20年6月23日 (2008. 6. 23)		D-51368 Leverkusen, Germany
(31) 優先権主張番号	102004032871.4	(74) 代理人	100061815
(32) 優先日	平成16年7月7日 (2004. 7. 7)		弁理士 矢野 敏雄
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100099483
			弁理士 久野 琢也
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 第一級アミンの断熱的ホスゲン化による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】

第一級アミンとホスゲンとを反応させることにより有機イソシアネートを製造するための2段階法において、

a) 第1段階において、予め混合装置で混合して、アミンとホスゲンとを断熱的に反応させるにあたり、断熱的に管理された反応において、反応器中の絶対圧を減圧により 1.2 ~ 2.5 バール の値に能動的に調整することによって少なくとも80%のホスゲンが変換されるまで反応の温度を 120 ~ 150 の値に制限する工程、及び

b) 第2段階において、工程 a) からの反応混合物を 1 ~ 7 バール の絶対圧に減圧し、そして減圧された反応混合物を、更に 90 ~ 240 の温度で、熱を導入するか又は導入せず

10

【請求項 2】

前記有機イソシアネートとして、ジフェニルメタンジイソシアネート及びポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネートが製造される、請求項1記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリイソシアネートの製造方法であって、相応の第一級アミンとホスゲンとを断熱的に行われる反応で反応させることによる方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

アミンとホスゲンとを溶剤中で反応させることによるポリイソシアネートの大規模な製造はよく知られており、そして文献に詳細に記載されている。

【0003】

例えばDE - A - 3403204号は、有機ポリイソシアネートを連続的に製造する方法において、100～220 の高められた温度を5～100バールの圧力で、ある程度まで循環系で実施される反応において使用する方法を記載している。

【0004】

DE - A - 1768439号は、有機イソシアネートを連続的に製造する方法において、アミンとホスゲンとをまず予熱し、次いで予熱された成分を反応領域において高压下で一緒にし、そして等温条件で、すなわち周囲との熱交換を行いながら反応させる方法を記載している。

10

【0005】

DE - A - 10222968号は、第一級アミンとホスゲンとを反応させることによりポリイソシアネートを連続的に製造する方法において、該反応を異なる寸法の温度制御される反応管のカスケードで実施する方法を記載している。

【0006】

これらの方法の共通の特徴は、所望の反応温度に調節するために、種々の形式の温度制御される反応器（ジャケット加熱、熱交換器を介する加熱又は特別な反応器取付物（insert））を避けられないということである。しかしながら特にアミンのホスゲン化によりイソシアネートを合成する際に、反応器の外部温度制御がしばしば問題となる。それというのも反応器壁が高温であると二次生成物の形成が促されるか又は惹起され、それは続いて生成物の収率及び/又は特性に悪影響を及ぼすからである。更に、反応器中に沈積物が形成され、これにより一定の間隔で反応器を停止させ、清浄化させる必要がある。しかしながらこのことは、設備能力の損失に導くので、従って経済的に不利である。更に、その伝熱装置は更なる出資額を要するため、これもまた該方法の経済的な実行可能性に悪影響を及ぼす。

20

【特許文献1】DE - A - 3403204号

【特許文献2】DE - A - 1768439号

30

【特許文献3】DE - A - 10222968号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の課題は、第一級アミンのホスゲン化による単純なポリイソシアネートの製造方法において、装置に関する最小限の費用で所望の反応温度を設定でき、かつ同時に不所望な沈積物及び二次生成物が反応器中に形成するのを回避できる方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

40

前記課題及び当業者に明らかな他の課題は、該方法を少なくとも2段階で実施し、かつ該方法の第1段階の間で反応温度及び反応圧を制御して、温度を100～220 の温度に保持することによって解決される。

【0009】

本発明は、第一級アミンとホスゲンとを反応させることにより有機イソシアネートを製造するための2段階法において、

a) 第1段階において、アミンとホスゲンとを断熱的に行われる反応で反応させるにあたり、反応器中の絶対圧を減圧により8～50バールの値に能動的に調整することによって反応温度を100～220 の値に制限し、かつホスゲンの化学量論的変換率が少なくとも80%に達するまでその温度を100～220 の値に保持し、

50

b) 第2段階において、a)からの反応混合物を1～15バールの絶対圧に減圧し、そして該反応混合物を更に90～240、有利には90～200の温度で、場合により熱を導入することで反応させる方法を提供している。

【0010】

本発明の方法は任意の第一級のモノアミン及び/又はポリアミンのホスゲン化のため、特にポリウレタン化学で慣習的に使用される有機ポリイソシアネート、例えばジフェニルメタン系列のジイソシアネート及びポリイソシアネート(MDI、PMDI)、トルエンジイソシアネート又はナフタレンジイソシアネートの製造のために好適である。本発明の方法に好ましい出発材料は、(a)ホスゲンを適当な溶剤に溶かした3～95質量%濃度の、有利には20～75質量%濃度の溶液及び(b)モノアミン又はポリアミンを適当な溶剤に溶かした5～95質量%濃度の、有利には10～60質量%濃度の溶液である。

10

【0011】

ホスゲン溶液及びアミン溶液の製造に好適な溶剤には、反応条件下に不活性な任意の溶剤、例えばクロロベンゼン、o-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、ペルクロロエチレン、トリクロロフルオロメタン及び/又は酢酸ブチルが含まれる。

【0012】

有利にはクロロベンゼン又はo-ジクロロベンゼンが使用される。例として挙げた溶剤の任意の混合物を使用してもよいことは明白である。厳密な規定ではないが、アミン成分及びホスゲンについて同じ溶剤又は溶剤混合物が適宜使用される。

20

【0013】

本発明の方法を実施する際に、ホスゲン溶液及びアミン溶液は、有利には、ホスゲンと第一級アミン基との混合室におけるモル比が1:1:1～30:1、特に有利には1:5:1～5:1となる量で使用される。

【0014】

反応物溶液は、先行技術に従えば静的混合装置又は動的混合装置において混合してよい。熱損失を良好に断絶することができるので、静的混合ノズルを使用することが有利である。

【0015】

使用されるホスゲン溶液及びアミン溶液は混合前に一定温度にしてよい。ホスゲン溶液は通常、-50～+80、より有利には-20～+70の好ましい温度を有する。アミン溶液は+25～+160、より有利には+40～+140の好ましい温度に加熱してよい。アミン溶液の温度は+50～+120が最も有利である。反応物溶液の温度設定は、有利には該当する溶液の蒸気圧より高い圧力で実施される圧縮段階で行われる。ホスゲン溶液及びアミン溶液は、有利にはそれぞれ0～+70の温度及び+80～+120の温度で使用される。

30

【0016】

本発明の方法の必須の特徴は、アミン成分とホスゲン成分の反応のための反応器が予め混合装置に組合わされ、これが冷却又は加熱されないことである。このように該反応器は、外部熱源又は外部吸熱系によって、例えば加熱媒体又は冷却媒体又は電気エネルギー又は任意の他の付加的な工業的手段(technical agent)によって加熱又は冷却されない。本発明の有利な実施態様では周囲との熱交換から断絶された反応器が使用されるので、該方法の工程a)による第1段階を、現実的条件下でさえも可能な限り断熱的に進行させることができる。この分野でよく知られた種々の方法を用いて、また混合装置を含んで断熱を達成できる。

40

【0017】

反応器中で利用できて、望ましい変換率をもたらすために必要とされる滞留時間は反応器中の圧力を介して調節される。反応器中の圧力調節は、制御された減圧によって達成される。本発明による方法のこの段階での変換率は、ホスゲンの消費が理論上の(化学量論的な)消費量の80%、有利には95%、最も有利には99%が達成されれば十分である

50

。本発明によれば、該反応は 100 ~ 220 、有利には 115 ~ 180 、特に有利には 120 ~ 150 の温度で行われる。これらの温度は、圧力を 8 ~ 50 パール、有利には 12 ~ 25 パールに調節することによって設定できる。圧力調節は、有利には反応器に取り付けられた弁を開放することによって行われる。これらの弁を開放すると幾らかの反応混合物が反応器から逃出する。反応器中の滞留時間は、有利には 0.1 ~ 180 分、特に有利には 0.5 ~ 40 分、最も有利には 1 ~ 10 分の範囲である。

【0018】

ホスゲン溶液とアミン溶液とを混合した後に、ホスゲンとアミンからカルバミン酸塩化物が発熱的に生成するので反応器中で迅速な温度上昇が生ずる。しかしながら形成されたカルバミン酸塩化物は、第 1 段階において、それぞれ 8 ~ 50 パールと 100 ~ 220 の本圧力条件と温度条件下では殆どが未分解に留まる。それというのも反応混合物中の HCl の溶解度が反応器中のその高温のため非常に高いので、発熱的なカルバミン酸分解反応に関する平衡はカルバミン酸塩化物の方に十分に移行するからである。このようにカルバミン酸塩化物を形成する反応の発熱的性質は、反応器の内容物を 100 ~ 220 の温度に加熱するのに十分である。同時に、第 1 段階では外部加熱がないため、反応器壁又は熱交換器表面での局所的な過熱が起こらず、こうして反応器壁上での固形物の粘結が生じない。

【0019】

第 1 断熱段階のための反応器は、ホスゲン化反応に好適な任意の慣習的な反応器の構造形式を有してよい。鉛直に配置された管形反応器であって、それを通して反応物が上方から流動する反応器が有利である。滞留時間分布を狭く保つために、管形反応器は好適な取付物又は邪魔板の使用によって区分けされていてよい。高い設備能力を有する製造設備を構成するために、幾つかの管形反応器を並行して作動させてよい。

【0020】

第 1 段階、つまり工程 a) が完了した後に、反応混合物を第 2 段階、つまり工程 b) において第 1 段階の圧力より低い圧力に減圧し、そして気相とイソシアネートを含む液相とを別々に排出させる。第 2 段階の圧力は 1 ~ 15 パール、有利には 1 ~ 7 パールである。第 2 段階の温度と圧力は、有利には反応器に入れる溶剤の 90 質量%未満、より有利には反応器に入れる溶剤の 30 質量%未満、最も有利には反応器に入れる溶剤の 10 質量%未満が過剰のホスゲンとホスゲン化反応の間に形成される HCl の幾らかの量と一緒に気相中に出て行くように選択される。残りの溶剂量、イソシアネート及びホスゲンと HCl の残余量は反応器から液相中で排出される。

【0021】

第 2 段階、つまり工程 b) は、第 1 段階、つまり工程 a) で形成されたカルバミン酸塩化物の発熱分解を可能にするために、通常は熱を導入して行われる。一般に、カルバミン酸の分解の間にもはや如何なる固形物も形成されない。従って、第 2 段階で付加的な工業的手段により反応器を外部加熱しても差し支えない。第 2 段階は断熱的に行われる第 1 段階とは場所的に離れているので、第 2 段階での反応器の外部加熱は、断熱条件下に行われ、特に反応器の加熱箇所での固形物の形成及び沈積が容易に生ずる第 1 段階、つまり工程 a) でホスゲンとアミンとを反応させてカルバミン酸塩化物を得ることに影響が無い。

【0022】

第 2 段階における反応器は、任意の慣習的な反応器の構造形式を有してよい。該反応器は適当な方法、例えば加熱ジャケット、熱交換器又は好適な取付物によって加熱することができる。加熱ジャケットを備えた管形反応器が有利である。好適な入熱をもたらすために、反応器としては鉛直に配置された多管式熱交換器を特に有利に使用できる。高い設備能力を有する製造設備を構成するために、幾つかの反応器、つまり管形反応器又は多管式熱交換器を、並行にか又は直列のいずれかで作動させてよい。

【0023】

第 2 段階からの気相と液相とを別々に分離した後に、特定の混合物を先行技術に従って処理する。気相は、例えば蒸留、洗浄及び / 又は吸収によって適切な成分に分けることが

10

20

30

40

50

できる。ホスゲンと溶剤は有利には該方法の出発点に再循環される。第2の反応段階から排出された液状の物質混合物は有利には精留によって、イソシアネート、溶剤、ホスゲン及び塩化水素に分けられる。イソシアネート中に依然として残留している任意の微量のカルバミン酸塩化物を熱的後処理段階で分解することができる。

【0024】

本発明による方法に従って作動される設備は、二次生成物が少ない生成物と反応器部品への沈積物が無いことを特徴としている。

【実施例】

【0025】

実施例1（比較例）

以下の組成による、ジフェニルメタンジアミン及びポリフェニレン-ポリメチレンポリアミン、いわゆるPMDAの混合物をホスゲン化のために使用した：

二核MDAの濃度：58.4%

多核PMDAの濃度：>39.2%

PMDAをクロロベンゼン（MCB）中に溶かした約50の温度を有する30質量%濃度の溶液27.6kg/h及びホスゲンをMCB中に溶かした約50の温度を有する45質量%濃度の溶液36.3kg/hを動的ミキサー（ピンミキサー）中で連続的に混合した。該ミキサー中の圧力は7バール（絶対）であった。そのミキサーからの排出口で、反応混合物は108の温度を有していた。ミキサー中で起き始める発熱反応によってミキサー中の温度の上昇が生じた。

【0026】

次いで該反応混合物を、108の温度を有する外部加熱される第1の管形反応器中に導入した。該反応器中の圧力は7バール（絶対）であった。第1の管形反応器中での2分間の反応器滞留時間の後に、140の反応混合物を、加熱もされている第2の管形反応器中で2バール（絶対）の圧力に減圧した。

【0027】

第2の管形反応器中の滞留時間は、カルバミン酸塩化物の分解が殆ど完了するように選択された。

【0028】

ホスゲンとMCBをホスゲン化工程から排出された混合物から先行技術に従って分離し、そして該混合物に熱的後処理を行った。こうして製造されたPMDIは以下の生成物特性を特徴としていた：

イソシアネート基の濃度：31.8質量%

25での粘度：81mPa s

7バールで作業された第1の管形反応器についての試験の完了後に行われた検査により、管の内表面上に明らかな固形物の粘結が見られた。

【0029】

実施例2（本発明による例）

実施例1で使用したのと同じ組成を有するPMDAを使用した。

【0030】

PMDAをクロロベンゼン（MCB）中に溶かした約60の温度を有する30質量%濃度の溶液17.5kg/h及びホスゲンをMCB中に溶かした約60の温度を有する45質量%濃度の溶液23.0kg/hを動的ミキサー（ピンミキサー）中で連続的に混合した。該ミキサー中の圧力は22バール（絶対）であった。そのミキサーからの排出口で、反応混合物は132の温度を有していた。ミキサー中で起き始める発熱反応によってミキサー中の温度の上昇が生じた。

【0031】

次いで該反応混合物を、132の温度を有する良好に断熱された第1の管形反応器中に導入した。該反応器中の圧力は22バール（絶対）であった。該反応器は加熱も冷却もされなかった。第1の管形反応器中での2分間の反応器滞留時間の後に、その高温の反応

10

20

30

40

50

混合物を、外部加熱される第2の管形反応器中で2パール（絶対）の圧力に減圧した。

【0032】

等温的に作業される第2の管形反応器中の滞留時間は、カルバミン酸塩化物の分解が殆ど完了するように選択された。ホスゲンとMCBをホスゲン化工程から排出された混合物から先行技術に従って分離し、そして該混合物に熱的後処理を行った。こうして製造されたPMDIは以下の生成物特性を特徴としていた：

イソシアネート基の濃度：32.0質量%

25℃での粘度：73mPa s

22パールで作業された第1の管形反応器についての試験の完了後に行われた検査により、管の内表面に固形物の粘結の徴候が全くないことが判明した。

10

【0033】

本発明は上記において説明を目的として詳細に記載しているが、かかる詳細は単にその目的のためだけであり、そして本発明の趣旨及び範囲から逸脱することなく、特許請求の範囲によって限定されうる場合を除いて当業者により変更を加えることができると解すべきである。

フロントページの続き

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(74)復代理人 100156812

弁理士 篠 良一

(74)復代理人 100143959

弁理士 住吉 秀一

(74)復代理人 100167852

弁理士 宮城 康史

(74)復代理人 100114292

弁理士 来間 清志

(72)発明者 ダニエル コッホ

ドイツ連邦共和国 デュイスブルク ゾンダーブルガー シュトラーセ 3

(72)発明者 シュボッツウッド ミラー

ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ アム クロイツ 3 8

(72)発明者 ライカルド セラ

ドイツ連邦共和国 クレーフェルト ペーター - エッサー - ダイク 1 5

(72)発明者 ディートマー ヴァスティアン

ドイツ連邦共和国 ドルマーゲン アム ノルフバッハ 4 0

(72)発明者 ユルゲン キルシュ

ドイツ連邦共和国 レーフェルクーゼン フェルクリンガー シュトラーセ 2 0

(72)発明者 ゲルハルト ヴェーゲナー

ドイツ連邦共和国 メットマン ヘンデルシュトラーセ 1 4

審査官 福山 則明

(56)参考文献 国際公開第 2 0 0 4 / 0 5 6 7 5 6 (W O , A 1)

特開昭 4 8 - 0 4 9 7 2 1 (J P , A)

米国特許第 0 4 5 8 1 1 7 4 (U S , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 7 C 2 6 3 / 1 0

C 0 7 C 2 6 5 / 1 4

C A / R E G I S T R Y (S T N)